

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201992227 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.01.31

(51) Int. Cl. C10G 2/00 (2006.01)
C12P 7/06 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2017.03.21

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАФИНОВОГО ПРОДУКТА

(86) PCT/EP2017/056616

(72) Изобретатель:

(87) WO 2017/162622 2017.09.28

Котаг Параг (NL)

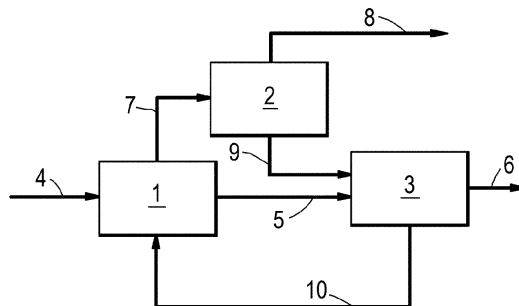
(71) Заявитель:

(74) Представитель:

ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения парафинового продукта из углеродсодержащего сырья. Предложенный способ включает стадии получения газообразной смеси монооксида углерода и водорода из углеродсодержащего сырья, проведение реакции Фишера-Тропша и переработку по меньшей мере части абгаза, полученного в реакции Фишера-Тропша, посредством ферментации.



201992227 A1

201992227 A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАФИНОВОГО ПРОДУКТА

Область техники

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

Уровень техники

Для превращения углеводородного сырья в жидкие и/или твердые при нормальных условиях (т.е. при измерении при 0°C, 1 бар) углеводороды можно использовать процесс Фишера-Тропша. Сырье (например, природный газ, попутный газ, метан угольных пластов, остаточные нефтяные фракции, биомассу и/или уголь) на первой стадии превращают в смесь водорода и монооксида углерода. Полученную смесь часто называют синтез-газом или сингазом. Синтез-газ подают в реактор, где его превращают на подходящем катализаторе при повышенной температуре и давлении в парафиновые продукты от метана до высокомолекулярных соединений, содержащих до 200 или даже более атомов углерода при определенных условиях.

Углеводородные продукты, получаемые способом Фишера-Тропша, перерабатывают в различные фракции, например, поток жидких углеводородов, содержащий, главным образом, углеводороды C5+, поток газообразных углеводородов, который содержит метан, диоксид углерода, непрореагировавший монооксид углерода, непрореагировавший водород и низшие углеводороды. Поток газообразных углеводородов также может содержать азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений.

Поток газообразных углеводородов часто называют абгазом Фишера-Тропша. Абгаз Фишера-Тропша можно возвращать в цикл получения синтез-газа или в реактор Фишера-Тропша. Иногда перед повторным использованием абгаза осуществляют удаление низших углеводородов. Низшие углеводороды можно удалять посредством снижения температуры абгаза с последующим парожидкостным разделением. Однако при возврате абгаза в процесс получения синтез-газа или в реактор Фишера-Тропша компоненты абгаза, не принимающие участие в реакции Фишера-Тропша, такие как диоксид углерода, азот и метан, занимают пространство в реакторе. Компоненты, которые не участвуют в реакции Фишера-Тропша, также называют «инертными».

Содержание инертных компонентов в реакторе Фишера-Тропша повышается с увеличением рецикла абгаза Фишера-Тропша. Степень накопления инертных компонентов можно уменьшать посредством обработки абгаза до его возврата в цикл. Одна из возможностей заключается в рецикле части абгаза Фишера-Тропша в один или

более реакторов Фишера-Тропша с использованием другой части абгаза в качестве топлива. Недостатком такого способа является то, что в требуемые углеводороды C5+ превращается лишь часть углеводородного сырья. Обычно диоксид углерода и воду можно удалять из абгаза при пропускании абгаза через установку короткоциклового адсорбции (PSA).

С помощью установки PSA из абгаза обычно можно извлекать поток водорода; поток водорода можно возвращать в реактор Фишера-Тропша. Тем не менее, некоторые стандартные промышленные установки PSA не обеспечивают удаление или не обеспечивают полное удаление азота из абгаза, и получаемый поток водорода содержит азот. Кроме того, обычные промышленные установки PSA часто не предназначены для выделения потока монооксида углерода. Таким образом, рециклу обычно подвергают лишь относительно небольшую часть абгаза.

Сохраняется потребность в улучшении переработки абгаза, получаемого в реакциях Фишера-Тропша.

