

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202391316 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.10.31(22) Дата подачи заявки
2023.02.06(51) Int. Cl. C07C 11/02 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
C07C 7/04 (2006.01)
C07C 7/12 (2006.01)
C07C 9/14 (2006.01)
C07C 9/22 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C10G 50/02 (2006.01)

(54) СПОСОБЫ СИНТЕЗА ВЫСОКОЦЕННЫХ НИЗКОУГЛЕРОДНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

(31) 17/803,277

(32) 2022.04.18

(33) US

(86) PCT/US2023/000004

(71) Заявитель:

ГРЭЙРОК ТЕКНОЛОДЖИ, ЛЛС (US)

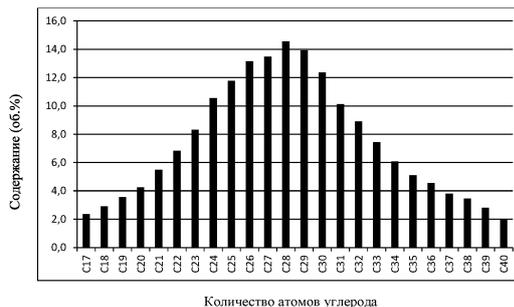
(72) Изобретатель:

Шюцле Роберт, Шюцле Дэннис,
Ханбери Орион (US)

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) В настоящем изобретении описаны усовершенствованные способы синтеза высокоценных химических продуктов из низкоуглеродного сингаза. В одном аспекте предложен способ производства химических веществ. Способ включает: подачу исходного сырья, содержащего водород и монооксид углерода, в реактор для производства жидкого топлива, где указанный реактор для производства жидкого топлива содержит катализатор, в результате чего получают продукт, при этом указанный продукт содержит жидкую фазу и твердую фазу, при этом указанная жидкая фаза содержит C₅-C₂₃ углеводороды и окисгенированные углеводороды, и указанная твердая фаза содержит алифатические C₂₄-C₂₅ углеводороды, и при этом указанная жидкая фаза составляет от 51 до 99 об.% от продукта.



A1

202391316

202391316

A1

СПОСОБЫ СИНТЕЗА ВЫСОКОЦЕННЫХ НИЗКОУГЛЕРОДНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Область техники

В настоящем изобретении описаны усовершенствованные способы синтеза высокоценных химических продуктов из низкоуглеродного сингаза. Первая стадия способа включает каталитическую реакцию сингаза в каталитическом реакторе для производства жидкого топлива (LFP) с применением усовершенствованного катализатора с получением главным образом жидких C_5-C_{23} продуктов с минимальной концентрацией парафина (C_{24+} углеводороды) и максимальной концентрацией нормальных 1-алкенов. Жидкие C_5-C_{23} продукты LFP (“жидкие продукты”) и твердые C_{24+} продукты LFP подвергают дополнительной переработке для производства высокоценных химических продуктов. При применении возобновляемого или низкоуглеродного сырья указанные химические продукты обладают дополнительным преимуществом, заключающимся в том, что они представляют собой высокоценные экологически чистые синтетические химические вещества. Дополнительная переработка включает по меньшей мере одну из нескольких стадий переработки, включая: 1) выделение особых высокоценных нормальных парафинов, нормальных 1-олефинов и нормальных 1-гидроксиалканов из жидких C_5-C_{23} продуктов с применением перегонки и/или твердых адсорбентов; 2) обработку жидких C_5-C_{23} продуктов в реакторе для каталитической олигомеризации с превращением нормальных 1-олефинов в смазочные материалы и отделение смазочных материалов от непрореагировавших жидких C_5-C_{23} продуктов; 3) превращение нормальных 1-олефинов в нормальные 1-гидроксиалканы; и 4) превращение жидких C_5-C_{23} продуктов в реактивное топливо с применением каталитической гидрообработки с последующей перегонкой продукта

5 гидрообработки с получением реактивного топлива, дизельного топлива и нефти. Кроме того, последующая переработка как жидких, так и твердых продуктов может обеспечивать получение множества высокоценных продуктов, включая растворители, *n*-парафины, альфа-олефины, смазочные материалы, этилен и пропилен, полиэтилен и полипропилен, высококачественные воски (например, лыжный воск), упаковочные материалы, краски, покрытия, косметические продукты, ароматизаторы и отдушки, красители, продукты из пластмассовых смол, потребительские товары и другие высокоценные химические вещества.

