

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202191808 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2021.10.19

(51) Int. Cl. C10L 3/12 (2006.01)  
C12P 7/04 (2006.01)  
C12P 7/16 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2020.01.28

(54) ПОЛУЧЕНИЕ СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

(31) 62/798,264; 62/860,369; 62/887,125

(32) 2019.01.29; 2019.06.12; 2019.08.15

(33) US

(86) PCT/US2020/015300

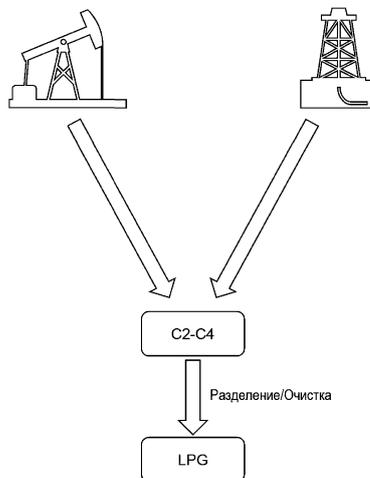
(87) WO 2020/159911 2020.08.06

(71) Заявитель:  
ЛАНЦАТЕК, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:  
Кокал Мишель, Гиллеспай Ральф  
(US)

(74) Представитель:  
Хмара М.В. (RU)

(57) Изобретение обеспечивает способы получения сжиженного нефтяного газа из экологически безопасного сырья, в том числе способы, включающие превращение спиртов, полученных путем ферментации газа, для получения пропана и/или бутана.



A1

202191808

202191808

A1

# ПОЛУЧЕНИЕ СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

## ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

[1] Заявка испрашивает приоритет по предварительных заявках на патент США №№62/798,264, 62/860,369 и 62/887,125, поданных соответственно 29 января 2019 г., 12 июня 2019 г. и 15 августа 2019 г., содержание которых включено в настоящий документ посредством ссылки.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[2] Все более возрастает интерес к применению возобновляемых ресурсов для производства энергии и химических веществ. На долю углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) приходится около 76% глобальных выбросов парниковых газов, выделяющихся в результате деятельности человека, при этом остаток составляет метан (16%), оксид азота (6%) и фторированные газы (2%) (по данным Управления по охране окружающей среды США). Большая часть  $\text{CO}_2$  образуется в процессе сжигания ископаемого топлива для производства энергии, хотя  $\text{CO}_2$  выделяется в атмосферу также в результате промышленной и лесохозяйственной деятельности. Сокращение выбросов парниковых газов, в частности  $\text{CO}_2$ , имеет решающее значение для прекращения развития процесса глобального потепления и сопутствующих изменений климата и погоды.

[3] Уже давно обнаружено, что каталитические процессы, например, процесс Фишера-Тропша, могут быть использованы для преобразования газов, содержащих углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), монооксид углерода (CO) и/или водород ( $\text{H}_2$ ), например, промышленного отработанного газа или синтез-газа, в разнообразные топлива и химические вещества. Тем не менее, в последнее время альтернативной платформой для биологической фиксации таких газов стала ферментация газа. В частности, показано, что C1-фиксирующие микроорганизмы превращают газы, содержащие  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$  и/или  $\text{H}_2$ , в такие продукты, как этанол и 2,3-бутандиол.

[4] Сжиженный нефтяной газ (LPG) в основном состоит из около 98% пропана и/или бутана с некоторыми допустимыми количествами олефинов, таких как пропилен или бутены, других легких углеводородов, таких как этан, и/или более тяжелых компонентов. Точный состав зависит от региона. Например, LPG в США состоит в основном из пропана, тогда как в Европе он может содержать до 80% бутана - от страны к стране существуют значительные различия. Энергосодержание LPG составляет от 49 МДж/кг до 50 МДж/кг или от 25 МДж/литр до 28 МДж/литр.

[5] Обычно LPG добывают из газовых скважин, побочный газ - из нефтяных скважин и отходящий газ - в процессах нефтепереработки (фиг. 1).

[6] В современных способах получения LPG из биологического сырья (фиг. 2) процесс гидрообработанных сложных эфиров и жирных кислот (HEFA) используют для превращения триглицеридов в материалы преимущественно дизельного диапазона. Основой триглицеридов является глицерин, который представляет собой трехатомный спирт с 3 атомами углерода. Во время начального этапа гидрогенолиза процесса HEFA основная цепь глицерина превращается в пропан в качестве побочного продукта. Хотя данный пропан квалифицируется как LPG, полученный из биологического сырья, потому что он был получен из отработанного масла, ограниченное количество имеющихся отходов или масел, получаемых экологически безопасным способом, значительно ограничивает количество LPG, который может быть получен таким образом (обычно составляя лишь около 5% от исходного углерода).

### **СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[7] Настоящее изобретение обеспечивает способы получения сжиженного нефтяного газа из спиртов, полученных из биологического сырья или экологически чистого сырья, такого как отходящие газы, твердые бытовые отходы (MSW) или потоки отходов нефтеперерабатывающих/химических заводов.

[8] В первом аспекте изобретения настоящее изобретение обеспечивает способы получения сжиженного нефтяного газа, включающие приведение в контакт потока сырья, содержащего спирт C3, такой как изопропанол и/или 1-пропанол, и/или спирт C4, такой как бутанол или изомер бутанола с одним или более катализаторами для получения потока продукта, содержащего пропан и/или бутан, при этом поток сырья для дегидрирования представляет собой продукт микробной ферментации газообразного субстрата. В некоторых вариантах реализации один или более катализаторов содержат катализатор дегидрирования и/или катализатор гидрирования. В некоторых вариантах реализации катализатор дегидрирования выбран из группы, состоящей из кислого оксида алюминия, фосфата алюминия, фосфата оксида кремния-оксида алюминия, аморфного оксида кремния-оксида алюминия, алюмосиликата, диоксида циркония, сульфатированного диоксида циркония, вольфрамирванного диоксида циркония, карбида вольфрама, карбида молибдена, диоксида титана, сульфатированного углерода, фосфатированного углерода, фосфатированного диоксида кремния, фосфатированного оксида алюминия, смоляной кислоты, гетерополикислоты, неорганической кислоты и любой их комбинации. В некоторых вариантах реализации катализатор гидрирования содержит катализатор Ni-оксида алюминия, Pd-C, Ni-Рене, Co или Pt или любую их комбинацию.

[9] В некоторых вариантах реализации первого аспекта один реактор содержит катализатор дегидрирования и/или катализатор гидрирования. В некоторых вариантах реализации первого аспекта один катализатор содержит функциональные группы катализатора дегидрирования и функциональные группы катализатора гидрирования. В некоторых вариантах реализации первого аспекта реактор дегидрирования содержит катализатор дегидрирования, а реактор гидрирования содержит катализатор гидрирования.

[10] В некоторых вариантах реализации первого аспекта способ включает (a) приведение в контакт в реакторе дегидрирования потока сырья, содержащего спирт C3 и/или спирт C4, с катализатором дегидрирования с получением выходящего потока, содержащего алкен C3, такой как пропен, и/или алкен C4, такой как бутен, изомер бутена или бутадиен; и (b) приведение в контакт в реакторе гидрирования выходящего потока, содержащего пропен и/или бутен, с водородом и катализатором гидрирования с получением потока продукта, содержащего пропан и/или бутан.

[11] В некоторых вариантах реализации реактор дегидрирования работает при температуре от около 100 °C до около 500 °C, от около 350 °C до около 450 °C или от около 375 °C до около 425 °C. В некоторых вариантах реализации реактор дегидрирования работает при давлении от около 0,2 МПа до около 2 МПа, от около 0,2 МПа до около 1 МПа или от около 0,2 МПа до около 0,7 МПа. В некоторых вариантах реализации реактор дегидрирования работает с массовой часовой объемной скоростью ( $w_{HSV}$ ) от около 1 ч<sup>-1</sup> до около 10 ч<sup>-1</sup>, от около 2 ч<sup>-1</sup> до около 8 ч<sup>-1</sup> или от около 0,5 ч<sup>-1</sup> до около 2 ч<sup>-1</sup>.

[12] В некоторых вариантах реализации первого аспекта реактор гидрирования работает при температуре менее около 400 °C, менее около 250 °C или от около 100 °C до около 150 °C. В некоторых вариантах реализации реактор гидрирования работает при давлении выше около 1,7 МПа (около 17 бар изб.). В некоторых вариантах реализации реактор гидрирования работает при давлении выше около 1,7 МПа, от около 0,7 МПа до около 8,2 МПа, от около 0,7 МПа до около 2,0 МПа или от около 1,0 МПа до около 2,0 МПа.

[13] Во втором аспекте изобретения настоящее изобретение обеспечивает способы получения сжиженного нефтяного газа, включающие: (a) приведение в контакт в реакторе дегидрирования потока сырья для дегидрирования, содержащего этанол, с катализатором для получения потока, выходящего из первого реактора, содержащего этилен; при этом поток сырья для дегидрирования представляет собой продукт микробной ферментации газообразного субстрата; (b) приведение в контакт в реакторе димеризации первого выходящего из реактора потока с катализатором с получением второго выходящего из реактора потока, содержащего бутен; и (c) приведение в

контакт в реакторе гидрирования второго выходящего из реактора потока и водорода с катализатором с получением потока продукта, содержащего бутан.

[14] В некоторых вариантах реализации реактор дегидрирования работает при температуре от около 100 °С до около 500 °С, от около 350 °С до около 450 °С или от около 375 °С до около 425 °С. В некоторых вариантах реализации реактор дегидрирования работает при давлении от около 0,2 МПа до около 2 МПа, от около 0,2 МПа до около 1 МПа или от около 0,2 МПа до около 0,7 МПа. В некоторых вариантах реализации реактор дегидрирования работает при  $w_{HSV}$  от около 1 ч<sup>-1</sup> до около 10 ч<sup>-1</sup>, от около 2 ч<sup>-1</sup> до около 8 ч<sup>-1</sup> или от около 0,5 ч<sup>-1</sup> до около 2 ч<sup>-1</sup>. В некоторых вариантах реализации реактор дегидрирования содержит катализатор дегидрирования, выбранный из группы, состоящей из кислого оксида алюминия, фосфата алюминия, фосфата оксида кремния-оксида алюминия, аморфного оксида кремния-оксида алюминия, алюмосиликата, диоксида циркония, сульфатированного диоксида циркония, вольфрамирванного диоксида циркония, карбида вольфрама, карбида молибдена, диоксида титана, сульфатированного углерода, фосфатированного углерода, фосфатированного диоксида кремния, фосфатированного оксида алюминия, смоляной кислоты, гетерополикислоты, неорганической кислоты и любой их комбинации.

[15] В некоторых вариантах реализации второго аспекта реактор димеризации работает при температуре от около 10 °С до около 150 °С, от около 24 °С до около 135 °С, от около 38 °С до около 121 °С или от около 50 °С до около 60 °С. В некоторых вариантах реализации реактор димеризации работает при давлении от около 0,7 МПа до около 6,9 МПа, от около 2,4 МПа до около 4,8 МПа, от около 2,8 МПа до около 3,4 МПа или от около 2,0 МПа до около 2,7 МПа. В некоторых вариантах реализации реактор димеризации содержит ионно-жидкий катализатор. В некоторых вариантах реализации реактор димеризации дополнительно содержит сокатализатор или промотор. В некоторых вариантах реализации реактор димеризации содержит катализатор Ti(IV)/AlEt<sub>3</sub>.

[16] В некоторых вариантах реализации второго аспекта реактор гидрирования работает при температуре менее около 400 °С, менее около 250 °С или от около 100 °С до около 150 °С. В некоторых вариантах реализации реактор гидрирования работает при давлении выше около 1,7 МПа (около 17 бар). В некоторых вариантах реализации реактор гидрирования работает при давлении выше около 1,7 МПа, от около 0,7 МПа до около 8,2 МПа, от около 0,7 МПа до около 2,0 МПа или от около 1,0 МПа до 2,0 МПа. В некоторых вариантах реализации реактор гидрирования содержит катализатор Ni-оксид алюминия, Pd-C, Ni-Рене, Со или Pt или любую их комбинацию.

[17] В третьем аспекте изобретения настоящее изобретение обеспечивает способы получения сжиженного нефтяного газа, включающие: (а) приведение в контакт в реакторе карбонилирования потока сырья для карбонилирования, содержащего этанол и монооксид углерода, с катализатором с получением первого выходящего из реактора потока, содержащего пропионовую кислоту; при этом поток сырья для карбонилирования представляет собой продукт микробной ферментации газообразного субстрата; и (b) приведение в контакт в реакторе гидрирования первого выходящего из реактора потока и водорода с катализатором с получением потока продукта, содержащего пропан.

[18] В некоторых вариантах реализации третьего аспекта поток сырья для карбонилирования содержит 1-75 мас. % воды. В некоторых вариантах реализации реактор карбонилирования работает при температуре от около 150 °С до около 250 °С или от около 180 °С до около 225 °С. В некоторых вариантах реализации реактор карбонилирования работает при парциальном давлении монооксида углерода от около 0,2 МПа до около 3,0 МПа, от около 0,2 МПа до около 1,0 МПа или от около 0,2 МПа до около 0,3 МПа. В некоторых вариантах реализации реактор карбонилирования содержит карбонильный катализатор Rh с этиловыми и йодидными лигандами.