Сущность изобретения

Было обнаружено, что абгаз реакции Фишера-Тропша можно использовать в процессах ферментации с получением спиртов.

В одном аспекте настоящее изобретение относится к способу получения парафинового продукта из углеродсодержащего сырья, включающему следующие стадии:

(а) обработка углеродсодержащего сырья с получением смеси газов, содержащей водород и монооксид углерода;

(b) по меньшей мере однократное осуществление реакции Фишера-Тропша с использованием смеси, полученной на стадии (а), и выделение парафинового продукта и абгаза, содержащего углеводороды, диоксид углерода, монооксид углерода, воду и водород, а также необязательно азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений, из реакции Фишера-Тропша; иа

(с) проведение анаэробной ферментации по меньшей мере части абгаза реакции Фишера-Тропша, необязательно после удаления углеводородов, с получением продукта ферментации, содержащего спирт.

Краткое описание графических материалов

На фиг. 1 изображен неограничивающий пример настоящего изобретения.

Подробное описание изобретения

В данном контексте ферментация означает превращение по меньшей мере СО в спирт под действием микроорганизмов. Указанные микроорганизмы способны расти на СО-содержащих газах. Указанные микроорганизмы могут нуждаться или не нуждаться в

сахаре. Такой способ описан в документе US2011/0138684, где описан способ переработки синтез-газа, полученного из биомассы, посредством его ферментации. В указанном документе не описана ферментация на основе абгаза, получаемого в химической реакции.

Абгазы имеют состав, отличный от синтез-газа. Абгазы имеют меньшее содержание монооксида углерода и водорода и содержат другие дополнительные ингредиенты, некоторые из которых, благодаря своему наличию или количеству, могут оказывать неблагоприятный эффект на процесс ферментации. Абгаз, используемый согласно настоящему изобретению, содержит углеводороды, диоксид углерода, монооксид углерода, воду и водород, а также необязательно азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений. Авторами настоящего изобретения обнаружено, что абгаз, содержащий указанные ингредиенты, можно перерабатывать посредством ферментации.

Ферментацию можно проводить в биореакторе. Термин «биореактор» включает такие устройства, как барботажная колонна, реактор с орошаемым слоем (tbr), газлифтный ферментер, проточный реактор с мешалкой (cstr), реактор с иммобилизованными клетками (icr), мембранный реактор, включая полволоконный мембранный биореактор (hfmbr), или статический смеситель. Известны способы получения этанола и других спиртов из газообразных субстратов. Ферментативные способы включают те, которые описаны, например, в публикациях WO2007/117157, WO2008/115080, US 6340581, US 6136577, US 5593886, US 5807722 и US 5821111.

В данном контексте термины в единственном числе означают «по меньшей мере один», если не указано иное.

На стадии (а) предложенного способа углеродсодержащее сырье обрабатывают с получением смеси газов, содержащей водород и монооксид углерода.

Обработка углеродсодержащего сырья на стадии (а) является такой, что в результате получают смесь газов, содержащую монооксид углерода и водород. Полученную смесь газов часто называют сингазом. Известно несколько способов получения сингаза из углеродсодержащего сырья. В одном аспекте настоящего изобретения получение сингаза из углеводородного сырья осуществляют одним из следующих способов: газификация, частичное окисление, автотермический риформинг, паровой риформинг, или любой их комбинацией.

В одном аспекте настоящего изобретения смесь газов на стадии (а) получают паровым риформингом и/или в результате частичного окисления природного газа. В одном аспекте настоящего изобретения используют частичное окисление для получения синтез-газа из природного газа.

В одном аспекте смесь газов получают частичным сжиганием угля.

В реакции Фишера-Тропша смесь газов, содержащую монооксид углерода и водород, приводят в реакторе в контакт с катализатором Фишера. Таким образом, в одном аспекте настоящего изобретения включена стадия приведения в контакт газообразной смеси с катализатором Фишера-Тропша.

Реакцию Фишера-Тропша можно проводить в реакторе с неподвижным слоем, в частности, в многотрубчатом реакторе с неподвижным слоем, таком как реактор с перемещающимся потоком псевдооживленного слоя и реактор с неподвижным псевдооживленным слоем, и в реакторе с суспензионным слоем, таком как барботажные суспензионные колонны с трехфазным псевдооживленным слоем и реакторы с кипящим слоем.