Уровень техники

10 Смеси H_2 и CO называют синтез-газом или сингазом. Сингаз можно получать из множества различных источников. Для получения сингаза можно газифицировать уголь; можно подвергать природный газ риформингу при помощи пара или кислорода в установке для автотермического риформинга или в системе частичного окисления; и можно газифицировать биомассу, такую как древесная биомасса, сельскохозяйственные отходы
15 или другие органические вещества, а также бытовые отходы. Для производства сингаза и других продуктов, таких как пиролизные масла, из биомассы можно применять системы для пиролиза. Водород можно получать путем электролиза воды, а монооксид углерода можно получать из диоксида углерода и водорода путем реакции обратной конверсии водяного пара (RWGS). Реакцию RWGS также называют гидрированием CO_2 .

20 Сингаз можно применять в качестве сырья для производства широкого спектра химических продуктов, включая жидкое топливо, гидроксиспирты, уксусную кислоту, диметиловый эфир, олефины и многие другие химические продукты. Сингаз необходимо производить и превращать в топливо и/или химические продукты

непосредственно на производственном участке, поскольку транспортировать сингаз на отдаленные нефтеперерабатывающие и химические заводы нецелесообразно.

Каталитическое гидрирование монооксида углерода с получением легких газов, жидкостей и парафинов, от метана до тяжелых углеводородов (C_{100} и выше) в дополнение к окисгенированным углеводородам, обычно относится к синтезу Фишера-Тропша (или F-T). Традиционные низкотемпературные ($< 250^{\circ}C$) способы F-T приводят главным образом к получению высокомолекулярного парафина F-T ($C_{24}-C_{100}$) в процессе каталитической конверсии. Указанные парафины F-T обычно составляют примерно 65 об.% от общего количества углеродсодержащих продуктов. Остальные 35 об.% составляют жидкие C_5-C_{23} углеводороды. Указанные жидкие углеводороды F-T включают нормальные алканы и небольшую фракцию нормальных алкенов, нормальные гидроксилканы (спирты) и разветвленные алканы. Углеводороды в диапазоне C_5-C_{12} обычно называют нефтой.

Парафины F-T подвергают гидрокрекингу и/или дополнительной переработке с получением дизельного топлива, нефти и других продуктов. В ходе указанного процесса гидрокрекинга также образуются легкие углеводороды, которые могут требовать дополнительной переработки для получения подходящих для применения продуктов (Эил (Ail) *et al*, 2016).

Предпринимали попытки повысить ценность жидкой фракции F-T до более ценных продуктов. Например, применяли процесс Cat Poly компании UOP для олигомеризации легких олефинов (алкенов) с получением дизельного топлива на заводе F-T компании Sasol в Южной Африке. В процессе Cat Poly применяют фосфорнокислотый катализатор на твердом носителе (SPA) для превращения легких олефинов в дизельное топливо. Тем не менее, олигомерный продукт является сильно разветвленным и, следовательно, имеет

низкий цетановый индекс, который требует смешивания с дизельным топливом с более высоким цетановым индексом для соответствия общей спецификации дизельного топлива (Де Клерк (de Klerk), 2008). Кроме того, поскольку концентрация олефинов в жидкой фракции F-T является низкой, применение указанного подхода экономически
5 нецелесообразно.

Компания Greengock разработала инновационный катализатор, который приводит к получению главным образом углеводородного продукта, который состоит из примерно 95 об.% жидких C₁-C₂₃ углеводородов и вплоть до 5 об.% C₂₄-C₄₅ углеводородов (парафин), в зависимости от условий применения катализатора (Шютцле (Schuetzle) *et al*; патенты
10 США от 2013 г., 2015 г., 2017 г., 2018 г., 2019 г.; патенты Канады от 2017 г., 2018 г.). Указанная фракция жидких углеводородов состоит в основном из нормальных алифатических углеводородов, нормальных 1-алкенов и нормальных 1-гидроксиалканов.

