

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041315**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.07

(51) Int. Cl. **C10J 3/46 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201990250

(22) Дата подачи заявки
2017.07.26

(54) КАТАЛИЗАТОРЫ, СВЯЗАННЫЕ СПОСОБЫ И ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ

(31) **15/330,100**

(32) **2016.08.05**

(33) **US**

(43) **2019.08.30**

(86) **PCT/US2017/000042**

(87) **WO 2018/026388 2018.02.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ГРЕЙРОК ТЕКНОЛОДЖИ, ЛЛС (US)

(72) Изобретатель:
Шюцле Роберт, Шюцле Деннис (US)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) **US-A1-20150291888**

US-A1-20090018222

Hao et al., The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon, 7 June 2004, full text, retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116904002407> on 19 September 2017

US-A1-20030153632

US-A-3841399

CN-C-100462299

US-A1-20050113467

US-A-4617320

US-A1-20080220489

(57) В целом, изобретение относится к улучшенным катализаторам, обеспечивающим пониженное содержание загрязняющих веществ в продукте, связанным способом и улучшенным продуктам реакции. Более конкретно, настоящее изобретение относится к улучшенному прямому производству топлива и окислительно-восстановительным катализаторам, обеспечивающим пониженные уровни некоторых окисгенированных загрязняющих веществ, способам, связанным с применением указанных катализаторов, и углеводородному топливу или связанным с топливом продуктам, имеющим улучшенные характеристики. Согласно одному из аспектов настоящее изобретение относится к способу превращения одного или более углеродсодержащих сырьевых материалов в одно или более углеводородных жидких топлив. Предложенный способ включает стадии: превращения одного или более углеродсодержащих сырьевых материалов в синтез-газ; и превращение синтез-газа в один или более углеводородов (в том числе в жидкие топлива) и водную фракцию. Водная фракция содержит менее 500 ppm одной или более карбоновых кислот.

B1**041315****041315****B1**

Область техники

В целом, изобретение относится к улучшенным катализаторам, обеспечивающим пониженное содержание загрязняющих веществ в продукте, связанным способам и улучшенным продуктам реакции. Более конкретно, настоящее изобретение относится к улучшенному прямому производству топлива и окислительно-восстановительным катализаторам, обеспечивающим пониженные уровни некоторых оксигенированных загрязняющих веществ, способам, связанным с применением указанных катализаторов, и топливу или связанному с топливом продуктам, имеющим улучшенные характеристики.

Уровень техники

Интегрированное превращение газофазных углеводородных ресурсов в жидкие углеводороды и топлива обычно состоит из шести основных процессов (A. de Klerk: Fischer-Tropsch (F-T) Refining, Wiley Verlag, 2012). Указанные процессы включают: 1) получение и очистку синтез-газа; и 2) каталитическое превращение синтез-газа в жидкие углеводороды (топлива), катализаторную реакционную воду, хвостовой газ и воск; 3) разделение и сбор жидких углеводородов, катализаторной реакционной воды и воска из хвостового газа; 4) рециркуляцию хвостового газа для получения дополнительного количества синтез-газа и/или для применения в качестве топочного мазута; 5) повышение качества/рафинирование восков с получением топлив и химических продуктов; и 6) очистку и предварительную обработку катализаторной реакционной воды перед рециркуляцией, повторным применением и/или утилизацией.

Относительные доли хвостового газа, жидких углеводородов, катализаторной реакционной воды и воска зависят от типа и состава катализатора; состава и чистоты синтез-газа; типа и конструкции каталитического реактора; и условий работы катализатора.

Синтез-газ можно получить из многих видов углеродсодержащих ресурсов, включая природный газ, уголь, биомассу или фактически любое углеводородное сырье, посредством газификации или процессов термохимического превращения. Получение синтез-газа обычно подразделяют на процессы, в которых: 1) используют кислород или воздух, или 2) процессы, которые исключают применение кислорода или воздуха.

Несмотря на работу, которая была проделана в этой области, в данной области техники все еще имеется потребность в новых и улучшенных катализаторах, связанных способах и улучшенных продуктах реакции.

Краткое описание изобретения

Варианты реализации настоящего изобретения предлагают улучшенные способы, которые делают возможной прямую рециркуляцию катализаторной реакционной воды в процессы получения углеводородного синтез-газа без необходимости очистки воды и других способов предварительной обработки воды, описанных в современной области техники.

Предложенные усовершенствования включают: 1) улучшенный катализатор для прямого получения топлива, синтезируемый с применением носителя, поверхность которого имеет нейтральный показатель pH (например, поверхность не является ни кислой, ни основной); и 2) улучшенный окислительно-восстановительный катализатор, который используют совместно с улучшенным катализатором для прямого получения топлива.

Комбинация таких инноваций приводит к получению катализаторной реакционной воды, не содержащей вредных карбоновых кислот, и в результате такую катализаторную реакционную воду можно рециркулировать непосредственно в процесс получения синтез-газа.

Указанный улучшенный окислительно-восстановительный катализатор был разработан таким образом, чтобы его можно было восстановить (активировать) и чтобы он эффективно работал при тех же условиях температуры, давления и объемной скорости, что и улучшенный катализатор для прямого получения топлива.

В результате единственными оксигенированными углеводородами, присутствующими в катализаторной реакционной воде, являются не вызывающие коррозии гидроксиалканы (например, спирты), которые эффективно подвергаются риформингу с применением способов каталитического и некаталитического парового риформинга.

Такие усовершенствования позволяют значительно уменьшить и во многих случаях устранить потребность во внешней подаче очищенной воды. Кроме того, уменьшается или устраняется сложная и дорогостоящая проблема утилизации сточных вод.

Прямой каталитический риформинг рециркулированной катализаторной реакционной воды, содержащей гидроксиалканы, способствует уменьшению отношения водорода к монооксиду углерода до идеального стехиометрического отношения H_2/CO , составляющего примерно 1,8-2,4/1,0.

Согласно одному из аспектов настоящее изобретение относится к способу превращения одного или более углеродсодержащих сырьевых материалов в один или более углеводородов (например, жидкие топлива). Предложенный способ включает стадии: превращения одного или более углеродсодержащих сырьевых материалов в синтез-газ; и превращения синтез-газа в один или более углеводородов (например, жидкие топлива) и водную фракцию. Водная фракция содержит менее 500 ppm одной или более карбоновых кислот.

Согласно еще одному аспекту настоящее изобретение относится к системе прямого превращения

синтез-газа в углеводороды (например, жидкие топлива). Предложенная система включает: генератор синтез-газа, содержащий устройство для превращения одного или более углеродсодержащих сырьевых материалов в синтез-газ; каталитический реактор, содержащий катализатор превращения для превращения синтез-газа в один или более углеводородов (например, жидкие топлива) и водную фракцию, при этом указанный катализатор превращения содержит носитель, при этом указанный носитель имеет поверхность, pH которой составляет от примерно 6,0 до примерно 8,0.

Краткое описание графических материалов

На фиг. 1 показана блок-схема предпочтительного варианта реализации распределенного процесса превращения, включающего процесс 102 удаления загрязняющих веществ при введении углеродсодержащего сырьевого материала 101 в виде газа; генератор 103 синтез-газа для получения синтез-газа из углеродсодержащих сырьевых материалов; удаление вредных загрязняющих веществ, которые могут присутствовать в синтез-газе 105; процесс регулировки отношения H_2/CO в синтез-газе 106, при необходимости; сжатие синтез-газа, если потребуется; каталитические реакторы (предпочтительно трубчатой конструкции) 108; улучшенный окислительно-восстановительный катализатор для удаления любого количества кислорода в синтез-газе 109a, интегрированный в трубчатых каталитических реакторах с улучшенным катализатором 109b для прямого получения топлива.

Хвостовой газ, жидкое топливо, каталитическую реакционную воду и воск разделяют 110 на четыре фракции. Поскольку каталитическая вода не содержит вредных карбоновых кислот, ее можно непосредственно рециркулировать 112 в генератор 103 синтез-газа или использовать для других целей, таких как нагнетание 119 для вторичного и третичного извлечения нефти;

на фиг. 2 - улучшенный окислительно-восстановительный катализатор;

на фиг. 3 - перегонка жидких топлив с получением высококачественных топливных продуктов.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к улучшенному способу прямой рециркуляции каталитической конечной воды в процесс превращения газа в жидкости, биомассы в жидкости, угля в жидкости или в другой "XTL" процесс (где XTL относится к превращению любого углеродсодержащего материала в жидкие топлива). Образование вредных карбоновых кислот в каталитической реакционной воде (и топливах) исключается при применении улучшенного катализатора для прямого получения жидкого топлива, синтезируемого из носителей, имеющих поверхность с нейтральным показателем pH и другие ключевые свойства. Кроме того, если уровни кислорода в синтез-газе являются высокими, используют улучшенный окислительно-восстановительный катализатор, который уменьшает концентрацию кислорода в синтез-газе более чем на 95%. Указанные инновации можно использовать независимо или их можно использовать в комбинации, при которых окислительно-восстановительный катализатор применяют совместно с улучшенным катализатором для получения жидкого топлива, при этом оба катализатора активируются (восстанавливаются) и работают в аналогичных условиях. Поскольку опасные карбоновые кислоты не образуются, каталитическую реакционную воду можно рециркулировать и использовать непосредственно в процессах получения синтез-газа без необходимости применения процессов очистки воды, которые обычно использовались для удаления вредных карбоновых кислот и других нежелательных загрязнителей воды перед ее применением.

Способы получения синтез-газа, в которых используют кислород.

Способы получения синтез-газа, в которых используют O_2 или воздух, обычно называют способами прямого превращения или частичного окисления (POX). POX осуществляют с субстехиометрическими смесями газообразного углеводорода/кислорода в установках для риформинга при температурах в диапазоне от 1500 до 2700°F (примерно от 815 до 1480°C). Praxair, Shell, ConocoPhillips и другие компании разработали системы для превращения газообразных углеводородных ресурсов в синтез-газ с использованием POX. В каждой из указанных систем применяют подачу кислорода, что требует доставку к установке сжатого кислорода с применением одного из способов, описанных выше. Например, в способе, предложенном компанией Praxair, используют горелку с горячим кислородом, которая является некаталитической и превращает природный газ (или другие углеводороды) и кислород в синтез-газ, как описано в патенте США 8727767 (5/2014).

Компания ConocoPhillips в своей системе термохимического превращения, описанной в патенте США 7261751 (8/2007), использует катализатор. В промышленной практике в POX установку для риформинга вводят пар, чтобы минимизировать образование элементарного углерода и способствовать увеличению отношения H_2/CO , как описано в патенте США 6942839 (9/2005), представленном компанией Shell.

Имеются некоторые недостатки, связанные с применением POX для микро- и малых GTL установок (установок, работающих по технологии "газ в жидкость"):

1) любой способ POX, в котором используют кислород, требует совместного расположения установки по производству кислорода, и в зависимости от способа получения кислорода такой кислород может содержать концентрации других газов, таких как азот и аргон;

2) дополнительные типовые операции обычно требуются для доведения H_2/CO до идеальных стехиометрических отношений, составляющих приблизительно от 1,8 до 2,3;

3) азот, присутствующий в сырьевом материале или присутствующий в потоке кислорода, может образовывать в потоке синтез-газа загрязняющие вещества NH_3 и HCN , которые являются потенциальными каталитическими ядами;

4) кроме того, азот разбавляет синтез-газ, что требует увеличения масштаба термохимических и каталитических процессов;

5) присутствие непрореагировавшего кислорода в термохимическом процессе может привести к образованию в синтез-газе карбоновых кислот. Некоторые из таких карбоновых кислот в синтез-газе могут перемещаться через катализаторы и, в конечном счете, попадать в катализаторную реакционную воду, жидкие топлива и воск;

6) присутствие кислорода в синтез-газе может привести к образованию карбоновых кислот во время каталитического превращения синтез-газа в углеводородные продукты в зависимости от химических и физических свойств применяемого катализатора и концентрации кислорода в синтез-газе; и

7) присутствие непрореагировавшего кислорода в синтез-газе может привести к окислению восстановленного катализатора, что делает его менее эффективным с точки зрения получения топлив.