В случае использования реактора с неподвижным слоем, реакцию Фишера-Тропша предпочтительно проводят при температуре от 125 до 400°C, более предпочтительно от 175 до 300°C, наиболее предпочтительно от 200 до 260°C. Давление предпочтительно составляет от 5 до 150 бар, более предпочтительно от 20 до 80 бар. Часовая объемная скорость газа может варьироваться в широких пределах и обычно составляет от 500 до 10000 н.л./л/ч, предпочтительно от 1500 до 4000 н.л./л/ч. Отношение водорода к СО в сырье на момент его подачи в слой катализатора обычно составляет от 0,5:1 до 2:1. В таком случае предпочтительным является катализатор на основе кобальта.

Указанный абгаз используют в качестве газообразного сырья для ферментации. В одном аспекте настоящего изобретения перед подачей абгаза на ферментацию удаляют по меньшей мере часть остаточных углеводородов, присутствующих в абгазе. Часть остаточных углеводородов может быть в значительной степени удалена посредством очистки абгаза в скруббере или посредством охлаждения абгаза, например, до температуры 40°C или менее. В скруббере абгаз, необязательно после охлаждения, приводят в контакт с промывочной жидкостью, содержащей углеводороды C5-C20. См., например, WO2014/013087. В US2011306682 описан другой способ удаления углеводородов из абгаза Фишера-Тропша. Способ, описанный в US2011306682, включает абсорбцию легких углеводородных соединений и газообразного диоксида углерода из абгаза с использованием абсорбирующего растворителя, содержащего жидкие углеводородные соединения и абсорбент газообразного диоксида углерода, разделение абсорбирующего растворителя, абсорбировавшего легкие углеводородные соединения и газообразный диоксид углерода, на жидкие углеводородные соединения и абсорбент газообразного диоксида углерода.

В одном аспекте абгаз, полученный в реакции Фишера-Тропша, содержит метан,

диоксид углерода, монооксид углерода и водород, а также необязательно воду, азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений. Предпочтительно, содержащие монооксида углерода в абгазе составляет по меньшей мере 5% об. относительно общего объема абгаза. Предпочтительно, содержание CO составляет не более 80% об. В одном аспекте настоящего изобретения содержание водорода в абгазе составляет по меньшей мере 5% об.

В одном аспекте настоящего изобретения реакцию Фишера-Тропша проводят при повышенном давлении, и предложенный способ включает дополнительную стадию до стадии (с), на которой понижают давление абгаза до давления менее 10 бар, прежде чем подвергнуть указанный абгаз ферментации. Это делают для эффективной ферментации, в процессе которой по меньшей мере 50% монооксида углерода превращают в спирт. В одном аспекте настоящего изобретения давление поддерживают в диапазоне от 1 до 10 бар. В одном аспекте настоящего изобретения абгаз подвергают стадии предварительной обработки до стадии (с), на которой содержание монооксида углерода доводят до концентрации CO по меньшей мере 20% об. Для применения в качестве газообразного сырья для ферментации подходит газ с содержанием CO по меньшей мере 20% об.

Содержание монооксида углерода и/или водорода в абгазе Фишера-Тропша может варьироваться в зависимости от времени и может падать до значения ниже уровня, необходимого для поддержания ферментативной активности в биореакторе. Падение содержания монооксида углерода может быть вызвано, например, изменением состава углеродсодержащего сырья или технологическими аспектами, такими как унос из реактора Фишера-Тропша. В таких случаях монооксид углерода можно добавлять в поток абгаза. В одном аспекте настоящего изобретения стадию (с) осуществляют в том случае, если содержание монооксида углерода в абгазе Фишера-Тропша падает ниже определенного значения, предпочтительно если содержание монооксида углерода в абгазе составляет менее 20% об.

В процессах ферментации газообразного сырья важно обеспечивать соответствующие условия для роста микроорганизмов, их поддержания и для выработки спирта. Авторами настоящего изобретения обнаружено, что абгаз, полученный в реакции Фишера-Тропша, имеет достаточное качество для использования в качестве газообразного сырья для ферментации. Предпочтительно, отношение водород : монооксид углерода составляет по меньшей мере 0,01. В дополнительном аспекте настоящего изобретения отношение водорода к монооксиду углерода составляет по меньшей мере 0,2, и в другом аспекте указанное отношение составляет по меньшей мере 0,4. Абгаз, полученный в реакции Фишера-Тропша, осуществляемой в промышленном масштабе, содержит метан,

диоксид углерода, монооксид углерода и водород, а также необязательно азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений. Содержание различных ингредиентов может зависеть от используемого углеводородного сырья.