В **таблице 1** представлены обобщенные данные о взаимосвязи между отношениями H₂/CO в сингазе и концентрациями фракций нефти, дизельного топлива и парафина.
15 Фракцию нефти определяют как сумму (в об.%) C₅-C₈ углеводородов и 50% C₉ углеводородов. Фракцию дизельного топлива определяют как сумму (в об.%) 50% C₉ углеводородов и C₁₀-C₂₃ углеводородов. Твердые продукты LFP состоят из нормальных алифатических углеводородов (алканов) в диапазоне C₂₄-C₄₅. Как показано в **таблице 1**, содержание фракции нефти не меняется при снижении отношения H₂/CO в сингазе с
20 2,00/1,00 до 0,55/1,00. Тем не менее, при снижении отношения H₂/CO наблюдают небольшое снижение фракции дизельного топлива и повышение фракции парафина.

Таблица 1 – Распределение топливных компонентов в зависимости от отношения

H_2/CO

Отношение H_2/CO в сингазе	2,00	1,90	1,56	1,08	0,55
Жидкие топливные компоненты (об.%)					
Нафта (C_5-C_9)	28,8	29,3	29,3	28,4	28,6
Дизельное топливо (C_9-C_{23})	66,9	66,5	65,3	64,5	63,5
C_{24+} углеводороды	4,3	4,2	5,4	7,1	7,9
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

В **таблице 2** представлены обобщенные данные о взаимосвязи между отношениями H_2/CO и распределением нормальных алканов, разветвленных алканов (изоалканов), нормальных 1-алкенов и нормальных 1-гидроксиалканов в жидком продукте LFP прямого производства (рабочие условия для катализатора: T: 415°F (213°C); P: 315 фунтов/дюйм² (2,17 МПа); SV: 1750). При низком отношении H_2/CO , составляющем 0,55, содержание нормальных C_5-C_{16} 1-алкенов повышается с 4,5 об.% до 34,8 об.%. Тем не менее, содержание нормальных C_3-C_{12} гидроксиалканов (2,8-4,3 об.%) или изоалканов (5,8-8,2 об.%) изменяется не так сильно.

Таблица 2 – Распределение топливных компонентов в жидкой фракции LFP в

зависимости от отношения H_2/CO

Отношение H_2/CO в сингазе	2,00	1,90	1,56	1,08	0,55
Жидкие топливные компоненты (об.%)					
Общее содержание нормальных алканов (C_5-C_{23})	86,9	84,8	75,9	68,4	52,7
Общее содержание изоалканов (C_5-C_{23})	5,8	5,5	7,6	8,0	8,2

Общее содержание нормальных 1-алкенов (C ₅ -C ₁₆)	4,5	6,8	12,3	17,4	34,8
Общее содержание нормальных 1-гидроксиалканов (C ₃ -C ₁₆)	2,8	2,9	4,2	4,8	4,3
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Поскольку типичные способы F-T приводят к получению главным образом твердой фракции (C₂₄-C₁₀₀) и жидкой фракции (C₅-C₂₃), которые составляют примерно 65 об.% и 35 об.% от общего количества C₅+ продуктов, соответственно (Груббер (Gruber) *et al*, 2019; 5 Фиду (Fedou) *et al*, 2020), не наблюдали экономических стимулов для превращения указанной второстепенной жидкой фракции в более ценные продукты. В результате существует очень мало данных по предшествующему уровню техники, связанных с превращением указанных жидкостей в более ценные продукты.