Автотермический риформинг (ATR) представляет собой еще одну группу технологии превращения, в которой используют катализаторы для получения синтез-газа из газообразных углеводородов, кислорода и пара. Специалисты компании Shell описали процесс ATR в своих патентах США WO 2016016256 (2/2016) и WO 2006037782 (4/2006). Имеются несколько недостатков при применении ATR: 1) катализатор является дорогостоящим и может иметь ограниченный срок службы; 2) установки для каталитического риформинга являются большими и дорогими; 3) необходима совмещенная установка по производству кислорода, что увеличивает значительные капитальные затраты и может, в некоторых случаях, удвоить потребность установки в энергии; и 4) в некоторых случаях отношение H_2/CO может быть слишком низким или слишком высоким, и для отделения водорода требуются дополнительные типовые процессы, направленные на уменьшение H_2/CO до требуемого стехиометрического отношения.

Имеются некоторые ограниченные данные о концентрации кислорода в синтез-газе, полученном в результате процессов газификации, в которых используют кислород или воздух. Babcock и Wilcox обнаружили, что остаточный кислород в синтез-газе, полученном в результате газификации твердофазных углеродсодержащих сырьевых материалов с применением воздуха, находился в диапазоне от 4000 до 6000 ppm (Treepower, 2016). Однако в некоторых случаях остаточный кислород в синтез-газе может достигать 10000 ppm (Yun, 2003).

Было обнаружено, что, когда кислород присутствует во время термохимического превращения углеродсодержащих материалов, образование загрязняющих веществ, таких как карбоновые кислоты, значительно увеличивается, и что некоторая часть такого кислорода может оставаться в синтез-газе в зависимости от типа процесса термохимического превращения и условий работы (Schuetzle et al., 2015). Карбоновые кислоты вызывают особую озабоченность, поскольку они могут приводить к коррозии металлических поверхностей и дезактивировать катализаторы. Такие карбоновые кислоты могут также элюировать через каталитический реактор и распределяться в топливе и катализаторных реакционных водных продуктах.

Способы получения синтез-газа, в которых не используют кислород.

Превращение твердофазных и жидкофазных углеродсодержащих сырьевых материалов в синтез-газ с применением пара в отсутствие кислорода или воздуха обычно называют косвенным термохимическим превращением.

Паровой риформинг метана (SMR) представляет собой хорошо разработанный способ превращения газофазных углеводородов в синтез-газ. Поскольку метан сложно эффективно подвернуть паровому риформингу с получением синтез-газа при температурах ниже примерно 2200°F (примерно 1200°C), для снижения температуры риформинга до примерно 1600-1700°F (примерно 870-930°C) обычно используют катализаторы. Такой способ называется каталитическим паровым риформингом метана (CSMR) и является очень эффективным при риформинге других газофазных углеводородов, таких как C_2 - C_{16} углеводороды и C_1 - C_{16} гидроксиспирты и C_3 - C_{16} кетоны (Sa et al., 2010).

Перечисленные неокислительные способы позволяют получать синтез-газ, обычно содержащий менее примерно 500-1000 ppm кислорода.

Влияние загрязняющих веществ на катализаторы.

В табл. 1 приведены некоторые потенциальные загрязнители катализатора, содержащиеся в синтез-газе, и максимальные рекомендованные уровни таких загрязнителей. В современной области техники существуют многочисленные способы удаления сероводорода, диоксида серы, аммиака, цианистого водорода, оксидов азота, хлористого водорода и твердых частиц, содержащихся в синтез-газе. Однако мало внимания уделялось удалению кислорода, что является важным, поскольку было обнаружено, что уровни кислорода выше примерно 500 ppm в процессах получения синтез-газа приводят к значительному увеличению образования загрязнителей синтез-газа (Schuetzle et al., 2015), при этом остаточный кислород в синтез-газе будет повторно окислять восстановленный катализатор, что снижает эффективность получения топлива.

Вредные карбоновые кислоты могут образоваться при реакции кислорода со свободными радика-

лами во время каталитического превращения синтез-газа с помощью CO и H₂. Образование указанных кислот зависит от концентрации кислорода в синтез-газе, химических и физических свойств катализатора и условий работы каталитического реактора. При образовании карбоновых кислот они будут приблизительно распределены между жидким топливом, катализаторной реакционной водой и воском, как указано в табл. 2.

Таблица 1. Потенциальные загрязнители катализатора в синтез-газе и их максимальные рекомендованные уровни для существующих катализаторов, применяемых для превращения синтез-газа в углеводородные продукты

Загрязнители катализатора	Максимальные рекомендованные уровни загрязнителей
Сероводород (H ₂ S)	< 20 ppb
Диоксид серы (SO ₂)	< 200 ppb
Аммиак (NH ₃)	< 5 ppm
Цианистый водород (HCN)	< 20 ppb
Оксиды азота (NO _x)	< 200 ppb
Хлористый водород (HCl)	< 35 ppb
Кислород (O ₂)	< 500 ppb
Общее содержание твердых частиц (PM _{2.5})	< 500 мкг/м ³

Когда в топливах присутствуют такие карбоновые кислоты, топливо может разъедать металлические поверхности и срок хранения топлива значительно снижается. Поэтому указанные кислоты необходимо удалять (в случае присутствия) из топлива перед дистрибуцией, хранением и применением, при этом указанный процесс является сложным и дорогостоящим.

Одновременно с этим, когда указанные карбоновые кислоты присутствуют в катализаторной реакционной воде, их необходимо удалить до того, как вода может быть рециркулирована и использована для производственных процессов. Наряду с проблемой коррозии металлической поверхности такие кислоты будут повреждать катализаторы, обычно используемые в процессах каталитического парового риформинга.

Таблица 2. Относительное распределение карбоновых кислот (если они образовались) в катализаторной реакционной воде, жидких топливах и воске

Карбоновая кислота	Температура кипения (°C)	Распределение (мольные проценты)		
		Вода	Жидкие топлива	Воск
Метановая (муравьиная)	101	100	0	0
Этановая (уксусная)	118	100	0	0
Пропановая	141	75	25	0
Бутановая	164	30	70	0
Пентановая	187	10	85	5
Гексановая	205	5	80	15
Октановая	239	<1	75	25

Очистка синтез-газа.

В современной области техники существует много способов очистки синтез-газа перед каталитическим превращением синтез-газа в углеводородные продукты. Концентрация загрязняющих веществ зависит от типа применяемого процесса термохимического превращения и состава сырья (Schuetzle et al., 2015). Термохимическое превращение газофазных углеводородов обеспечивает гораздо меньшие концентрации загрязняющих веществ в синтез-газе, чем превращение твердых углеродсодержащих материалов, таких как биомасса, уголь, твердые бытовые отходы и другие твердые вещества. Соединения серы являются наиболее распространенными загрязнителями в газофазных углеводородных ресурсах. Такие загрязнители могут быть удалены с применением разнообразных твердофазных связующих устройств, таких как оксид железа или оксид цинка.

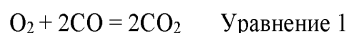
Удаление кислорода из синтез-газа.

Существует очень мало способов удаления кислорода из синтез-газа. В настоящем разделе обобщен современный уровень техники, используемый для удаления кислорода из синтез-газа.

Типичный промышленный процесс удаления кислорода из технических газовых потоков, таких как N₂, Ar, He, Ne и т.п., был проведен посредством реакции с избытком углеводородов (CH₄, H₂ и т.п.) в слоях нагретого катализатора. При таком способе образуется вода, которую удаляют путем сушки газового потока адсорбентами.

В патенте США № 6744066 (6/2004) описан способ восстановления кислорода в синтез-газе и при-

менение синтез-газа с восстановленным кислородом для получения углеводородных продуктов. Авторы описывают катализатор, $\alpha\text{Pt-}\beta\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, который способствует реакции между кислородом и монооксидом углерода в потоке синтез-газа, содержащем более низкую концентрацию кислорода, как показано в уравнении 1



Такой катализатор является эффективным в отношении снижения концентрации кислорода в синтез-газе при наличии кислорода в концентрациях до 1000 ppm. Однако об эффективности такого катализатора с точки зрения восстановления кислорода не сообщается. Поскольку указанный катализатор уменьшает концентрацию CO, производство углеводородных продуктов также будет снижаться.

В патенте США № 5607572 (3/1997) описано применение оксида металла, нанесенного на носитель с высокой удельной поверхностью, для удаления кислорода из газовых потоков. Оксид металла сначала восстанавливают до его элементарного (металлического) состояния с помощью восстановительного газа (например, H_2) в отдельном процессе при высоких температурах до 1500°C . В газовом потоке металл реагирует с кислородом, который образует оксид металла. Через выбранный период времени оксид металла повторно восстанавливают с помощью H_2 при температурах до 1500°C .

Каталитическое превращение синтез-газа в продукты.

Существует значительная часть известного уровня техники, которая описывает превращение синтез-газа в продукты. В нескольких недавних обзорах достаточно хорошо суммированы и сравниваются сильные и слабые стороны таких различных способов превращения синтез-газа в топлива.

Имеются два основных подхода для каталитического превращения синтез-газа в топлива: 1) каталитическое превращение синтез-газа в промежуточные продукты (главным образом, в воск), с последующими дорогостоящими процессами обогащения и рафинирования воска, такими как гидрокрекинг и; 2) прямое каталитическое превращение синтез-газа в топлива, при котором образуется минимальное количество воска [патенты США 8394862 (8/2013) и 9090831 (7/2015)].

Все современные средние и большие GTL установки промышленного масштаба позволяют превращать синтез-газ в воск в качестве основного продукта. Затем для получения из воска топлив и других продуктов используют способы рафинирования/обогащения. Поскольку такие способы рафинирования являются сложными и дорогостоящими, затраты на производство топлива могут увеличиваться на более 40% относительно способов прямого получения.

Конструкции средних и больших установок, в которые включены традиционные процессы Фишера-Тропша и в которых используют гидрокрекинг воска и другие дорогостоящие способы обогащения, являются экономически нецелесообразными для распределенных установок, в которых обрабатывают меньшие объемы газофазных углеводородов.

"Микро" GTL установки включают процессы, позволяющие превращать примерно от 0,25 до 1,0 миллиона стандартных куб. футов/день (от примерно 7080 до 28300 куб. м/день) газофазных углеводородов в примерно от 25 до 100 баррелей/день (от примерно 4 до 16 куб. м/день) жидких топлив. GTL установки, в которых превращают примерно от 1,0 до 25 миллионов стандартных куб. футов/день (от примерно 28300 до 707900 куб. м/день) газофазных углеводородов в примерно от 100 до 2500 баррелей/день (от примерно 16 до 400 куб. м/день) топлива, обычно называют малыми GTL установками.

Каталитические реакторы.

Существуют несколько типов каталитических реакторов, которые были коммерчески внедрены в промышленных масштабах для каталитического превращения синтез-газа в углеводородные продукты.