[19] В некоторых вариантах реализации третьего аспекта реактор гидрирования работает при температуре от около 130 °С до около 200 °С, от около 140 °С до около 190 °С, от около 150 °С до около 180 °С или от около 150 °С до около 170 °С. В некоторых вариантах реализации реактор гидрирования работает при давлении от около 2,0 МПа до 4,0 МПа, от около 2,5 МПа до около 3,5 МПа или от около 2,7 МПа до около 3,3 МПа. В некоторых вариантах реализации реактор гидрирования содержит катализатор Pd/Re/C.

[20] Настоящее изобретение дополнительно обеспечивает продукт сжиженного нефтяного газа, полученный описанными в настоящем документе способами.

[21] Конкретные варианты реализации настоящего изобретения станут очевидными из следующего более подробного описания определенных вариантов реализации и формулы изобретения.

#### **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

[22] На **фиг. 1** показан типичный способ получения LPG, при котором LPG обычно получают путем переработки нефти или «влажного» природного газа и, таким образом, получают из источников ископаемого топлива, производимых при переработке нефти (сырой нефти), или извлекают из потоков нефти или природного газа, когда они

выходят из-под земли. В некоторых случаях потоки C2-C4, очищенные от источников ископаемого топлива, сильно загрязнены до очистки.

[23] На **фиг. 2** показано типичное получение LPG из биологического сырья, при котором пропан получают как побочный продукт крекинга триглицеридов (например, из источников растительного масла/твердого животного жира), когда жирные кислоты отщепляются от основной цепи глицерина. Обычно пропан составляет только около 5% исходного углерода при получении таким способом.

[24] На **фиг. 3А** показан аспект получения LPG согласно настоящему изобретению путем дегидрирования/гидрирования спиртов C3-C4 в одном реакторе. На **фиг. 3В** показан аспект получения LPG согласно настоящему изобретению путем дегидрирования/гидрирования спиртов C3-C4 в двух отдельных реакторах.

[25] На **фиг. 4** показан аспект получения LPG согласно настоящему изобретению путем дегидрирования/димеризации/гидрирования этанола.

[26] На **фиг. 5** показан аспект получения LPG согласно настоящему изобретению путем карбонилирования/гидрирования этанола.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[27] В настоящем документе предложены способы получения сжиженного нефтяного газа (LPG) из спиртов, которые в некоторых вариантах реализации получают из биологического сырья или экологически безопасного сырья, такого как отходящие газы, твердые бытовые отходы (MSW) или потоки отходов нефтеперерабатывающих/химических заводов. Раскрытые способы обеспечивают метод получения LPG, в то время как в некоторых вариантах реализации выгодно снижают выбросы парниковых газов (GHG).

[28] В первом методе, схематически показанном на **фиг. 3А** и **фиг. 3В**, спирт C3 (например, изопропанол) и спирт C4 (например, бутанол) получают путем ферментации газа. Спирты C3-C4 могут быть получены либо по отдельности, либо комбинированным способом с использованием одного или более биореакторов. Спирты, полученные таким образом, могут быть очищены с использованием фракционирования, экстракции, мембранного разделения или любого другого обычно используемого метода разделения.

[29] В некоторых вариантах реализации способ получения сжиженного нефтяного газа включает приведение в контакт в одном реакторе потока сырья, содержащего спирты C3-C4, с катализатором или комбинацией катализаторов для получения выходящего из реактора потока, содержащего пропан и/или бутан. Реактор гидрирования может работать при температуре около 300 °C, давлении около 0,5 МПа и часовой объемной

скорости жидкости около  $1 \text{ час}^{-1}$ . Катализатор гидрирования может представлять собой катализатор Ni или Pd. См., например, Grabowski et al., *Applied Catalysis A: General* 125: 129-144, 1995.

[30] В некоторых вариантах реализации спирты C3-C4 подают в один или более реакторов дегидрирования с использованием подходящего катализатора, такого как оксид алюминия. В некоторых вариантах реализации дегидрирование проводят, например, при температуре около  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении около 0,5 МПа. В некоторых вариантах реализации после получения пропена (пропилена) и/или бутена их можно гидрогенизировать с помощью любого подходящего катализатора, например катализатора Ni/оксида алюминия, такого как Ni-0750 E от BASF или Criterion KL6565, или катализатора Pd/C, такого как JM 10R39. Этот процесс можно проводить в жидкофазном, парофазном реакторе или реакторе с орошаемым слоем. В некоторых вариантах реализации данный процесс проводят в реакторе с орошаемым слоем и/или в парофазном реакторе. В некоторых вариантах реализации гидрирование проводят при температуре около  $115 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении около 1,0 МПа. Однако реакцию можно проводить при любом подходящем давлении; в некоторых вариантах реализации используют давления выше 250 фунтов на кв. дюйм, чтобы максимально увеличить скорость гидрирования. Реакцию можно проводить при любой подходящей температуре с благоприятным равновесием для реакции насыщения, обычно менее  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  и более предпочтительно менее  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Конечный этап будет представлять собой отделение любого оставшегося водорода и не вступившего в реакцию олефина от LPG продукта и рециркулирование потока водорода/олефина обратно в реакцию гидрирования.

[31] Таким образом, в первом аспекте настоящее изобретение обеспечивает способы получения сжиженного нефтяного газа, включающие приведение в контакт потока сырья, содержащего спирт C3 и/или спирт C4, такой как изопропанол, 1-пропанол и/или бутанол, с одним или более катализаторами для получения потока продукта, содержащего пропан и/или бутан, при этом поток сырья для дегидрирования представляет собой продукт микробной ферментации газообразного субстрата. Первый аспект дополнительно обеспечивает способы получения сжиженного нефтяного газа, включающие: (а) приведение в контакт в реакторе дегидрирования потока сырья для дегидрирования, содержащего спирт C3 и/или спирт C4, с катализатором для получения первого выходящего из реактора потока, содержащего пропен и/или бутен; и (б) приведение в контакт в реакторе гидрирования первого выходящего из реактора потока и водорода с катализатором для получения потока продукта, содержащего пропан и/или бутан.

[32] Второй метод, схематически показанный на фиг. 4, может быть использован

для превращения этанола в этилен, димеризации в бутен и последующего гидрирования в бутан. Этанол можно получать разными способами, чаще всего путем ферментации. Дегидрирование этанола с получением этилена является хорошо известным коммерческим процессом, в котором используют коммерчески доступные катализаторы, такие как оксид алюминия или цеолитные материалы, при таких условиях, как 400 °С при 0,5 МПа и 0,5-2 ч<sup>-1</sup> whsv. Полученный этилен можно очистить путем фракционирования, экстракции, мембранного разделения или другим способом для получения продукта достаточной чистоты для димеризации. Димеризация может быть проведена в гомогенной системе, такой как хорошо известный процесс «Альфабутол», или проведена с использованием гетерогенного катализатора, как описано в Metzger et al., *ACS Central Science* 2: 148-153, 2016, полностью включенном в настоящий документ посредством ссылки. После получения 1-бутена (или другого изомера бутена) его можно гидрогенизировать, как описано выше для метода 1, например, при 100 °С и 1,0 МПа с катализатором Ni или Pd. Преимущественно, данный метод можно адаптировать для потребления экологически безопасного этанольного сырья, которое легко доступно.

[33] Таким образом, во втором аспекте настоящее изобретение обеспечивает способы получения сжиженного нефтяного газа, включающие: (а) приведение в контакт в реакторе дегидрирования потока сырья для дегидрирования, содержащего этанол, с катализатором для получения первого выходящего из реактора потока, содержащего этилен; при этом поток сырья для дегидрирования представляет собой продукт микробной ферментации газообразного субстрата; (b) приведение в контакт в реакторе димеризации первого выходящего из реактора потока с катализатором для получения второго выходящего из реактора потока, содержащего бутен; и (с) приведение в контакт в реакторе гидрирования второго выходящего из реактора потока и водорода с катализатором с получением потока продукта, содержащего бутан.

[34] В третьем методе, схематически показанном на фиг. 5, этанол можно получать, как описано в связи с предшествующим методом. Затем этанол можно карбонилировать с использованием СО при давлении 0,2-0,3 МПа (2-3 бар изб.) (также возможно более высокое давление) при 150-250 °С и часовой объемной скорости газа 2500 ч<sup>-1</sup> с использованием карбонильного катализатора Rh с этиловыми и йодидными лигандами. Реакцию проводят в виде гомогенной реакции барботирования СО через реактор с гидростатическим или механическим перемешиванием. Продукт представляет собой пропионовую кислоту, которую можно очистить способом, не ограничивающимся экстракцией, разделением фаз и фракционированием. Полученную таким образом пропионовую кислоту можно гидрогенизировать с получением пропана и воды, которые можно легко разделить путем конденсации воды или

фракционирования. Типовые условия для конечной этапа представляют собой 160 °С при давлении водорода 3,0 МПа с гетерогенным катализатором Pt-Re/углерода. См., например, Ullrich and Breit, 2018, *ACS Catal.* 8: 785-89.

[35] Таким образом, в третьем аспекте настоящее изобретение обеспечивает способы получения сжиженного нефтяного газа, включающие: (а) приведение в контакт в реакторе карбонилирования потока сырья для карбонилирования, содержащего этанол, с монооксидом углерода, с катализатором для получения первого выходящего из реактора потока, содержащего пропионовую кислоту; при этом поток сырья для карбонилирования представляет собой продукт микробной ферментации газообразного субстрата; и (b) приведение в контакт в реакторе гидрирования первого выходящего из реактора потока и водорода с катализатором с получением потока продукта, содержащего пропан.

[36] Для любого из раскрытых аспектов любой из потоков сырья и/или выходящих потоков может быть очищен или обогащен любым из требуемых компонентов с использованием любого способа или комбинации способов, известных в данной области техники, включая, например, экстракцию, мембранное разделение, фракционирование, фракционную перегонку, выпаривание, первапорацию, отгонку газа, разделение фаз и экстрактивную ферментацию. В некоторых вариантах реализации удаленная фракция рециркулируется обратно в реактор, из которого выходит отходящий поток, особенно в тех случаях, когда удаленная фракция содержит реагенты, расходуемые внутри реактора.

### ***Дегидрирование***

[37] В некоторых вариантах реализации раскрытых аспектов этанол, пропанола и бутанола, полученные биохимическими и/или термохимическими способами получения превращаются в соответствующие им олефины путем приведения в контакт спиртов с катализатором дегидрирования в соответствующих условиях. Типичные катализаторы дегидрирования, которые превращают спирты, такие как этанол, изопропанол и бутанол, в этилен, пропилен и бутен(ы), включают различные обработанные кислотой и необработанные оксиды алюминия (например,  $\gamma$ -оксид алюминия) и кремнеземные катализаторы, а также глины, включая цеолиты (например, цеолиты  $\beta$ -типа ZSM-5 или  $\gamma$ -типа,  $\beta$ -цеолитные катализаторы, обработанные фторидом, глинистые катализаторы, обработанные фторидом, и т. д.), смолы сульфоновой кислоты (например, сульфированные стирольные смолы, такие как Amberlyst® 15), сильные кислоты, такие как фосфорная кислота и серная кислота, кислоты по Льюису, такие как трифторид бора и трихлорид алюминия, и многие различные типы солей металлов, включая оксиды металлов (например, оксид

циркония или диоксид титана) и хлориды металлов.

[38]       Нейтральный оксид алюминия и цеолиты могут дегидратировать спирты с получением алкенов, но обычно при более высоких температурах и давлениях, чем их кислотные аналоги.

[39]       В некоторых вариантах реализации катализатор дегидрирования содержит кислый оксид алюминия, фосфат алюминия, фосфат оксида кремния-оксида алюминия, аморфный оксид кремния-оксид алюминия, алюмосиликат, оксид циркония, сульфатированный оксид циркония, вольфрамированный оксид циркония, карбид вольфрама, карбид молибдена, диоксид титана, сульфатированный углерод, фосфатированный углерод, диоксид кремния, фосфатированный оксид алюминия, смоляную кислоту, гетерополикислоту, неорганическую кислоту или комбинацию любых двух или более из вышеперечисленных. В некоторых вариантах реализации катализатор дегидрирования дополнительно содержит модификатор, выбранный из группы, состоящей из Ce, Y, Sc, La, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, P, B, Bi и комбинации любых двух или более из вышеперечисленных. В некоторых вариантах реализации катализатор дегидрирования дополнительно содержит оксид Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P или комбинацию любых двух или более из вышеперечисленных. В некоторых вариантах реализации катализатор дегидрирования дополнительно содержит металл, который представляет собой Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, сплав любых двух или более из вышеперечисленных или комбинацию любых двух или более из вышеперечисленных.

[40]       В некоторых вариантах реализации катализатор дегидрирования содержит алюмосиликатный цеолит. В некоторых вариантах реализации катализатор дегидрирования дополнительно содержит модификатор, который представляет собой Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, лантаноид или комбинацию любых двух или более из вышеперечисленных. В некоторых вариантах реализации катализатор дегидрирования дополнительно содержит металл, который представляет собой Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, сплав любых двух или более из вышеперечисленных или комбинацию любых двух или более из вышеперечисленных.