В **таблице 3** приведено сравнение количества химических компонентов, 10 полученных при помощи каталитической конверсии сингаза с применением указанного усовершенствованного способа LFP, по сравнению с типичными способами F-T. Способы F-T приводят к получению нормальных 1-алкенов и нормальных 1-гидроксиалканов в низких концентрациях, которые составляют в среднем примерно 3,0 и 1,0 об.%, соответственно. Следовательно, выделение конкретных нормальных 1-алкенов и 15 нормальных 1-гидроксиалканов из жидкой фракции экономически нецелесообразно.

В **таблице 3** приведено сравнение химических компонентов, полученных при помощи конверсии сингаза с применением указанного усовершенствованного способа LFP. Указанный способ осуществляют с применением низкого отношения H₂/CO в сингазе, составляющего примерно 0,55, которое значительно повышает образование нормальных 1- 20 алкенов, примерно до 35 об.% от общего количества жидких и твердых фракций. Хотя

твердая фракция в улучшенном способе LFP содержит только примерно 8,0 об.% нормальных алканов (парафинов), указанный парафин имеет более высокую экономическую ценность по сравнению с типичными парафинами F-T.

Поскольку F-T приводит к получению нормальных алканов в количестве примерно 5 30 об.%, информация о разработке способов превращения указанной второстепенной фракции в более ценные продукты представлена в небольшом количестве или вообще отсутствует. Вместо этого были описаны несколько способов повышения качества комбинированных жидких и твердых продуктов.

Фаршид (Farshid) *et al* (2009) разделяли продукты каталитической конверсии F-T 10 сингаза на конденсатную (жидкую) фракцию и тяжелую (твердую) фракцию. Они подвергали твердую фракцию гидрокрекингу с применением нескольких слоев катализатора для снижения длины углеродной цепи. Затем продукты указанного гидрокрекинга объединяли с жидкой фракцией. Затем указанную объединенную фракцию перерабатывали с применением традиционных способов нефтепереработки для получения 15 топлива и средних дистиллятов.

Танака (Tanaka) *et al* (2015) описывает перегонку объединенных жидких и твердых фракций в средний дистиллят и фракцию парафина. Затем фракцию среднего дистиллята перегоняли во второй средний дистиллят и фракцию легкого дистиллята. Поскольку 20 средние дистилляты F-T состоят из низких концентраций нормальных 1-алкенов и нормальных 1-гидроксиалканов (таблица 3), авторы не пытались отделять указанные соединения от нормальных алканов.

Напротив, указанный усовершенствованный способ LFP позволяет получать главным образом высокую долю (> 90 об.%) жидких углеводородов (по сравнению с

примерно 35 об.% в случае способов F-T), поэтому обработка тяжелой фракции (например, парафинов) не требуется. Кроме того, рабочие условия для усовершенствованного способа LFP можно легко регулировать для получения высокого содержания (примерно 32 об.% или более) нормальных 1-алкенов (по сравнению с примерно 3 об.% в случае способов F-T)

5 (таблица 3).

Таблица 3 – Сравнение химических компонентов, полученных при помощи конверсии сингаза с применением указанного усовершенствованного способа LFP, по сравнению с типичными способами F-T

Технология конверсии сингаза	Нормальные алканы	Изоалканы	Нормальные 1-алкены	Нормальные 1-гидроксиалканы	Итого
Усовершенствованный способ LFP	Об.%				
Жидкие фракции (C ₅ -C ₂₃)	49	7	32	4	92
Твердые фракции (C ₂₄ -C ₄₅)	8	0	0	0	8
Итого	57	7	32	4	100
Типичный способ F-T (1)	Об.%				
Жидкие фракции (C ₅ -C ₂₃)	28	3	3	1	35
Твердые фракции (C ₂₄ -C ₁₀₀)	54	11	0	0	65
Итого	82	14	3	1	100

10 (1) Вероятность роста цепи для FT по Шульцу-Флори (альфа) 0,95

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способу прямого превращения сингаза в жидкое топливо в каталитическом реакторе для производства жидкого топлива (LFP) с применением нового катализатора, который позволяет получать главным образом смесь, содержащую 75 об.% или более, 80 об.% или более, 90 об.% или более, предпочтительно

15

95 об.% или более C₅-C₂₃ углеводородов и ограниченную долю углеводородов, которые тяжелее C₂₄, составляющую 25 об.% или менее, 20 об.% или менее, 10 об.% или менее или более предпочтительно 5 об.% или менее, при применении катализатора в условиях, представляющих собой H₂/CO: 2,1, температуру: 415°F (213°C); давление: 315 фунтов/дюйм² (2,17 МПа); и часовую объемную скорость: 1750.