Многотрубчатые каталитические реакторы с неподвижным слоем состоят из множества трубок маленького диаметра, которые используются и содержат катализатор. Указанные трубки помещены внутрь корпуса реактора, в котором циркулирует вода для отвода экзотермического тепла, выделяющегося при превращении синтез-газа в углеводородные продукты. Применение катализаторов, образующих тяжелые воски, может привести к покрытию катализатора, что приводит к значительному снижению эффективности катализатора. Такие реакторы работают в многоходовом режиме с удалением продуктов после каждой прогонки и рециркуляцией непрореагировавшего синтез-газа обратно в каталитические реакторы. Как правило, от двух до трех прогонок через указанные реакторы позволяет превратить примерно 90% по объему CO в углеводородные продукты. Размеры многотрубчатых реакторов могут быть эффективно уменьшены для применения в малых и микромасштабных GTL установках.

В суспензионных реакторах используют тонкоизмельченные катализаторы, суспендированные в жидкой среде. Отвод тепла осуществляют с помощью внутренних охлаждающих змеевиков. Синтетический газ барботируют через жидкую среду, что также обеспечивает перемешивание содержимого реактора. Небольшой размер частиц катализатора улучшает массоперенос тепла к жидкой среде. Отделение воскообразных продуктов от частиц катализатора являлось проблемой, но в случае крупномасштабных установок были разработаны и успешно внедрены усовершенствованные способы отделения. Однако такие способы отделения являются сложными и дорогостоящими и поэтому суспензионные реакторы не могут быть эффективно и экономично уменьшены в масштабе для применения в малых и микромасштабных GTL установках.

Микроканальные реакторы состоят из активных зон реактора, содержащих тысячи тонких техноло-

гических каналов, заполненных катализаторами с очень маленьким размером частиц. Такие активные зоны реактора чередуются с каналами размером от 0,1 до 10 мм, содержащими водный охладитель. Поскольку частицы катализатора и каналы являются маленькими, тепло может рассеиваться более быстро, чем в случае традиционных трубчатых реакторов размером от 25 до 40 мм.

Хотя в микроканальных реакторах степень превращения СО на прогонку может быть выше, имеется несколько потенциальных трудностей: 1) указанные реакторы не очень хорошо выдерживают твердые частицы, что приводит к закупорке каналов; 2) механическое нагнетание насосом может генерировать пульсирующий поток, который вызывает проблемы; 3) при переходе от демонстрации к промышленному масштабу невозможно легко изменить большое отношение площади к объему и равномерное время пребывания; 4) коррозия может быть основной проблемой из-за тонких стенок; 5) поскольку воск является основным углеводородным продуктом, тяжелые фракции воска (C_{50} - C_{100}) могут легко закупорить микроканалы; 6) можно использовать только мелкоизмельченные катализаторы, а не инновационные катализаторы, имеющие определенные формы (например, трилистники), аспектные отношения и размеры; (7) обеспечение точного регулирования температуры в мелких каналах представляет собой сложную задачу. Некоторые примеры области техники, связанной с микроканальными реакторами, приведены в патентах США № 8043571; 7744829; 7470405; 7404936 (7/2008) и публикациях заявок на патенты США 2015/0259609 и 2014/0140896.

Превращение синтез-газа в воски.

Для превращения синтез-газа в воск были разработаны и внедрены многие катализаторы и каталитические процессы. Такие катализаторы обычно называют катализаторами Фишера-Тропша (F-T) (Jahangiri et al., 2014).

В патенте США 6262131 (7/2001) описаны структурированная каталитическая система Фишера-Тропша и способ Фишера-Тропша, включающий по меньшей мере одну структуру, имеющую каталитическую поверхность, при этом такая каталитическая поверхность имеет линейный размер, превышающий 20 мм, коэффициент пустотности, превышающий 0,6, и контур, вызывающий нетейлоровский поток при прохождении СО и H_2 через указанную структуру. В данном патенте описаны катализаторы Фишера-Тропша, в том числе железо и кобальт.

В патенте США 5620670 (4/1997) описан каталитический процесс, позволяющий превращать синтез-газ в реакторе для синтеза Фишера-Тропша путем применения промотированной катализаторной суспензии на основе оксида железа.

В патенте США 4499209 (2/1985) описан катализатор Фишера-Тропша, полученный путем пропитывания носителя на основе диоксида кремния раствором циркония и титана с последующим кальцинированием и другими стадиями приготовления.

В перечисленных патентах описаны катализаторы, позволяющие получать высокомолекулярные углеводородные продукты реакции (например, воск), которые требуют дальнейшей обработки, в том числе гидроочистку и другие способы повышения качества, для получения дизельного топлива или компонента смешивания дизельного топлива.

Прямое превращение синтез-газа в жидкие топлива.

Прямое эффективное превращение синтез-газа в жидкие топлива вместо воска устраняет необходимость применения сложных и дорогостоящих способов очистки, необходимых для превращения воска в топлива. Примеры современного уровня техники, связанного с прямым производством жидких топлив из синтез-газа, приведены ниже.

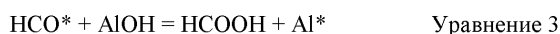
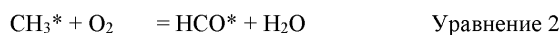
В патентах США № 8394862 (8/2013) и 9090831 (7/2015) описан уникальный способ и катализатор, эффективно работающий при прямом получении высокоцетанового топлива дизельного типа или компонента смешивания дизельного топлива из стехиометрических смесей водорода и монооксида углерода. Данное изобретение обеспечивает, но не ограничивается этим, экономичное и эффективное получение высококачественных дизельных топлив в небольших или распределенных установках по производству топлива, годовая производственная мощность которых составляет менее 100 миллионов галлонов (примерно 380 миллионов литров) в год, за счет исключения традиционного гидрокрекинга и других дорогостоящих способов обогащения. Такой каталитический процесс является идеальным для распределенных установок по производству дизельного топлива, таких как установки по производству топлива из биомассы, установки по производству дизельного топлива из трудноизвлекаемого природного газа, превращение газа, сжигаемого в факеле, в топлива и другие применения, требующие оптимизированной экономики, основанной на использовании распределенных ресурсов сырья.

При применении катализатора для прямого получения топлива не образуются карбоновые кислоты, когда поверхность носителя катализатора является нейтральной или очень близка к нейтральной (рН в диапазоне от 6,0 до 8,0, идеально примерно 7,0). Это связано с тем, что кислая поверхность состоит из ОН групп. Например, если носителем является оксид алюминия, состав поверхности представляет собой Al-ОН. При нейтральной поверхности оксида алюминия состав поверхности представляет собой Al-O-Al.

Кислотность поверхности носителя катализатора можно легко измерить. В одном из предпочтительных способов используют измерение, полученное путем колориметрического титрования пропиламиноном с применением индикатора метил красный, при этом нейтральную поверхность определяют как

поверхность, для которой кислотность поверхности составляет менее примерно 0,5 ммоль на грамм.

Группы OH в кислом носителе (Al-OH) могут взаимодействовать с алкоксирадикалами (CH₃O*) с образованием кислот, как показано в уравнении 2. Хорошо известно, что металлические радикалы (CH₃*) представляют собой распространенные промежуточные формы, образующиеся при каталитическом превращении синтез-газа. При наличии в синтез-газе O₂ кислород быстро реагирует с CH₃* с образованием метокси-радикалов (HCO*), как указано в уравнении 2. Затем такие метоксирадикалы могут извлекать OH-фрагмент с поверхности AlOH с образованием муравьиной кислоты, как показано в уравнении 3. Аналогичным образом могут образоваться и другие кислоты (например, малоновая, масляная, пентановая и т.п.).



Затем Al* быстро реагирует с водой с повторным образованием AlOH и водородных радикалов H*.

Алкоксирадикалы могут образоваться даже при очень небольшом количестве O₂, присутствующем в синтез-газе. Когда поверхность носителя катализатора является нейтральной, органические кислоты не образуются даже при образовании некоторых алкокси-радикалов.

Для устранения образования органических кислот при каталитическом превращении синтез-газа в углеводородные продукты можно использовать две инновации по отдельности или в комбинации. Первая инновация включает производство катализаторов с применением носителей, поверхность которых имеет нейтральный показатель pH (около 7,0). Вторая инновация представляет собой разработку нового окислительно-восстановительного катализатора, предназначенного для уменьшения содержания кислорода в синтез-газе до очень низких уровней (менее 500-1000 ppb).

Сбор и разделение продуктов.

В общем случае, используя трехфазовый сепаратор, поток продуктов из каталитического реактора разделяют на следующие фракции: хвостовой газ; конденсированные жидкие углеводороды, катализаторная реакционная вода и воски. Фракция хвостового газа обычно состоит из H₂, CO, CO₂ и C₁-C₅ углеводородов и оксигенированных органических соединений; конденсированная фракция содержит приблизительно C₅-C₂₄ углеводороды и оксигенированные органические соединения; восковая фракция содержит приблизительно C₂₃-C₁₀₀ углеводороды и фракция реакционной воды состоит из воды, содержащей примерно от 1,0 до 5,0% по объему растворенных оксигенированных органических соединений.

Поскольку при применении трубчатых реакторов с рециркуляцией хвостового газа эффективность каталитического превращения синтез-газа обычно составляет от 90 до 93%, в хвостовом газе будет оставаться некоторое количество H₂ и CO. Кроме того, хвостовой газ содержит некоторое количество CH₄, который образуется в результате каталитической реакции. Состав хвостового газа зависит от типа термохимического процесса и условий работы. Такой хвостовой газ можно рециркулировать обратно в систему термохимического превращения для получения дополнительного количества синтез-газа и/или его можно использовать в качестве топочного мазута.

Хотя фактически все каталитические процессы, описанные в современной области техники, использовались для превращения синтез-газа, главным образом, в воск, улучшенный катализатор, описанный в настоящем документе, был разработан в первую очередь для получения C₅-C₂₄ жидких углеводородов и очень небольшого количества воска (C₂₄+ углеводородов [от 0 до 25 об.%]). Поэтому усовершенствование такого катализатора для получения большого количества жидкого топлива и небольшого количества воска является важным ключевым элементом настоящего изобретения.

Очистка катализаторной реакционной воды с применением известного уровня техники.

В уровне техники имеются многочисленные примеры, предоставляющие количественные данные о концентрациях растворенных оксигенированных органических соединений в катализаторной реакционной воде. Такие растворенные оксигенированные органические соединения в основном состоят из гидроксиалкенов (спиртов) и карбоновых кислот с общей концентрацией в диапазоне от 0,5 до 5,0% по объему в зависимости от способа термохимического превращения, состава и чистоты синтез-газа и типа катализатора и применяемого каталитического процесса.

В патенте США 8999164 описано получение катализаторной реакционной воды при катализе синтез-газа по Фишеру-Тропшу, при этом было обнаружено, что концентрация карбоновых кислот в воде составляла до примерно 9000 ppm.

В публикации заявки на патент США 2014/102981 сообщается о наличии в катализаторной реакционной воде карбоновых кислот с концентрацией примерно 5000 ppm.

В патенте США 8535487 было обнаружено, что при получении синтез-газа посредством процесса парового риформинга с частичным окислением карбоновые кислоты присутствовали в катализаторной технологической воде в концентрациях от 5000 до 15000 ppm.

В патенте США 7989510 описана катализаторная реакционная вода, полученная в процессе каталитического парового риформинга с частичным окислением, и обнаружено, что кислоты присутствуют в концентрациях от 5000 до 15000 ppm.

В патенте США 7153432 описано получение катализаторной реакционной воды, в которой, как бы-

ло обнаружено, кислоты составляли от 750 до 12000 ppm.