[41]       В некоторых вариантах реализации катализатор дегидрирования содержит бифункциональный пентасильный кольцевой алюмосиликатный цеолит. В некоторых вариантах реализации катализатор дегидрирования дополнительно содержит модификатор, который представляет собой Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, лантаноид или комбинацию любых двух или более из вышеперечисленных. В некоторых вариантах реализации катализатор дегидрирования дополнительно

содержит металл, который представляет собой Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, сплав любых двух или более из вышеперечисленных или комбинацию любых двух или более из вышеперечисленных.

[42] Реакцию дегидрирования проводят при температуре и давлении, подходящих для термодинамики. Реакции дегидрирования могут проводить как в газовой, так и в жидкой фазах как с гетерогенными, так и с гомогенными каталитическими системами во многих различных конфигурациях реакторов. Поскольку вода образуется в больших количествах в реакциях дегидрирования, используют катализаторы дегидрирования, которые обычно устойчивы к воде. Обычно воду удаляют из зоны реакции вместе с продуктом. Алкен(ы) продукта выходят из реактора в газовой или жидкой фазе, в зависимости от условий в реакторе. Вода, образующаяся в результате реакции дегидрирования, может выходить из реактора с не вступившим в реакцию спиртом и алкеновым(и) продуктом(ами) и может быть разделена дистилляцией или разделением фаз.

[43] В некоторых вариантах реализации сырье для реакции дегидрирования имеет относительно низкое содержание воды, поскольку вода может ингибировать реакцию дегидрирования. В предпочтительных вариантах содержание воды в сырье составляет 50 мас. % или менее, 30 мас. % или менее, или 10 мас. % или менее. Если сырье реакции дегидрирования содержит более 50 мас. % воды, например более 60 мас. %, более 70 мас. %, более 80 мас. % или более 90 мас. % воды, могут использовать этап удаления воды перед реакцией дегидрирования. Например, отгонную колонку можно использовать для снижения содержания воды до около 50 мас. % или ниже.

[44] В некоторых вариантах реализации реактор с неподвижным слоем используют для облегчения отделения катализатора. В некоторых вариантах реализации используют двух- или трехфазный псевдооживленный слой или тому подобное. В некоторых вариантах реализации реакцию дегидрирования проводят с использованием твердого катализатора, который устойчив по отношению к воде, образующейся в ходе реакции.

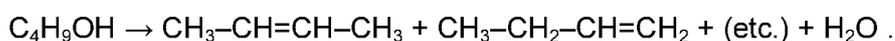
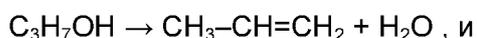
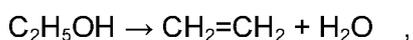
[45] В некоторых вариантах реализации алкен(ы), полученный(е) в ходе реакции дегидрирования, выделяют после этапа дегидрирования, прежде чем использовать их в качестве сырья для последующих этапов процесса (например, димеризации, гидрирования и т. д.). В зависимости от конкретной конфигурации процесса выделение алкенов после образования в реакторе дегидрирования может дать определенные преимущества, например, когда дегидратацию проводят в газовой фазе, в то время как последующие этапы процесса проводят в жидкой фазе. Однако в некоторых вариантах реализации алкены можно использовать непосредственно из потока продукта реактора

дегидрирования без выделения (*например*, когда дегидрирование и последующие этапы процесса проводят при одинаковых условиях температуры и давления и/или когда такие последующие этапы относительно нечувствительны к воде).

[46] Этилен можно получить дегидрированием этанола, а пропилен можно получить дегидрированием пропанола или изопропанола. Однако при дегидрировании 1-бутанола, 2-бутанола или изобутанола может быть образована смесь четырех олефинов C<sub>4</sub> - 1-бутен, цис-2-бутен, транс-2-бутен и изобутен. Точная концентрация в потоке продукта каждого изомера бутена определяется термодинамикой образования каждого изомера. Соответственно, условиями реакции и используемыми катализаторами можно управлять, чтобы влиять на распределение изомеров бутена в потоке продукта. Таким образом, можно получать смеси бутенов, обогащенные конкретным изомером. В качестве неограничивающего примера условия реакции дегидрирования изобутанола (*например*, температура в реакторе, давление, время пребывания, характеристики катализатора и т. д.) можно регулировать для увеличения относительных количеств 2-бутена в потоке продукта дегидрирования.

[47] В некоторых вариантах различных аспектов изобретения спиртовое сырье реакции дегидрирования содержит смесь спиртов, включая этанол и изопропанол. Эта смесь, в свою очередь, может быть превращена в смесь соответствующих олефинов путем приведения в контакт спиртов с катализатором дегидрирования в соответствующих условиях. Затем после превращения спиртовой смеси в соответствующую смесь олефинов полученные олефины могут быть отделены друг от друга и выделены в потоки продуктов, причем указанные потоки продуктов содержат пропилен, этилен или другие превращенные олефины.

[48] Примеры реакций дегидрирования, относящиеся к этому и другим аспектам изобретения, включают:



[49] В некоторых вариантах реализации различных аспектов настоящего изобретения реакции дегидрирования проводят при температурах от около 100 °С до 500 °С, или от около 350 °С до 450 °С, или от около 375 °С до 425 °С, или при около 400 °С. В некоторых вариантах реализации реакции дегидрирования проводят при общем внутреннем давлении в реакторе от около 0,2 МПа до 2 МПа (от 2 бар изб. до 20 бар изб.), или от около 0,2 МПа до 1 МПа (от 2 бар изб. до 10 бар изб.), или от около 0,2 МПа до 0,7 МПа (от 2 бар изб. до 7 бар изб.), или около 0,5 МПа (около 5 бар изб.). В некоторых вариантах реализации реакции дегидрирования проводят с  $w_{\text{HSV}}$ , определяемым как отношение массового расхода спиртов (*например*, этанола,

изопропанола или бутанола) к массе катализатора, составляющее от около  $1 \text{ ч}^{-1}$  до  $10 \text{ ч}^{-1}$ , или от около  $2 \text{ ч}^{-1}$  до  $8 \text{ ч}^{-1}$ , или от  $0,5 \text{ ч}^{-1}$  до  $2 \text{ ч}^{-1}$ . В некоторых вариантах реализации превращение спиртов в реакциях дегидрирования составляет более 90%, или более 95%, или более 99%. См., например, дегидратацию 1-пропанола с получением пропена, как описано в Lepore et al., 2017, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56(15): 4302-4308, полностью включенном в настоящий документ посредством ссылки.

### **Димеризация**

[50] В некоторых аспектах раскрытых в настоящем документе способов этилен (полученный, например, путем дегидрирования этанола) дополнительно подвергают реакции в реакторе димеризации с получением потока, содержащего бутен.

[51] Бутен может быть получен из этилена с использованием гомогенного катализатора, например, с помощью процесса «Альфабутол» (см., например, Forestière et al., 2009, *Oil & Gas Sci. and Tech.* 6: 649-67, включенный в настоящий документ посредством ссылки для всех целей), или с использованием гетерогенного катализатора, как описано в Metzger et al., *ACS Central Science* 2: 148-153, 2016 (включенном в настоящий документ посредством ссылки для всех целей).

[52] В процессе «Альфабутол» используют запатентованную жидкофазную растворимую каталитическую систему  $\text{Ti(IV)/AlEt}_3$  при димеризации этилена до 1-бутена относительно высокой чистоты. Этилен подают в реактор непрерывной жидкофазной димеризации. Система циркуляции отводит экзотермическое тепло реакции из реактора.

[53] Катализатор «Альфабутол» представляет собой продукт реакции в реакционной среде между двумя компонентами: смесью предшественника катализатора, содержащей активный металл на основе титана, и сокатализатора, разбавленный в 1-бутене. Эти два компонента по отдельности непрерывно вводят в реакционный контур, и они вступают в реакцию *in situ* с получением катализатора. Основной каталитический этап включает связывание двух молекул этилена на активном титановом центре с образованием гетероцикла титана (IV), который затем разлагается до 1-бутена за счет внутримолекулярного переноса  $\beta$ -водорода. Этот химический механизм объясняет высокую селективность димеров. Отсутствие гидридных частиц обеспечивает низкую изомеризацию от 1-бутена до 2-бутенов, и получают менее 100 ч/млн внутренних бутенов. При оптимизации условий селективность по 1-бутену около 93% может быть достигнута с использованием процесса «Альфабутол».

[54] В типичном процессе «Альфабутол2» димеризация этилена происходит в жидкой фазе в мягких условиях (например, 50-55 °C) и при контролируемых

концентрациях катализатора и этилена. Экзотермическое тепло реакции отводят внешним охлаждением. Никакого специального растворителя не требуется, поскольку реакция протекает непосредственно в смеси реагента и продуктов. Выходящий из реактора поток покидает реакционный контур и попадает в систему отделения отработанного катализатора. Отработанный катализатор удаляется и превращается в нетоксичный материал перед утилизацией. Углеводородная часть испаряется и отправляется в секцию дистилляции. В некоторых вариантах реализации первая дистилляционная колонна отделяет непревращенный этилен, который рециркулируется в реакционную секцию; а вторая колонна извлекает 1-бутен высокой чистоты и фракцию бензина C6+.

[55] В некоторых вариантах реализации поток сырья, используемый в процессах, описанных в настоящем документе, содержит по меньшей мере 10 мас. % этилена. В некоторых вариантах реализации поток сырья содержит по меньшей мере 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 или более мас. % этилена. В некоторых вариантах реализации поток сырья содержит по меньшей мере 20 мас. % этилена. В некоторых вариантах реализации поток сырья содержит по меньшей мере 40 мас. % этилена. В некоторых вариантах реализации поток сырья содержит по меньшей мере 50 мас. % этилена. В некоторых вариантах реализации поток сырья содержит по меньшей мере 60 мас. % этилена.

[56] В некоторых вариантах реализации в реакции димеризации используют растворимую каталитическую систему Ti(IV)/AlEt<sub>3</sub>. В некоторых вариантах реализации в реакции димеризации используют ионно-жидкий катализатор, содержащий по меньшей мере два компонента, которые образуют комплекс. В некоторых вариантах реализации ионно-жидкий катализатор содержит первый компонент и второй компонент. В некоторых вариантах реализации первый компонент ионно-жидкого катализатора содержит кислоту по Льюису. В некоторых вариантах реализации кислота по Льюису представляет собой галогенид металла, выбранный из таких компонентов, как кислотные соединения по Льюису металлов Группы 13, включая галогениды алюминия, галогенид алкилалюминия, галогенид галлия и галогенид алкилгаллия. В некоторых вариантах реализации соединение кислоты по Льюису представляет собой галогенид металла Групп 3, 4 или 5. Примеры соединений включают ZrCl<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub>, NbCl<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>, ScCl<sub>3</sub>, YCl<sub>3</sub> и их смеси.

[57] В некоторых вариантах реализации второй компонент ионно-жидкого катализатора представляет собой органическую соль или смесь солей. Эти соли можно охарактеризовать общей формулой Q+A<sup>-</sup>, где Q<sup>+</sup> представляет собой катион аммония, фосфония или сульфония, а A<sup>-</sup> представляет собой отрицательно заряженный ион, такой как Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, BCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, TaF<sub>6</sub><sup>-</sup>,

$\text{CuC}_2^-$ ,  $\text{FeCl}_3^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{RSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ , алкиларилсульфонат и бензолсульфонат (например, 3-сульфуртриоксифенил), где R представляет собой алкильную группу с 1-12 атомами углерода. В некоторых вариантах реализации второй компонент выбран из компонентов, содержащих галогениды четвертичного аммония, содержащие один или более алкильных фрагментов, имеющих от около 1 до около 12 атомов углерода, таких как, например, гидрохлорид триметиламина, галогенид метилтрибутиламмония или замещенные гетероциклические галогенидные соединения аммония, такие как гидрокарбилзамещенные галогениды пиридиния, например галогенид 1-бутилпиридиния, галогенид бензилпиридиния, или гидрокарбилзамещенные галогениды имидазолия, такие как, например, хлорид 1-этил-3-метилимидазолия.

[58] В некоторых вариантах реализации ионно-жидкий катализатор выбран из группы, состоящей из гидрокарбилзамещенного хлоралюмината пиридиния, гидрокарбилзамещенного хлоралюмината имидазолия, хлоралюмината четвертичного амина, хлоралюмината хлористого водорода триалкиламина, хлоралюмината хлористого водорода алкилпиридина и их смесей. В некоторых вариантах реализации ионно-жидкий катализатор представляет собой кислотную галогеналюминатную ионную жидкость, такую как алкилзамещенный хлоралюминат пиридиния или алкилзамещенный хлоралюминат имидазолия.

[59] В некоторых вариантах реализации жидкий катализатор используют в количестве около 5-30 об% от общего объема реагентов. В некоторых вариантах реализации ионно-жидкий катализатор используют в количестве около 5-25 об% от общего объема реагентов. В некоторых вариантах реализации ионно-жидкий катализатор используют в количестве около 5 об%, 10 об%, 15 об%, 20 об%, 25 об% или 30 об% от общего объема реагентов.