Таким образом, способ согласно настоящему изобретению обеспечивает возможность превращения СО в абгазе в полезные продукты ферментации, такие как этанол. Это повышает эффективность конверсии углеродсодержащего сырья в ценные продукты. Кроме того, посредством превращения СО в ценные продукты происходит снижение выбросов диоксида углерода.

В одном аспекте абгаз получают во второй или следующей реакции Фишера-Тропша. Это может быть достигнуто посредством последовательного соединения двух или более реакторов Фишера-Тропша.

В одном аспекте настоящего изобретения абгаз процесса ферментации можно подавать на стадию обработки (а) способа согласно настоящему изобретению. Это обеспечивает возможность повышения эффективности процесса.

В зависимости от стадии процесса, т.е. выращивания микроорганизмов или получения спирта, содержание газообразного сырья можно регулировать. Например, перед началом ферментации микроорганизмы необходимо размножить/вырастить. На данной стадии может быть целесообразно обеспечить газообразное сырье с высоким содержанием СО. Это может быть достигнуто посредством обеспечения абгаза, полученного из первой реакции Фишера-Тропша, из сингаза, полученного частичным окислением, или их смеси. Следует отметить, что слишком высокая концентрация СО может приводить к ингибированию ферментации или к росту микроорганизмов.

В одном аспекте настоящего изобретения стадию (с) осуществляют по меньшей мере в двух биореакторах. В случае двух или более реакторов указанные реакторы предпочтительно питают абгазом параллельно. Преимуществом этого является то, что абгаз можно продолжать перерабатывать в одном реакторе, если другой реактор остановлен. Это может произойти в том случае, если в один биореактор необходимо загрузить новую культуру микроорганизмов.

В одном аспекте настоящего изобретения ферментацию осуществляют с использованием по меньшей мере одного члена карбоксидотрофных бактерий, такого как *Clostridium autoethanogenum*.

В одном аспекте водород удаляют из абгаза до ферментации посредством адсорбции при переменном давлении или после ферментации из второго абгаза, полученного на стадии (с). Предпочтительно, водород удаляют после ферментации. Водород можно удалять из газа, полученного в процессе ферментации, используя

адсорбцию при переменном давлении.

В одном аспекте настоящего изобретения часть смеси газов, полученной на стадии (а), подвергают анаэробной ферментации с получением продукта ферментации, содержащего спирт. Это может быть целесообразным, если абгаз, получаемый на стадии (b), не может поддерживать микроорганизмы. Это может иметь место в том случае, если концентрация CO и/или концентрация водорода слишком низка. Это может быть результатом изменения реакционных условий для реакции Фишера-Тропша. Это может происходить при запуске или остановке реакторе Фишера-Тропша.

В одном аспекте продукт ферментации подвергают перегонке для выделения по меньшей мере части спирта из продукта ферментации. Исходный жидкий продукт, выходящий из реактора, в котором проводят ферментацию, часто называют бульоном. После выхода бульона из биореактора от бульона отделяют часть биомассы с получением потока с повышенным содержанием спирта. Поток с повышенным содержанием спирта подают в обычную установку выделения спирта, содержащую две дистилляционные колонны и установку с молекулярными ситами (MSU), с получением спирта топливного качества. Преимущественно, в процессе дистилляции можно использовать энергию, выделяемую в реакции Фишера-Тропша.

Затем бульон (разбавленный раствор уксусной кислоты/питательных веществ) охлаждают до 37°C перед возвращением в реактор. Перед подачей в реактор в бульон необязательно добавляют питательные вещества и воду. Вода, которую добавляют в бульон, может представлять собой деминерализованную воду, но предпочтительно представляет собой технологическую воду, полученную в других процессах, например, воду, образовавшуюся в реакции Фишера-Тропша.

Описание графических материалов

На фиг. 1 представлено схематическое изображение настоящего изобретения. Система, изображенная на фиг. 1, содержит биореактор 1, скруббер 2 и установку 3 выделения спирта. Поток 4 представляет собой смесь газов, содержащую монооксид углерода и водород. Поток 4 подают в биореактор 1, где монооксид углерода превращают в спирт. Поток 4 имеет давление 10 бар или менее и предпочтительно имеет температуру 40°C или менее, и предпочтительно ее поддерживают от 35 до 40°C.

