

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202390787** (13) **A2**

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

(43) Дата публикации заявки  
**2023.07.31**

(22) Дата подачи заявки  
**2019.01.25**

(51) Int. Cl. **B01J 19/24** (2006.01)  
**C01B 3/34** (2006.01)  
**C01B 3/38** (2006.01)  
**C10G 2/00** (2006.01)  
**C10G 7/00** (2006.01)

---

(54) **МИКРОМАСШТАБНЫЙ СПОСОБ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ ТОПЛИВ ИЗ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РЕСУРСОВ**

---

(31) **15/932,037**

(32) **2018.01.26**

(33) **US**

(62) **202091606; 2019.01.25**

(71) Заявитель:  
**ГРЕЙРОК ТЕКНОЛОДЖИ, ЛЛС (US)**

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

(74) Представитель:  
**Нилова М.И. (RU)**

---

(57) Описан легкотранспортируемый микромасштабный способ прямого получения жидких топлив из факельного газа, биогаза, трудноизвлекаемого природного газа, выбросов природного газа в результате диссоциации гидрата метана и других малообъемных газофазных углеводородных ресурсов. Предложенный способ включает проектирование интегрированного ряда трубчатых каталитических реакторов, при этом каждый последующий каталитический реактор в таком ряду был спроектирован с возможностью применения больших объемов катализатора, благодаря чему достигается эффективность при однократном проходе, составляющая примерно 90% или более, при одновременном поддержании близких значений температуры и давления в каждом реакторе и без необходимости рециркуляции хвостового газа в реакторы. Как правило, в таком способе используют катализатор прямого получения топлива, который приводит к образованию необнаруживаемых уровней вредных карбоновых кислот в топливе и катализаторной реакционной воде. В результате непосредственно полученные высококачественные топлива не вызывают коррозию и не разлагаются при длительном хранении.

---

**A2**

**202390787**

**202390787**

**A2**

# **МИКРОМАСШТАБНЫЙ СПОСОБ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ ТОПЛИВ ИЗ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РЕСУРСОВ**

## **ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ**

Настоящее изобретение относится к транспортируемому микромасштабному способу прямого экономичного получения высококачественных жидких топлив из малообъемных газофазных углеводородных ресурсов.

## **УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ**

Технологии превращения газа в жидкость (GTL) для превращения природного газа в жидкие топлива существуют уже несколько десятилетий. Возрождение в последнее время интереса к превращению факельного газа, биогаза, природного газа и других малообъемных газофазных углеводородных ресурсов в жидкие топлива обеспечивает значительные успехи в быстрорастущей области GTL. Такие достижения подстегиваются необходимостью исключения и упрощения дорогостоящих типовых процессов, обычно применяемых на существующих среднемасштабных и крупномасштабных GTL установках (установках, работающих по технологии «газ в жидкость»).

На среднемасштабных и крупномасштабных установках обычно превращают в топливо и другие продукты приблизительно от 25 (примерно 707900 куб. м) до 250 млн стандартных куб. футов (примерно 7079000 куб. м) в сутки и более 250 млн стандартных куб. футов (примерно 7079000 куб. м) в сутки газофазных углеводородов, соответственно. На всех таких средних и крупных установках используют четыре основных процесса (A. de Klerk, 2012). Указанные процессы включают: 1) получение синтез-газа; 2) очистку синтез-газа; 3) каталитическое превращение синтез-газа в углеводородные продукты, при этом основным продуктом является воск; и 4) превращение воска в топлива путем применения сложных и дорогостоящих процессов очистки.

Помимо воска, на указанных установках получают побочные продукты, состоящие из хвостового газа, жидких углеводородов и каталитической реакционной воды. Состав и концентрация таких побочных продуктов зависят от состава и чистоты синтез-газа; конструкции каталитического реактора; состава катализатора и условий работы катализатора.

Синтез-газ можно получать из многих видов углеродсодержащих ресурсов, в том числе природного газа, угля, биомассы или практически любого углеродсодержащего сырья,

используя способы термохимического превращения. Такие способы термохимического превращения обычно подразделяют на способы, в которых 1) используют кислород или воздух, или 2) способы, в которых не используют кислород или воздух.

Способы получения синтез-газа, в которых используют кислород или воздух, обычно называют способами прямого превращения, частичного окисления (POX) или автотермического риформинга (ATR). POX осуществляют с применением субстехиометрических смесей газообразного углеводорода/кислорода в установках 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 помощью POX. В каждой из указанных систем применяют подачу кислорода, что требует доставку сжатого кислорода к установке, в которой используют один 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).

Превращение твердофазных и жидкофазных углеродсодержащих сырьевых материалов 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 от 1600 до 1700 °F (примерно от 870 до 930 °C) обычно используют катализаторы. Такой способ называется каталитическим паровым риформингом и является очень эффективным при риформинге других газофазных углеводородов, таких как C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> углеводороды и C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> гидроксиспирты и C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub> кетоны (Sa et al, 2010).

В таблице 1 приведены некоторые потенциальные загрязнители катализатора, содержащиеся в синтез-газе, и максимальные рекомендуемые 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.

Таблица 1: Потенциальные загрязнители катализатора в синтез-газе и их максимальные рекомендуемые уровни для превращения синтез-газа в углеводородные продукты

Загрязнители катализатора	Максимальные рекомендуемые уровни загрязнителей
Сероводород (H <sub>2</sub> S)	< 20 ppb
Диоксид серы (SO <sub>2</sub> )	< 200 ppb
Аммиак (NH <sub>3</sub> )	< 5 ppm
Цианистый водород (HCN)	< 20 ppb
Оксиды азота (NO <sub>x</sub> )	< 200 ppb
Хлористый водород (HCl)	< 35 ppb
Кислород (O <sub>2</sub> )	< 500 ppb
Общее содержание твердых частиц (PM <sub>2,5</sub> )	< 500 мкг/м <sup>3</sup>

Вредные карбоновые кислоты могут образоваться при реакции кислорода со свободными радикальными молекулами во время каталитического превращения синтез-газа с применением CO и H<sub>2</sub>. При образовании карбоновых кислот они будут приблизительно распределяться между жидким топливом, катализаторной реакционной водой и воском, как указано в таблице 2. 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 могут повреждать катализаторы, обычно применяемые 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)	Относительное 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

В современной области техники существует много способов очистки синтез-газа перед каталитическим превращением синтез-газа в углеводородные продукты. Термохимическое превращение газофазных углеводородов обеспечивает гораздо меньшие концентрации загрязнителей 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 во многих газофазных углеводородных ресурсах. Такие загрязнители могут быть легко удалены с применением разнообразных твердофазных связующих веществ, таких как оксид железа или оксид цинка.

Существуют 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)].

На всех современных среднемасштабных и крупномасштабных GTL установках синтез-газ превращают 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 примерно 40% или более 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 относительно небольшие объемы газофазных углеводородов.

Микро-GTL установки включают процессы, позволяющие превращать примерно от 0,05 до 2,5 млн стандартных куб. футов/сутки (от примерно 1415 до примерно 70800 куб. м/сутки) газофазных углеводородов в примерно от 5 до 250 баррелей/сутки (от примерно 0,79 до примерно 40 куб. м/сутки) жидких топлив. GTL установки, в которых превращают примерно от 2,5 до 50 млн стандартных куб. футов/сутки (от примерно 70800 до примерно

1415800 куб. м/сутки) газофазных углеводородов в примерно от 250 до 5000 баррелей/сутки (от примерно 40 до примерно 800 куб. м/сутки) топлива, обычно называют малыми GTL установками.

Существуют несколько типов каталитических реакторов, которые были 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 используют для размещения катализатора. 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 снижению активности катализатора. Такие реакторы работают в многоходовом режиме с удалением продуктов после каждого прохода и рециркуляцией непрореагировавшего синтез-газа обратно в каталитические реакторы. Как правило, от двух до трех проходов через указанные реакторы позволяют превратить в углеводородные продукты примерно 90 объемных процентов CO.

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. Воскообразные продукты необходимо отделять от частиц катализатора.

Микроканальные реакторы состоят из активных зон реактора, содержащих тысячи тонких технологических 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.

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

В общем случае, используя двух- или трехфазовый сепаратор, поток продуктов из каталитических реакторов разделяют на следующие фракции: хвостовой газ; конденсированные жидкие углеводороды, катализаторную реакционную воду и воски. Фракция хвостового газа обычно состоит из  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $C_1$ - $C_5$  углеводородов и оксигенированных органических соединений; конденсированная фракция содержит  $C_5$ - $C_{24}$  углеводороды и оксигенированные органические соединения; восковая фракция содержит  $C_{23}$ - $C_{100+}$  углеводороды; и фракция катализаторной реакционной воды состоит из воды, содержащей до примерно 5,0 объемных процентов растворенных оксигенированных органических соединений.

Поскольку при применении трубчатых реакторов с рециркуляцией хвостового газа эффективность каталитического превращения синтез-газа обычно составляет примерно 90% или выше, в хвостовом газе будет оставаться некоторое количество  $H_2$  и  $CO$ . Кроме того, хвостовой газ содержит некоторое количество  $CH_4$ , который образуется в результате каталитической реакции. Состав хвостового газа зависит от типа термохимического процесса, применяемого катализатора и рабочих условий. Такой хвостовой газ можно рециркулировать обратно в систему термохимического превращения с получением дополнительного количества синтез-газа и/или его можно использовать в качестве топлива для горелок. Практически все описанные каталитические процессы использовались для превращения синтез-газа, главным образом, в воск.

## **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Преимущества такого микромасштабного GTL способа обобщены ниже. Необходимыми являются только три основных модульных процесса, в том числе: 1) блок очистки синтез-газа и блок генератора синтез-газа; 2) каталитические реакторы и блок отделения/сбора продуктов; и 3) блок хозяйственного обеспечения, включающий насосы для рециркуляции, системы управления технологическим процессом и сети инженерно-технического обеспечения. Такая микромасштабная GTL установка может экономично и эффективно превращать газофазные углеводороды в количестве примерно от 0,05 до 2,5 млн стандартных куб. футов (от примерно 1415 до примерно 70800 куб. м/сутки) в сутки и даже меньшие объемы газа, составляющие от 0,00 до 0,05 млн стандартных куб. футов (от 0,00 до примерно 1415 куб. м) в сутки, и более высокие объемы газа, составляющие от примерно 2,5 млн стандартных куб. футов (примерно 70800 куб. м) в сутки до 10 млн стандартных куб. футов (примерно 283200 куб. м) в сутки, непосредственно в высококачественные жидкие топлива.

Каталитический реактор работает при умеренных температурах от 350 до 450 °F (от примерно 177 до примерно 232 °C), предпочтительно от 400 до 425 °F (от примерно 204 до примерно 218 °C) и часовых объемных скоростях газа от 100 до 10000, предпочтительно от 1000 до 2500. Поскольку в таком реакторе для быстрого отвода тепла от экзотермической каталитической реакции используют высокоэффективное охлаждение паром, за один проход через несколько каталитических последовательно соединенных реакторов можно обеспечить эффективность превращения  $H_2$  и CO в продукты, составляющую более примерно 70 мольных процентов, предпочтительно более примерно 80 мольных процентов или более предпочтительно более 90 мольных процентов. Это позволяет уменьшить или исключить дорогостоящее повторное сжатие и рециркуляцию каталитического хвостового газа обратно в каталитические реакторы. Каталитический хвостовой газ рециркулируют обратно на стадию генерирования синтез-газа для получения дополнительного количества синтез-газа, используют в качестве топлива для горелок, используют для выработки энергии или применяют различные комбинации перечисленных способов рециркуляции.

Такой катализатор приводит к образованию очень небольшого количества воска (<25 объемных процентов, предпочтительно <5 объемных процентов и более предпочтительно <2 объемных процентов при среднем отношении  $H_2/CO$  2,06), при этом полученный воск остается в каталитическом реакторе в виде жидкости при рабочих температурах в диапазоне от 400 до 425 °F (от примерно 204 до примерно 218 °C), поскольку он представляет собой легкий парафин, состоящий преимущественно из  $C_{22}$ - $C_{35}$  углеводородов. Такой сжиженный воск проходит через каталитические реакторы и его либо удаляют из нижней части реакторов, либо отделяют в барабане, что не мешает потоку синтез-газа. Поскольку получают очень мало воска, для превращения воска в топлива не требуются сложные и дорогостоящие способы рафинирования.

В одном из случаев рабочие условия каталитического реактора могут быть изменены (что может включать изменение отношения  $H_2:CO$ , часовой объемной скорости газа, давления или температуры), и в зависимости от конкретных рабочих условий полученное распределение углеводородов в топливном продукте изменяется таким образом, чтобы оптимизировать топливные продукты для продажи на конкретных рынках. Например, при уменьшении отношения  $H_2:CO$  ниже 2,0:1,0 выпуск продукции сместит распределение углеводородов в сторону более высокой молекулярной массы, что может быть желательно в некоторых секторах рынка и в некоторых областях применения. И наоборот, отношение  $H_2:CO$  можно увеличить до более 2,0:1,0 для смещения распределения углеводородов в сторону более низкой молекулярной массы.