В публикации заявки на патент США 2003/106351 описано получение технологической воды при катализе синтез-газа по Фишеру-Тропшу, при этом было обнаружено, что карбоновые кислоты в водной фракции составляли от 900 до 14100 ppm.

При образовании таких карбоновых кислот во время термохимического и/или каталитического процессов они будут распределяться в катализаторной реакционной воде; жидких топливах и воске, как показано ранее в табл. 2.

В случае присутствия указанных карбоновых кислот в катализаторной реакционной воде такую воду нельзя рециркулировать непосредственно в процесс каталитического парового риформинга из-за коррозии металлических поверхностей и дезактивации катализаторов риформинга. По этой причине для очистки такой воды перед применением в термохимических процессах, а также для других целей, были разработаны и использованы многочисленные процедуры.

Указанные способы включали перегонку, отгонку легких фракций, экстракцию, анаэробное сбраживание, биологическое окисление, термическое окисление, их комбинации и другие способы обработки воды.

В патенте США 9067806 (6/2015) описан способ очистки водного потока, образующегося при катализе синтез-газа по Фишеру-Тропшу, включающий следующие способы обработки: нейтрализацию карбоновых кислот неорганическими основаниями; испарение, перегонку и отгонку легких фракций; и обработку по меньшей мере одним органическим основанием. Такой способ очистки позволяет использовать в промышленной установке по меньшей мере часть водного потока, поступающего из катализаторной реакционной воды, в качестве технологической воды.

В патенте США 8999164 (4/2015) описана катализаторная реакционная вода, полученная при превращении синтез-газа по Фишеру-Тропшу, состоящая из следующих оксигенированных органических соединений: C_1 - C_9 гидроксиспиртов (70 мас. %); C_2 - C_6 органических кислот (20 мас. %); солей органических кислот (2 мас. %); и кетонов и альдегидов (8%). Было обнаружено, что концентрация гидроксиспиртов и органических кислот в воде составляла 48000 и 9000 ppm соответственно. Описан способ удаления гидроксиспиртов и органических кислот путем перегонки. Фракции, содержащие карбоновые кислоты, обрабатывают с применением анаэробных биологических процессов.

В публикации заявки на патент США 2014/102981 (4/2014) описан способ очистки водного потока, полученного в результате реакции Фишера-Тропша, включающий подачу водного потока в одну или более установок для испарения через полупроницаемую перегородку, в результате чего получают водный поток, обогащенный оксигенированными органическими соединениями, и водный поток, обогащенный водой. Такой водный поток подают в установку для получения синтетического газа.

В патенте США 8591737 (11/2013) описан способ обработки катализаторной реакционной воды, полученной в процессе превращения биомассы в жидкость, при этом указанный способ включает получение синтетического газа из биомассы и превращение синтетического газа в жидкие углеводороды посредством процесса Фишера-Тропша. Катализаторную реакционную воду очищают так же, как и сточные воды, полученные из другого промышленного процесса, в который интегрирован процесс превращения биомассы в жидкость, например, в лесном хозяйстве, при производстве электроэнергии и/или тепла, сжигании отходов или в процессе, применяемом в нефтехимической и/или нефтеперерабатывающей промышленности. Процесс превращения биомассы в жидкость и совмещенный промышленный процесс могут иметь общую технологическую установку для питающей воды, общую технологическую установку для охлаждающей воды и общую установку для обработки сточных вод. Способ обработки сточных вод может включать биологический способ очистки, при этом в способе Фишера-Тропша можно использовать кобальтовый катализатор. Также описана комбинированная установка, включающая установку для превращения биомассы в жидкость и другое промышленное оборудование, при этом обе установки связаны с общим оборудованием для обработки сточных вод.

Патент США 8535487 (9/2013) относится к способу очистки водного потока, образующегося при реакции Фишера-Тропша, включающему подачу указанного водного потока в систему, содержащую дистилляционную колонну, оборудованную парциальным конденсатором и полным конденсатором, по меньшей мере частичную конденсацию испарившегося потока, выходящего из головы дистилляционной колонны, и сбор первого дистиллята, состоящего из более тяжелых побочных продуктов, полную конденсацию оставшейся части испарившегося потока, выходящего из парциального конденсатора, и сбор жидкого потока, который возвращают в дистилляционную колонну в виде флегмы, и удаление очищенного водного потока из нижней части дистилляционной колонны.

В патенте США 8529865 (9/2013) описан способ обработки катализаторной реакционной воды путем перегонки и/или путем отгонки легких фракций с образованием богатого оксигенатами потока, содержащего реагент для риформинга и оксигенаты, поступающие из конечной воды. Богатый оксигенатами поток подается во второй генератор синтез-газа и подвергается в условиях риформинга превращению с образованием по меньшей мере водорода.

В патенте США 8158029 (4/2012) описан способ производства синтетического газа из угля, включающий получение потока кислорода в установке разделения воздуха и увлажнение потока кислорода

путем приведения его в контакт с горячей водной жидкостью с получением увлажненного кислородного потока. Увлажненный, нагретый кислородсодержащий поток подают в низкотемпературный безшлаковый газификатор, в котором углеродсодержащий материал газифицируется, образуя, тем самым, синтетический газ, который используют для синтеза углеводов по Фишеру-Тропшу. Очищенную воду в основном используют для увлажнения потока кислорода при небольшой подпитке катализаторной воды, получаемой из процесса Фишера-Тропша. Оставшуюся катализаторную реакционную воду используют в качестве охлаждающей воды и для других производственных процессов.

В патенте США 8057578 (11/2011) описан способ обработки воды, включающий приведение первого водного выходящего потока, содержащего одно или более термически разрушаемых загрязняющих веществ и одно или более термически неразрушаемых загрязняющих веществ, в контакт с паром, что обеспечивает второй выходящий поток, содержащий пар и по меньшей мере часть одного или более термически неразрушаемых загрязняющих веществ. Второй выходящий поток обрабатывают в установке для извлечения кислот, при этом промежуточный поток обрабатывают с помощью одного или более окислителей с получением третьего выходящего потока. Один или более окислителей и по меньшей мере часть одного или более термически разрушаемых загрязняющих веществ разрушают, используя один или более способов сжигания.

В патенте США 8048178 (11/2011) описан способ обработки сточных вод для обработки сточных вод, полученных в процессе превращения биомассы в жидкость (BTL), в котором используют процесс Фишера-Тропша с применением кобальтового катализатора для превращения синтетического газа в жидкие углеводороды. Водный выходящий поток, полученный в процессе BTL, очищают в общем процессе обработки сточных вод, включающем процесс биологической очистки, вместе со сточными водами, полученными в совмещенном процессе получения волокнистой массы и/или бумаги.

В патенте США 7989510 (8/2011) описан способ очистки катализаторной реакционной воды путем применения фракционирующей дистилляционной колонны и отгоночной колонны. Отделенные окисгенированные органические вещества направляют в термохимический генератор синтез-газа для получения дополнительного количества синтез-газа.

В патенте США 7323497 (1/2008) описан способ, в котором используют каталитический паровой риформинг с последующим неполным сжиганием вместе с кислородсодержащим газом с получением реформированной газовой смеси. От указанной реформированной газовой смеси отделяют воду и получают сухой газ. Для синтеза углеводов из указанного сухого газа используют катализатор типа Фишера-Тропша. Катализаторную реакционную воду, содержащую спирты, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты, "предварительно обрабатывают для уменьшения загрязнения или коррозии в сатураторе и водяных теплообменниках, например, путем пропускания воды через фильтры и/или регулирования pH". Часть очищенной воды используется в качестве пара для получения реформированной газовой смеси.

В патенте США 7318894 (1/2008) описаны способ и система для обработки катализаторной реакционной воды, в котором используют мембранные процессы, предпочтительно в комбинации с анаэробной биологической обработкой, что позволяет осуществить процесс обработки воды без массового получения биологических твердых веществ.

В патенте США 7276105 (10/2007) описан способ отделения воды от потока продуктов Фишера-Тропша, включающий подачу потока продуктов Фишера-Тропша в разделительную мембрану, предпочтительно керамическую мембрану, и извлечение водяного пара с выходной стороны мембраны со стороны растворенного вещества. Очищенную воду используют для получения пара для установки парового риформинга метана. Окисгенированные углеводороды в концентрированном растворенном веществе разрушают с применением термического окислителя.

В патенте США 7235172 (6/2007) описан способ получения олефинов. Технологическую воду из реактора синтез-газа, установки гидроочистки, отпарной колонны для воды, охлаждающего устройства, устройства для восстановления катализатора, устройства для активирования катализатора и установки фракционирования, содержащей оксигенаты и поток нефти, подают в паровую крекинг-установку для получения потока продуктов, содержащего олефины. Водорастворимые оксигенаты (кислородсодержащие органические соединения) включают органические кислоты, спирты, альдегиды, кетоны и сложные эфиры.

В патенте США 7166219 (1/2007) описан способ получения очищенной воды из катализаторной реакционной воды, полученной при реакции Фишера-Тропша, включающий: первую обработку для отделения для удаления по меньшей мере части присутствующих некихлых окисгенированных углеводов с получением водного потока, обогащенного водой; вторую стадию, включающую биологическую обработку для удаления по меньшей мере части кислот из по меньшей мере части первого водного потока, обогащенного водой, с получением второго водного потока, обогащенного водой; с последующей третьей стадией, включающей разделение на твердую и жидкую фазы для удаления по меньшей мере некоторой части твердых соединений из по меньшей мере части второго водного потока, обогащенного водой.

В патенте США 7153432 (12/2006) описан способ очистки катализаторной реакционной воды, совместно образующейся в реакции Фишера-Тропша, включающий: (а) перегонку или жидкость-жидкост-

ную экстракцию воды, совместно образующейся в реакции Фишера-Тропша, для удаления по меньшей мере части спиртов, присутствующих в указанной воде, и получения первого потока, обогащенного водой; и (b) воздействие на указанный первый поток, обогащенный водой, процесса отделения с применением мембран, что позволяет удалить по меньшей мере часть из твердых веществ, содержащихся в суспензии, вместе с некоторыми органическими кислотами и получить очищенную воду. Такой способ отделения с применением мембран можно выбрать из группы, включающей: микрофильтрацию, ультрафильтрацию, обратный осмос и испарение через полупроницаемую перегородку.

В патенте США 7150831 (12/2006) описан способ получения очищенной воды из катализаторной реакционной воды, полученной в результате реакции Фишера-Тропша, включающий следующие стадии:

1) первую стадию, включающую обработку для отделения для удаления по меньшей мере части не-кислых окисгенированных углеводов, присутствующих в катализаторной реакционной воде, для получения первого водного потока, обогащенного водой;

2) вторую стадию, включающую жидкость-жидкостную экстракцию для удаления по меньшей мере части органических кислот из по меньшей мере части указанного первого водного потока, обогащенного водой, с получением второго водного потока, обогащенного водой;

3) третью стадию, включающую биологическую обработку для удаления по меньшей мере части органических кислот из по меньшей мере части указанного второго водного потока, обогащенного водой, с получением третьего водного потока, обогащенного водой;

4) четвертую стадию, включающую разделение на твердую и жидкую фазы для удаления по меньшей мере части твердых соединений из по меньшей мере части указанного третьего водного потока, обогащенного водой.

В публикации заявки на патент США 2005/113426 описан способ, в котором используют катализаторную реакционную воду, полученную в процессе Фишера-Тропша, включающий направление очищенной воды из процесса перегонки в сатурационную колонну. Пар, полученный из сатурационной колонны, используют для насыщения потока углеводородных газов для установки получения синтетического газа.