[60] В некоторых вариантах реализации катализатор димеризации содержит сокатализатор или промотор, который содержит, например, HCl или органический хлорид, или галогениды водорода, или органические галогениды, причем галогениды включают ионы Cl, Br и I. В некоторых вариантах реализации сокатализатор представляет собой безводный HCl. Когда органический хлорид используют в качестве сокатализатора с ионно-жидким катализатором, HCl может образовываться *in situ* в реакторе во время процесса димеризации. В некоторых вариантах реализации сокатализаторы или промоторы представляют собой кислоты Брэнстеда. Кислота Брэнстеда представляет собой любое вещество, которое может отдавать ион  $\text{H}^+$  основанию. Кислоты Брэнстеда являются донорами ионов  $\text{H}^+$  или протонов. Примерами кислот Брэнстеда являются HCl, HBr, HI, HF, серная кислота и их смеси. В некоторых вариантах реализации сокатализатор увеличивает активность ионно-жидкого катализатора и улучшает выход углеводородного продукта.

[61] В некоторых вариантах реализации отношение сокатализатора к этилену в олефиновом сырье регулируется для изменения распределения точек кипения фракций углеводородных продуктов. В некоторых вариантах реализации условия димеризации включают молярное отношение этилена к сокатализатору от около 5 до около 75, от около 10 до около 50 или от около 10 до около 45. В некоторых вариантах молярное отношение этилена к сокатализатору составляет около 10, около 13, около 15, около 20, около 22, около 25, около 30, около 35, около 38, около 40, около 41 или около 45.

[62] Не ограничиваясь какой-либо теорией, полагают, что кислотность по Льюису ионно-жидкого катализатора увеличивается за счет кислотности по Брэнстеду сокатализатора HCl. С комбинацией катализаторов с повышенной кислотностью по Льюису, промотируемой кислотой Брэнстеда, ионно-жидкая каталитическая система способна активировать молекулы этилена, и реакция димеризации может продолжаться. Длина цепи смещает распределение числа атомов углерода вниз, а также распределение точки кипения углеводородного продукта.

[63] Процесс димеризации можно проводить в полупериодическом или непрерывном режиме. Непрерывный режим относится к процессу, который работает (или предназначен для работы) без прерывания или прекращения. Например, непрерывным процессом может быть процесс, в котором реагенты (такие как сырье этилена, ионный жидкий катализатор и сокатализатор) непрерывно вводят в один или более реакторов, а сырьевой продукт, содержащий димеры олефинов, постоянно извлекают. Под полупериодическим режимом подразумевается система, которая работает (или предназначена для работы) с периодическим прерыванием. Например, полупериодический процесс получения димеров олефинов может представлять собой процесс, при котором реагенты непрерывно вводят в один или более реакторов, а сырьевой продукт периодически извлекают.

[64] Реакцию димеризации можно проводить в любом реакторе, который подходит для димеризации этилена в сырье в присутствии ионно-жидкого катализатора с получением углеводородного продукта. Примерами реакторов, которые могут быть использованы, являются реакторы с непрерывным перемешиванием (CTSR), сопловые реакторы (включая реакторы с сопловым контуром), трубчатые реакторы (включая трубчатые реакторы непрерывного действия), реакторы с неподвижным слоем (включая контакторы с неподвижным слоем) и петлевые реакторы (в том числе петлевые реакторы со статическим смесителем).

[65] В некоторых вариантах реализации условия реакции димеризации включают температуры от около 10 °C до около 149 °C, или от около 24 °C до около 135 °C, или от около 38 °C до около 121 °C, или от около 50 °C до около 60 °C.

[66] В некоторых вариантах реализации реакцию димеризации проводят под давлением около 0,7-6,9 МПа (7-69 бар изб.), или около 2,4-4,8 МПа (2,4-4,8 бар изб.), или около 2,7-3,4 МПа (27-34 бар изб.). В некоторых вариантах реализации реакцию димеризации проводят под давлением около 2,0-2,7 МПа (20-27 бар изб.). В некоторых вариантах реализации реакцию димеризации проводят под давлением около 2,7 МПа (28 бар изб.), 3,1 МПа (31 бар изб.), 3,2 МПа (32 бар изб.), или 3,4 МПа (34 бар изб.).

### **Карбонилирование**

[67] В некоторых вариантах реализации способы согласно настоящему изобретению включают: приведение в контакт в реакторе карбонилирования потока сырья для карбонилирования, содержащего этанол, с катализатором с получением выходящего из реактора потока, содержащего пропионовую кислоту. В некоторых вариантах реализации способы дополнительно включают перед этапом (а) ферментацию в биореакторе газообразного субстрата с получением потока сырья для карбонилирования. В некоторых вариантах реализации способы дополнительно включают приведение в контакт в реакторе гидрирования первого выходящего из реактора потока с катализатором с получением потока продукта, содержащего пропан, для получения сжиженного нефтяного газа.

[68] В типичном способе карбонилирования первый поток сырья, содержащий этанол, и второй поток сырья, содержащий монооксид углерода, направляют в реактор жидкофазного карбонилирования, в котором происходит реакция карбонилирования с образованием пропионовой кислоты.

[69] В некоторых вариантах реализации температура реакции карбонилирования составляет от около 150 °С до 250 °С или от около 180 °С до 225 °С. Парциальное давление монооксида углерода в реакторе может широко варьироваться, но обычно составляет от около 0,2 МПа до около 3,0 МПа (от около 2 бар до около 30 бар), например от около 0,2 МПа до около 1,0 МПа (от около 2 бар до около 10 бар), или от около 0,2 МПа до около 0,3 МПа (от около 2 бар до около 3 бар). См., например, кинетику карбонилирования этанола в Dake et al., 1984, *J. Molecular Catalysis* 24: 99-113 (полностью включенном в настоящий документ посредством ссылки).

[70] В некоторых вариантах реализации реактор карбонилирования представляет собой емкость с механическим перемешиванием, емкость с эдукторным или циркуляционным перемешиванием, или емкость типа барботажной колонны с мешалкой или без нее, в которой содержание реакционной жидкости или суспензии поддерживается на заданном уровне, и которая остается по существу постоянной во время работы в штатном режиме.

[71] Катализатор карбонилирования в некоторых вариантах реализации представляет собой металлический катализатор, содержащий металл VIII группы. Подходящие катализаторы VIII группы включают родиевые и/или иридиевые катализаторы. При использовании родиевого катализатора, родиевый катализатор может быть добавлен в любой подходящей форме таким образом, чтобы родий находился в растворе катализатора в виде равновесной смеси, содержащей  $[Rh(CO)_2I_2]$ -анион. Иодидные соли, необязательно содержащиеся в реакционных смесях карбонилирования описанных в настоящем документе способов, могут быть в форме растворимой соли щелочного или щелочноземельного металла, четвертичного аммония, соли фосфония или их смесей. В некоторых вариантах реализации сопромотор катализатора представляет собой иодид лития, ацетат лития или их смеси. Солевой сопромотор может быть добавлен в виде не йодидной соли, которая будет образовывать йодидную соль. Йодидный стабилизатор катализатора может быть введен непосредственно в реакционную систему. В качестве альтернативы, йодидная соль может быть образована *in situ*, поскольку в рабочих условиях реакционной системы широкий спектр предшественников не йодидной соли будет вступать в реакцию с метилиодидом или йодистоводородной кислотой в реакционной среде с образованием соответствующего йодидного стабилизатора соли сопромотора. Для получения дополнительных сведений о родиевом катализе и образовании йодидной соли см. патенты США №№ 5,001,259; 5,026,908; 5,144,068 и 7,005,541, которые полностью включены в настоящий документ посредством ссылки.

[72] В некоторых вариантах реализации галогенсодержащий промотор катализатора каталитической системы карбонилирования содержит соединение галогена, содержащее органический галогенид. Таким образом, можно использовать алкил, арил и замещенный алкил или арилгалогениды. В некоторых вариантах реализации галогенсодержащий промотор катализатора присутствует в форме алкилгалогенида. В некоторых вариантах реализации галогенсодержащий промотор катализатора присутствует в форме алкилгалогенида, в котором алкильный радикал соответствует алкильному радикалу сырьевого спирта, подлежащего карбонилированию. Таким образом, при карбонилировании этанола с получением пропионовой кислоты галогенидный промотор может содержать этилгалогенид, такой как этилиодид.

[73] Компоненты реакционной среды поддерживаются в определенных пределах для обеспечения получения пропионовой кислоты в достаточном количестве. Реакционная среда имеет концентрацию металлического катализатора, например родиевого катализатора, в количестве от 100 мас.ч/млн до 3000 мас.ч/млн, например от 400 мас.ч/млн до 2000 мас.ч/млн или от 400 мас.ч/млн до 1500 мас.ч/млн родия.

Концентрация воды в реакционной среде поддерживается на уровне менее 14 мас. %, например от 0,1 мас. % до 14 мас. %, от 0,2 мас. % до 10 мас. % или от 0,25 мас. % до 5 мас. %. Предпочтительно реакцию проводят в условиях низкого содержания воды, и реакционная среда содержит менее 4 мас. % воды, например менее 3,5 мас. %, менее 3 мас. % или менее 2 мас. %. Что касается диапазонов, реакционная среда содержит от 0,1 мас. % до 3,5 мас. % воды, например от 0,1 мас. % до 3 мас. % или от 0,5 мас. % до 2,8 мас. %. Концентрация этилиодида в реакционной среде поддерживается на уровне от 1 мас. % до 25 мас. %, например от 5 мас. % до 20 мас. %, от 4 мас. % до 13,9 мас. %. Концентрация йодидной соли, например йодида лития, в реакционной среде поддерживается на уровне от 1 мас. % до 25 мас. %, например от 2 мас. % до 20 мас. %, от 3 мас. % до 20 мас. %. Концентрация этилацетата в реакционной среде поддерживается на уровне от 0,5 мас. % до 30 мас. %, например от 0,3 мас. % до 20 мас. %, от 0,6 мас. % до 4,1 мас. %. Вышеуказанные количества основаны на общей массе реакционной среды. Диапазоны, раскрытые в настоящей заявке, включают граничные значения, поддиапазоны и отдельные значения.

[74] Концентрация пропионовой кислоты в реакционной среде обычно составляет более 30 мас. %, например более 40 мас. % или более 50 мас. %.

[75] В некоторых вариантах реализации скорости реакции достигают даже при низких концентрациях воды путем поддержания в реакционной среде сложного эфира требуемой карбоновой кислоты и спирта, такого как спирт, используемый при карбонилировании, и дополнительного йодид-иона, количество которого превышает количество йодид-иона, который присутствует в виде иодистого водорода. В некоторых вариантах реализации сложный эфир представляет собой этилацетат. Дополнительный йодид-ион в некоторых вариантах реализации представляет собой йодидную соль, причем в определенных вариантах реализации используют йодид лития (LiI). Было обнаружено, как описано в патенте США № US 5,001,259, что при низких концентрациях воды этилацетат и йодид лития действуют как промотеры скорости только при относительно высоких концентрациях каждого из этих компонентов и что промотирование выше, когда оба этих компонента присутствуют одновременно.

[76] Реакция карбонилирования этанола с получением продукта пропионовой кислоты может быть выполнена путем приведения в контакт сырья этанола с газообразным монооксидом углерода, барботируемым через реакционную среду растворителя, содержащую родиевый катализатор, промотор этилиодида (EtI), этилацетат (EtAc) и дополнительную растворимую йодидную соль в условиях температуры и давления, подходящих для образования продукта карбонилирования. Является общепризнанным, что важную роль играет концентрация йодид-иона в

каталитической системе, а не катион, связанный с йодидом, и что при данной молярной концентрации йодида природа катиона не столь значительна, как влияние концентрации йодида. Любая йодидная соль металла, или любая йодидная соль любого органического катиона, или другие катионы, такие как катионы на основе аминов или фосфиновых соединений (необязательно четвертичных катионов), могут поддерживаться в реакционной среде при условии, что соль достаточно растворима в реакционной среде, чтобы обеспечить требуемый уровень йодида. Когда йодид представляет собой соль металла, предпочтительно, это йодидная соль члена группы, состоящей из металлов групп 1 и 2 периодической таблицы IUPAC. В частности, полезны йодиды щелочных металлов, особенно пригоден йодид лития.

[77] В процессе карбонилирования с низким содержанием воды дополнительный йодид-ион сверх йодид-иона, присутствующего в виде йодистого водорода, обычно присутствует в растворе катализатора в таких количествах, что общая концентрация йодид-иона составляет от 1 мас. % до 25 мас. %, а этилацетат обычно присутствует в количествах от 0,5 мас. % до 30 мас. %, и этилиодид обычно присутствует в количествах от 1 мас. % до 25 мас. %. Родиевый катализатор обычно присутствует в количестве от 200 мас.ч/млн до 3000 мас.ч/млн.

### **Гидрирование**

[78] В каждом из раскрытых аспектов способы, описанные в настоящем документе, включают гидрирование олефина C3-C4 или пропионовой кислоты с катализатором для получения потока продукта, содержащего пропан и/или бутан (*т. е.* потока продукта сжиженного нефтяного газа).