Поскольку катализаторная реакционная вода содержит необнаруживаемые уровни агрессивных и вредных карбоновых кислот, составляющие менее примерно 100 ppm, или предпочтительно менее 25 ppm, или более предпочтительно менее 15 ppm, такую катализаторную воду, как правило, можно непосредственно рециркулировать и использовать в установке парового риформинга. В результате для работы установки требуется небольшое количество воды от внешних источников или такая вода вообще не требуется. Высококачественное топливо состоит из C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> углеводородов, которые можно непосредственно использовать во внедорожных дизельных двигателях, смешивать при содержании примерно 20 объемных процентов с традиционным нефтяным дизельным топливом или подвергать легкой перегонке с получением различных топливных продуктов, в зависимости от требований местного рынка.

## **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

На фиг. 1 проиллюстрированы основные процессы для микромасштабной GTL системы.

На фиг. 2 показаны детали каталитического реактора 1, содержащего катализатор прямого получения топлива.

На фиг. 3 проиллюстрированы типы топливных продуктов, полученных в результате перегонки жидких топлив, полученных непосредственно из микромасштабной GTL системы.

## **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Первый аспект микромасштабного способа согласно настоящему изобретению представляет собой введение катализатора 109b прямого получения топлива, разработанного для прямого производства высококачественных жидких топлив и катализаторной реакционной воды, содержащей необнаруживаемые или едва обнаруживаемые вредные карбоновые кислоты. В этом контексте «необнаруживаемый» определяют как значения, которые находятся на уровне предела обнаружения или ниже его, при этом указанный предел обнаружения представляет собой самую низкую концентрацию, которую можно надежно распознать, но которая лежит ниже уровня, количественно определяемого с приемлемой точностью. Предел количественного определения представляет собой самую низкую концентрацию, которую можно не только обнаружить, но и количественно определить с определенной степенью точности. Предел

количественного определения всегда превышает предел обнаружения, обычно в три или четыре раза. Например, предел обнаружения метода ГХ/МС (газовой хроматографии/массовой спектрометрии), применяемого для количественного определения оксигенированных углеводов, перечисленных в таблице 4, составлял 25 ppm, а предел количественного определения составлял от 75 до 100 ppm. «Едва обнаруживаемый» определяют как значения между пределом обнаружения и пределом количественного определения. Поэтому «необнаруживаемый» или «едва обнаруживаемый» определяют как <25-100 ppm.

Когда катализатор прямого получения топлива, описанный в патентах США 8394862 (8/2013) и 9090831 (7/2015), получают с применением носителя, рН поверхности которого близок к нейтральному (например, рН примерно 7,0), и когда концентрация кислорода в синтез-газе составляет менее 5000 ppm, предпочтительно менее 1000 ppm и более предпочтительно менее 500 ppm, специфические карбоновые кислоты не обнаруживают в катализаторной реакционной воде и фракциях жидкого топлива при уровне выше примерно 100 ppm, предпочтительно не выше примерно 25 ppm и более предпочтительно не выше примерно 15 ppm.

Характеристики катализатора включают: Форма катализатора в идеале представляет собой экструдат с лепестковым, гофрированным или лопастным поперечным сечением, но также может представлять собой сферу, гранулу, порошок или другую форму носителя, обеспечивающую эффективную работу. Например, применение лепестковой конструкции позволяет значительно увеличить отношение площади к объему в каталитическом реакторе, что, тем самым, улучшает объемную эффективность каталитической реакторной системы. Лепестковые конструкции также обеспечивают улучшенный перепад давления, что приводит к меньшей разности давлений перед слоем катализатора и после него, особенно при применении их в реакторах с неподвижным слоем.

Эффективный радиус таблетки катализатора или носителя относится к максимальному радиусу, который представляет собой расстояние от средней точки носителя до поверхности носителя. Для лепестковых носителей эффективный радиус таблетки относится к минимальному расстоянию между средней точкой и наружной поверхностью таблетки. В некоторых случаях эффективный радиус таблетки составляет примерно 600 мкм или менее. В других случаях эффективный радиус таблетки составляет примерно 300 мкм или менее.

Материал таблетки катализатора или носителя может быть пористыми. В некоторых случаях средний диаметр поверхностных пор материала носителя составляет более примерно 100 ангстрем. В других случаях указанный диаметр составляет более 80 ангстрем.

Любой подходящий материал, который может иметь нейтральную поверхность (например, рН примерно 7,0), можно использовать в качестве материала носителя для катализатора в процессе Фишера-Тропша. Неограничивающие примеры носителей включают оксиды металлов, такие как оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид циркония, оксид магния или комбинации перечисленных оксидов металлов. В качестве носителя часто используют оксид алюминия.

Каталитически активные металлы, которые включены в материал носителя или диспергированы в нем, включают вещества, способствующие получению дизельного топлива в каталитической реакции. Например, такие металлы включают кобальт, железо, никель или любые их комбинации. К материалу носителя также могут быть добавлены различные промоторы. Примеры промоторов включают церий, рутений, лантан, платину, рений, золото, никель и родий.

В некоторых случаях носитель катализатора имеет прочность на раздавливание от примерно 1 фунта/мм (примерно 0,45 кг/мм) до примерно 10 фунтов/мм (примерно 4,5 кг/мм) и удельную поверхность по методу БЭТ более примерно 75 м<sup>2</sup>/г. В других случаях катализатор имеет прочность на раздавливание от примерно 2 фунтов/мм (примерно 0,91 кг/мм) до примерно 5 фунтов/мм (примерно 2,3 кг/мм) и удельную поверхность по методу БЭТ более примерно 100 м<sup>2</sup>/г. В еще других случаях катализатор имеет прочность на раздавливание примерно от 3 фунтов/мм (примерно 1,4 кг/мм) до 4 фунтов/мм (примерно 1,8 кг/мм). В еще других случаях катализатор имеет удельную поверхность по методу БЭТ более примерно 125 м<sup>2</sup>/г или 150 м<sup>2</sup>/г.

Распределение активного металла на носителе обычно составляет от примерно 2% до примерно 10%. Часто распределение активного металла составляет от примерно 3% до примерно 5% (например, примерно 4%). Распределение активного металла представляет собой долю атомов на поверхности катализатора, которые подвергаются воздействию, что выражается следующим образом:  $D = NS/NT$ , где  $D$  представляет собой диспергирование,  $NS$  представляет собой количество поверхностных атомов, и  $NT$  представляет собой общее количество атомов материал. Диспергирование увеличивается с уменьшением размера кристаллитов.

В некоторых случаях катализатор на носителе содержит кобальт, железо, никель или их комбинации, нанесенные в количестве примерно от 5% масс. до 30% масс. на гамма-оксид алюминия, имеющий нейтральную поверхность, более типично нанесенные в количестве примерно 20% масс. на гамма-оксид алюминия, имеющий нейтральную поверхность, в расчете на общую массу катализатора на носителе. Кроме того, в указанных случаях состав катализатора на носителе включает выбранные комбинации одного или

более промоторов, состоящих из рутения, палладия, платины, золота, никеля, рения и их комбинаций, в количестве примерно от 0,01 до 20,0% масс., более типично примерно от 0,1 до 0,5% масс. на промотор. Способы получения катализатора включают пропитывание и другие способы получения, обычно применяемые в промышленности и описанные в данной области техники.

Жидкие топлива, полученные непосредственно путем применения катализатора согласно настоящему изобретению, обладают очень незначительными или вообще не обладают коррозионными свойствами и очень мало подвергаются или вообще не подвергаются окислению или разложению во время хранения и могут храниться годами без изменения. Кроме того, катализаторную реакцию воду, как правило, можно непосредственно рециркулировать 112 в генератор 103 синтез-газа.

При применении катализатора согласно настоящему изобретению для превращения синтез-газа непосредственно в топлива катализаторная реакция вода содержит очень мало карбоновых кислот или содержит необнаруживаемые уровни карбоновых кислот. В таблице 4 суммированы данные о содержании гидроксиалканов (например, спиртов) и карбоновых кислот в катализаторной реакционной воде, полученной в результате катализа синтез-газа, который был произведен путем парового риформинга природного газа, газоконденсатных жидкостей и глицерина с применением катализатора согласно настоящему изобретению.

Хотя, как было установлено, общая концентрация гидроксиалканов составила 12831 ppm, 16560 ppm и 18877 ppm, соответственно, в случае синтез-газа, полученного из перечисленных трех видов сырья, уксусная кислота, пропионовая кислота и малоновая кислота в образцах катализаторной реакционной воды не обнаруживались (содержание каждой составляло менее примерно 25 ppm).

Поскольку гидроксиалканы и карбоновые кислоты будут распределяться между катализаторной реакционной водой и топливом, возможное присутствие карбоновых кислот в жидких топливах можно легко оценить с помощью испытания на коррозию медной полосы согласно ASTM D130. При наличии карбоновых кислот поверхность медной полосы изменяет цвет, изменение которого характеризуют показателями от 1a до 4c, при этом обозначение 1a указывает на очень небольшую коррозию или ее отсутствие, тогда как при 4c топливо вызывает коррозию медной полосы с появлением темно-коричневого/черного цвета, что свидетельствует о том, что указанное топливо содержит неприемлемые уровни карбоновых кислот (ASTM International, 2012). Было установлено, что топлива, полученные непосредственно из указанных видов сырья, обеспечивают

результат испытания, соответствующий Ia, что подтвердило, что карбоновые кислоты являются необнаруживаемыми.

Таблица 4: Концентрация оксигенированных органических соединений в катализаторной реакционной воде, полученной из синтез-газа, полученного из различных газофазных углеводородов путем применения катализатора прямого получения топлива

Оксигенированное органическое соединение	Газофазный углеводородный ресурс		
	Природный газ	Испаренные газоконденсатные жидкости	Испаренный глицерин
	Концентрация (ppm) в катализаторной реакционной воде <sup>1</sup>		
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
Уксусная кислота	< 25	< 25	< 25
Пропионовая кислота	< 25	< 25	< 25
Малоновая кислота	< 25	< 25	< 25
Всего	12,831	16,560	18,877

<sup>1</sup>«Необнаруживаемый» определяют как значения, которые находятся на уровне или ниже предела обнаружения, составляющего 25 ppm, при этом предел обнаружения представляет собой самую низкую концентрацию, которую можно надежно распознать, но которая лежит ниже уровня, количественно определяемого с приемлемой точностью.

Второй аспект микромасштабного способа согласно настоящему изобретению представляет собой прямую рециркуляцию катализаторной реакционной воды, поскольку такая вода содержит необнаруживаемые или едва обнаруживаемые вредные карбоновые кислоты. Если в процессах производства синтез-газа не требуется много пара, например, для установки риформинга синтез-газа с поршневым двигателем, такую катализаторную реакционную воду можно использовать для извлечения дополнительного количества нефти из расположенной рядом нефтяной скважины.

При наличии нефти в подземных горных породах, таких как песчаник, карбонат или сланец, такую нефть в общем случае можно разрабатывать путем бурения ствола скважины в нефтеносном пласте, позволяя существующим градиентам давления вытеснять нефть вверх по стволу скважины. Такой способ известен как первичный метод извлечения нефти. Если и когда градиенты давления недостаточны для добычи нефти с требуемой скоростью, обычно используют усовершенствованный способ добычи для извлечения дополнительного количества нефти. Такой способ известен как вторичный метод извлечения нефти.

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

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

Было обнаружено, что гидроксиды (спирты), состоящие из от одного до четырех атомов углерода, растворенные в воде, являются идеальными с точки зрения третичного извлечения нефти [патент США 7559372 (7/2009)]. Однако добавление смешанных спиртов в воду для третичного извлечения нефти представляет собой очень дорогостоящую процедуру. Поскольку такая катализаторная реакционная вода, полученная из катализатора, описанного в настоящем документе, содержит до примерно 2,0 объемных процентов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> спиртов, она идеально подходит для прямого применения при третичном извлечении нефти.

Под микромасштабными GTL системами обычно подразумевают установки, на которых превращают менее примерно 2,5 млн стандартных куб. футов (примерно 70800 куб. м) в сутки (MMScf/сутки) газофазных углеводородов в жидкие углеводородные продукты. Среднемасштабные и крупномасштабные GTL системы невозможно экономически масштабировать для переработки менее примерно 2,5 млн стандартных куб.

футов (примерно 70800 куб. м) в сутки газофазных углеводородов без исключения основных типовых процессов и упрощения других процессов.

На фиг. 1 проиллюстрированы аспекты типовых процессов для микромасштабного GTL способа согласно настоящему изобретению. Указанный способ включает: ряд каталитических реакторов 108 (фиг. 2), которые устраняют или уменьшают потребность в повторном сжатии и рециркуляции хвостового газа; катализатор 109 прямого получения топлива, обеспечивающий в жидком топливе и катализаторной реакционной воде необнаруживаемые уровни отдельных карбоновых кислот, составляющие менее или равно примерно 100 ppm, или предпочтительно менее 25 ppm, или более предпочтительно менее 15 ppm; процесс прямой рециркуляции катализаторной реакционной воды 112 для применения в качестве пара в генераторе 103 синтез-газа и/или для применения при третичном извлечении 119 нефти; введение жидкого топлива непосредственно в трубопровод 117 для сырой нефти; прямое использование топлива на месте для внедорожных дизельных двигателей, применяемых в генераторах, компрессорах, насосах, тракторах и т. д. 118; или транспортировку жидких топлив в другое место для получения высококачественных жидких топливных продуктов 116 (фиг. 3), соответствующих или превышающих стандарты ASTM и/или другие эквивалентные топливные стандарты.