В патенте США 7147775 (12/2006) описан способ получения очищенной воды из катализаторной реакционной воды, состоящий из следующих стадий:

1) биологической обработки для удаления по меньшей мере части растворенных окисгенированных органических соединений с получением исходного водного потока;

2) разделения на твердую и жидкую фазы для удаления части твердых соединений из исходного водного потока;

3) удаления из второго водного потока растворенных солей органических соединений посредством химического окисления, ультрафиолетового света и процессов адсорбции/абсорбции (например, с помощью активированного углерода);

4) биологической обработки для удаления по меньшей мере части растворенных окисгенированных органических соединений с получением исходного водного потока;

5) разделения на твердую и жидкую фазы для удаления части твердых соединений из исходного водного потока;

6) удаления из второго водного потока растворенных солей органических соединений посредством химического окисления, ультрафиолетового света и процессов адсорбции/абсорбции (например, с помощью активированного углерода).

В патенте США 6887908 (5/2005) описано применение термического окисления для удаления органических веществ из катализаторной реакционной воды. В настоящем изобретении используют избыточное тепло от термохимического процесса для испарения воды в пар и термического окисления органических загрязняющих веществ. Однако специалистам в области термохимических процессов хорошо известно, что для превращения указанных органических загрязняющих веществ в синтез-газ требуются температуры, превышающие 1600°F (примерно 871°C). Поскольку концентрация таких органических соединений составляет менее 5,0 мольных процентов, отношение воды к органическому углероду будет составлять более 25/1 по сравнению с идеальным отношением 1,5-2,5/1,0 для процесса термического окисления. Соответственно, такой процесс будет энергоемким, не эффективным и очень дорогостоящим.

В заявке на патент США 2004/0262199 (12/2005) описан способ подачи по меньшей мере части газообразного неочищенного продукта или конечной воды в дистилляционную колонну на питающую тарелку; удаление жидкого потока из дистилляционной колонны из тарелки, расположенной выше питающей тарелки; разделение жидкого потока на водную фазу и фазу, богатую не-кислыми химическими соединениями; и возврат водной фазы в дистилляционную колонну на тарелку, расположенную ниже тарелки, из которой был удален поток жидкости.

В патенте США 6533945 (3/2003) описан способ обработки воды из реактора для синтеза углеводов, включающий смешивание катализаторной реакционной воды с твердым горючим органическим топливом с образованием суспензии и газификацию такой суспензии в газификаторах с кислородным дутьем с получением синтетического газа при температурах до 2800°F (примерно 1540°C). Катализаторная реакционная вода содержит гидроксиспирты (спирты) и карбоновые кислоты.

В публикации заявки на патент США 2003/1065351 описана катализаторная реакционная вода, полученная при катализе синтез-газа по Фишеру-Тропшу, при этом было обнаружено, что гидроксикалканы и карбоновые кислоты в водной фракции составляли от 1,0 до 4,5 мас.% и от 0,09 до 1,41 мас.%, соответственно. Воду очищают путем первичной биологической обработки с последующим вторичным разделением на твердую и жидкую фазы и посредством конечной стадии третичной обработки.

Патент США 5053581 (10/1991) относится к способу рециркуляции конденсата, полученного при синтезе углеводородов или спиртов, при этом указанный конденсат содержит воду и загрязняющие вещества, такие как низкомолекулярные углеводороды, спирты и другие оксигенаты. Для отгонки из указанного конденсата загрязняющих веществ используют горячую газообразную смесь, содержащую CH_4 и пар. Отогнанные загрязнители, CH_4 и пар по отдельности извлекают из оставшейся очищенной воды в виде газового потока. Газовый поток, содержащий извлеченный CH_4 , можно использовать в процессах получения синтетического газа (CO/H_2), при этом впоследствии полученный синтетический газ используется в процессе синтеза углеводородов для получения тяжелых углеводородов.

Все из перечисленных выше способов, описанных в данной области техники, являются сложными, дорогостоящими, а некоторые требуют больших затрат энергии. Соответственно, в следующем тексте подробно описаны инновации, которые делают возможным непосредственное применение катализаторной реакционной воды, не требующей очистки и других предварительных способов обработки.

Улучшенный катализатор для прямого получения топлива.

Первый аспект предпочтительного варианта реализации представляет собой внедрение улучшенного катализатора 109b для прямого получения топлива, который был разработан для прямого получения высококачественных жидких топлив и катализаторной реакционной воды, не содержащей нежелательных карбоновых кислот.

Когда катализатор для прямого получения топлива, описанный в патентах США 8394862 (8/2013) и 9090831 (7/2015) (оба патента включены в настоящий документ посредством ссылки для всех целей), производят с применением носителя, поверхность которого имеет нейтральный показатель pH (например, pH примерно 7,0), и когда концентрация кислорода в синтез-газе составляет менее приблизительно от 500 до 1000 ppm, карбоновые кислоты не образуются и не обнаруживаются (< 25 ppm) в катализаторной реакционной воде и фракциях жидкого топлива.

Непосредственно полученные жидкие топлива не вызывают коррозии, не окисляются или не разлагаются во время хранения и могут храниться в течение нескольких лет без изменения. Кроме того, катализаторная реакционная вода может быть без каких-либо проблем непосредственно рециркулирована 112 в генератор 103 синтез-газа.

Улучшенный окислительно-восстановительный катализатор для удаления кислорода из синтез-газа.

При наличии кислорода в синтез-газе в концентрациях более 500 ppm могут образоваться некоторые карбоновые кислоты. Поэтому был разработан улучшенный катализатор для удаления кислорода, присутствующего в синтез-газе на уровнях выше примерно 500 ppm.

В качестве предпочтительного способа превращения газодвухфазных сырьевых материалов в синтез-газ был выбран каталитический паровой риформинг, поскольку в таком процессе не используется воздух или кислород. Медленный пиролиз/паровой риформинг является предпочтительным способом получения синтез-газа из твердофазных сырьевых материалов, поскольку исключается воздух (Schuetzle et al., 2005). При принятии надлежащих мер для исключения воздуха из указанных процессов синтез-газ будет содержать менее примерно 250 ppm кислорода.

Прямая рециркуляция катализаторной реакционной воды.

Жидкие топлива разделяют с помощью трехфазового сепаратора 110 на хвостовой газ 111 (C_1 - C_4 углеводороды, оксигенированные углеводороды, CO_2 , и непрореагировавшие H_2 и CO), катализаторную реакционную воду 112 и жидкие топлива 113 (в основном состоящие из C_5 - C_{24} углеводородов и оксигенированных органических соединений).

Также получают небольшое количество воска (в основном, состоящего из C_{24} - C_{40} углеводородов). В одном из вариантов реализации изобретения получают менее 25% воска по массе, предпочтительно менее 5% воска по массе, при этом согласно предпочтительному варианту реализации будет получено менее 2% воска.

Согласно некоторым вариантам реализации изобретения хвостовой газ 111 можно рециркулировать в термохимический генератор 103 синтез-газа, где его можно превратить в дополнительный синтез-газ или использовать в качестве топочного мазута.

Улучшенная рециркуляция катализаторной реакционной воды.

Второй аспект предпочтительного варианта реализации представляет собой прямую рециркуляцию катализаторной реакционной воды 112 в процесс получения синтез-газа, для эффективной работы которого требуется пар.

При применении генератора синтез-газа, требующего небольшое количество пара или не требующего пара, катализаторную реакционную воду можно использовать непосредственно для вторичного или третичного извлечения 119 нефти и для других целей, таких как производство пара для выработки электроэнергии или для водопотребления на установках, совмещенных с указанным оборудованием. Такая

инновация стала возможной, поскольку катализаторная реакционная вода не содержит вредных карбоновых кислот, но содержит гидроксиалканы (спирты), представляющие собой превосходные добавки для вторичного и третичного извлечения нефти.

Местное применение жидкого топлива.

Жидкое топливо 113 можно использовать непосредственно и на местном уровне во внедорожных двигателях, применяемых в дизельных генераторах, тракторах, компрессорах, водных насосах, сельскохозяйственной технике, строительном оборудовании и т.п.

Транспортировка жидкого топлива.

Жидкое топливо 113 можно собрать и транспортировать автомобильным и/или железнодорожным транспортом в централизованное место, где его подвергают перегонке 115 с получением высококачественных топливных продуктов 116, показанных на фиг. 3, для дистрибуции на местных рынках топлива.

Возможные продукты, получаемые при перегонке жидкого топливного продукта 113, включают: компоненты смешения реформулированных бензинов (приблизительно C_5 - C_8 углеводороды и окисигенированные органические соединения) 302; дизельное топливо № 1 (керосин) (приблизительно C_8 - C_{16} углеводороды и окисигенированные органические соединения) 303; дизельное топливо № 2 304 (приблизительно C_9 - C_{20} углеводороды и окисигенированные органические соединения); дизельное топливо № 3 305 (приблизительно C_{16} - C_{25} углеводороды и окисигенированные органические соединения); и небольшая фракция 306 воска (C_{24+} углеводороды и окисигенированные органические соединения). Получают небольшое количество газов (воздух и C_2 - C_5) 301, а также небольшой остаток (в основном окисленные углеводороды) 307.

Для дальнейшей перегонки жидких углеводородов для отделения ценных альфа-олефинов, н-парафинов, гидроксиалканов или других ценных продуктов из жидких топлив можно использовать альтернативные или дополнительные способы.

Альтернативный вариант реализации включает прямое введение жидких топлив в совмещенный трубопровод 117 сырой нефти на устье нефтяной скважины, при этом указанные топлива смешивают с сырой нефтью для транспортировки на нефтеперерабатывающий завод и/или завод для химической переработки. Поскольку жидкие топлива имеют гораздо более низкую плотность и вязкость, чем сырая нефть, они служат для улучшения протекания нефти по трубопроводам.

Катализаторы для получения метанола можно использовать в улучшенном каталитическом реакторе совместно с каталитическим реактором 108 с получением промежуточного метанольного сырья, которое можно транспортировать на рафинировочный и/или химический завод для дальнейшей переработки с получением топлив и/или химических соединений.

Согласно некоторым вариантам реализации для предотвращения коксования и других нежелательных реакций в некоторых генераторах 103 синтез-газа отношение воды к углероду в сырьевом материале регулируют в диапазоне 1,5-3,0/1,0 и предпочтительно 2,0-3,0/1,0.

Хотя подпиточная вода необходима при запуске интегрированного процесса, описанного на фиг. 1, как правило, для поддержания эффективного процесса каталитического парового риформинга будет достаточно катализаторной реакционной воды без необходимости применения подпиточной воды.

Получение катализаторной реакционной воды без карбоновых кислот.

В табл. 3 приведены данные для гидроксиалканов и карбоновых кислот в катализаторной реакционной воде, полученной при катализе синтез-газа, который был произведен путем парового риформинга природного газа, газоконденсатных жидкостей и глицерина с применением улучшенного катализатора с носителем, имеющим нейтральные поверхностные свойства. Хотя было обнаружено, что гидроксиалканы составляют 12831 ppm, 16560 ppm и 18877 ppm, соответственно, в случае синтез-газа, полученного из указанных трех сырьевых материалов, муравьиная, уксусная кислота, пропионовая кислота и малоновая кислота не были обнаружены (предел обнаружения 25 ppm каждая) в пробах катализаторной реакционной воды.

Поскольку гидроксиалканы и карбоновые кислоты распределены между катализаторной реакционной водой и топливами, возможное присутствие карбоновых кислот в жидких топливах можно легко определить с помощью испытания ASTM D130 на коррозию медной пластинки. При наличии в топливе карбоновых кислот поверхность медной пластинки изменит цвет, при этом обозначение 1a указывает на отсутствие коррозии и содержания карбоновых кислот; тогда как обозначение 4c используют, когда топливо разъедает медную пластинку до темно-коричневого/черного цвета, что доказывает, что топливо содержит недопустимые уровни карбоновых кислот (ASTM International, 2012).