[79] Гидрирование(я) олефина (*т. е.* пропилена и/или бутена) можно выполнять с использованием хорошо известного и/или легкодоступного коммерческого(их) катализатора(ов) гидрирования только при слегка повышенных температурах и давлениях (*т. е.* в относительно мягких условиях реакции). Реакцию можно проводить при любом подходящем давлении, например в диапазоне от около 0,7 МПа до около 8,2 МПа (от около 7 бар изб. до около 82 бар изб.), или от около 0,7 МПа до 2,0 МПа, или от около 1,0 МПа до 2,0 МПа. В некоторых вариантах реализации реакцию проводят при давлении выше 1,7 МПа (около 17 бар изб.), чтобы максимально увеличить скорость гидрирования.

[80] Реакция гидрирования олефинов может быть проведена при любой подходящей температуре с благоприятным равновесием для реакции насыщения, обычно менее около 400 °С. В некоторых вариантах реализации реакцию гидрирования проводят при температуре менее 250 °С.

[81] Для гидрирования олефинов C3-C4 (*см., например* , патент США №

4,482,767, включенный в настоящий документ посредством ссылки для всех целей), обычные катализаторы гидрирования включают нерастворимые металлы, такие как палладий (например, в форме Pd-C), платину, никель (например, в форме Ni-Рене или никеля-оксида алюминия), кобальт или смеси этих металлов. Другие неограничивающие примеры катализаторов гидрирования олефинов включают Ni-0750 E (BASF), никель на кизельгуровом носителе, Criterion KL6565 или JM 10R39.

[82] В некоторых вариантах реализации гидрирование олефинов проводят в жидкофазном, парофазном реакторе и/или реакторе с орошаемым слоем. В некоторых вариантах реализации гидрирование олефинов проводят в орошаемом слое или в паровой фазе. В некоторых вариантах реализации олефинсодержащий технологический поток проходит вниз через неподвижный слой катализатора гидрирования в виде парофазного потока.

[83] После прохождения через зону гидрирования олефинов в некоторых вариантах реализации следующий этап представляет собой отделение любого оставшегося водорода и не вступившего в реакцию олефина от полученного LPG и рециркуляцию реагентов обратно в реакцию гидрирования.

[84] В некоторых вариантах реализации гидрирование олефинов проводят в присутствии водорода, составляющего от около 110 до около 130 мольных процентов от стехиометрически необходимого количества водорода. В некоторых вариантах реализации достаточно водорода, присутствующего в потоке сырьевого газа. В некоторых вариантах реализации в реактор гидрирования подают дополнительный водород. В других вариантах реализации в реактор гидрирования не подают дополнительный водород, чтобы максимально использовать водород сырьевого газа. В вариантах реализации, в которых в реактор гидрирования подают дополнительный водород, водород или электричество, используемые для получения водорода, предпочтительно добывают из возобновляемых ресурсов, таких как ветер, солнце, геотермальная энергия или биомасса.

[85] В некоторых аспектах настоящего изобретения пропионовая кислота гидрируется с получением пропана и воды, которые можно легко разделить фракционированием или конденсацией воды. Гидрирование карбоновых кислот, таких как пропионовая кислота, с получением алканов, таких как пропан, может быть выполнено с использованием, например, биметаллических катализаторов, таких как катализатор рения-палладия на графитовом носителе (катализатор Pd/Re/C) (см., например, Ullrich and Breit, 2018, *ACS Catal.* 8: 785-89, полностью включенный в настоящий документ посредством ссылки).

[86] В некоторых вариантах реализации реакция гидрирования карбоновой кислоты (например, пропионовой кислоты) дает как соответствующий спирт (например,

пропанол), так и соответствующий алкан (*например*, пропан), причем спирт представляет собой первичный продукт на ранних стадиях реакции, но с гидрированием спирта для получения алкана, происходящего на более поздних стадиях реакции, особенно после того, как израсходована исходная карбоновая кислота. В некоторых вариантах реализации более высокие температуры и/или давления приводят к повышенной селективности алканового продукта по сравнению со спиртовым продуктом. Таким образом, в некоторых вариантах реализации гидрирование карбоновой кислоты с получением алкана проводят при температуре реакции от около 130 °С до около 200 °С, или от около 140 °С до около 190 °С, или от около 150 °С до около 180 °С, или от около 150 °С до около 170 °С. В некоторых вариантах реализации реакцию гидрирования карбоновой кислоты проводят при температуре около 130 °С, или 140 °С, или 150 °С, или 160 °С, или 170 °С, или 180 °С, или 190 °С, или 200 °С. В некоторых вариантах реализации реакцию гидрирования карбоновой кислоты проводят при температуре около 160 °С. В некоторых вариантах реализации гидрирование карбоновой кислоты с получением алкана проводят при давлении реакции от около 2,0 МПа до 4,0 МПа, или от около 2,5 МПа до около 3,5 МПа, или от около 2,7 МПа до около 3,3 МПа, или около 2,0 МПа, или 2,2 МПа, или 2,4 МПа, или 2,5 МПа, или 2,6 МПа, или 2,7 МПа, или 2,8 МПа, или 2,9 МПа, или 3,0 МПа, или 3,1 МПа, или 3,2 МПа, или 3,3 МПа, или 3,4 МПа, или 3,5 МПа, или 3,6 МПа, или 3,8 МПа, или 4,0 МПа. В некоторых вариантах реализации реакцию гидрирования карбоновой кислоты проводят при давлении около 3,0 МПа.

[87] Выходящий поток из зоны гидрирования предпочтительно пропускают через непрямо́й теплообменник, в котором он охлаждается в достаточной степени для осуществления частичной конденсации углеводородов, присутствующих в этом потоке. Такие легкие газы, как водород, азот, метан и углекислый газ, не конденсируются на этом этапе. По существу весь насыщенный алкан (*т. е.* пропан и/или бутан) предпочтительно конденсируется. Конденсированный пропан/бутан выводят как поток LPG с низким содержанием олефинов. Такое низкое содержание олефинов желательно в потоке сжиженного нефтяного газа, о чем свидетельствует то, что содержание олефинов является одним из показателей качества LPG. Полученный LPG может быть объединен с другими потоками или может быть продан или использован в полученном виде.

### **Ферментация**

[88] Спирты, такие как этанол, спирты C3 и спирты C4, используемые для получения LPG, предпочтительно получают путем ферментации газа. Например, микроорганизмы, имеющие отношение к аспектам ферментации по настоящему

изобретению, могут производить или могут быть созданы для получения этанола (US 2009/0203100), изопропанола (US2013/0224838), бутанола (US 2010/0105115 и US 2011/0236941) и 2-бутанола (US 2013/0330809), каждый из которых полностью включен посредством ссылки.

[89] Термин «ферментация» следует толковать как метаболический процесс, который вызывает химические изменения в субстрате. Например, процесс ферментации включает один или более субстратов и производит один или более продуктов посредством использования одного или более микроорганизмов. Термины «ферментация», «ферментация газа» и т. п. следует толковать как процесс, при котором вводят один или более субстратов, таких как синтез-газ, получаемый посредством газификации, и получают один или более продуктов в результате использования одного или более C1-фиксирующих микроорганизмов. Предпочтительно, процесс ферментации включает использование одного или более биореакторов. Процесс ферментации можно описать либо как «периодический», либо как «непрерывный». Термин «периодическая ферментация» используют для описания процесса ферментации, при котором биореактор заполняют сырьем, например, источником углерода, вместе с микроорганизмами, причем продукты остаются в биореакторе до завершения ферментации. В «периодическом» процессе после завершения ферментации продукты извлекают, а биореактор очищают перед запуском следующей «порции». «Непрерывную ферментацию» используют для описания процесса ферментации, причем процесс ферментации продлевается на более длительные периоды времени, а продукт и/или метаболит извлекают во время ферментации. Предпочтительно процесс ферментации является непрерывным.

[90] «Микроорганизм» представляет собой микроскопический организм, в частности, бактерию, архею, вирус или грибок. Микроорганизмы, имеющие отношение к аспектам ферментации согласно настоящему изобретению, обычно представляют собой бактерии. В настоящем документе следует считать, что термин «микроорганизм» охватывает термин «бактерия».

[91] Микроорганизмы, относящиеся к аспектам ферментации согласно настоящему изобретению, можно классифицировать на основании функциональных характеристик. Например, микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, могут представлять собой или могут быть получены из C1-фиксирующего микроорганизма, анаэроба, ацетогена, этанологена, карбоксидотрофа и/или метанотрофа. В Таблице 1 приведен типичный перечень микроорганизмов и указаны их функциональные характеристики.

Таблица 1

	Вуда-Льюндапа	C1-фиксирующий микроорганизм	Анаэроб	Ацетоген	Этанологен	Автотроф	Карбоксидотроф
<i>Acetobacterium woodii</i>	+	+	+	+	+/- <sup>1</sup>	+	-
<i>Alkalibaculum bacchii</i>	+	+	+	+	+	+	+
<i>Blautia producta</i>	+	+	+	+	-	+	+
<i>Butyribacterium methylotrophicum</i>	+	+	+	+	+	+	+
<i>Clostridium aceticum</i>	+	+	+	+	-	+	+
<i>Clostridium autoethanogenum</i>	+	+	+	+	+	+	+
<i>Clostridium carboxidivorans</i>	+	+	+	+	+	+	+
<i>Clostridium coskatii</i>	+	+	+	+	+	+	+
<i>Clostridium drakei</i>	+	+	+	+	-	+	+
<i>Clostridium formicoaceticum</i>	+	+	+	+	-	+	+
<i>Clostridium ljungdahlii</i>	+	+	+	+	+	+	+
<i>Clostridium magnum</i>	+	+	+	+	-	+	+/- <sup>2</sup>
<i>Clostridium ragsdalei</i>	+	+	+	+	+	+	+
<i>Clostridium scatologenes</i>	+	+	+	+	-	+	+
<i>Eubacterium limosum</i>	+	+	+	+	-	+	+
<i>Moorella thermautotrophica</i>	+	+	+	+	+	+	+
<i>Moorella thermoacetica</i> (ранее <i>Clostridium thermoaceticum</i> )	+	+	+	+	- <sup>3</sup>	+	+
<i>Oxobacter pfennigii</i>	+	+	+	+	-	+	+
<i>Sporomusa ovata</i>	+	+	+	+	-	+	+/- <sup>4</sup>
<i>Sporomusa silvacetica</i>	+	+	+	+	-	+	+/- <sup>5</sup>
<i>Sporomusa sphaeroides</i>	+	+	+	+	-	+	+/- <sup>6</sup>
<i>Thermoanaerobacter kiuvi</i>	+	+	+	+	-	+	-

<sup>1</sup> *Acetobacterium woodii* может производить этанол из фруктозы, а не из газа.

<sup>2</sup> Не было исследовано, можно ли выращивать *Clostridium magnum* на CO.

<sup>3</sup> Сообщалось, что один штамм из *Moorella thermoacetica*, *Moorella* sp. HUC22-1, производит этанол из газа.

<sup>4</sup> Не было исследовано, можно ли выращивать *Sporomusa ovata* на CO.

<sup>5</sup> Не было исследовано, можно ли выращивать *Sporomusa silvacetica* на CO.

<sup>6</sup> Не было исследовано, можно ли выращивать *Sporomusa sphaeroides* на CO.

[92] Термин «Вуда-Льюнгдала» относится к пути фиксации углерода Вуда-Льюнгдала, описанном, например, в Ragsdale, *Biochim Biophys Acta*, 1784: 1873-1898, 2008. «Микроорганизмы Вуда-Льюнгдала», как и ожидалось, относятся к микроорганизмам, содержащим путь Вуда-Льюнгдала. Как правило, микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, содержат нативный путь Вуда-Льюнгдала. В настоящем документе путь Вуда-Льюнгдала может быть нативным, немодифицированным путем Вуда-Льюнгдала, или может быть путем Вуда-Льюнгдала с некоторой степенью генетической модификации (например, сверхэкспрессией, гетерологичной экспрессией, нокаутом и т. д.), пока его используют для превращения CO, CO<sub>2</sub> и/или H<sub>2</sub> в ацетил-КоА.

[93] «С1» относится к молекуле, содержащей один атом углерода, например, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> или CH<sub>3</sub>OH. «С1-оксигенат» относится к молекуле, содержащей один атом углерода, которая также содержит по меньшей мере один атом кислорода, например CO, CO<sub>2</sub> или CH<sub>3</sub>OH. «Источник С1-углерода» относится к молекуле, содержащей один атом углерода, которая служит частичным или единственным источником углерода для микроорганизмов, значимых для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению. Например, источник С1-углерода может содержать одно или более соединений, выбранных из CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH или CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Источник С1-углерода предпочтительно содержит одно или оба соединения CO и CO<sub>2</sub>. «С1-фиксирующий микроорганизм» представляет собой микроорганизм, способный производить один или более продуктов из источника С1-углерода. Обычно микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, представляют собой С1-фиксирующие бактерии. В некоторых вариантах реализации микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, происходят от С1-фиксирующих микроорганизмов, определенных в Таблице 1.