На фиг. 3 приведены детали каталитического реактора, применяемого в типовом процессе 108 (фиг. 2), который содержит ряд последовательно соединенных четырех реакторов 202-205, предназначенных для эффективного однократного прямого превращения очищенного и сжатого синтез-газа 201 в высококачественное топливо 207.

Способ согласно настоящему изобретению приводит к исключению нескольких необязательных типовых процессов и упрощению других процессов, что обеспечивает значительное снижение капитальных, эксплуатационных затрат, мобильность системы и простоту эксплуатации при микромасштабном прямом получении жидких топлив из газофазных углеводородных ресурсов.

Следующее описание приведено с целью обеспечения любого специалиста в данной области техники возможностью реализовать и использовать настоящее изобретение, при этом указанное описание представлено в контексте конкретного применения и его требований. Различные модификации описанных вариантов реализации будут очевидны специалистам в данной области техники, и общие принципы, определенные в настоящем документе, могут быть применены к другим вариантам реализации и применениям без отклонения от сущности и объема настоящего изобретения. Таким образом, настоящее изобретение не ограничено показанным вариантом реализации, но должно соответствовать

самому широкому объему, согласующемуся с принципами и особенностями, описанными в настоящем документе.

Термин «содержит» и его грамматические эквиваленты используют в настоящем документе для обозначения необязательного присутствия и других компонентов, ингредиентов, стадий и т.д. Например, полученный продукт, содержащий компоненты А, В и С, может содержать только компоненты А, В и С или может содержать не только компоненты А, В и С, но также один или более других компонентов.

На фиг. 1 приведены основные типовые процессы для одного из вариантов реализации настоящего изобретения. Газофазные углеводородные ресурсы и/или ресурсы в виде испаренных жидких углеводородов вводят в систему 101. Указанные ресурсы могут представлять собой природный газ; биогаз; попутный газ; газофазные углеводороды (например, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>); смесь широкой фракции углеводородов или смесь газоконденсатных жидкостей (NGL); отдельные компоненты, извлеченные из потоков природного газа, такие как этан, пропан, бутан или другие компоненты, конденсаты природного газа (C<sub>5+</sub>); или другие аналогичные газы или жидкости (такие как нефтяной конденсат), которые могут легко испаряться с образованием газа. Перед подачей в генератор 103 синтез-газа из газофазных углеводородов удаляют 102 любые вредные загрязняющие вещества, такие как соединения серы.

В первом генераторе 103 синтез-газа для облегчения превращения углеводородов в синтез-газ используют пар. Такой пар получают главным образом в результате прямой рециркуляции и применения катализаторной реакционной воды 112, при этом для исключения образования элементарного углерода в некоторых случаях может потребоваться подпиточная вода для регулирования отношения водяного пара к углероду. В генераторе 103 синтез-газа используют катализатор, который эффективно превращает метан и другие углеводороды в синтез-газ при рабочих температурах ниже примерно 1700 °F (примерно 930 °C). Для удаления любых загрязняющих веществ, которые могут все еще присутствовать в синтез-газе, можно использовать блок 105 доочистки синтез-газа. Поскольку в процессе каталитического парового риформинга отношение H<sub>2</sub>/CO может стать слишком высоким, для доведения такого отношения примерно до 2,2 используют мембранную систему 106. Для увеличения давления синтез-газа примерно до 350 psi (примерно 2413 кПа) может потребоваться сжатие 107.

Можно использовать альтернативный генератор 103 синтез-газа, в котором для получения синтез-газа применяют модифицированный поршневой двигатель [Публикация заявки на патент США 2014/0144397 (5/2014)]. Мембранный сепаратор (Lin et al, 2013) или систему 104 короткоциклового адсорбции при переменном давлении пара (VPS A) [Praxair,

2016] используют для обогащения воздуха  $O_2$  примерно от 30% до 93%, соответственно, для введения с газофазными углеводородами в генератор 103 синтез-газа с поршневым двигателем.

Загрязняющие вещества, содержащиеся в синтез-газе, которые могут быть образованы генератором 103 синтез-газа, представляющим собой установку риформинга с поршневым двигателем, такие как аммиак, HCN и твердые частицы, удаляют путем применения способов, обычно используемых в данной области техники 105. Поскольку отношение  $H_2/CO$  находится в почти идеальном диапазоне от 1,6 до 2,0, регулировка указанного отношения 106 не требуется. Для увеличения давления синтез-газа примерно до 350 psi (примерно 2413 кПА) может потребоваться сжатие 107.

На фиг. 2 приведены детали конструкции каталитического реактора 200, содержащего ряд нескольких последовательно соединенных реакторов 202-205, предназначенных для эффективного однопроходного прямого превращения синтез-газа в высококачественное топливо (на фиг. 2 показаны 4 последовательно соединенных реактора). Такая конфигурация исключает необходимость повторного сжатия и рециркуляции хвостового газа, которые обычно используют в существующей области техники. Ряд нескольких горизонтальных или вертикальных каталитических реакторов или реакторов, расположенных под углом относительно горизонтальной и вертикальной ориентации 200, предназначен для эффективного превращения в продукты примерно 70 мольных процентов, предпочтительно 80 мольных процентов или более предпочтительно 90 мольных процентов  $H_2$  и CO, содержащихся в синтез-газе, без повторного сжатия и рециркуляции синтез-газа. Согласно предпочтительным вариантам реализации для достижения требуемых результатов используют от двух до пяти реакторов (например, 2 реактора, 3 реактора, 4 реактора или 5 реакторов) или используют от шести до десяти реакторов (например, 6 реакторов, 7 реакторов, 8 реакторов, 9 реакторов или десять реакторов).

Такие многотрубчатые каталитические реакторы 202-205 эффективно отводят тепло от экзотермической каталитической реакции. Они работают при температуре от примерно 350 °F до 450 °F (от примерно 177 °C до примерно 232 °C), но предпочтительно от 400 до 430 °F (от примерно 204 °C до примерно 221 °C); при давлении от примерно 250 до 450 psig (от примерно 1724 до примерно 3103 кПА изб.); и объемных скоростях газа от примерно 100 до 10000 час<sup>-1</sup>, но предпочтительно от 500 до 3 000 час<sup>-1</sup>.

Очищенный синтез-газ 201 (фиг. 2) вводят в каталитический реактор 1 202, работающий при температурах, давлениях и объемных скоростях, необходимых для превращения примерно 35% CO и  $H_2$ , подлежащих превращению в продукты. Оставшиеся CO и  $H_2$  и продукты из каталитического реактора 1 202 вводят в удлиненный

каталитический реактор 2 203, работающий при температурах, давлениях и объемных скоростях, необходимых для превращения примерно 50% оставшихся CO и H<sub>2</sub> в дополнительные продукты.

Оставшиеся CO и H<sub>2</sub> и продукты из каталитического реактора 2 203 вводят в еще более длинный каталитический реактор 3 204, работающий при требуемых температурах, давлениях и объемных скоростях для превращения примерно 65% оставшихся CO и H<sub>2</sub> в дополнительные продукты.

Однако согласно некоторым вариантам реализации указанные реакторы могут иметь разное количество трубок, или согласно другим вариантам реализации они имеют одинаковый размер и/или имеют одинаковое количество трубок. Уникальное расположение и конструкция таких каталитических реакторов обеспечивает эффективность превращения CO и H<sub>2</sub> в жидкие топлива, составляющую примерно 90% или более, без необходимости отделения жидких топлив и каталитической реакционной воды от каталитического хвостового газа, а также повторного сжатия и рециркуляции продуктов, что обычно используют в современной области техники.

Катализатор 109 прямого получения топлива получают, как описано Schuetzle в патенте США 9090831 (7/2015), за исключением того, что используют носитель катализатора, имеющий почти нейтральные поверхностные свойства (определяемые как поверхность, которая не является ни кислой, ни основной).

При применении носителя катализатора, поверхность которого не является ни кислой, ни основной, в топливе и каталитической реакционной воде образуются обнаруживаемые вредные карбоновые кислоты.

В результате непосредственно порученные жидкие топлива не вызывают коррозию или обладают очень незначительными или вообще не обладают коррозионными свойствами, очень мало подвергаются или вообще не подвергаются окислению или разложению во время хранения и могут храниться годами без изменения. Кроме того, в общем случае каталитическую реакционную воду можно без каких-либо проблем непосредственно рециркулировать 112 в генератор синтез-газа, такой как установка парового риформинга 103.

В некоторых случаях, когда генератор синтез-газа требует мало пара или не требует пар, такой как генератор синтез-газа с поршневым двигателем, каталитическую реакционную воду можно закачивать в нефтяные скважины для вторичного или третичного извлечения нефти 119.

Жидкие топлива разделяют путем применения трехфазового сепаратора 110 на хвостовой газ 111 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> углеводороды, окисленные углеводороды, CO<sub>2</sub> и

непрореагировавшие  $H_2$  и  $CO$ ), катализаторную реакцию воду 112 и жидкие топлива 113 (в основном состоящие из  $C_5$ - $C_{24}$  углеводородов и оксигенированных органических соединений). Кроме того, образуется небольшое количество воска (в основном состоящего из  $C_{24}$ - $C_{40}$  углеводородов). Согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения образуется менее 25% масс. воска по массе относительно всего выпуска продукции и; согласно предпочтительному варианту образуется менее 5% масс. воска, и согласно более предпочтительному варианту образуется менее 2% масс. воска.

Согласно некоторым вариантам реализации настоящего изобретения для оптимизации экономических параметров для применения на конкретном рынке рабочие условия каталитического реактора можно изменять для изменения конечной линейки продукции. Рабочие условия в каталитическом реакторе, влияющие на линейку выпускаемой продукции, включают отношение  $H_2:CO$ , часовую объемную скорость газа, давление и/или температуру. Например, при уменьшении отношения  $H_2:CO$  ниже 2,0:1 выпуск продукции сместится в сторону распределения более тяжелых углеводородов, что может быть желательно в некоторых секторах рынка и в некоторых областях применения. Согласно некоторым вариантам реализации настоящего изобретения хвостовой газ 111 можно рециркулировать в термохимический генератор 103 синтез-газа, где указанный хвостовой газ может быть превращен в дополнительное количество синтез-газа или использован в качестве топлива для горелок.

Необязательным аспектом настоящего изобретения является прямая рециркуляция катализаторной реакционной воды 112 в установку парового риформинга или, при применении генератора синтез-газа, требующего небольшого количества пара или не требующего пара, катализаторную реакционную воду можно использовать непосредственно для третичного извлечения нефти. Такая инновация стала возможной, поскольку катализаторная реакционная вода содержит необнаруживаемые или едва обнаруживаемые уровни вредных карбоновых кислот.

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.

Жидкое топливо 113 можно собирать 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 топлива согласно фиг. 3 включают: компоненты смешения реформулированных бензинов (приблизительно  $C_5$ – $C_8$  углеводороды и оксигенированные органические соединения) 303; дизельное топливо №1 (керосин) (приблизительно  $C_8$ – $C_{16}$  углеводороды и оксигенированные органические соединения) 304; дизельное топливо №2 305 (приблизительно  $C_9$ – $C_{20}$  углеводороды и оксигенированные органические соединения); дизельное топливо №3 306 (приблизительно  $C_{16}$ – $C_{23}$  углеводороды и оксигенированные органические соединения); и небольшую фракцию 307 воска ( $C_{22+}$  углеводороды и оксигенированные органические соединения). Получают небольшое количество газов ( $C_2$ – $C_5$ ) 302, а также небольшой остаток (в основном окисленные углеводороды) 308.

Для дальнейшей перегонки жидких углеводородов для отделения высокоценных альфа-олефинов и гидроксидов от жидких топлив можно использовать альтернативные или дополнительные способы. Альтернативный вариант реализации включает прямое введение жидких топлив в совмещенный трубопровод 117 для сырой нефти на устье нефтяной скважины, при этом указанные топлива смешивают с сырой нефтью для транспортировки на нефтеперерабатывающий завод и/или завод по химической переработке. 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 каталитическом реакторе совместно с каталитическим реактором 108 с получением промежуточного метанольного сырья, которое можно транспортировать на рафинировочную и/или химическую установку для дальнейшей переработки с получением топлив и/или химических соединений. Такая установка также может быть интегрирована с установкой для получения аммиака, при этом избыточное количество водорода из GTL установки используют в качестве сырья в установке для получения аммиака, оптимизируя, тем самым, экономические параметры производства указанного продукта.

В некоторых случаях для предотвращения коксования и других нежелательных реакций в некоторых генераторах 103 синтез-газа отношение воды к углероду в сырье регулируют в диапазоне 1,5-3,0/1,0 и предпочтительно 2,0-3,0/1,0 для предотвращения коксования и других нежелательных реакций риформинга. Хотя некоторое количество подпиточной воды может быть необходимо при запуске интегрированного процесса, описанного на фиг. 1, как правило, для поддержания эффективного процесса каталитического парового риформинга после запуска будет достаточно каталитической реакционной воды без необходимости применения подпиточной воды.