Было обнаружено, что топлива, полученные непосредственно из сырьевых материалов, перечисленных в табл. 3, обеспечивали результат испытания 1a, что подтвердило, что карбоновые кислоты отсутствовали.

Таблица 3. Концентрация оксигенированных органических соединений в катализаторной реакционной воде, полученной из синтез-газа, полученного из различных газофазных углеводов с применением катализатора для прямого получения топлива

Оксигенированное органическое соединение	Ресурс газофазных углеводов		
	Природный газ	Испаренные газоконденсатные жидкости	Испаренный глицерин
	Концентрация (ppm) в катализаторной реакционной воде		
Метанол	4470	4980	6177
Этанол	4890	5040	6529
1-Пропанол	1970	1930	2209
1-Бутанол	1980	2530	1888
1-Пентанол	1080	1380	1342
1-Гексанол	310	290	333
1-Гептанол	111	60	67
1-Октанол	< 25	< 25	122
1-Нонанол	< 25	< 25	< 25
Муравьиная кислота	< 25	< 25	< 25
Уксусная кислота	< 25	< 25	< 25
Пропионовая кислота	< 25	< 25	< 25
Малоновая кислота	< 25	< 25	< 25
Всего	12,831	16,560	18,877

Прямая рециркуляция и применение катализаторной реакционной воды.

Поскольку катализаторная реакционная вода, приведенная в табл. 3, не содержит вредных карбоновых кислот, она может быть непосредственно рециркулирована в процесс получения синтез-газа и для других целей без необходимости предварительной обработки и очистки.

Если в процессах получения синтез-газа не требуется много пара, например, для установки для риформинга (РОХ) с частичным окислением, такую катализаторную реакционную воду можно использовать для вторичного или третичного извлечения дополнительного количества нефти из близлежащих нефтяных скважин или для другого водопотребления, как описано в настоящем документе.

При наличии нефти в подземных горных породах, таких как песчаник, карбонат или сланец, такую нефть, как правило, можно разрабатывать путем бурения скважины в нефтеносном пласте, позволяя существующим градиентам давления вытеснять нефть вверх по стволу скважины. Такой процесс известен как первичная добыча. Если и когда градиенты давления недостаточны для добычи нефти с требуемой скоростью, обычно реализуют усовершенствованный способ добычи для извлечения дополнительного количества нефти. Такой способ известен как вторичная добыча.

Даже после вторичной добычи с применением нагнетания воды в пласте могут оставаться большие количества исходной нефти. Доля неизвлекаемого углеводорода обычно является максимальной в случае тяжелых нефтей, сланцевой нефти и сложных формаций. На некоторых крупных нефтяных месторождениях после обычного нагнетания воды может оставаться более миллиарда баррелей (0,16 миллиарда куб. м) нефти.

Тогда в центре внимания оказываются третичные методы добычи нефти. По оценкам современные третичные методы добычи нефти позволяют удалять дополнительные от 5 до 20% нефти, остающейся в коллекторе. Разработка эффективных стратегий третичной добычи нефти для более эффективного извлечения нефти обещает оказать значительное экономическое воздействие. Современные способы третичной добычи нефти являются эффективными, но дорогостоящими, поскольку многие нефтедобывающие районы имеют ограниченные запасы воды.

Было обнаружено, что гидроксикалканы (спирты), состоящие из от одного до четырех атомов углевода, растворенные в воде, являются идеальными с точки зрения третичной добычи нефти [патент США 7559372 (7/2009)]. Однако добавление смешанных спиртов в местные источники воды для третичной добычи нефти представляет собой очень дорогую процедуру.

Поскольку катализаторная реакционная вода, полученная из улучшенного катализатора, описанного в настоящем документе, содержит до 2,0% по объему C₁-C₅ спиртов, она идеально подходит для прямого применения при третичной добыче нефти.

Описан улучшенный способ получения жидких топлив из синтез-газа, в котором используют прямую рециркуляцию катализаторной реакционной воды в процессы получения синтез-газа без необходи-

мости очистки воды или других сложных и дорогостоящих процедур предварительной обработки. Такое усовершенствование стало возможным благодаря обнаружению и внедрению инновационных технологий, устраняющих образование вредных карбоновых кислот, которые образуются катализаторами, превращающими синтез-газ в углеводородные продукты, когда синтез-газ содержит кислород. Указанные технологии включают: (1) разработку улучшенного, катализатора для прямого получения жидкого топлива, приготовленного из носителей, имеющих поверхность с нейтральным показателем pH и другие ключевые свойства, и (2) улучшенный окислительно-восстановительный катализатор, эффективно удаляющий кислород, содержащийся в синтез-газе. Поскольку каждая из таких инноваций препятствует образованию карбоновых кислот при каталитическом превращении синтез-газа, указанные кислоты не обнаруживаются в катализаторной реакционной воде и жидких топливах. В результате воду можно непосредственно рециркулировать и использовать без негативных воздействий на процессы получения синтез-газа. Такой улучшенный способ прямой рециркуляции воды устраняет необходимость в утилизации, очистке или обработке катализаторной реакционной воды и значительно снижает потребность в свежей воде для установок по получению жидкого топлива из синтез-газа. Поскольку карбоновые кислоты не образуются во время каталитического превращения синтез-газа, указанные кислоты также исключены из непосредственно полученного топлива. В результате топливо не вызывает коррозии и не разлагается во время хранения.

На фиг. 1 показаны основные типовые процессы для предпочтительного варианта реализации изобретения.

Газофазные, жидкофазные и твердофазные углеродсодержащие сырьевые материалы можно превратить в синтез-газ, используя различные способы термохимического превращения. Многие жидкости могут испаряться и могут быть введены в виде газофазных сырьевых материалов. Если жидкофазный сырьевой материал трудно поддается испарению, его можно ввести в виде аэрозоля. Если сырьевой материал содержит как летучие жидкие, так и нелетучие твердофазные материалы, процедуры, применяемые для введения сырьевого материала, становятся более сложными.

Газофазные сырьевые материалы могут включать природный газ, биогаз, попутный газ, газ, сжигаемый в факеле, газообразные углеводороды (например, C_2 - C_4) смесь широкой фракции легких углеводородов или смесь газоконденсатных жидкостей (NGL), отдельные компоненты, экстрагированные из потоков природного газа, такие как этан, пропан, бутан или другие компоненты, конденсаты природного газа (C_{5+}) или другие похожие газы или жидкости (такие как нефтя или конденсат), которые могут легко испаряться с образованием газа.

Жидкофазные сырьевые материалы могут включать глицериновые побочные продукты, образующиеся при производстве биодизельного топлива; остаточные углеводородные отходы, образующиеся при очистке нефти; жир из отходов (липиды), отработанные нефти и многие другие малоценные жидкие углеводородные ресурсы.

Твердофазные сырьевые материалы включают пластмассу; сельскохозяйственные отходы; древесину, получаемую при восстановлении леса; пластмассу (не содержащую хлора) и другие малоценные твердые углеродсодержащие ресурсы.

Газофазные сырьевые материалы.

При применении газофазных сырьевых материалов загрязняющие вещества, такие как соединения серы, могут быть удалены 102 до введения ресурса в генератор 103 синтез-газа. В предпочтительном генераторе 103 синтез-газа используют катализатор, который эффективно превращает газофазные углеводороды в синтез-газ при рабочих температурах ниже примерно 1700°F (примерно 930°C). Для поддержания массового отношения пара к углероду на уровне примерно от 2,0 до 3,0 в генератор синтез-газа подают достаточное количество пара. В таком процессе катализаторную реакционную воду 112 непосредственно используют для получения пара. В некоторых случаях может потребоваться небольшое количество подпиточной воды. Такой способ обычно называют каталитическим паровым риформингом.

Исключение кислорода из синтез-газа.

Во многих процессах генерирования синтез-газа для получения синтез-газа используют кислород, что приводит к присутствию в синтез-газе остаточного кислорода. В других случаях совместно с сырьевыми материалами загружаются небольшие количества воздуха, часть которого поступает в синтез-газ. Дополнительные источники кислорода в синтез-газе появляются в результате введения воздуха при подаче сырьевых материалов в генератор синтез-газа, и в результате введения воздуха во время процессов мокрой очистки, применяемых для удаления из синтез-газа твердых частиц и смол.

Поскольку присутствие кислорода в синтез-газе оказывает негативное влияние на каталитическое превращение синтез-газа в топливо, такое как образование вредных карбоновых кислот и окисление катализаторов превращения синтез-газа, важным является уменьшение содержания кислорода в синтез-газе до очень низких уровней.

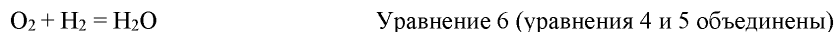
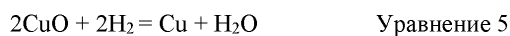
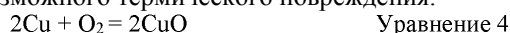
Для снижения уровней кислорода до менее 1000 ppm был разработан улучшенный окислительно-восстановительный катализатор 109a (фиг. 1) и 201 (фиг. 2).

Такой инновационный окислительно-восстановительный катализатор состоит из материала на основе лантанида меди, нанесенного на носитель с высокой удельной поверхностью. Указанный катализа-

тор окислительно-восстановительного типа совместим для интегрированного применения с катализаторами Фишера-Тропша, катализаторами для прямого получения топлива (патенты США 8394862 и 9090831) и другими катализаторами, образующими катализаторную реакцию воду. Предложенный улучшенный окислительно-восстановительный катализатор был разработан для работы при тех же температурах, давлениях и объемных скоростях, что и катализаторы 203 для получения углеводородов (фиг. 2).

Улучшенный окислительно-восстановительный катализатор 201 содержит примерно от 2 до 25 мас.ч. меди и до 0,5 мас.ч. лантанидов (предпочтительно лантана) на 100 мас.ч., нанесенных на подложку с высокой удельной поверхностью, выбранную из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида алюминия, углеродных нанотрубок и/или их комбинаций.

При типичных рабочих температурах катализатора, составляющих от 400 до 450°F (примерно от 204 до 232°C), медь в окислительно-восстановительном катализаторе быстро реагирует с любым молекулярным кислородом и водородом в синтез-газе с образованием воды, не воздействуя на монооксид углерода, как показано в уравнении 6, которое представляет собой комбинацию уравнений 4 и 5. Поскольку реакция кислорода с окислительно-восстановительным катализатором является экзотермической, для рассеивания такого тепла носитель катализатора без покрытия можно добавить 202 после окислительно-восстановительного катализатора 201, что, таким образом, защищает катализаторы для получения углеводородов от возможного термического повреждения.



При рабочей температуре каталитического реактора, составляющей примерно от 400 до 450°F (примерно от 204 до 232°C), оксиды меди восстанавливаются обратно до меди посредством H_2 , содержащегося в синтез-газе, с образованием воды, как показано в уравнении 7. Таким образом, Cu/CuO функционирует как окислительно-восстановительный катализатор, удаляя кислород из синтез-газа.



Когда кислород из синтез-газа восстановлен в достаточной степени, содержание карбоновых кислот минимизируют с помощью некоторых катализаторов Фишера-Тропша, которые в основном образуют воск и катализаторную реакцию воду. Кроме того, эффективность получения углеводородов повышается, поскольку указанные восстановленные катализаторы не подвергаются повторному окислению кислородом.