Продукт LFP перерабатывают для получения химических продуктов, которые имеют гораздо более высокую экономическую стоимость по сравнению с дизельным топливом и нефтью. Указанная переработка включает по меньшей мере одну из ряда дополнительных стадий, включающих: 1) выделение путем перегонки конкретных нормальных парафинов (или *n*-алканов) из продукта LFP; 2) выделение путем перегонки конкретных нормальных 1-алкенов (или 1-алкенов) из продукта LFP; 3) выделение путем перегонки нормальных 1-гидроксиалканов из продукта LFP; 4) каталитическую гидратацию олефинов в продукте LFP с получением нормальных гидроксиалканов; и (5) каталитическую олигомеризацию олефинов в продукте LFP с получением смазочных материалов. Некоторые варианты реализации настоящего изобретения включают комбинации указанных пяти стадий переработки. Продукт LFP можно просто перегонять с получением нефти LFP и дизельных продуктов LFP.

В **таблице 4** приведены обобщенные данные по коммерческой стоимости нефти LFP и дизельного топлива LFP по сравнению с некоторыми конкретными химическими продуктами, которые можно производить, как описано в настоящем документе. Указанные данные по коммерческой стоимости подвергаются изменениям и не включают никаких нормативных льгот, таких как квоты на низкий углеродный след, включая RIN, LCFS или другие возможные экологические квоты.

Нафта LFP и дизельное топливо LFP имеют коммерческую стоимость, аналогичную сырой нефти, о чем свидетельствует цена на сырую нефть марки West Texas Intermediate (WTI). В **таблице 4** также представлены данные по коммерческой стоимости других возможных продуктов, которые можно получать из продукта LFP, как описано в настоящем документе. Во второй колонке **таблицы 4** представлено отношение цены различных продуктов к стоимости сырой нефти марки WTI. Как видно, все другие продукты, перечисленные в таблице, имеют текущую коммерческую стоимость, которая до примерно 280 раз выше, чем у продукта LFP, нафты LFP и дизельного топлива LFP.

10 **Таблица 4 – Коммерческая стоимость (четвертый квартал 2020 г.) потенциальных химических продуктов LFP**

Химический продукт	\$USD/MT (1)	Отношение стоимости (к сырой нефти)	Применения
Сырая нефть марки WTI	289	1,00	химическое и топливное сырье
Нафта LFP	323	1,12	химическое и топливное сырье
Дизельное топливо LFP	385	1,33	топливо для дизельного двигателя
1-Бутанол	800-2400 (2)	2,77-8,30	ароматизаторы и отдушки
1-Пентанол	30000-60000 (2)	103,8-207,6	ароматизаторы и отдушки
1-Гексанол	5600-14800 (2)	19,4-51,2	ароматизаторы и отдушки
1-Гептанол	10000-50000 (2)	34,6-173,0	ароматизаторы и отдушки
1-Октанол	20000-80000 (2)	69,2-276,8	ароматизаторы и отдушки
1-Гексен	10000-30000 (2)	34,6-103,8	промежуточные продукты для синтеза красителей; продукты из пластмассовых смол; отдушки
Уайт-спирит	2850 (3)	9,86	разбавители красок; растворители красок; адгезивы и покрытия; обезжириватели; жидкость для зажигалок

Смазочные материалы группы 24 сСт	22400 (4)	77,5	компрессорные, моторные и гидравлические масла
-----------------------------------	-----------	------	--

- (1) USD представляет собой доллар США; МТ представляет собой метрическую тонну = 1000 кг;
- 5 (2) Указанные текущие (ноябрь 2021 г.) данные по коммерческой стоимости взяты с сайта www.alibaba.com для промышленных сортов (чистота > 98%) в метрических тоннах без каких-либо льгот, RINS, LCFS или других квот;
- (3) Указанная коммерческая стоимость приведена для 55 галлонов (208 литров) уайт-спирита с содержанием ароматических соединений менее 1% (www.chemcentral.com);
- 10 (4) Указанная коммерческая стоимость приведена для 55 галлонов (208 литров) смазочных материалов группы 23 сСт (www.grainger.com).