В некоторых случаях способы согласно настоящему изобретению включают следующие процессы:

Подходящий углеводородный ресурс и/или ресурс в виде испаренных жидких углеводородов вводят в генератор синтез-газа, содержащий катализатор. В некоторых случаях подаваемый материал представляет собой поток природного газа или его отдельный компонент. Перед введением в генератор синтез-газа из газофазных углеводородов удаляют нежелательные загрязняющие вещества. В одном из типов генераторов синтез-газа для облегчения превращения углеводородов в синтез-газ используют пар. В другом типе генератора синтез-газа для получения синтез-газа используют модифицированный поршневой двигатель.

В тех случаях, когда пар способствует превращению углеводородов, его в основном получают в результате прямой рециркуляции воды, полученной в процессе прямого получения согласно настоящему изобретению. Как правило, в результате прямой рециркуляции получают более 50 массовых процентов пара. Часто в результате прямой рециркуляции получают по меньшей мере 60 массовых процентов, по меньшей мере 70 массовых процентов, по меньшей мере 80 массовых процентов или по меньшей мере 90 массовых процентов пара.

Катализатор, применяемый в генераторе синтез-газа, превращает углеводороды в синтез-газ при температурах ниже примерно 1700 °F (примерно 930 °C). Для удаления любых загрязняющих веществ, которые могут присутствовать в синтез-газе, используют необязательный блок доочистки. Если отношение  $H_2/CO$  в синтез-газе слишком велико, для регулирования указанного отношения можно использовать систему мембранного разделения. В некоторых случаях для увеличения давления синтез-газа используют сжатие, например, давление в диапазоне от примерно 300 psi (примерно 2068 кПа) до примерно 500 psi (примерно 3447 кПа), от примерно 300 psi (примерно 2068 кПа) до примерно 450 psi (примерно 3103 кПа), от примерно 300 psi (примерно 2068 кПа) до примерно 400 psi (примерно 2758 кПа), от примерно 325 psi (примерно 2241 кПа) до примерно 475 psi (примерно 3275). Концентрация кислорода в синтез-газе обычно составляет менее 1000 ppm. Часто концентрация кислорода составляет менее 750, 500 или 250 ppm.

Полученный синтез-газ вводят в многотрубчатые каталитические реакторы, обычно в 2, 3, 4 или 5 соединенных последовательно реакторов, расположенных либо в горизонтальном, либо в вертикальном положении, либо под углом относительно горизонтальной и вертикальной ориентации. Каталитические реакторы обычно работают при следующих условиях температуры, давления и объемной скорости газа: от примерно 400 до примерно 430 °F (от примерно 204 до примерно 221 °C), например, от примерно 400

до примерно 415 °F (от примерно 204 °C до примерно 213 °C) или от примерно 415 до примерно 430 °F (от примерно 204 °C до примерно 221 °C); от примерно 250 до примерно 450 psig (от примерно 1724 до примерно 3103 кПа изб.), например, от примерно 250 до примерно 300 psig (от примерно 1724 до примерно 2068 кПа изб.), от примерно 300 psig до примерно 350 psig (от примерно 2068 до примерно 2413 кПа изб.), от примерно 350 psig до примерно 400 psig (от примерно 2413 до примерно 2758 кПа изб.), от примерно 400 psig до примерно 450 psig (от примерно 2758 до примерно 3103 кПа изб.); при часовой объемной скорости от примерно 500 до примерно 3000, например, от примерно 500 до примерно 750, от примерно 750 до примерно 1000, от примерно 1250 до примерно 1500, от примерно 1500 до примерно 1750, от примерно 1750 до примерно 2000, от примерно 2000 до примерно 2250, от примерно 2250 до примерно 2500, от примерно 2500 до примерно 2750, от примерно 2750 до примерно 3000.

Каждый каталитический реактор содержит катализатор, обычно катализатор на носителе. Носитель катализатора имеет ряд физических и химических свойств, таких как тип материала, форма, радиус таблетки, средний диаметр пор, прочность на раздавливание, объем пор и площадь поверхности. Перечисленные свойства обычно находятся в определенном диапазоне по величине или отличительному признаку, как указано ниже: материалы, в том числе оксиды металлов (например, оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид циркония, магний или их комбинации), цеолиты и углеродные нанотрубки, имеющие приблизительно нейтральный поверхностный pH (например, pH в диапазоне от 6,5 до 7,5, pH в диапазоне от 6,75 до 7,25, и предпочтительно pH приблизительно 7,0); формы, в том числе лепестковые (например, три, четыре или пять лепестков равной или неравной длины), гофрированные или лопастные поперечные сечения, сферическая форма, гранула и порошок; радиус таблетки менее примерно 600 мкм, менее 500 мкм, менее 400 мкм или менее 300 мкм; средний диаметр пор более примерно 75 ангстрем, более примерно 100 ангстрем, более 110 ангстрем или более 120 ангстрем; прочность на раздавливание от примерно 1 фунта/мм (примерно 0,45 кг/мм) до примерно 10 фунтов/дюйм (примерно 4,5 кг/мм), например, от примерно 1 фунта/мм (примерно 0,45 кг/мм) до примерно 7,5 фунтов/мм (примерно 3,4 кг/мм), от примерно 1,5 фунта/мм (примерно 0,68 кг/мм) до примерно 6,0 фунтов/мм (примерно 2,7 кг/мм), от примерно 2,0 фунтов/мм (примерно 0,91 кг/мм) до примерно 5,5 фунтов/мм (примерно 2,5 кг/мм), от примерно 2,5 фунтов/мм (примерно 1,1 кг/мм) до примерно 5,0 фунтов/мм (примерно 2,3 кг/мм) или от примерно 3,0 фунтов/мм (примерно 1,4 кг/мм) до примерно 4,5 фунтов/мм (примерно 2,0 кг/мм); удельная поверхность по методу БЭТ более примерно 75 м<sup>2</sup>/г, более примерно 100 м<sup>2</sup>/г, более 125 м<sup>2</sup>/г или более 150 м<sup>2</sup>/г.

Катализатор на носителе имеет ряд физических и химических свойств, таких как тип активного металла, диспергирование активного металла, массовый процент катализатора на носителе, тип промотора и массовый процент промотора. Такие свойства обычно находятся в определенном диапазоне по величине или отличительному признаку, как указано ниже: активный металл, в том числе кобальт, железо, никель или их комбинации; диспергирование от примерно 2 процентов до примерно 10 процентов, например, от примерно 2 процентов до примерно 4 процентов, от примерно 4 процентов до примерно 6 процентов, от примерно 6 процентов до примерно 8 процентов, от примерно 8 процентов до примерно 10 процентов; массовый процент катализатора на носителе от примерно 5 массовых процентов до примерно 30 массовых процентов, от 10 массовых процентов до примерно 25 массовых процентов, от 15 массовых процентов до примерно 25 массовых процентов или от 17,5 массовых процентов до примерно 22,5 массовых процентов; промотор, в том числе рутений, палладий, платина, золото, никель, рений, иридий, серебро, осмий или их комбинации; массовый процент промотора от примерно 0,01 массового процента до примерно 2,0 массовых процентов, например, от примерно 0,05 массового процента до примерно 1,75 массовых процентов, от примерно 0,075 массового процента до примерно 1,50 массовых процентов, от примерно 0,1 массового процента до примерно 1,25 массовых процентов, от примерно 0,1 массового процента до примерно 1,0 массового процента, от 0,1 массового процента до примерно 0,75 массового процента или от примерно 0,1 массового процента до примерно 0,5 массового процента.

При наличии трех последовательно соединенных многотрубчатых каталитических реакторов очищенный синтез-газ вводят в первый каталитический реактор. Он работает при таких температурах, давлениях и объемных скоростях, при которых более 25% CO и H<sub>2</sub> превращаются в продукты. В некоторых случаях превращается более 30%; в других случаях превращается примерно 35%. Оставшиеся CO и H<sub>2</sub> и продукты из реактора 1 вводят в реактор 2, работающий в таких условиях, при которых более 35% подаваемого материала превращается в продукты. В некоторых случаях превращается более 40%, более 45% или примерно 50%. Оставшиеся CO, H<sub>2</sub> и продукты вводят в реактор 3, работающий в таких условиях, при которых превращается более 50% подаваемого материала. В некоторых случаях превращается более 55%, более 60% или примерно 65%. Последовательно соединенные многотрубчатые каталитические реакторы обеспечивают по меньшей мере 80% эффективность превращения CO и H<sub>2</sub> в жидкие топлива (например, N-алканы C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>). В некоторых случаях такие реакторы обеспечивают по меньшей мере 85% эффективность превращения, по меньшей мере 90% эффективность превращения, по меньшей мере 92,5% эффективность превращения или по меньшей мере 95% эффективность превращения.

Указанная эффективность достигается без повторного сжатия и/или рециркуляции катализаторного хвостового газа.

Произведенная продукция (продукт) последовательно соединенных многотрубчатых каталитических реакторов, как правило, включает жидкое топливо и воду. Жидкое топливо и вода обычно содержат каждое менее 500 ppm в сумме уксусной кислоты, пропионовой кислоты и малоновой кислоты («объединенные кислоты»). В некоторых случаях жидкое топливо и вода каждое содержат менее 250 ppm объединенных кислот, менее 200 ppm объединенных кислот, менее 150 ppm объединенных кислот, менее 100 ppm объединенных кислот, менее 50 ppm объединенных кислот или менее 25 ppm объединенных кислот.

В других случаях способы согласно настоящему изобретению включают следующие процессы:

1) Для облегчения превращения углеводородов в газ в генераторе синтез-газа используют пар. В результате прямой рециркуляции воды, полученной в процессе производства согласно настоящему изобретению, получают более 60 массовых процентов, или 70 массовых процентов, или 80 массовых процентов пара. Концентрация кислорода в синтез-газе составляет менее 1000 ppm или менее 500 ppm. Три многотрубчатых каталитических реактора соединены последовательно по горизонтали. Рабочие условия: от 400 до примерно 430 °F (от примерно 204 до примерно 221 °C); от примерно 250 psig (примерно 1724 кПа изб.) до примерно 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) или от примерно 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) до примерно 450 psig (примерно 3103 кПа изб.); объемная скорость от примерно 500 до примерно 1750 или от примерно 1750 до примерно 3000. Катализатор на носителе, при этом указанный носитель имеет приблизительно нейтральный pH и при этом носитель обладает следующими физическими и химическими свойствами: оксид алюминия в качестве материала; лепестковая форма; радиус таблетки менее примерно 500 мкм; средний диаметр пор более 110 ангстрем; прочность на раздавливание от примерно 3 фунтов/мм (примерно 1,4 кг/мм) до примерно 4,5 фунтов/мм (примерно 2,0 кг/мм); удельная поверхность по методу БЭТ более 100 м<sup>2</sup>/г или более 125 м<sup>2</sup>/г. Катализатор обладает следующими физическими и химическими свойствами: активный металл представляет собой кобальт; распределение активного металла от примерно 2 процентов до примерно 4 процентов или от примерно 4 процентов до примерно 6 процентов; массовый процент активного металла на носителе от примерно 15 массовых процентов до 25 массовых процентов; промотор представляет собой рутений, рений, палладий или платину; массовый процент промотора от примерно 0,1 массового процента до примерно 0,5 массового процента. Первый последовательно соединенный реактор позволяет превратить в продукты более 30% CO и H<sub>2</sub>; второй реактор позволяет превратить

в продукты более 45% подаваемого материала; третий реактор позволяет превратить в продукты более 60% подаваемого материала. Три последовательно соединенных реактора обеспечивают по меньшей мере 90% эффективность превращения, по меньшей мере 92,5% эффективность превращения или по меньшей мере 95% эффективность превращения. Указанная эффективность достигается без повторного сжатия и/или рециркуляции катализаторного хвостового газа.

Полученное жидкое топливо и вода каждое содержат менее 100 ppm в сумме уксусной кислоты, пропионовой кислоты и малоновой кислоты, менее 50 ppm в сумме и предпочтительно менее 25 ppm в сумме. Конечную воду непосредственно рециркулируют для обеспечения пара для генератора синтез-газа.