Преимущества указанного окислительно-восстановительного катализатора 201 при работе совместно с катализаторами 203 для получения углеводородов, состоят в том, что: 1) в окислительно-восстановительном катализаторе и катализаторах для получения углеводородов можно использовать аналогичные носители; 2) для приготовления катализаторов можно использовать аналогичные процедуры приготовления; 3) окислительно-восстановительные катализаторы и катализаторы для получения углеводородов совместно загружают в каталитические реакторы; 4) процедуры и условия, применяемые для активизации (восстановления) окислительно-восстановительных катализаторов и катализаторов для получения углеводородов с помощью водорода, являются одинаковыми и; 5) при получении углеводородных продуктов указанные катализаторы могут эффективно работать в одних и тех же условиях температуры, давления и объемной скорости.

Еще одним аспектом предпочтительного варианта реализации является прямая рециркуляция катализаторной реакционной воды 112. Такая инновация стала возможной, поскольку катализаторная реакционная вода не содержит вредных карбоновых кислот.

Согласно некоторым вариантам реализации изобретения катализаторную реакцию воду 112 непосредственно рециркулируют в генератор 103 синтез-газа, в котором гидроксиалканы в катализаторной реакционной воде превращаются в дополнительный синтез-газ. Согласно другим вариантам реализации настоящего изобретения катализаторную реакцию воду можно рециркулировать в паровой котел, в котором вместе с другими источниками воды создается пар в качестве подаваемого материала для процессов получения синтез-газа.

Когда такой улучшенный способ, допускающий прямую рециркуляцию катализаторной реакционной воды, используют вместе с улучшенным катализатором для получения жидких топлив, первичный продукт в виде жидкого топлива можно использовать непосредственно или подвергнуть перегонке 300 (фиг. 3) с получением требуемых продуктов 301-305 для дистрибуции на разных топливных рынках.

Потенциальные продукты, образующиеся при перегонке, включают: компоненты смеси реформированных бензинов или продукты ассортимента нефти (приблизительно C_5 - C_8 углеводороды и оксигенированные органические соединения) 302; дизельное топливо № 1 (керосин) 303; дизельное топливо № 2 304; дизельное топливо № 3 305; и небольшую фракцию 306 воска. Получают небольшое количество газов (C_2 - C_4) 301, а также небольшой остаток. Для дальнейшей перегонки жидких углеводородов для получения ценных альфа-олефинов, n-парафинов, растворителей, смазочных масел, гидроксиалканов и/или других ценных продуктов можно использовать альтернативные или дополнительные способы.

При применении такого улучшенного окислительно-восстановительного катализатора совместно с

обычным катализом Фишера-Тропша (De Klerk, 2012), который в основном образует воск, указанный воск можно очистить с получением жидких топлив и других углеводородных продуктов, используя типовые способы обогащения и/или очистки воска.

Согласно другому варианту реализации катализаторы для получения смешанных спиртов можно использовать в усовершенствованном каталитическом реакторе 108, при этом указанные смешанные спирты можно транспортировать на рафинировочный и/или химический завод для дальнейшей переработки с получением топлив и/или химических соединений.

Согласно еще одному варианту реализации катализаторы для производства метанола можно использовать в каталитическом реакторе 108 для получения промежуточного метанольного сырья, которое можно транспортировать на рафинировочный и/или химический завод для дальнейшей переработки с получением топлив и/или химических соединений.

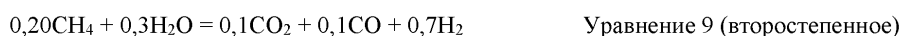
Согласно некоторым вариантам реализации для предотвращения коксования и других нежелательных реакций в термохимическом генераторе 103 синтез-газа отношение воды к углероду в сырьевом материале регулируют в диапазоне 1,0-3,0/1,0 и предпочтительно 2,0-3,0/1,0 для предотвращения коксования (образования углерода) и других нежелательных реакций риформинга.

Хотя подпиточная вода необходима при запуске интегрированного процесса, описанного на фиг. 1, обычно для поддержания эффективного процесса каталитического парового риформинга будет достаточно катализаторной реакционной воды без необходимости применения очень большого количества подпиточной воды.

Приведенное выше описание вариантов реализации настоящего изобретения было представлено только для целей иллюстрации и описания. Не предполагается, что указанное описание является исчерпывающим или ограничивает настоящее изобретение описанными формами. Соответственно, специалистам в данной области техники будут очевидны многие модификации и варианты. Кроме того, приведенное выше описание не предназначено для ограничения настоящего изобретения. Объем настоящего изобретения определяется прилагаемой формулой изобретения.

Приведено несколько примеров вариантов реализации, показывающих влияние непосредственно рециркулированной катализаторной реакционной воды на состав синтез-газа.

Хотя термический паровой риформинг метана должен идеально обеспечивать отношение H_2/CO , составляющее 3,0/1,0 согласно реакции в уравнении 8, из некоторой части метана образуется дополнительное количество H_2 согласно уравнению 9, что приводит к стехиометрии реакции, приведенной в уравнении 10.

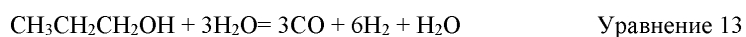
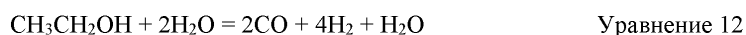


объединены)

В результате отношение H_2/CO , полученных в установке парового риформинга метана, обычно составляет более 3,0 (Norbeck et al., 2008). Как показано в уравнении 3, отношение H_2/CO составляет 3,36.

Согласно уравнению 3 требуемое молярное отношение H_2O к углероду должно составлять по меньшей мере 1,44, но предпочтительно находится в диапазоне от 2,0 до 3,0 для устранения возможности образования элементарного углерода.

Поскольку катализаторную воду, содержащую гидроксиды, рециркулируют в генератор синтез-газа, спирты уменьшают отношение H_2/CO . В качестве примеров в уравнениях № 11, 12 и 13 показаны продукты реакции и полученная в результате риформинга метанола, этанола и пропанола стехиометрия продуктов.



В этом случае риформинг указанных гидроксидов позволяет получить синтез-газ с отношением H_2/CO , составляющим 2,0/1,0 что способствует регулировке отношения H_2/CO в синтез-газе в пределах требуемого диапазона от 1,8 до 2,4.

Цитируемые ссылки.

Ссылки, представленные в настоящем документе, обобщены как патенты США; публикации заявок на патент США; иностранные патенты и статьи в журналах и книгах.

Патенты США

US 9138688 B2, поданный Prakash с соавторами 09.2015.
US 9090831 B2, поданный Schuetzle с соавторами 07.2015.
US 9067806 B2, поданный Carnelli с соавторами 06.2015.
US 8999164 B2, поданный Franzosi с соавторами 04.2015.
US 8727767 B2, поданный Watson с соавторами 05.2014.
US 8591737 B2, поданный Kukkonen с соавторами 11.2013.
US 8535487 B2, поданный Carnelli с соавторами 09.2013.
US 8529865 B2, поданный Belt с соавторами 09.2013.
US 8394862 B2, поданный Schuetzle с соавторами 08.2013.
US 8293805 B2, поданный Khan с соавторами 10.2012.
US 8158029 B2, поданный Ernst с соавторами 04.2012.
US 8057578 B2, поданный Argawal с соавторами 11.2011.
US 8048178 B2, поданный Smit с соавторами 11.2011.
US 8043571 B2, поданный Dannoux с соавторами 10.2011.
US 7989510 B2, поданный Locatelli с соавторами 08.2011.
US 7939953 B2, поданный Lomax с соавторами 05.2011.
US 7744829 B2, поданный Brophy с соавторами 6.2010.
US 7559372 B2, поданный Cobb 07.2009.

US 7470405 B2, поданный Kporf с соавторами 11.2008.
US 7404936 B2, поданный Mazanec с соавторами 07.2008.
US 7323497 B2, поданный Abbot 01.2008
US 7318894 B2, поданный Juby с соавторами 01.2008.
US 7276105 B2, поданный Pruet с соавторами 10.2007.
US 7261751 B2, поданный Dutta с соавторами 08.2007.
US 7235172 B2, поданный Lawson с соавторами 06.2007.
US 7166219 B2, поданный Kohler с соавторами 01.2007.
US 7153432 B2, поданный Kohler с соавторами 12.2006.
US 7150831 B2, поданный Kohler с соавторами 12.2006.
US 7147775 B2, поданный Kohler с соавторами 12.2006.
US 7108070 B2, поданный Hall с соавторами 09.2006.
US 6942839 B2, поданный Huisman с соавторами 09.2005.
US 6887908 B2, поданный Pruet с соавторами 05.2005.
US 6744066 B2, поданный Wang с соавторами 06.2004.
US 6533945 B1, поданный Shah с соавторами 03.2003.
US 6262131 B1, поданный Arcuri с соавторами 07.2001.
US 6225358 A, поданный Kennedy с соавторами 05.2001.
US 5620670 A, поданный Benham с соавторами 04.1997.
US 5053581 A, поданный Hildinger с соавторами 10.1991.
US 4499200 A, поданный Hock с соавторами 02.1985.

Публикации заявок на патенты США

2015/0259609 A1, опубликованная 09.2015, Wang с соавторами.
2014/0144397 A1, опубликованная 05.2014, Bromberg с соавторами.
2014/102981 A1, опубликованная 04.2014, Miglio с соавторами.
2014/0140896 A1, опубликованная 05.2014, Moon с соавторами.
2005/113426 A1, опубликованная 11.2005, Clug с соавторами.
2005/0106086 A1, опубликованная 05.2005, Tomlinson с соавторами.
2003/0225169, опубликованная 12.2003, Yetman.

Ссылки на другие патенты

WO2012/158536 A1, опубликованная 11.2012, Boel с соавторами.
WO2010/06958 A1, опубликованная 06.2010, Camelli с соавторами.

WO2009/0901005 A1, опубликованная 07.2009, Carnelli с соавторами.
 WO2006/037782 A1, опубликованная 04.2006, Scholten с соавторами.
 WO2005/113426 B1, опубликованная 12.2005, Clur с соавторами.
 WO2004/096952 A1, опубликованная 11.2004, Abbott с соавторами.
 WO2003/106346 A1, опубликованная 12.2003, Dancuart.

Журналы и книги

Asadullah, M.: Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **40**, 118-131 (2014).

ASTM International, Standard test method for corrosiveness to Copper from petroleum products by Copper Strip Test, ASTM D130-12, Conshohocken, PA (2012).

De Klerk, A.: Fischer-Tropsch (F-T) refining. Wiley Verlag, Weinheim, Germany, 1-642 (2012).

Hoekman, S.K. et al.: Characterization of trace contaminants in syngas from the thermochemical conversion of biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery* **3**, 113-126 (2013).

Jahnagiri, H., Bennett, J., Mahjoubi, P., Wilson, K., Gu, S.: A review of advanced catalyst development for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syngas. *Catalysis Science and Technology* **4**, 2210-2229 (2014).

Lin, H., Zhou, M., Ly, J., Vu, J., Wijmans, J.G., Merkel, T.C., Jin, J., Haldeman, A., Wagener, E.H., Rue, D.: Membrane-Based Oxygen-Enriched Combustion, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 10820-10834 (2013).

Lim, E. G. et al.: The engine reformer: syngas production in an engine for compact gas-to-liquid synthesis. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **34** (2016).

McKendry, P.: Energy production from biomass gasification technologies **83**, 55-63 (2002).

O'Brien, R.J., Davis, B.H.: Impact of copper on an alkali promoted iron Fischer-Tropsch catalyst. *Catalysis Letters* **64** (2004).