В варианте реализации разделения нормальных парафинов нефракционированный продукт LFP содержит смесь C₅-C₂₃ *n*-парафинов (**таблица 1**). *n*-Парафины имеют экономическую ценность в качестве промышленных растворителей. Например, *n*-гептан является экологически более безопасным растворителем по сравнению с гексаном,

15 бензолом или толуолом. Реактор LFP может работать таким образом, чтобы повышать образование *n*-парафинов за счет 1-алкенов и спиртов в нефти LFP. Этого можно достигать путем повышения отношения водорода к монооксиду углерода в исходном сырье, поступающем в реактор LFP, как описано в **таблице 2**. Продукт LFP можно дополнительно перерабатывать в дистилляционной колонне или ряде дистилляционных колонн, в которых

20 применяют разницу в температурах кипения для разделения различных *n*-парафинов, так как температура кипения гексана составляет 65°C, а температура кипения гептана составляет 98°C. Температуры кипения других компонентов также отличаются от гептана. Температура кипения гептана составляет 94°C, а температура кипения октана составляет

25 из жидкого продукта LFP. Чистота *n*-гептана составляет по меньшей мере 95 об.%, более предпочтительно более 98 об.% или более предпочтительно более 99 об.%. Следует

отметить, что все *n*-парафиновые продукты имеют оптовые цены, превышающие цены на нефракционированный жидкий продукт LFP.

В варианте реализации разделения нормальных 1-алкенов жидкий продукт LFP состоит из смеси 1-алкенов, как показано в **таблице 2**. Реактор LFP может работать таким образом, чтобы повышать образование 1-алкенов за счет *n*-парафинов вплоть до примерно 34 об.% или более. Этого достигают путем снижения отношения водорода к монооксиду углерода в сингазе, поступающем в реактор LFP, а также при помощи изменения температуры, давления и часовой объемной скорости потока/газа.

В варианте реализации разделения нормальных 1-гидроксиалканов жидкий продукт LFP состоит из смеси нормальных C₃-C₁₆ 1-гидроксиалканов. Хотя при снижении отношения H₂/CO в сингазе их концентрация повышается с 2,8 до 4,3 об.%, их содержание остается довольно низким (**таблица 2**). Тем не менее, как показано в **таблице 3**, коммерческая стоимость нормальных 1-гидроксиалканов весьма привлекательна.

Поскольку некоторые нормальные 1-гидроксиалканы обычно имеют более высокую коммерческую стоимость по сравнению с нормальными 1-алкенами, нормальные 1-алкены можно превращать в нормальные 1-гидроксиалканы путем каталитической гидратации. В качестве катализаторов для указанного превращения применяют цеолитовые подложки, пропитанные гетерополикислотами молибдена и вольфрама. Реакция протекает с высокой селективностью при давлении примерно 300 фунтов/дюйм² (2,07 МПа) и температуре примерно 550°F (288°C).

В другом варианте реализации нормальные 1-алкены превращают в синтетическое смазочное масло. Способ осуществляют путем превращения нормальных 1-алкенов в нефракционированном продукте LFP в различные виды синтетических смазочных масел с

применением каталитической олигомеризации. Смазочные масла различной вязкости получают путем изменения рабочих условий процесса олигомеризации. Смазочное масло можно легко отделять от непрореагировавшего топлива путем перегонки.

Краткое описание графических материалов

5 На **фиг. 1** представлено распределение нормальных углеводородов в парафине, полученном при помощи способа LFP.