[94] «Анаэроб» представляет собой микроорганизм, не требующий кислорода для роста. Анаэроб может реагировать отрицательно или даже погибнуть в присутствии кислорода выше определенного порогового значения. Однако некоторые анаэробы способны переносить низкие уровни кислорода (например, 0,000001-5% кислорода). Обычно микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, представляют собой анаэробы. В некоторых вариантах реализации микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, происходят от анаэробов, указанных в Таблице 1.

[95] «Ацетогены» представляют собой облигатно-анаэробные бактерии, использующие путь Вуда-Льюнгдала в качестве их основного механизма сохранения энергии и синтеза ацетил-КоА и производных продуктов ацетил-КоА, таких как ацетат

(Ragsdale, *Biochim Biophys Acta*, 1784: 1873-1898, 2008). В частности, ацетогены используют путь Вуда-Льюнгаля в качестве (1) механизма для восстановительного синтеза ацетил-КоА из  $\text{CO}_2$ , (2) терминального электроноакцепторного, энергосберегающего процесса, (3) механизма для фиксации (ассимиляции)  $\text{CO}_2$  при синтезе клеточного углерода (Drake, *Acetogenic Prokaryotes*, In: *The Prokaryotes*, 3rd edition, p. 354, New York, NY, 2006). Все встречающиеся в природе ацетогены являются C1-фиксирующими, анаэробными, автотрофными и неметанотрофными организмами. Обычно микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, представляют собой ацетогены. В некоторых вариантах реализации микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, происходят от ацетогенов, указанных в Таблице 1.

[96] «Этанологен» представляет собой микроорганизм, который производит или способен производить этанол. Обычно микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, представляют собой этанологены. В некоторых вариантах реализации микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, происходят от этанологенов, указанных в Таблице 1.

[97] «Автотроф» представляет собой микроорганизм, способный расти в отсутствие органического углерода. Вместо него автотрофы используют неорганические источники углерода, такие как CO и/или  $\text{CO}_2$ . Обычно микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, представляют собой автотрофы. В некоторых вариантах реализации микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, происходят от автотрофов, указанных в Таблице 1.

[98] «Карбоксидотроф» представляет собой микроорганизм, способный использовать CO в качестве единственного источника углерода и энергии. Обычно микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, представляют собой карбоксидотрофы. В некоторых вариантах реализации микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, происходят от карбоксидотрофов, указанных в Таблице 1.

[99] «Метанотроф» представляет собой микроорганизм, способный использовать метан в качестве единственного источника углерода и энергии. В некоторых вариантах реализации микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, представляют собой метанотрофы или происходят от метанотрофов. В других вариантах реализации микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, не являются метанотрофами или не являются производными метанотрофов.

[100] В более широком смысле, микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, могут происходить от любого рода или вида, указанного в Таблице 1. Например, микроорганизм может быть членом рода, выбранного из группы, состоящей из *Acetobacterium*, *Alkalibaculum*, *Blautia*, *Butyribacterium*, *Clostridium*, *Eubacterium*, *Moorella*, *Oxobacter*, *Sporomusa* и *Thermoanaerobacter*. В частности, микроорганизм может происходить от родительской бактерии, выбранной из группы, состоящей из *Acetobacterium woodii*, *Alkalibaculum bacchii*, *Blautia producta*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Clostridium aceticum*, *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium carboxidivorans*, *Clostridium coskatii*, *Clostridium drakei*, *Clostridium formicoaceticum*, *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium magnum*, *Clostridium ragsdalei*, *Clostridium scatologenes*, *Eubacterium limosum*, *Moorella thermautotrophica*, *Moorella thermoacetica*, *Oxobacter pfennigii*, *Sporomusa ovata*, *Sporomusa silvacetica*, *Sporomusa sphaeroides* и *Thermoanaerobacter kiuvi*.

[101] В некоторых вариантах реализации микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению, происходят из кластера *Clostridia*, содержащего виды *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii* и *Clostridium ragsdalei*. Такие виды были впервые описаны и исследованы в работах Abrini, *Arch Microbiol*, 161: 345-351, 1994 (*Clostridium autoethanogenum*), Tanner, *Int J System Bacteriol*, 43: 232-236, 1993 (*Clostridium ljungdahlii*), и Huhnke, WO 2008/028055 (*Clostridium ragsdalei*). Изоляты и мутанты *Clostridium autoethanogenum* включают в себя JA1-1 (DSM10061) (Abrini, *Arch Microbiol*, 161: 345-351, 1994), LBS1560 (DSM19630) (WO 2009/064200) и LZ1561 (DSM23693) (WO 2012/015317). Изоляты и мутанты *Clostridium ljungdahlii* включают в себя ATCC 49587 (Tanner, *Int J Syst Bacteriol*, 43: 232-236, 1993), PETCT (DSM13528, ATCC 55383), ERIП2 (ATCC 55380) (US 5593886), СП01 (ATCC 55988) (US 6368819), ОП52 (ATCC 55989) (US 6368819) и ОТАП1 (Tirado-Acevedo, Production of bioethanol from synthesis gas using *Clostridium ljungdahlii*, PhD thesis, North Carolina State University, 2010). Изоляты и мутанты *Clostridium ragsdalei* включают в себя PI 1 (ATCC BAA-622, ATCC PTA-7826) (WO 2008/028055).

[102] Метаболическая инженерия микроорганизмов, таких как *Clostridia*, может значительно расширить их способность производить многие важные химические молекулы. Однако до недавнего времени *Clostridia* считались генетически неподатливыми и поэтому, как правило, оставались в стороне от обширных усилий по метаболической инженерии. В последние годы было разработано несколько различных способов геномной инженерии для *Clostridia*, включая способы на основе интронов (ClosTron) (Kuehne, *Strain Eng: Methods and Protocols*, 389-407, 2011), способы аллельного обмена (ACE) (Heap, *Nucl Acids Res*, 40: e59, 2012; Ng, *PLoS One*, 8:

e56051, 2013), способы тройного скрещивания (Liew, *Frontiers Microbiol*, 7: 694, 2016), способы, опосредованные через I-SceI (Zhang, *Journal Microbiol Methods*, 108 : 49-60, 2015), MazF (Al-Hinai, *Appl Environ Microbiol*, 78: 8112-8121, 2012) или другие способы (Argyros, *Appl Environ Microbiol*, 77: 8288-8294, 2011), Cre-Lox (Ueki, *mBio*, 5: e01636-01614, 2014) и CRISPR/Cas9 (Nagaraju, *Biotechnol Biofuels*, 9: 219, 2016). Однако по-прежнему чрезвычайно сложно итеративно вносить больше чем несколько генетических изменений из-за медленного и трудоемкого цикла и ограничений на возможность перенесения этих генетических методов между видами. Кроме того, метаболизм C1 у *Clostridia* изучен еще недостаточно, чтобы можно было надежно предсказать модификации, которые будут максимально увеличивать поглощение и превращения C1 и потоки углерода/энергии/окисления-восстановления в сторону синтеза продукта. Соответственно, введение целевых путей в *Clostridia* остается кропотливым и трудоемким процессом.

**[103]** Термины «газообразный субстрат» и «субстрат» относятся к источнику углерода и/или энергии для микроорганизмов, значимых для аспектов ферментации согласно настоящему изобретению. Обычно субстрат является газообразным и содержит источник C1-углерода, например CO, CO<sub>2</sub> и/или CH<sub>4</sub>. Субстрат предпочтительно содержит источник C1-углерода в виде CO или CO + CO<sub>2</sub>. Субстрат может дополнительно содержать другие неуглеродные компоненты, такие как H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> или электроны.

**[104]** В целом, субстрат для микробной ферментации содержит по меньшей мере некоторое количество CO, например, около 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 или 100 мол.% CO. Субстрат может содержать CO в диапазоне, например, около 20-80, 30-70 или 40-60 мол.% CO. Предпочтительно, субстрат содержит около 40-70 мол.% CO (например, газ сталелитейных заводов или доменный газ), около 20-30 мол.% CO (например, газ конвертерной печи) или около 15-45 мол.% CO (например, синтез-газ). В некоторых вариантах реализации субстрат может содержать относительно низкое количество CO, например, около 1-10 или 1-20 мол.% CO. Микроорганизмы, значимые для аспектов ферментации настоящего изобретения, обычно превращают по меньшей мере часть CO в субстрате в продукт. В некоторых вариантах реализации субстрат не содержит или по существу не содержит (< 1 мол.%) CO.

**[105]** Субстрат может содержать некоторое количество H<sub>2</sub>. Например, субстрат может содержать около 1, 2, 5, 10, 15, 20 или 30 мол.% H<sub>2</sub>. В некоторых вариантах реализации субстрат может содержать относительно высокое количество H<sub>2</sub>, например, около 60, 70, 80 или 90 мол.% H<sub>2</sub>. В дополнительных вариантах реализации субстрат не содержит или по существу не содержит (< 1 мол.%) H<sub>2</sub>.

**[106]** Субстрат может содержать некоторое количество CO<sub>2</sub>. Например, субстрат

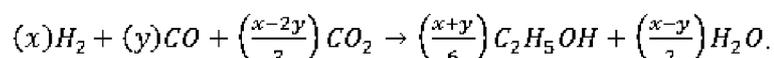
может содержать около 1-80 или 1-30 мол.% CO<sub>2</sub>. В некоторых вариантах реализации субстрат может содержать менее около 20, 15, 10 или 5 мол.% CO<sub>2</sub>. В некоторых вариантах реализации субстрат не содержит или по существу не содержит (< 1 мол.%) CO<sub>2</sub>.

[107] Хотя обычно субстрат является газообразным, он также может быть представлен в альтернативных формах. Так, например, субстрат может быть растворен в жидкости, насыщенной CO-содержащим газом, с помощью дисперсионного генератора микропузырьков. В качестве дополнительного примера, субстрат можно адсорбировать на твердой подложке.

[108] Субстрат и/или источник C1-углерода может представлять собой отработанный газ, полученный в виде побочного продукта промышленного процесса или из какого-либо другого источника, например, из выхлопных газов автомобилей или при газификации биомассы. В некоторых вариантах реализации промышленный процесс выбран из группы, состоящей из: чернометаллургического производства, такого как сталелитейное производство, производства продуктов из цветных металлов, переработки нефти, газификации угля, производства электроэнергии, производства технического углерода, производства аммиака, производства метанола и производства кокса. В этих вариантах реализации субстрат и/или источник C1-углерода можно извлечь с помощью любого удобного способа улавливания из промышленного процесса перед его выбросом в атмосферу.

[109] Субстрат и/или источник C1-углерода может представлять собой синтез-газ, например, синтез-газ, полученный при газификации угля или остатков нефтепереработки, газификации биомассы или лигноцеллюлозного материала или при риформинге природного газа. В некоторых вариантах реализации синтез-газ может быть получен в результате газификации твердых бытовых отходов или твердых промышленных отходов.

[110] Состав синтез-газа может быть улучшен для обеспечения требуемого или оптимального соотношения H<sub>2</sub>:CO:CO<sub>2</sub>. Состав синтез-газа можно улучшить регулированием сырья, подаваемого в процесс газификации. Требуемое молярное соотношение H<sub>2</sub>:CO:CO<sub>2</sub> зависит от требуемого продукта ферментации в процессе ферментации. Для этанола оптимальное соотношение H<sub>2</sub>:CO:CO<sub>2</sub> является следующим: (x):(y): $\left(\frac{x-2y}{3}\right)$ , где  $x > 2y$ , для соответствия стехиометрии в реакции получения этанола



[111] Осуществление процесса ферментации в присутствии водорода имеет дополнительное преимущество, заключающееся в уменьшении количества CO<sub>2</sub>,

получаемого в процессе ферментации. Например, газообразный субстрат, содержащий минимальное количество  $H_2$ , обычно превращается в этанол и  $CO_2$  со следующей стехиометрией [ $6 CO + 3 H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4 CO_2$ ]. По мере увеличения количества водорода, используемого C1-фиксирующими бактериями, количество получаемого  $CO_2$  уменьшается [например,  $2 CO + 4 H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$ ].

[112] Когда  $CO$  является единственным источником углерода и энергии для получения этанола, часть углерода теряется на образование  $CO_2$  согласно уравнению:  
 $6 CO + 3 H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4 CO_2$  ( $\Delta G^\circ = -224,90$  кДж/моль этанола)

[113] При увеличении количества  $H_2$ , доступного в субстрате, количество получаемого  $CO_2$  уменьшается. При стехиометрическом соотношении 2:1 ( $H_2:CO$ ), получение  $CO_2$  полностью исключено.



[114] Состав газообразного субстрата может оказывать значительное влияние на эффективность и/или стоимость реакции. В некоторых вариантах реализации газообразный субстрат может содержать загрязнитель, такой как загрязнитель, который снижает скорость или предотвращает химическую реакцию. Загрязнитель может ингибировать микроорганизм или активность катализатора. Загрязнители включают, без ограничения, соединения серы, ароматические соединения, алкины, алкены, алканы, олефины, соединения азота, фосфорсодержащие соединения, мелкие частицы, твердые примеси, кислород, галогенированные соединения, кремнийсодержащие соединения, карбонилы, металлы, спирты, сложные эфиры, кетоны, пероксиды, альдегиды, простые эфиры и смолистые вещества. В конкретных вариантах реализации загрязнители включают цианистый водород ( $HCN$ ), ацетилен ( $C_2H_2$ ), БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилол), гидросульфид ( $H_2S$ ) и карбонилсульфид ( $COS$ ). Присутствие кислорода может понизить эффективность процесса анаэробной ферментации. В зависимости от состава субстрата может быть желательной обработка, очистка или фильтрация газообразного субстрата для удаления любых нежелательных загрязнителей и/или увеличения концентрации требуемых компонентов.