Sa, S., Silva, H., Brandao, L., Mendes, A.: Catalysts for methanol steam reforming. *Applied Catalysis B Environmental* **99**, 43-57 (2010).

Schuetzle, D. et al.: The effect of oxygen on formation of syngas contaminants during the thermochemical conversion of biomass. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, Springer-Verlag GmbH, Berlin, Heidelberg, Online ISSN: 2251-6832 and Print ISSN: 2008-9163, 1-13 (2015).

Treepower: The Chemical Composition of Syngas from Biomass and Coal (<http://www.treepower.org/fuels/biomasssyngas.html>) (2016).

Wang, X. et al.: Dilution sampling and analysis of particulate matter in biomass-derived syngas. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* **5**, 320-330 (2011).

Yan, Qiang et al.: Catalytic removal of oxygen from biomass-derived syngas. *Bioresource Technology* **147**, 117-123 (2013).

Yaying, J.: Partial oxidation of methane with air or O₂ and steam to synthesis gas over a Ni-based catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry* **9**, 291-303 (2000).

Yun, Y. et al.: Syngas Quality in Gasification of High Moisture Municipal Solid Waste. *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **2003**, 823-24 (2003).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ превращения одного или более углеродсодержащих сырьевых материалов в один или более углеводов, включающий:
 - а) превращение одного или более углеродсодержащих сырьевых материалов в синтез-газ;
 - б) понижение содержания кислорода в синтез-газе и превращение синтез-газа в один или более уг-

леводородов и водную фракцию в каталитическом реакторе, содержащем окислительно-восстановительный катализатор, состоящий из материала на основе лантанида меди, нанесенного на подложку с высокой удельной поверхностью, выбранную из диоксида кремния, оксида алюминия, углеродных нанотрубок и/или их комбинаций, и катализатора превращения,

при этом водная фракция содержит менее 500 ppm одной или более карбоновых кислот.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что один или более углеродсодержащих сырьевых материалов выбраны из группы, состоящей из газофазных сырьевых материалов; жидкофазных сырьевых материалов; и твердофазных сырьевых материалов.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что одна или более карбоновых кислот выбраны из группы, состоящей из метановой кислоты; этановой кислоты; пропановой кислоты; бутановой кислоты; пентановой кислоты; гексановой кислоты; и октановой кислоты.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор превращения используют для превращения синтез-газа в один или более углеводородов и водную фракцию, при этом указанный катализатор превращения содержит носитель, при этом указанный носитель имеет поверхность, pH которой составляет от примерно 6,0 до примерно 8,0.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что один или более углеродсодержащих сырьевых материалов превращают в синтез-газ путем генерирования синтез-газа, получая, тем самым, синтез-газ с содержанием кислорода более 1000 ppm, при этом по меньшей мере часть кислорода в синтез-газе восстанавливают с помощью окислительно-восстановительного катализатора, получая, тем самым, синтез-газ с содержанием кислорода менее 250 ppm.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что водная фракция содержит менее 100 ppm одной или более карбоновых кислот.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что один или более углеродсодержащих сырьевых материалов превращают в синтез-газ путем генерирования синтез-газа, при этом указанный синтез-газ получают с содержанием кислорода более 250 ppm, при этом кислород в синтез-газе восстанавливают с помощью окислительно-восстановительного катализатора, при этом синтез-газ превращают в одно или более жидких топлив и водную фракцию с помощью катализатора превращения, при этом водная фракция содержит менее 25 ppm карбоновых кислот.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что водную фракцию рециркулируют обратно в процесс получения синтез-газа, при этом воду не обрабатывают для удаления одной или более карбоновых кислот.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что водную фракцию используют для вторичного или третичного извлечения нефти, при этом указанную воду не обрабатывают для удаления одной или более карбоновых кислот.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что один или более углеводородов, полученных при превращении синтез-газа, содержат менее 25% воска.

11. Способ по п.2, отличающийся тем, что один или более углеродсодержащих сырьевых материалов представляют собой один или более газофазных сырьевых материалов, выбранных из группы, состоящей из природного газа; биогаза; попутного газа; газа, сжигаемого в факеле; газообразных углеводородов; и отдельных компонентов, экстрагируемых из потоков природного газа.

12. Способ по п.2, отличающийся тем, что один или более углеродсодержащих сырьевых материалов представляют собой один или более жидкофазных сырьевых материалов, выбранных из группы, состоящей из глицериновых побочных продуктов, образующихся при производстве биодизельного топлива; остаточных углеводородных отходов, образующихся при очистке нефти; жиров из отбросов; и отработанных масел.

13. Способ по п.2, отличающийся тем, что один или более углеродсодержащих сырьевых материалов представляют собой один или более твердофазных сырьевых материалов, выбранных из группы, состоящей из пластмассы; сельскохозяйственных отходов; и древесины, получаемой при рекультивации леса.

14. Способ по п.4, отличающийся тем, что носитель катализатора превращения представляет собой оксид алюминия.

15. Способ по п.4, отличающийся тем, что один или более углеродсодержащих сырьевых материалов превращают в синтез-газ путем генерирования синтез-газа, получая, тем самым, синтез-газ с содержанием кислорода более 1000 ppm, при этом по меньшей мере часть кислорода в синтез-газе восстанавливают с помощью окислительно-восстановительного катализатора, получая, тем самым, синтез-газ с содержанием кислорода менее 250 ppm.

16. Способ по п.5, отличающийся тем, что окислительно-восстановительный катализатор включает материал на основе лантанида меди, содержащий более двух процентов по массе меди и менее одного процента по массе лантанида, при этом окислительно-восстановительный катализатор наносят на подложку с высокой удельной поверхностью, выбранную из группы, состоящей из оксида алюминия, диоксида кремния, углерода и их смесей.

17. Способ по п.15, отличающийся тем, что окислительно-восстановительный катализатор работает при тех же условиях температуры, давления и объемной скорости, что и катализатор превращения.

18. Система для прямого превращения синтез-газа в жидкие топлива для осуществления способа по п.1, отличающаяся тем, что указанная система включает:

а) генератор синтез-газа, содержащий устройство для превращения одного или более углеродсодержащих сырьевых материалов в синтез-газ;

б) каталитический реактор, содержащий окислительно-восстановительный катализатор, состоящий из материала на основе лантанида меди, нанесенный на подложку с высокой удельной поверхностью, выбранную из диоксида кремния, оксида алюминия, углеродных нанотрубок и/или их комбинаций, для снижения содержания кислорода в синтез-газе и катализатор превращения для превращения синтез-газа в один или более углеводородов и водную фракцию, при этом указанный катализатор превращения содержит носитель, при этом указанный носитель имеет поверхность, pH которой составляет от 6,0 до 8,0.

19. Система по п.18, отличающаяся тем, что один или более углеродсодержащих сырьевых материалов выбраны из группы, состоящей из газофазных сырьевых материалов; жидкофазных сырьевых материалов; и твердофазных сырьевых материалов.

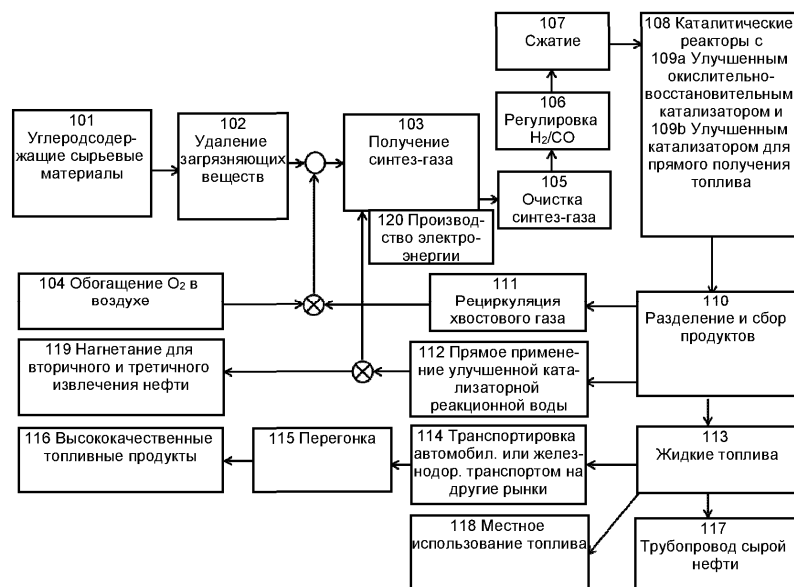
20. Система по п.18, отличающаяся тем, что носитель катализатора превращения представляет собой оксид алюминия.

21. Система по п.18, отличающаяся тем, что указанный материал на основе лантанида меди содержит более двух процентов по массе меди и менее одного процента по массе лантанида, при этом указанная подложка с высокой удельной поверхностью выбрана из группы, состоящей из оксида алюминия, диоксида кремния, углерода и их смесей.

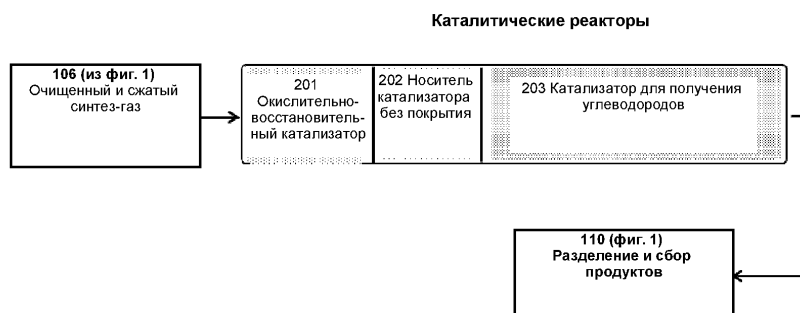
22. Система по п.18, отличающаяся тем, что указанная система дополнительно включает устройство для рециркуляции водной фракции обратно в генератор синтез-газа без устройства для обработки воды для удаления одной или более карбоновых кислот.

23. Система по п.18, отличающаяся тем, что указанная система дополнительно включает устройство для сбора жидкого топлива и его транспортировки автомобильным или железнодорожным транспортом.

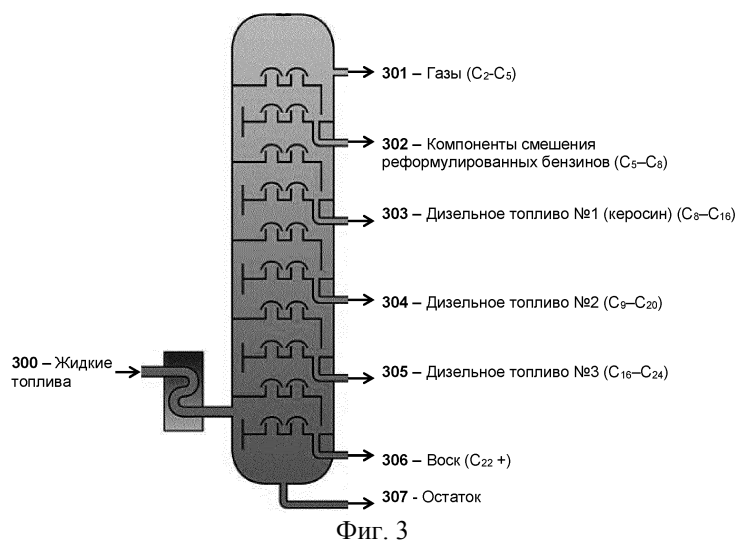
24. Система по п.22, отличающаяся тем, что указанная система дополнительно включает устройство для сбора жидкого топлива и его транспортировки автомобильным или железнодорожным транспортом.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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