2) Для облегчения превращения углеводородов в синтез-газ в генераторе синтез-газа используют пар. В результате прямой рециркуляции воды, полученной в процессе производства согласно настоящему изобретению, получают более 60 массовых процентов, или 70 массовых процентов, или 80 массовых процентов пара. Концентрация кислорода в синтез-газе составляет менее 1000 ppm, менее 500 ppm или предпочтительно менее 250 ppm. Три многотрубчатых каталитических реактора, соединенных последовательно по горизонтали. Рабочие условия: от 400 до примерно 430 °F (от примерно 204 до примерно 221 °C); от примерно 250 psig (примерно 1724 кПа изб.) до примерно 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) или от примерно 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) до примерно 450 psig (примерно 3103 кПа изб.); часовая объемная скорость газа от примерно 500 до примерно 1750 или от примерно 1750 до примерно 3000. Катализатор на носителе, при этом указанный носитель имеет приблизительно нейтральный pH и при этом носитель обладает следующими физическими и химическими свойствами: оксид алюминия в качестве материала; лепестковая форма; радиус таблетки менее примерно 500 мкм; средний диаметр пор более 110 ангстрем; прочность на раздавливание от примерно 3 фунтов/мм (примерно 1,4 кг/мм) до примерно 4,5 фунтов/мм (примерно 2,0 кг/мм); удельная поверхность по методу БЭТ более 100 м<sup>2</sup>/г или более 125 м<sup>2</sup>/г. Катализатор обладает следующими физическими и химическими свойствами: активный металл представляет собой железо; распределение активного металла от примерно 2 процентов до примерно 4 процентов или от примерно 4 процентов до примерно 6 процентов; массовый процент активного металла на носителе от примерно 15 массовых процентов до 25 массовых процентов; промотор представляет собой рутений, рений, палладий или платину; массовый процент промотора от примерно 0,1 массового процента до примерно 0,5 массового процента. Первый последовательно соединенный реактор позволяет превратить в продукты более 30% CO и H<sub>2</sub>; второй реактор позволяет превратить в продукты более 45% подаваемого материала;

третий реактор позволяет превратить в продукты более 60% подаваемого материала. Три последовательно соединенных реактора обеспечивают по меньшей мере 90% эффективность превращения, по меньшей мере 92,5% эффективность превращения или по меньшей мере 95% эффективность превращения. Указанная эффективность достигается без повторного сжатия и/или рециркуляции катализаторного хвостового газа. Полученное жидкое топливо и вода каждое содержат менее 100 ppm в сумме уксусной кислоты, пропионовой кислоты и малоновой кислоты. Конечную воду непосредственно рециркулируют для обеспечения пара для генератора синтез-газа.

3) Для облегчения превращения углеводородов в газ в генераторе синтез-газа используют пар. В результате прямой рециркуляции воды, полученной в процессе производства согласно настоящему изобретению, получают более 60 массовых процентов, или 70 массовых процентов, или 80 массовых процентов пара. Концентрация кислорода в синтез-газе составляет менее 1000 ppm или менее 500 ppm. Три многотрубчатых каталитических реактора, соединенных последовательно по горизонтали. Рабочие условия: от 400 до примерно 430 °F (от примерно 204 до примерно 221 °C); от примерно 250 psig (примерно 1724 кПа изб.) до примерно 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) или от примерно 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) до примерно 450 psig (примерно 3103 кПа изб.), объемная скорость от примерно 500 до примерно 1750 или от примерно 1750 до примерно 3000. Катализатор на носителе, при этом указанный носитель имеет приблизительно нейтральный pH и при этом носитель обладает следующими физическими и химическими свойствами: оксид алюминия в качестве материала; лепестковая форма; радиус таблетки менее примерно 500 мкм; средний диаметр пор более 110 ангстрем; прочность на раздавливание от примерно 3 фунтов/мм (примерно 1,4 кг/мм) до примерно 4,5 фунтов/мм (примерно 2,0 кг/мм); удельная поверхность по методу БЭТ более 100 м<sup>2</sup>/г или более 125 м<sup>2</sup>/г. Катализатор обладает следующими физическими и химическими свойствами: активный металл представляет собой никель; распределение активного металла от примерно 2 процентов до примерно 4 процентов или от примерно 4 процентов до примерно 6 процентов; массовый процент активного металла на носителе от примерно 15 массовых процентов до 25 массовых процентов; промотор представляет собой рутений, рений, палладий или платину; массовый процент промотора от примерно 0,1 массового процента до примерно 0,5 массового процента. Первый последовательно соединенный реактор позволяет превратить в продукты более 30% CO и H<sub>2</sub>; второй реактор позволяет превратить в продукты более 45% подаваемого материала; третий реактор позволяет превратить в продукты более 60% подаваемого материала. Три последовательно соединенных реактора обеспечивают по меньшей мере 90% эффективность превращения, по меньшей мере 92,5%

эффективность превращения или по меньшей мере 95% эффективность превращения. Указанная эффективность достигается без повторного сжатия и/или рециркуляции катализаторного хвостового газа. Полученное жидкое топливо и вода каждое содержат менее 100 ppm в сумме уксусной кислоты, пропионовой кислоты и малоновой кислоты, менее 50 ppm в сумме и предпочтительно менее 25 ppm в сумме. Конечную воду непосредственно рециркулируют для обеспечения пара для генератора синтез-газа.

4) Генератор синтез-газа, в котором используют модифицированный поршневой двигатель. В результате прямой рециркуляции воды, полученной в процессе производства согласно настоящему изобретению, получают более примерно 70 массовых процентов, предпочтительно примерно 80 массовых процентов или более предпочтительно 90 массовых процентов пара. Концентрация кислорода в синтез-газе составляет менее 1000 ppm, менее 500 ppm или предпочтительно менее 250 ppm. Три многотрубчатых каталитических реактора, соединенных последовательно по горизонтали. Рабочие условия: от 400 до примерно 430 °F (от примерно 204 до примерно 221 °C); от примерно 250 psig (примерно 1724 кПа изб.) до примерно 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) или от примерно 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) до примерно 450 psig (примерно 3103 кПа изб.); объемная скорость (GHSV) от примерно 500 до примерно 1750 или от примерно 1750 до примерно 3000. Катализатор на носителе, при этом указанный носитель имеет приблизительно нейтральный pH и при этом носитель обладает следующими физическими и химическими свойствами: оксид алюминия в качестве материала; лепестковая форма; радиус таблетки менее примерно 500 мкм; средний диаметр пор более 110 ангстрем; прочность на раздавливание от примерно 3 фунтов/мм (примерно 1,4 кг/мм) до примерно 4,5 фунтов/мм (примерно 2,0 кг/мм); удельная поверхность по методу БЭТ более 100 м<sup>2</sup>/г или более 125 м<sup>2</sup>/г. Катализатор обладает следующими физическими и химическими свойствами: активный металл представляет собой кобальт; распределение активного металла от примерно 2 процентов до примерно 4 процентов или от примерно 4 процентов до примерно 6 процентов; массовый процент активного металла на носителе от примерно 15 массовых процентов до 25 массовых процентов; промотор представляет собой рутений, рений, палладий или платину; массовый процент промотора от примерно 0,1 массового процента до примерно 0,5 массового процента. Первый последовательно соединенный реактор позволяет превратить в продукты более 30% CO и H<sub>2</sub>; второй реактор позволяет превратить в продукты более 45% подаваемого материала; третий реактор позволяет превратить в продукты более 60% подаваемого материала. Три последовательно соединенных реактора обеспечивают по меньшей мере 90% эффективность превращения, по меньшей мере 92,5% эффективность превращения или по меньшей мере 95%

эффективность превращения. Указанная эффективность достигается без повторного сжатия и/или рециркуляции катализаторного хвостового газа. Полученное жидкое топливо и вода каждое содержат менее примерно 100 ppm в сумме уксусной кислоты, пропионовой кислоты и малоновой кислоты, менее 50 ppm в сумме и предпочтительно менее 25 ppm в сумме. Конечную воду используют в процессе третичного извлечения нефти.

5) Генератор синтез-газа, в котором используют модифицированный поршневой двигатель. В результате прямой рециркуляции воды, полученной в процессе производства согласно настоящему изобретению, получают более 60 массовых процентов или 70 массовых процентов, 80 массовых процентов пара или предпочтительно 90 массовых процентов пара. Концентрация кислорода в синтез-газе составляет менее 1000 ppm, менее 500 ppm или предпочтительно менее 250 ppm. Три многотрубчатых каталитических реактора, соединенных последовательно по горизонтали. Рабочие условия: от 400 до примерно 430 °F (от примерно 204 до примерно 221 °C); от примерно 250 psig (примерно 1724 кПа изб.) до примерно 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) или от примерно 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) до примерно 450 psig (примерно 3103 кПа изб.); объемная скорость (GHSV) от примерно 500 до примерно 1750 или от примерно 1750 до примерно 3000. Катализатор на носителе, при этом указанный носитель имеет приблизительно нейтральный pH и при этом носитель обладает следующими физическими и химическими свойствами: оксид алюминия в качестве материала; лепестковая форма; радиус таблетки менее примерно 500 мкм; средний диаметр пор более 110 ангстрем; прочность на раздавливание от примерно 3 фунтов/мм (примерно 1,4 кг/мм) до примерно 4,5 фунтов/мм (примерно 2,0 кг/мм); удельная поверхность по методу БЭТ более 100 м<sup>2</sup>/г или более 125 м<sup>2</sup>/г. Катализатор обладает следующими физическими и химическими свойствами: активный металл представляет собой железо; распределение активного металла от примерно 2 процентов до примерно 4 процентов или от примерно 4 процентов до примерно 6 процентов; массовый процент активного металла на носителе от примерно 15 массовых процентов до 25 массовых процентов; промотор представляет собой рутений, рений, палладий или платину; массовый процент промотора от примерно 0,1 массового процента до примерно 0,5 массового процента. Первый последовательно соединенный реактор позволяет превратить в продукты более 30% CO и H<sub>2</sub>; второй реактор позволяет превратить в продукты более 45% подаваемого материала; третий реактор позволяет превратить в продукты более 60% подаваемого материала. Три последовательно соединенных реактора обеспечивают по меньшей мере 90% эффективность превращения, по меньшей мере 92,5% эффективность превращения или по меньшей мере 95% эффективность превращения. Указанная эффективность достигается без повторного сжатия и/или рециркуляции

катализаторного хвостового газа. Полученное жидкое топливо и вода каждое содержат менее 100 ppm в сумме уксусной кислоты, пропионовой кислоты и малоновой кислоты, менее 50 ppm в сумме и предпочтительно менее 25 ppm в сумме. Конечную воду используют в процессе третичного извлечения нефти.

б) Генератор синтез-газа, в котором используют модифицированный поршневой двигатель. В результате прямой рециркуляции воды, полученной в процессе производства согласно настоящему изобретению, получают более 60 массовых процентов, или 70 массовых процентов, или 80 массовых процентов пара. Концентрация кислорода в синтез-газе составляет менее 1000 ppm, менее 500 ppm или предпочтительно менее 250 ppm. Три многотрубчатых каталитических реактора, соединенных последовательно по горизонтали. Рабочие условия: от 400 до примерно 430 °F (от примерно 204 до примерно 221 °C); от примерно 250 psig (примерно 1724 кПа изб.) до примерно 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) или от примерно 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) до примерно 450 psig (примерно 3103 кПа изб.); объемная скорость (GHSV) от примерно 500 до примерно 1750 или от примерно 1750 до примерно 3000. Катализатор на носителе, при этом указанный носитель имеет приблизительно нейтральный pH и при этом носитель обладает следующими физическими и химическими свойствами: оксид алюминия в качестве материала; лепестковая форма; радиус таблетки менее примерно 500 мкм; средний диаметр пор более 110 ангстрем; прочность на раздавливание от примерно 3 фунтов/мм (примерно 1,4 кг/мм) до примерно 4,5 фунтов/мм (примерно 2,0 кг/мм); удельная поверхность по методу БЭТ более 100 м<sup>2</sup>/г или более 125 м<sup>2</sup>/г. Катализатор обладает следующими физическими и химическими свойствами: активный металл представляет собой никель; распределение активного металла от примерно 2 процентов до примерно 4 процентов или от примерно 4 процентов до примерно 6 процентов; массовый процент активного металла на носителе от примерно 15 массовых процентов до 25 массовых процентов; промотор представляет собой рутений, рений, палладий или платину; массовый процент промотора от примерно 0,1 массового процента до примерно 0,5 массового процента. Первый последовательно соединенный реактор позволяет превратить в продукты более 30% CO и H<sub>2</sub>; второй реактор позволяет превратить в продукты более 45% подаваемого материала; третий реактор позволяет превратить в продукты более 60% подаваемого материала. Три последовательно соединенных реактора обеспечивают по меньшей мере 90% эффективность превращения, по меньшей мере 92,5% эффективность превращения или по меньшей мере 95% эффективность превращения. Указанная эффективность достигается без повторного сжатия и/или рециркуляции катализаторного хвостового газа. Полученное жидкое топливо и вода

каждое содержат менее 100 ppm в сумме уксусной кислоты, пропионовой кислоты и малоновой кислоты. Конечную воду используют в процессе третичного извлечения нефти.

При применении описанного выше способа «1», «2» или «3» в микро-GTL установке, позволяющей превращать примерно от 0,05 до 2,5 млн стандартных куб. футов/сутки (от примерно 1415 до примерно 70800 куб. м/сутки) газофазных углеводородов в примерно от 5 до 250 баррелей/сутки (от примерно 0,79 до примерно 40 куб. м/сутки) жидких топлив, и при размещении указанной микро-GTL установки на таком участке, на который необходимо транспортировать воду (т.е. доставлять на указанный участок наземным, воздушным или водным транспортом от места на расстоянии по меньшей мере 2,5 мили (примерно 4 км)) для обеспечения пара для облегчения превращения углеводородов в газ, рециркуляция воды, содержащей менее примерно 100 ppm в сумме уксусной кислоты, пропионовой кислоты и малоновой кислоты, позволяет уменьшить стоимость получения жидкого топлива на по меньшей мере 1 процент. В некоторых случаях это снижает стоимость получения жидкого топлива на по меньшей мере 2 процента, на по меньшей мере 3 процента, на по меньшей мере 4 процента или на по меньшей мере 5 процентов.