[115] Как правило, ферментацию проводят в биореакторе. Термин «биореактор» относится к устройству для ферментации, состоящему из одной или более емкостей, конструкций башенного типа или трубопроводов, такому как реактор непрерывного действия с механическим перемешиванием (CSTR), реактор с иммобилизованными клетками (ICR), реактор с орошаемым слоем (TBR), барботажная колонна, газлифтный ферментер, статический смеситель или другая емкость или другое устройство,

подходящее для контакта газ-жидкость. В некоторых вариантах реализации биореактор может содержать первый реактор для выращивания и второй реактор для культивирования/ферментации. Субстрат можно подавать в один или оба таких реактора.

[116] Культивирование обычно проводят в водной питательной среде, содержащей питательные вещества, витамины и/или минералы, достаточные для обеспечения роста микроорганизма. Водная питательная среда предпочтительно представляет собой среду для анаэробного микробного роста, такую как минимальная среда для анаэробного микробного роста. Подходящие среды хорошо известны в данной области техники.

[117] Для получения целевого продукта культивирование/ферментацию желательно проводить в подходящих условиях. Условия реакции, которые следует учитывать, включают давление (или парциальное давление), температуру, скорость потока газа, скорость потока жидкости, pH среды, окислительно-восстановительный потенциал среды, скорость перемешивания (при использовании реактора непрерывного действия с механическим перемешиванием), уровень инокулята, максимальные концентрации газового субстрата, при которых газ в жидкой фазе гарантированно не станет ограничивающим фактором, и максимальные концентрации продукта во избежание ингибирования продукта. В частности, можно контролировать скорость введения субстрата, чтобы концентрация газа в жидкой фазе гарантированно не стала ограничивающим фактором, поскольку в условиях ограниченного количества газа культура может потреблять продукты.

[118] Целевые продукты можно отделять или очищать от ферментативного бульона, используя любой способ или комбинацию способов, известных в данной области техники, включая, например, фракционную перегонку, выпаривание, испарение через полупроницаемую перегородку, отдувку газом, разделение фаз и экстрактивную ферментацию, включая, например, экстракцию жидкости жидкостью. В некоторых вариантах реализации целевые продукты выделяют из ферментационного бульона путем непрерывного удаления из биореактора части бульона, отделения микробных клеток от бульона (обычно путем фильтрации) и выделения из бульона одного или более целевых продуктов. Спирты можно выделять, например, путем дистилляции.

[119] Хотя настоящее изобретение было описано с точки зрения различных вариантов реализации, следует понимать, что изменения и модификации будут очевидны специалистам в данной области техники. Следовательно, подразумевается, что прилагаемая формула изобретения охватывает все такие эквивалентные варианты, которые входят в объем заявленного изобретения. Кроме того, заголовки

разделов, используемые в настоящем документе, предназначены только для организационных целей и не должны рассматриваться как ограничение описываемого объекта изобретения.

[120] Каждый описанный в настоящем документе вариант реализации может быть объединен с любым другим вариантом реализации или вариантами реализации, если явно не указано иное. В частности, любой признак или вариант реализации, указанный как предпочтительный или преимущественный, может быть объединен с любым другим признаком, или признаками, или вариантом реализации, или вариантами реализации, указанными как предпочтительные или преимущественные, если явно не указано иное.

[121] Все ссылки, приводимые в данной заявке, специально включены в настоящий документ посредством ссылки.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

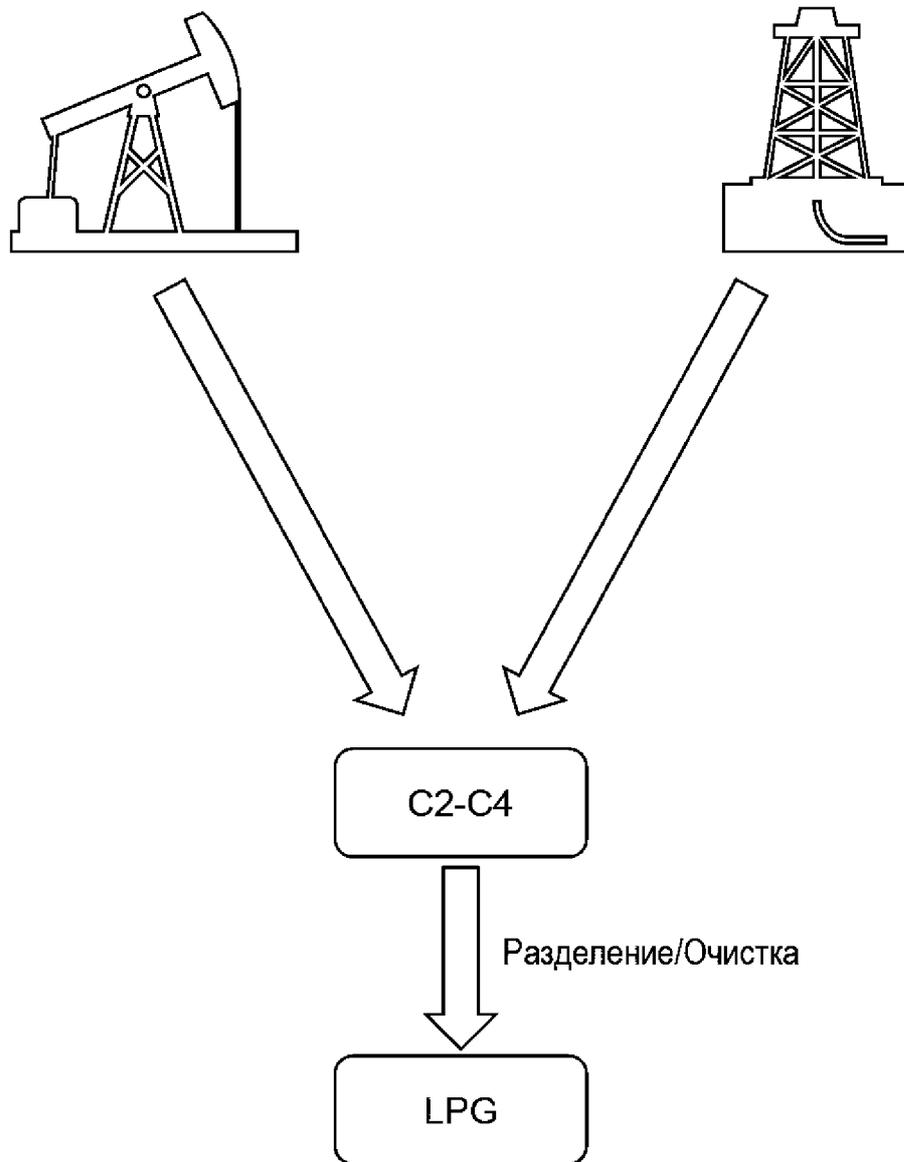
1. Способ получения сжиженного нефтяного газа, включающий приведение в контакт потока сырья, содержащего спирт С3 и/или спирт С4, с одним или более катализаторами для получения потока продукта, содержащего пропан и/или бутан;  
при этом поток сырья представляет собой продукт микробной ферментации газообразного субстрата.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что:
  - (а) спирт С3 содержит изопропанол и/или 1-пропанол; и
  - (б) спирт С4 содержит бутанол или изомер бутанола.
3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что один или более катализаторов содержат катализатор дегидрирования и/или катализатор гидрирования.
4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что катализатор дегидрирования выбран из кислого оксида алюминия, фосфата алюминия, фосфата оксида кремния-оксида алюминия, аморфного оксида кремния-оксида алюминия, алюмосиликата, диоксида циркония, сульфатированного диоксида циркония, вольфрамированного диоксида циркония, карбида вольфрама, карбида молибдена, диоксида титана, сульфатированного углерода, фосфатированного углерода, фосфатированного диоксида кремния, фосфатированного оксида алюминия, смоляной кислоты, гетерополикислоты, неорганической кислоты и любой их комбинации.
5. Способ по п. 3, отличающийся тем, что катализатор гидрирования содержит катализатор Ni-оксида алюминия, Pd-C, Ni-Рене, Со или Pt или любую их комбинацию.
6. Способ по п. 3, отличающийся тем, что реактор дегидрирования содержит катализатор дегидрирования, а реактор гидрирования содержит катализатор гидрирования.
7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что катализатор содержит функциональные группы катализатора дегидрирования и функциональные группы катализатора гидрирования.

8. Способ по п. 6, отличающийся тем, что способ включает:
- (a) приведение в контакт в реакторе дегидрирования потока сырья, содержащего спирт С3 и/или спирт С4, с катализатором дегидрирования с получением выходящего потока, содержащего алкен С3 и/или алкен С4; и
  - (b) приведение в контакт в реакторе гидрирования отходящего потока, содержащего С3-алкен и/или С4-алкен, с водородом и катализатором гидрирования с получением потока продукта, содержащего пропан и/или бутан.
9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что:
- (a) алкен С3 содержит пропен; и
  - (b) алкен С4 содержит бутен, изомер бутена и/или бутadiен.
10. Способ по п. 8, отличающийся тем, что реактор дегидрирования работает при температуре от около 100 °С до около 500 °С, от около 350 °С до около 450 °С или от около 375 °С до около 425 °С.
11. Способ по п. 8, отличающийся тем, что реактор дегидрирования работает при давлении от около 0,2 МПа до около 2 МПа, от около 0,2 МПа до около 1 МПа или от около 0,2 МПа до около 0,7 МПа.
12. Способ по п. 8, отличающийся тем, что реактор дегидрирования работает с массовой часовой объемной скоростью ( $w_{hsv}$ ) от около 1 ч<sup>-1</sup> до около 10 ч<sup>-1</sup>, от около 2 ч<sup>-1</sup> до около 8 ч<sup>-1</sup> или от около 0,5 ч<sup>-1</sup> до около 2 ч<sup>-1</sup>.
13. Способ по п. 8, отличающийся тем, что реактор гидрирования работает при температуре менее около 400 °С, менее около 250 °С или от около 100 °С до около 150 °С.
14. Способ по п. 8, отличающийся тем, что реактор гидрирования работает при давлении выше около 1,7 МПа, от около 0,7 МПа до около 8,2 МПа, от около 0,7 МПа до около 2,0 МПа или от около 1,0 МПа до около 2,0 МПа.
15. Способ получения сжиженного нефтяного газа, включающий:

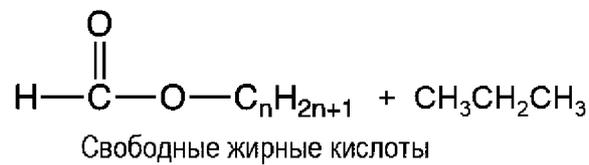
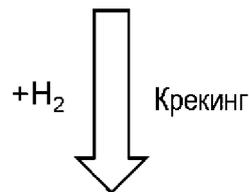
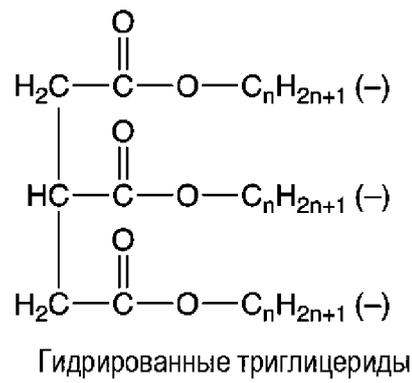
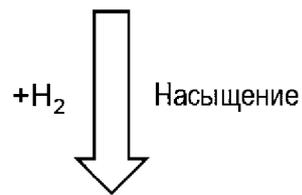
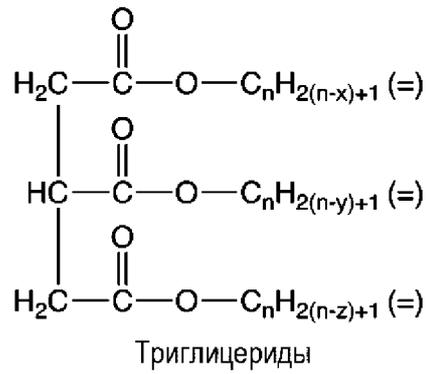
- (a) приведение в контакт в реакторе дегидрирования потока сырья для дегидрирования, содержащего этанол, с катализатором дегидрирования с получением первого выходящего из реактора потока, содержащего этилен;
- при этом поток сырья для дегидрирования представляет собой продукт микробной ферментации газообразного субстрата;
- (b) приведение в контакт в реакторе димеризации первого выходящего из реактора потока с катализатором димеризации с получением второго выходящего из реактора потока, содержащего бутен; и
- (c) приведение в контакт в реакторе гидрирования второго выходящего из реактора потока и водорода с катализатором гидрирования с получением потока продукта, содержащего бутан.
16. Способ по п. 15, отличающийся тем, что реактор дегидрирования работает при температуре от около 100 °С до около 500 °С, от около 350 °С до около 450 °С или от около 375 °С до около 425 °С.
17. Способ по п. 15, отличающийся тем, что реактор дегидрирования работает при давлении от около 0,2 МПа до около 2 МПа, от около 0,2 МПа до около 1 МПа или от около 0,2 МПа до около 0,7 МПа.
18. Способ по п. 15, отличающийся тем, что реактор дегидрирования работает при  $w_{HSV}$  от около 1 ч<sup>-1</sup> до около 10 ч<sup>-1</sup>, от около 2 ч<sup>-1</sup> до около 8 ч<sup>-1</sup> или от около 0,5 ч<sup>-1</sup> до около 2 ч<sup>-1</sup>.
19. Способ по п. 15, отличающийся тем, что катализатор дегидрирования выбран из кислого оксида алюминия, фосфата алюминия, фосфата оксида кремния-оксида алюминия, аморфного оксида кремния-оксида алюминия, алюмосиликата, диоксида циркония, сульфатированного диоксида циркония, вольфрамированного диоксида циркония, карбида вольфрама, карбида молибдена, диоксида титана, сульфатированного углерода, фосфатированного углерода, фосфатированного диоксида кремния, фосфатированного оксида алюминия, смоляной кислоты, гетерополикислоты, неорганической кислоты и любой их комбинации.