Биореактор 1 содержит микроорганизмы, которые способствуют процессу превращения монооксида углерода в спирт. Спирт присутствует в двух потоках, выходящих из биореактора 1. А именно, в газообразном потоке 7 (абгазе) и жидком потоке 5, который представляет собой ферментативный бульон. Бульон, выходящий из реактора, фильтруют для удаления микроорганизмов (не показано). Поток с повышенным

содержанием спирта подают в обычную установку 3 выделения спирта, содержащую две дистилляционные колонны и установку с молекулярными ситами (MSU), с получением спирта 6 топливного качества.

Газообразный поток 7, выходящий из биореактора 1, подают в скруббер 2. Газообразный поток 7 может содержать спирты, воду и водород, и может быть подвержен очистке для удаления воды и спирта. Поток, содержащий воду и спирт, который выходит из скруббера 2, можно подавать отдельно или вместе с бульоном 5 в установку 3 выделения спирта. Газообразный поток 8, выходящий из скруббера 2, может все еще содержать водород. Поэтому поток 8 можно подавать в установку короткоциклового адсорбции (не показано) с получением потока газа с повышенным содержанием водорода.

Бульон, полученный после обработки в установке 3 выделения спирта, можно подавать в биореактор 1. Необязательно, перед подачей бульона в биореактор 1 в бульон 10 можно добавлять питательные вещества.

Несмотря на то, что настоящее изобретение описано в контексте того, что в настоящее время считают наиболее практичными и предпочтительными вариантами реализации, следует понимать, что изложенное описание не обязательно должно быть ограничено описанными вариантами реализации. Предполагается, что оно включает различные модификации, комбинации и подобные схемы, входящие в сущность и объем формулы изобретения, объем которой должен соответствовать самой широкой интерпретации, как включающий все такие модификации и подобные структуры. Настоящее описание включает любые и все варианты реализации следующей формулы изобретения.

Также следует понимать, что могут быть сделаны многочисленные изменения без отступления от сущности настоящего изобретения. Такие изменения также в явном виде включены в настоящее описание. Они входят в объем настоящего изобретения.

Любые патенты, публикации или другие ссылки, упомянутые в данной заявке на патент, включены в настоящий документ посредством ссылки. Кроме того, в отношении каждого использованного термина следует понимать, что если его использование в данной заявке не противоречит такой интерпретации, то обычные словарные определения следует рассматривать как включенные для каждого термина и всех определений, альтернативных терминов и синонимов, например, содержащихся в по меньшей мере одном из стандартных технических словарей, признанных специалистами в данной области техники. Можно объединять один или более аспектов настоящего изобретения, и прилагаемая формула изобретения образует неотъемлемую часть настоящего описания посредством данной ссылки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

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

(а) обработка углеродсодержащего сырья с получением смеси газов, содержащей водород и монооксид углерода;

(b) по меньшей мере однократное осуществление реакции Фишера-Тропша с использованием смеси газов, полученной на стадии (а), и выделение парафинового продукта и абгаза, содержащего углеводороды, диоксид углерода, монооксид углерода, воду и водород, а также необязательно азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений, из реакции Фишера-Тропша; и

(с) проведение анаэробной ферментации по меньшей мере части абгаза реакции Фишера-Тропша, необязательно после удаления углеводородов, с получением продукта ферментации, содержащего спирт.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что реакцию Фишера-Тропша проводят при повышенном давлении, и предложенный способ включает дополнительную стадию перед стадией (с), на которой понижают давление абгаза до давления менее 10 бар, прежде чем подвергнуть указанный абгаз ферментации.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что часть смеси газов, полученной на стадии (а), подвергают анаэробной ферментации с получением продукта ферментации, содержащего спирт.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что ферментацию осуществляют с использованием по меньшей мере одного члена карбоксидотрофных бактерий, таких как *Clostridium autoethanogenum*.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что водород удаляют из абгаза до ферментации посредством адсорбции при переменном давлении или после ферментации из второго абгаза, полученного на стадии (с).

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что продукт ферментации подвергают дистилляции для выделения по меньшей мере части спирта из продукта ферментации.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что стадию (с) проводят в двух или более биореакторах.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на стадии (а) смесь газов получают посредством парового риформинга и/или в результате частичного окисления природного газа.

9. Способ по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что на стадии (а) смесь газов

получают посредством частичного сжигания угля.

ФИГ. 1