При применении описанного выше способа «1», «2» или «3» в микро-GTL установке, позволяющей превращать примерно от 0,05 до 2,5 млн стандартных куб. футов/сутки (от примерно 1415 до примерно 70800 куб. м/сутки) газофазных углеводородов в примерно от 5 до 250 баррелей/сутки (от примерно 0,79 до примерно 40 куб. м/сутки) жидких топлив, и при размещении указанной микро-GTL установки на таком участке, на котором необходимо использовать обессоленную воду (например, воду из источника соленой воды, где указанная вода была обработана для удаления всей или значительного количества соли) для обеспечения пара для облегчения превращения углеводородов в газ, рециркуляция воды, содержащей менее примерно 100 ppm в сумме уксусной кислоты, пропионовой кислоты и малоновой кислоты, позволяет уменьшить стоимость получения жидкого топлива на по меньшей мере 1 процент. В некоторых случаях это снижает стоимость получения жидкого топлива на по меньшей мере 2 процента, на по меньшей мере 3 процента, на по меньшей мере 4 процента или на по меньшей мере 5 процентов.

При применении описанного выше способа «4», «5» или «6» в микро-GTL установке, позволяющей превращать примерно от 0,05 до 2,5 млн стандартных куб. футов/сутки (от примерно 1415 до примерно 70800 куб. м/сутки) газофазных углеводородов в примерно от 5 до 250 баррелей/сутки (от примерно 0,79 до примерно 40 куб. м/сутки) жидких топлив, количество нефти, извлеченной посредством третичного метода добычи нефти с применением конечной воды, составляет в среднем по меньшей мере один баррель (примерно 0,16 куб. м) в сутки в течение периода времени, составляющего по меньшей мере

30 дней. В некоторых случаях такое количество составляет в среднем по меньшей мере два барреля (примерно 0,32 куб. м) в сутки, по меньшей мере пять баррелей (примерно 0,80 куб. м) в сутки или по меньшей мере 10 баррелей (примерно 1,6 куб. м) в сутки в течение по меньшей мере 30 дней.

Жидкие топлива, полученные согласно настоящему изобретению, можно хранить в стальных, пластмассовых резервуарах или резервуарах других типов, обычно применяемых для хранения топлива, при средней температуре, превышающей или равной 60 °F (примерно 16°C), в течение по меньшей мере шести месяцев без образования более 25 г отложений/куб. м топлива согласно стандарту EN 1575 I без добавления биоцида или обработки для повышения стабильности топлива. См. Czarnocki et al. "Diesel Fuel Degradation During Storage Process", CHEMİK 2015, 69, 11, 771-778. В некоторых случаях жидкое топливо можно хранить в тех же условиях без образования более 20 г отложений/куб. м, без образования более 15 г отложений/куб. м, без образования более 10 г отложений/куб. м или без образования более 5 г отложений/куб. м без добавления биоцида или обработки для повышения стабильности топлива.

Приведенное выше описание вариантов реализации настоящего изобретения было приведено только для целей иллюстрации и описания. Не предполагается, что указанное описание является исчерпывающим или ограничивает настоящее изобретение описанными формами. Соответственно, практикующим 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.

## **ПРИМЕРЫ**

Приведены примеры процессов и описано, как такие процессы можно наилучшим образом интегрировать с вариантами реализации типовых процессов, применяемых в микромасштабном GTL способе согласно настоящему изобретению.

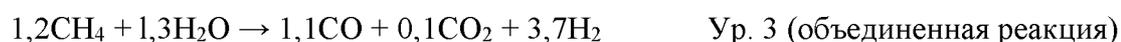
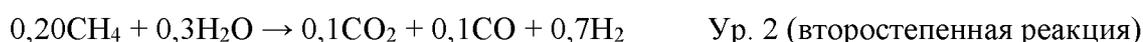
Хотя существует много способов получения синтез-газа из газофазных углеводородных ресурсов, каталитический паровой риформинг представляет собой типичный способ получения синтез-газа, поскольку метан можно превратить в синтез-газ при температурах ниже примерно 1700 °F (примерно 930 °C) и обычно в диапазоне от 1600 до 1650 °F (от примерно 870 до примерно 900 °C), при этом эффективность такого превращения метана составляет более 97%.

Средний состав газофазных углеводородных ресурсов из нефтяных скважин меняется в широких пределах в зависимости от местоположения скважины как показано в таблице 5. Однако в целях простоты для демонстрации двух предпочтительных способов риформинга будет использован средний состав газофазных углеводородов из Северной Дакоты.

Таблица 5: Средний состав газов, добываемых из нефтяных скважин в Северной Дакоте и Нью-Мексико.

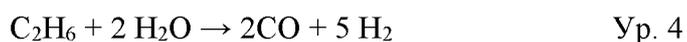
Газофазные компоненты	Концентрация (объемный процент)	
	Северная Дакота (среднее значение)	Нью-Мексико (диапазон)
Метан	59,3	74-95
Этан	17,7	0-10
Пропан	9,4	0-5
Бутан	2,7	0-3
Пентан+	0,92	0-0,5
Диоксид углерода	0,51	0-10
Кислород	Не определено	0-0,2
Азот	7,1	0-3

Хотя каталитический паровой риформинг метана согласно реакции в уравнении 1 должен обеспечивать в идеале отношение  $H_2/CO$ , равное 3,0/1,0, согласно уравнению 2 из части метана, содержащегося в синтез-газе, образуется дополнительное количество  $H_2$ , в результате чего стехиометрия реакции определяется уравнением. 3.



В результате отношение  $H_2/CO$ , полученное в установке каталитического 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 1,08, но предпочтительно лежать в диапазоне от 1,5 до 3,0, чтобы исключить возможность образования элементарного углерода.

При каталитическом паровом риформинге этана, второго наиболее распространенного газофазного углеводорода, содержащегося в образце из Северной Дакоты, был получен синтез-газ с отношением  $H_2/CO$  2,50/1,0, как определено уравнением 4.



При каталитическом паровом риформинге пропана, третьего наиболее распространенного газофазного углеводорода, содержащегося в образце из Северной Дакоты, был получен синтез-газ с отношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  2,33/1,0, как определено уравнением 5.



В таблице 6 приведен состав синтез-газа, полученного в генераторе синтез-газа при введении среднего состава газофазных углеводородов, добытых из нефтяных скважин в Северной Дакоте. Отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в этом случае составляло 3,00.

Таблица 6: Средний состав синтез-газа, полученного при превращении факельного газа, добываемого в Северной Дакоте, при применении каталитического парового риформинга при температуре  $\sim 1625$  °F (885 °C)

Компоненты синтез-газа	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2+$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	Всего
Объемный процент	70,4	23,5	2,0	0,3	2,4	1,7	100,0

В таблице 7 приведен средний состав синтез-газа, полученного при превращении факельного газа, добываемого в Северной Дакоте, при применении каталитического парового риформинга при  $\sim 1625$  °F (885 °C) после мембранного отделения  $\text{H}_2$  для доведения отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  до примерно 2,20/1,00.

Таблица 7: Средний состав синтез-газа, полученного при превращении факельного газа, добываемого в Северной Дакоте, при применении каталитического парового риформинга при  $\sim 1625$  °F (885 °C) и мембранного отделения  $\text{H}_2$  для доведения отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  до 2,20/1,00

Компоненты синтез-газа	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2+$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	Всего
Объемный процент	63,4	28,8	2,5	0,3	2,9	2,1	100,0

Во втором предпочтительном генераторе 103 синтез-газа используют поршневой дизельный двигатель, который был трансформирован для работы на газофазных углеводородах в двухтопливном режиме. При работе такого двигателя в условиях

обогащения (например, при коэффициенте эквивалентности [топливо/воздух] более примерно 1,8) из газофазных углеводородов получают синтез-газ.

В таблице 8 суммировано влияние коэффициента эквивалентности на превращение  $\text{CH}_4$ , отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  и выбросы твердых частиц. Систему VPSA (вакуумной короткоцикловой адсорбции) использовали для увеличения концентрации кислорода в воздухе от 21% до примерно 93%. Такой уровень обогащения позволяет указанному двигателю работать при коэффициенте эквивалентности от 2,0 до 2,2 и значительно снижает концентрацию азота в синтез-газе. При указанном коэффициенте эквивалентности метан превращался с эффективностью примерно от 91 до 93% в синтез-газ, отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в котором составляло от 1,62 до 1,85.

При добавлении к газофазным углеводородам небольшого количества  $\text{H}_2$  (примерно 5%) отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  увеличивалось до 1,83 и 1,95 при коэффициенте эквивалентности 2,0 и 2,2 соответственно. Такое количество  $\text{H}_2$  можно получить путем рециркуляции хвостового газа 111 в генератор 103 синтез-газа.

Выбросы твердых частиц при коэффициентах эквивалентности от 2,0 до 2,2 составляли примерно от 0,09 до 0,13 мг/л (от 90000 до 130000 мкг/куб. м). Поскольку спецификация в отношении загрязнителей для катализаторов в каталитическом реакторе составляет 500 мкг/куб. м или менее, такие уровни выбросов твердых частиц должны быть значительно снижены.

Поскольку сажеуловители дизельного двигателя представляют собой общепризнанные технологии, добавление сажеуловителей к установке риформинга с таким двигателем может уменьшить выбросы твердых частиц до уровня ниже 500 мкг/куб. м. Указанные сажеуловители могут работать в режиме опережения-запаздывания, так что поток синтез-газа не прерывается.

Таблица 8: Влияние коэффициента эквивалентности на превращение  $\text{CH}_4$ , отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  и выбросы твердых частиц для установки риформинга с поршневым двигателем

Коэффициент эквивалентности ( $\text{CH}_4/\text{O}_2$ )	% превращения $\text{CH}_4$	Отношения $\text{H}_2/\text{CO}$		Выбросы твердых частиц (мг/м <sup>3</sup> )	
		Без добавления $\text{H}_2$	Добавление 5% $\text{H}_2$	Без добавления $\text{H}_2$	Добавление 5% $\text{H}_2$
2,0	91	1,62	1,83	0,14	0,09
2,2	93	1,85	1,95	0,18	0,13

В таблице 9 приведен средний состав синтез-газа, полученного при превращении факельного газа, добываемого в Северной Дакоте, при применении установки риформинга с поршневым двигателем, когда хвостовой газ из каталитического реактора рециркулируют обратно в установку риформинга с двигателем. Отношение  $H_2/CO$  в синтез-газе составляло примерно 1,95 при коэффициенте эквивалентности 2,2. Указанное отношение находится в приемлемом диапазоне для катализатора прямого получения топлива.

Таблица 9: Средний состав синтез-газа, полученного при превращении факельного газа, добываемого в Северной Дакоте, в синтез-газ при применении установки риформинга с поршневым двигателем (коэффициент эквивалентности 2,2) с рециркуляцией хвостового газа из каталитического реактора

$H_2$	CO	$CH_4$	$CO_2$	$N_2$	Всего
45	23	19	4	9	100,0

Каталитический реактор 108 состоял из ряда нескольких последовательно соединенных реакторов, предназначенных для эффективного однопроходного прямого превращения синтез-газа в высококачественное топливо. Такая конфигурация исключала необходимость повторного сжатия и рециркуляции хвостового газа через каталитический реактор, что обычно используют в существующей области техники. Приведенный пример иллюстрирует, как указанные три реактора способны превращать в продукты примерно 90 мольных процентов  $H_2$  и CO, содержащихся в синтез-газе, без повторного сжатия и рециркуляции синтез-газа. Состав синтез-газа (таблица 10), полученного в генераторе 103 синтез-газа посредством каталитического парового риформинга, использовали в качестве материала, подаваемого в каталитический реактор 108, при применении катализатора 109 прямого получения топлива.

Таблица 10: Превращение синтез-газа и получение продуктов в каталитическом реакторе при применении катализатора прямого получения топлива

Компоненты	Состав (объемный процент)				
	Подаваемый материал из генератора синтез-газа <sup>1</sup>	Выпускаемая продукция из 1 реактора	Выпускаемая продукция из 2 реактора	Выпускаемая продукция из 3 реактора	Выпускаемая продукция из 4 реактора

H <sub>2</sub>	63,4	55,8	36,3	22,1	5,7
CO	28,8	25,8	17,6	10,9	3,5
CH <sub>4</sub>	2,5	2,9	3,5	6,2	13,1
H <sub>2</sub> /CO	2,20	2,12	2,06	2,03	1,97
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> углеводороды	0,3	1,1	1,8	2,9	3,9
CO <sub>2</sub>	2,9	3,2	4,7	6,6	7,1
N <sub>2</sub>	2,1	2,3	3,4	4,5	5,9
Промежуточное количество Неконденсируемые продукты	100,0	91,1	67,3	53,2	39,2
C <sub>5</sub> -C <sub>24</sub> углеводороды	-	8,9	32,5	46,4	59,8
C <sub>24</sub> + углеводороды	-	-	0,2	0,4	0,6
Промежуточное количество Конденсируемые продукты	0,0	8,9	32,7	46,8	60,8
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

В таком примере 10,4%, 38,9%, 62,2% и 88,9% CO в совокупности превращались в продукты в первом, втором, третьем и четвертом реакторах, соответственно. Общая степень превращения H<sub>2</sub> и CO составляла 90,0% и 88,9% соответственно. Конденсирующиеся продукты (C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>) и неконденсирующиеся хвостовые газы составляли 60,8 объемных процентов и 39,2 объемных процентов от общего объема газофазных компонентов. В таблице 11 приведен состав хвостового газа после удаления конденсирующихся продуктов.