20. Способ по п. 15, отличающийся тем, что реактор димеризации работает при температуре от около 10 °С до около 150 °С, от около 24 °С до около 135 °С, от около 38 °С до около 121 °С или от около 50 °С до около 60 °С.
21. Способ по п. 15, отличающийся тем, что реактор димеризации работает при давлении от около 0,7 МПа до около 6,9 МПа, от около 2,4 МПа до около 4,8 МПа, от около 2,8 МПа до около 3,4 МПа или от около 2,0 МПа до около 2,7 МПа.
22. Способ по п. 15, отличающийся тем, что катализатор димеризации содержит ионно-жидкий катализатор.
23. Способ по п. 15, отличающийся тем, что катализатор димеризации содержит сокатализатор или промотор.
24. Способ по п. 15, отличающийся тем, что катализатор димеризации содержит катализатор  $Ti(IV)/AlEt_3$ .
25. Способ по п. 15, отличающийся тем, что реактор гидрирования работает при температуре менее около 400 °С, менее около 250 °С или от около 100 °С до около 150 °С.
26. Способ по п. 15, отличающийся тем, что реактор гидрирования работает при давлении выше около 1,7 МПа, от около 0,7 МПа до около 8,2 МПа, от около 0,7 МПа до около 2,0 МПа или от около 1,0 МПа до 2,0 МПа.
27. Способ по п. 15, отличающийся тем, что катализатор гидрирования содержит катализатор Ni-оксида алюминия, Pd-C, Ni-Рене, Со или Pt или любую их комбинацию.
28. Способ получения сжиженного нефтяного газа, включающий:
  - (а) приведение в контакт в реакторе карбонилирования потока сырья для карбонилирования, содержащего этанол, с монооксидом углерода и катализатором карбонилирования с получением первого выходящего из реактора потока, содержащего пропионовую кислоту;  
при этом поток сырья для карбонилирования представляет собой продукт микробной ферментации газообразного субстрата; и

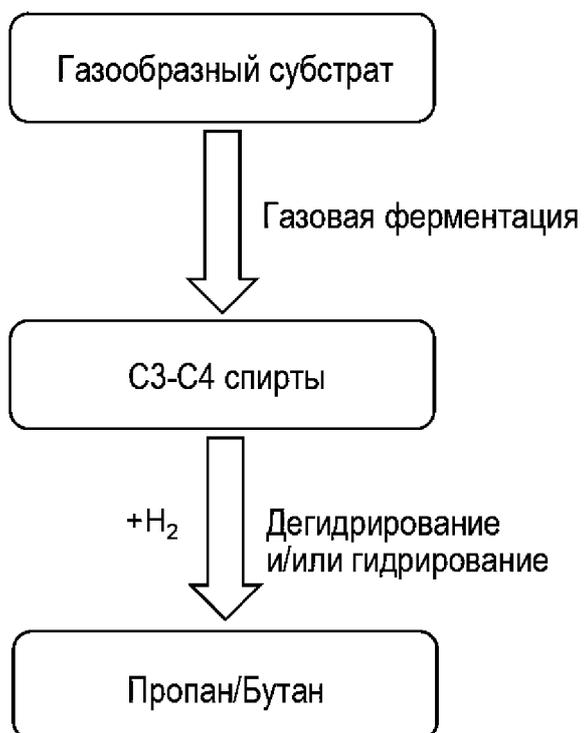
- (b) приведение в контакт в реакторе гидрирования первого выходящего из реактора потока и водорода с катализатором с получением потока продукта, содержащего пропан.
29. Способ по п. 28, отличающийся тем, что реактор карбонилирования работает при температуре от около 150 °С до около 250 °С или от около 180 °С до около 225 °С.
30. Способ по п. 28, отличающийся тем, что реактор карбонилирования работает при парциальном давлении монооксида углерода от около 0,2 МПа до около 3,0 МПа, от около 0,2 МПа до около 1,0 МПа или от около 0,2 МПа до около 0,3 МПа.
31. Способ по п. 28, отличающийся тем, что катализатор карбонилирования содержит карбонильный катализатор Rh с этиловыми и иодидными лигандами.
32. Способ по п. 28, отличающийся тем, что реактор гидрирования работает при температуре от около 130 °С до около 200 °С, от около 140 °С до около 190 °С, от около 150 °С до около 180 °С или от около 150 °С до около 170 °С.
33. Способ по п. 28, отличающийся тем, что реактор гидрирования работает при давлении от около 2,0 МПа до около 4,0 МПа, от около 2,5 МПа до около 3,5 МПа или от около 2,7 МПа до около 3,3 МПа.
34. Способ по п. 28, отличающийся тем, что катализатор гидрирования содержит катализатор Pd/Re/C.



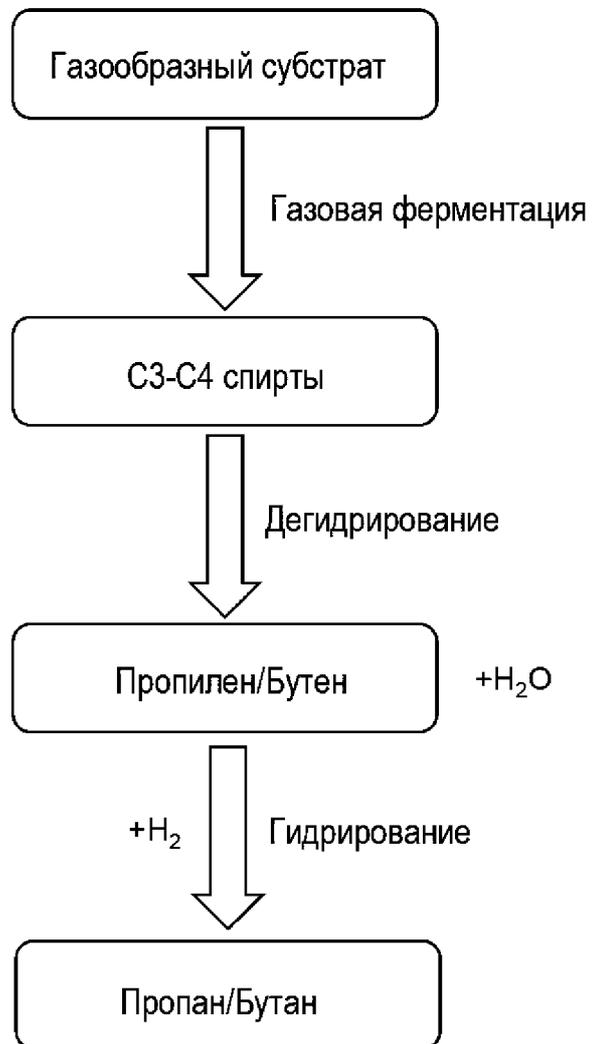
Фиг. 1



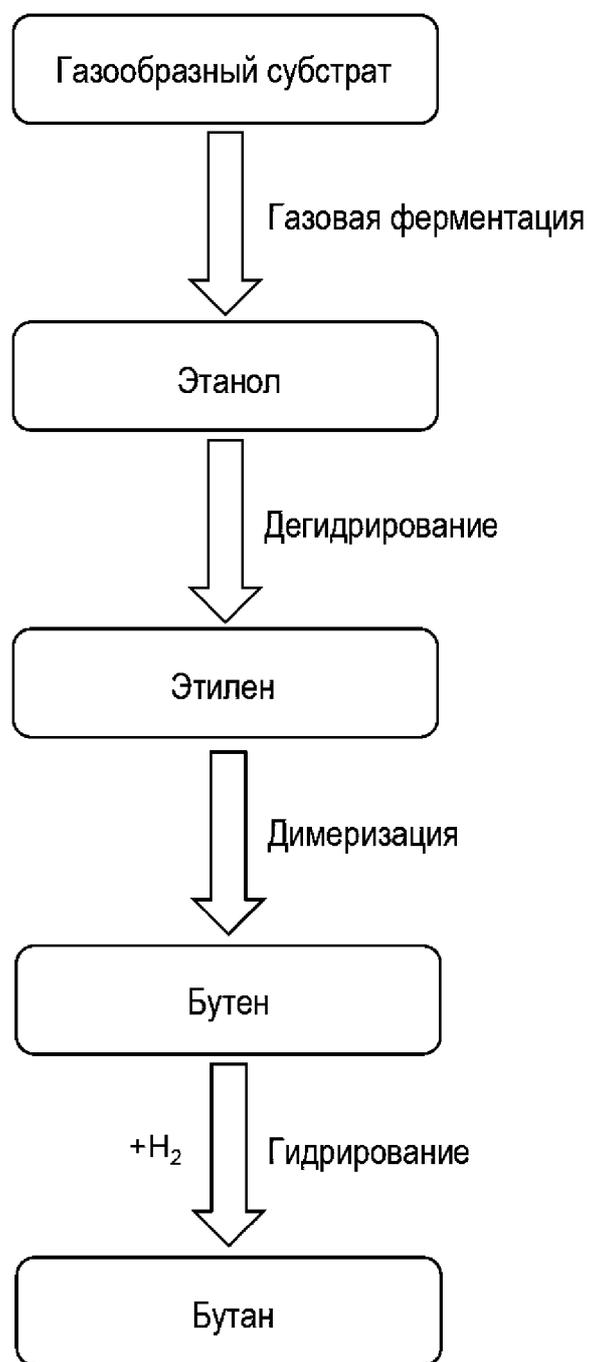
Фиг. 2



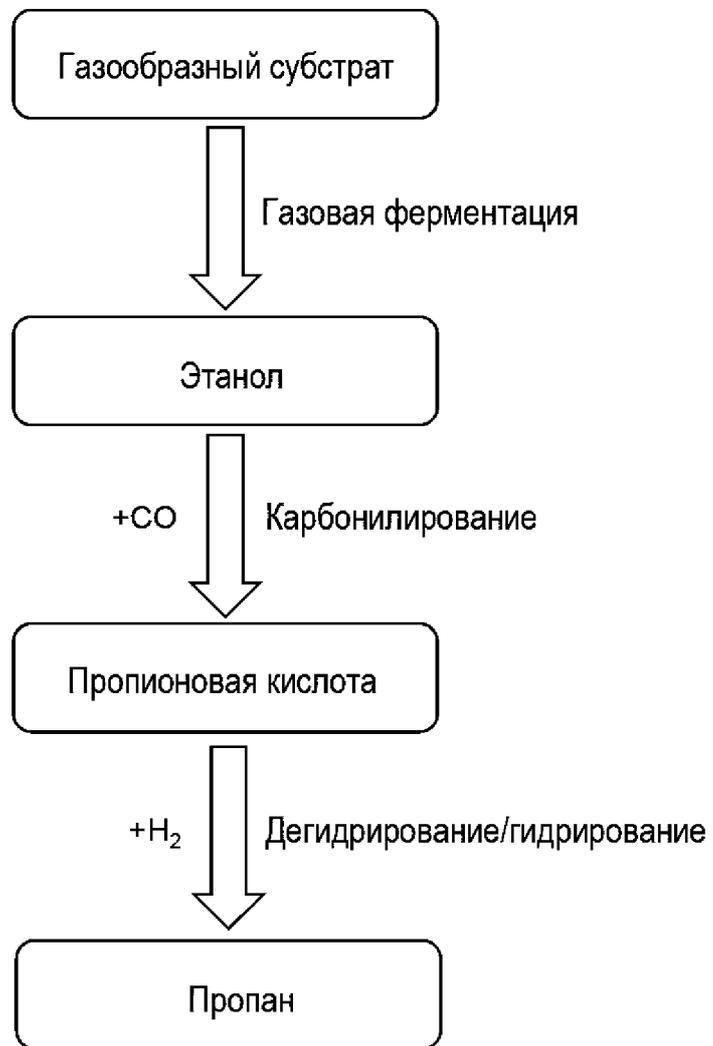
Фиг. 3А



Фиг. 3В



Фиг. 4



Фиг. 5