Таблица 11: Состав хвостового газа после превращения синтез-газа в каталитических реакторах с катализатором прямого получения топлива

H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Всего
14,5	8,9	33,4	9,9	18,1	15,1	100,0

В заключение, такой ряд из четырех горизонтальных или вертикальных каталитических реакторов или реакторов, расположенных под углом относительно горизонтальной и вертикальной ориентации, позволил эффективно превратить в продукты примерно 90%  $H_2$  и  $CO$ , содержащихся в синтез-газе, при одновременном поддержании постоянными температуры и давления газов в каждом реакторе. Кроме того, отсутствовала необходимость удаления продуктов с каждой стадии и рециркуляции хвостового газа в реакторы.

Катализатор прямого получения топлива работал в условиях температуры, давления и объемной скорости, при которых примерно 90%  $H_2$  и  $CO$ , содержащихся в синтез-газе, превращалось в продукты. Жидкие топлива, состоящие из  $C_5$ - $C_{24}$  углеводородов, составляли более примерно 60 объемных процентов, примерно 70 объемных процентов или предпочтительно 75 объемных процентов газофазных компонентов, выходящих из каталитического реактора. Такие газофазные компоненты собирали в виде жидких топлив в блоке разделения и сбора продуктов (фиг. 1: 110). На фиг. 4 показано типичное распределение  $C_5$ - $C_{24}$  углеводородов, когда отношение  $H_2/CO$  в синтез-газе из установки каталитического парового риформинга составляло на входе примерно 2,20/1,0 при среднем отношении на входе и на выходе 2,08/1,0.

Распределение, показанное на фиг. 4, немного смещалось влево (распределение в сторону более легких углеводородов) при увеличении отношения  $H_2/CO$  выше 2,08, и немного смещалось вправо (распределение в сторону более тяжелых углеводородов) при уменьшении отношения  $H_2/CO$  ниже 2,08.

Состав топлива при среднем отношении  $H_2/CO$  2,08 приведен в таблице 12. Нормальные алканы (N-алканы) в диапазоне от  $C_8$  до  $C_{24}$  являлись преобладающими углеводородами с концентрацией 65,4 объемных процентов. Нормальные  $C_5$ - $C_7$  алканы составляли 17,5 объемных процентов от общего объема. Примерно 1,0 объемный процент образца составляли парафиновые углеводороды ( $C_{24}+$ ). Оставшаяся часть образца жидкого топлива представляла собой нормальные 1-алкены, нормальные 1-гидроксиалканы и изоалканы.

В этой же системе и при применении того же катализатора при смещении отношения  $H_2:CO$  к отношению на входе 1,7 выпускаемая продукция смещалась в сторону минимизации количества  $C_4$ - $C_7$  фракции и максимизации количества дизельного топлива (в том числе тяжелой дизельной фракции или легкой парафиновой фракции).

В этой же системе и при применении того же катализатора давление в реакторе можно изменить до уровня давления более 350 psig (примерно 2413 кПа изб.) для смещения продукции в сторону более тяжелых продуктов (например, в сторону распределения

продуктов с более высокой молекулярной массой). В этой же системе и при применении того же катализатора температуру в реакторе можно изменить до уровня менее 410 °F (210 °C) для смещения продукции в сторону более тяжелых продуктов. В этой же системе и при применении того же катализатора часовую объемную скорость газа (GHSV) в реакторе можно изменить до уровня менее 2000 час<sup>-1</sup> для смещения продукции в сторону более тяжелых продуктов.

На фиг. 5 показано влияние изменения отношения H<sub>2</sub>/CO на концентрацию 1-алкенов в жидком топливе. Концентрация указанных алкенов менялась от примерно 3,5 объемных процентов при отношении H<sub>2</sub>/CO 2,2 до 15,0 объемных процентов при отношении H<sub>2</sub>/CO 1,5.

Таблица 12: Состав жидкого топлива

Состав жидкого топлива	Объемный процент
н-Алканы (C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> )	17,5
н-Алканы (C <sub>8</sub> -C <sub>24</sub> )	65,4
н-Алканы (C <sub>24</sub> <sup>+</sup> )	1,0
Нормальные 1-алкены (альфа-олефины) (C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> )	1,39
Нормальные 1-алкены (альфа-олефины) (C <sub>8</sub> -C <sub>24</sub> )	1,78
Нормальные 1-гидроксиалканы (C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> )	0,76
Нормальные 1-гидроксиалканы (C <sub>8</sub> -C <sub>24</sub> )	3,91
Изоалканы (C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> )	2,60
Изоалканы (C <sub>8</sub> -C <sub>24</sub> )	5,70
Всего	100,0

При работе установки сбора и разделения продуктов при температуре от 50 до 55 °F (от 10 до примерно 13 °C) состав хвостовых газов аналогичен составу, приведенному в таблице 11. Хвостовой газ содержал CH<sub>4</sub> (33,4%), который в основном образовался в результате каталитической реакции синтез-газа. В результате каталитической реакции образовались небольшие количества C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> углеводородов и, поскольку они имеют высокое давление пара, они не конденсировались в виде жидких топлив. Также присутствовало некоторое количество непрореагировавших H<sub>2</sub> и CO, поскольку реактор прямого получения топлива работал в условиях, при которых в продукты превращается примерно 89% CO.

Количество азота в хвостовом газе зависело от концентрации азота в газофазном углеводородном сырье. При применении установки риформинга с двигателем для получения синтез-газа концентрация азота в хвостовом газе может значительно увеличиться.

В таблице 13 приведен состав синтез-газа, полученного посредством каталитического парового риформинга при рециркуляции хвостового газа 111 и каталитической реакционной воды 112 в генератор 103 синтез-газа при применении среднего состава факельного газа, добываемого в Северной Дакоте.

Таблица 13: Состав синтез-газа из генератора синтез-газа при применении каталитического парового риформинга и рециркуляции каталитической реакционной воды и хвостового газа.

H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Всего
56,3	28,1	2,0	1,0	8,0	4,6	100,0

В таблице 14 приведен средний общий выход (в галлонах) топлива, полученного из 30000 стандартных куб. футов (примерно 850 куб. м) метана, превращенного в синтез-газ при среднем отношении H<sub>2</sub>/CO 2,08 путем применения предложенного способа. Указанный объем метана был выбран, поскольку он содержал примерно 1000 фунтов (примерно 454 кг) углерода. Следовательно, средний объем производства топлива, полученного из 500000 стандартных куб. футов метана/сутки (примерно 14200 куб. м/сутки), составлял приблизительно 2,31 галлона/500000 стандартных куб. футов (примерно 8,7 л/14200 куб. м) или примерно 55 баррелей/500000 стандартных куб. футов (примерно 8,7 куб.м/примерно 14200 куб. м).

Таблица 14: Общий выход (галлонов/30000 стандартных куб. футов (галлонов/примерно 850 куб. м) топливных продуктов, полученных из метана

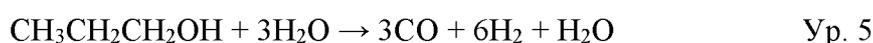
Испытание №	Галлоны/30000 стандартных куб. футов (галлоны/примерно 850 куб. м)
8b	138 (примерно 522 л)
16a	140 (примерно 530 л)
17g	133 (примерно 503 л)
Среднее значение	139 (примерно 526 л)

В таблице 12 приведены концентрации оксигенированных органических соединений в каталитической реакционной воде, полученной путем применения синтез-газа, произведенного из различного сырья посредством предложенного микромасштабного GTL

способа. Оксигенированные органические соединения в катализаторной реакционной воде состоят из C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> гидроксиспиртов (спиртов) в случае синтез-газа, полученного из трех видов газофазного углеводородного сырья. В образцах такой воды не были обнаружены карбоновые кислоты (<25 ppm) ниже предела обнаружения ГХ/МС.

При рециркуляции катализаторной реакционной воды, содержащей указанные гидроксиспирты, в генератор синтез-газа каталитический паровой риформинг спиртов приводил к снижению отношения H<sub>2</sub>/CO.

Уравнения 3, 4 и 5 иллюстрируют продукты реакции и стехиометрию продуктов, полученных при риформинге метанола, этанола и пропанола, взятых в качестве примеров.



Когда в процессе получения синтез-газа не используют пар, катализаторная реакционная вода является идеальной с точки зрения закачивания воды в нефтяные скважины с целью повышения извлечения нефти.

## ССЫЛКИ

Ссылки, относящиеся к темам, обсуждаемым в настоящем документе, приведены как патенты США; публикации заявок на патенты США; зарубежные патенты и статьи в журналах и книгах.

### Патенты США

Цитируемые патенты	Дата	Авторы
9138688 B2	09 /2015	Prakash et al.
9090831 B2	7/2015	Schuetzle et al.
9067806 B2	6/2015	Camelli et al.
8999164 B2	4/2015	Franzosi et al.
8795597 B2	8/2014	Greer
8727767 B2	5/2014	Watson et al.
8591737 B2	11/2013	Kukkonen et al.
8535487 B2	9/2013	Camelli et al.
8529865 B2	9/2013	Belt et al.
8394862 B2	8/2013	Schuetzle et al.
8293805 B2	10/2012	Khan et al.
8158029 B2	4/2012	Ernst
8057578 B2	11/2011	Argawal et al.

8048178 B2	11/2011	Smit et al.
8043571 B2	10/2011	Dannoux et al.
7989510 B2	8/2011	Locatelli et al.
7939953 B2	5/2011	Lomax et al.

### Патенты США

Цитируемые патенты	Дата	Авторы
7744829 B2	6/2010	Brophy et al.
7559372 B2	7/2009	Cobb
7470405 B2	11/2008	Knopf et al.
7404936 B2	7/2008	Mazanec et al.
7323497 B2	1/2008	Abbot
7318894 B2	1/2008	Juby et al.
7276105 B2	10/2007	Pruet et al.
7261751 B2	8/2007	Dutta et al.
7235172 B2	6/2007	Lawson et al.
7166219 B2	1/2007	Kohler et al.
7153432 B2	12/2006	Kohler et al.
7150831 B2	12/2006	Kohler et al.
7147775 B2	12/2006	Kohler et al.
7108070 B2	9/2006	Hall et al.
6942839 B2	9/2005	Huisman et al.
6887908 B2	5/2005	Pruet et al.
6744066 B2	6/2004	Wang et al.
6576196 B1	5/2003	Akporiaye et al.
6533945 B1	3/2003	Shah et al.
6262131 B1	7/2001	Arcuri et al.
6225358 A	5/2001	Kennedy et al.
6156809 A	12/2000	Clark et al.
5620670 A	4/1997	Benham et al.
5053581 A	10/1991	Hildinger et al.
4499209 A	2/1985	Hoek et al.

### Публикации заявок на патенты США

Публикации заявок на патент	Дата	Авторы
2015/0259609 A1	9/2015	Wang et al.
2014/0144397 A1	5/2014	Bromberg et al.
2014/102981 A1	4/2014	Miglio et al.

2014/0140896 A1	5/2014	Moon et al.
2012/0071572 A1	3/2012	Voolapelli et al.
2010/0184874 A1	7/2010	Iloek et al.
2010/0000153 A1	1/2010	Kurkjian et al.
2007/095570 A1	8/2007	Tomlinson et al.
2005/113426 A1	11/2005	Clur et al.
2005/0106086 A1	5/2005	Tomlinson et al.
2004/0262199	12/2005	Roelofse et al.
2003/0225169	12/2003	Yetman

#### Другие заявки на патенты

Другие патенты	Дата	Авторы
WO2016/016256 A1	2/2016	Basini
WO2015/00646 A1	1/2015	Tessel
WO2012/158536 A1	11/2012	Boel et. al.
WO2010/06958 A1	6/2010	Camelli et. al.
W02009/0901005 A1	7/2009	Camelli et. al.
W02006/037782 J1	4/2006	Scholten et al.
W02005/113426 B1	12/2005	Clur et. al.
W02004/096952 A1	11/2004	Abbott et. al.
W02003/106346 A1	12/2003	Dancuart

#### Статьи в журналах и книгах

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).

Lee, H-J.: Optimization of Fischer-Tropsch Plant, PhD Thesis, School of Chemical Engineering and Analytical Science, University of Manchester (2010).

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'Rrien, 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).

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

Yaying, J.: Partial oxidation of methane with air or O<sub>2</sub> and steam to synthesis gas over a Ni-based catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry* 9, 291-303 (2000).

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Микромасштабная установка для получения жидких топлив из газофазных углеводородных ресурсов, включающая:

а) генератор синтез-газа;

б) каталитическую реакторную систему, содержащую два или более горизонтальных реакторов, вертикальных реакторов или реакторов, расположенных под углом относительно горизонтальной и вертикальной ориентации и соединенных последовательно, при этом указанный реактор содержит катализатор для прямого превращения синтез-газа в жидкие топлива и катализаторную реакцию воду, и при этом указанный катализатор содержит носитель, имеющий нейтральный рН поверхности;

с) блок разделения и сбора топливных продуктов.

2. Микромасштабная установка по п.1, отличающаяся тем, что генератор синтез-газа выбран из установки парового риформинга или генератора синтез-газа с поршневым двигателем.

3. Микромасштабная установка по п.1, отличающаяся тем, что генератор синтез-газа содержит катализатор для превращения газофазных углеводородных ресурсов в синтез-газ.

4. Микромасштабная установка по п.1, дополнительно включающая блок очистки синтез-газа и мембранную систему.

5. Микромасштабная установка по п.1, отличающаяся тем, что каталитический реактор представляет собой многотрубчатый каталитический реактор с неподвижным слоем и выполнен с возможностью отвода тепла от экзотермической каталитической реакции посредством охлаждения паром.

6. Микромасштабная установка по п.1, отличающаяся тем, что каталитическая реакторная система содержит от двух до пяти реакторов или от шести до десяти реакторов.

7. Микромасштабная установка по п.1, дополнительно включающая блок хозяйственного обеспечения, включающий насосы для рециркуляции, системы управления технологическим процессом и сети инженерно-технического обеспечения.

8. Микромасштабная установка по п.1, отличающаяся тем, что указанный катализатор для прямого превращения синтез-газа в жидкие топлива и катализаторную реакцию имеет форму, выбранную из лепестковой, гофрированной, лопастной, сферической формы, формы гранул и формы порошка.

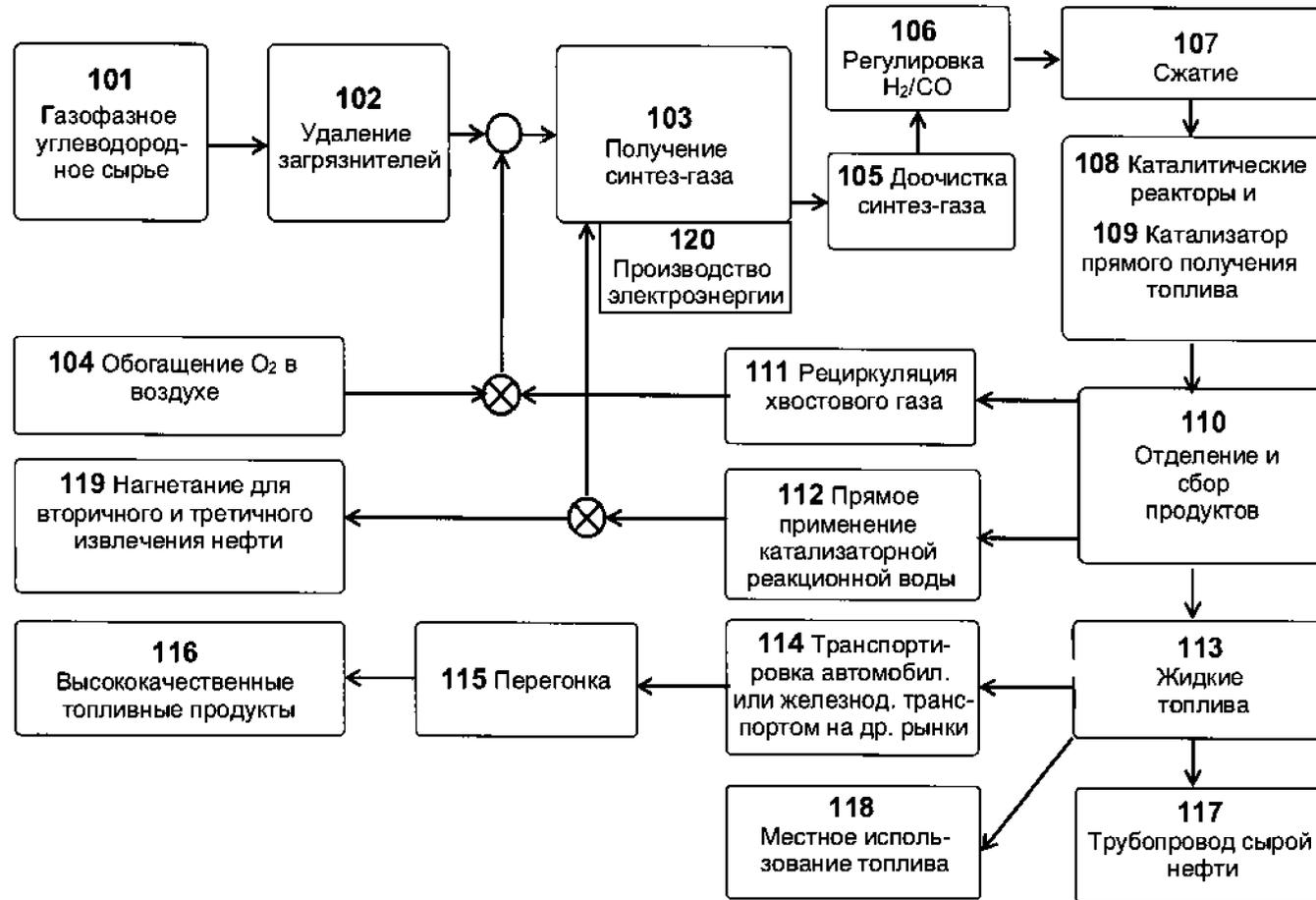
9. Микромасштабная установка по п.1, отличающаяся тем, что указанный катализатор для прямого превращения синтез-газа в жидкие топлива и катализаторную реакцию имеет средний диаметр поверхностных пор материала носителя более примерно 100 ангстрем, где носитель выбран из оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида циркония, оксида магния или комбинации перечисленных оксидов металлов.

10. Микромасштабная установка по п.1, отличающаяся тем, что указанный катализатор для прямого превращения синтез-газа в жидкие топлива и катализаторную реакцию имеет прочность на раздавливание от примерно 1 фунта/мм (примерно 0,45 кг/мм) до примерно 10 фунтов/мм (примерно 4,5 кг/мм) и удельную поверхность по методу БЭТ более примерно 125 м<sup>2</sup>/г или 150 м<sup>2</sup>/г.

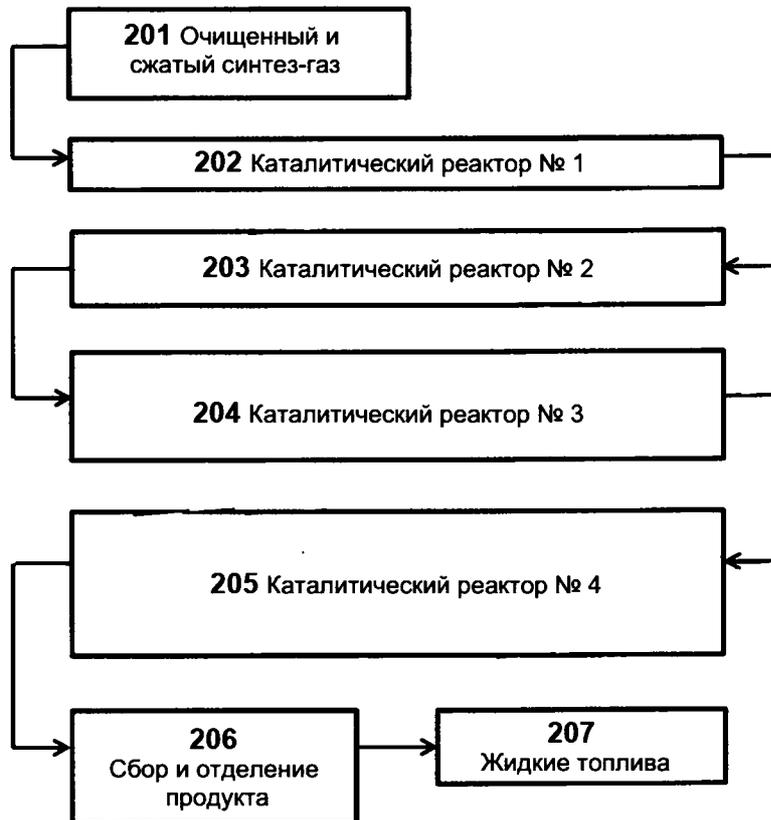
11. Микромасштабная установка по п.1, отличающаяся тем, что катализатор для прямого превращения синтез-газа в жидкие топлива и катализаторную реакцию имеет рН в диапазоне от 6,5 до 7,5, от 6,75 до 7,25, и предпочтительно 7,0

12. Микромасштабная установка по п.1, отличающаяся тем, что каталитический реактор выполнен с возможностью работы при температуре от 350 до 450 °F (от 177 до 232 °C) при давлении от примерно 250 до 450 psig (от примерно 1724 до примерно 3103 кПа изб.) и часовых объемных скоростях газа от 100 до 10000, предпочтительно от 500 до 3 000.

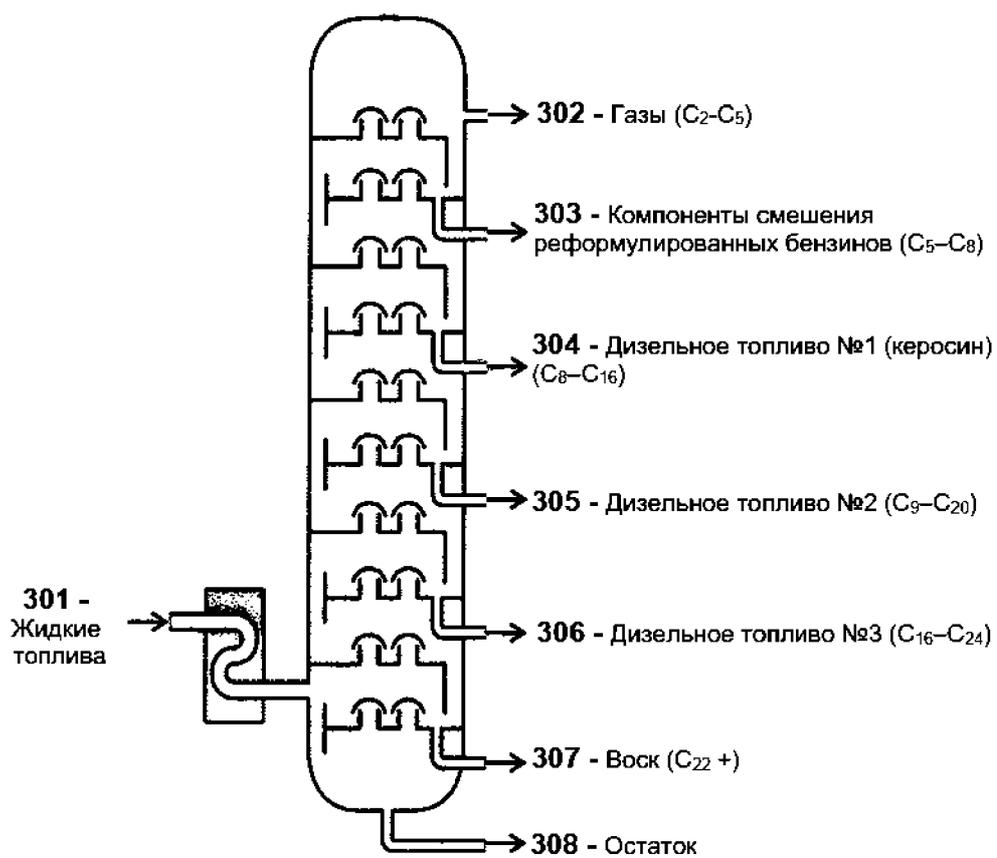
ФИГ. 1



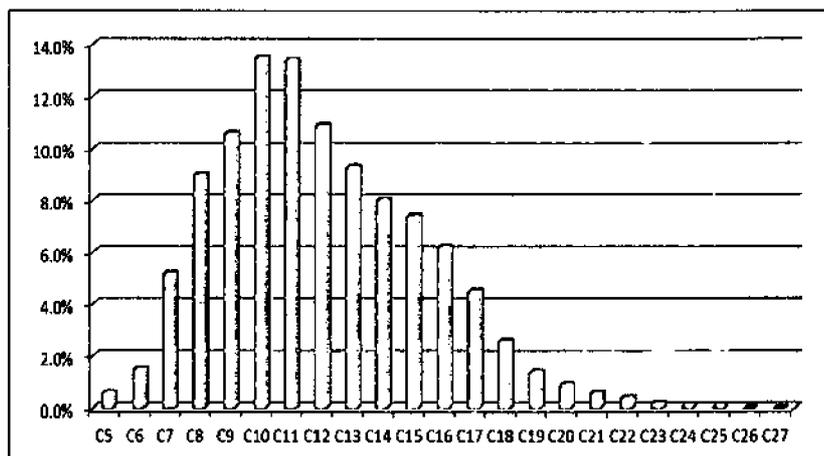
ФИГ. 2



ФИГ. 3



**ФИГ. 4:** Распределение C5-C24 жидких углеводородов, полученных с применением ряда из четырех реакторов



**ФИГ. 5:** Влияние отношений  $H_2/CO$  на концентрацию I-алкенов в жидком топливе