На **фиг. 2** представлено распределение нормальных алканов (парафинов), нормальных 1-алкенов и нормальных 1-гидроксиалканов в жидком продукте LFP. Парафины представляют собой самые высокие линии в группах из трех линий, нормальные 10 1-алкены представляют собой линии средней длины, а 1-гидроксиалканы представляют собой самые короткие линии.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способу прямого превращения сингаза в жидкое топливо в каталитическом реакторе для производства жидкого топлива (LFP) с 15 применением нового катализатора, который приводит к получению главным образом смеси C_5 - C_{23} углеводородов (называемых в настоящем документе продуктами LFP), содержащих менее примерно 10 об.% углеводородов с молекулярной массой более C_{24} и предпочтительно менее примерно 5 об.% таких углеводородов. Селективность по продукту можно адаптировать к заводским рабочим условиям и возможностям реализации на рынке.

20 В одном варианте реализации сингаз представляет собой низкоуглеродный сингаз, полученный при помощи превращения биомассы или других возобновляемых источников путем газификации, или низкоуглеродный сингаз, полученный при помощи процесса, в котором происходит превращение уловленного диоксида углерода, или процесса, в котором

происходит превращение биогаза в сингаз, или процесса, в котором происходит превращение любого другого низкоуглеродного материала в сингаз. В указанном варианте реализации сингаз получают с применением каталитической реакции RWGS для превращения диоксида углерода и водорода в монооксид углерода и воду. Водород можно
5 получать из многочисленных источников, включая электролиз воды. После охлаждения для удаления воды желаемый сухой синтез-газ (т.е. сингаз) состоит из CO и непрореагировавших H₂ и CO₂.

Один вариант реализации настоящего изобретения включает реакторную систему для производства жидкого топлива (LFP). Она также известна как стадия синтеза
10 углеводородов. Реактор LFP главным образом превращает CO и H₂ в C₅-C₂₃ углеводороды, которые можно применять в качестве жидкого топлива и/или химических продуктов.

Реактор LFP представляет собой многотрубчатую реакторную систему с неподвижным слоем. Каждая труба реактора LFP может иметь диаметр от 13 мм до 26 мм. Длина трубы реактора обычно превышает 6 метров и более предпочтительно превышает 10
15 метров. Реакторы LFP обычно ориентированы вертикально, при этом сырье поступает в верхнюю часть реактора LFP. Тем не менее, в некоторых случаях возможна горизонтальная ориентация реактора, а также в некоторых случаях, когда существуют ограничения по высоте, может быть выгодна установка реактора под углом. Большая часть длины трубы реактора LFP заполнена катализатором LFP. Катализатор LFP также можно смешивать с
20 разбавителем, таким как диоксид кремния или оксид алюминия, для облегчения распределения сырья, поступающего в реактор LFP, в трубе реактора LFP и продвижения через нее, а также для контроля тепловых профилей. Химическая реакция, происходящая в реакторе LFP, приводит к образованию газообразного продукта LFP, состоящего из жидких

углеводородных продуктов длиной от пяти до двадцати трех атомов углерода (C_3 - C_{23} углеводороды), а также воды. Менее 2% монооксида углерода в сырье, поступающем в реактор LFP, превращается в диоксид углерода в реакторе LFP. Также важно, чтобы только ограниченное количество монооксида углерода в сырье, поступающем в реактор LFP, превращалось в углеводороды с числом атомов углерода больше C_{24} .

Тем не менее, катализатор LFP, применяемый в варианте реализации настоящего изобретения, приводит к получению главным образом C_5 - C_{23} углеводородов с минимальной концентрацией C_{24+} углеводородов (менее 25 об.%, менее 10 об.% и предпочтительно менее примерно 5 об.%) по сравнению с обычными способами Фишера-Тропша (F-T), которые приводят к получению примерно 65 об.% C_{24} - C_{100} углеводородов. Часто в обычных способах F-T парафины могут превышать C_{100} . Катализатор LFP нанесен на подложку из оксида металла, который выбран из группы, состоящей из оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида титана, активированного угля, углеродных нанотрубок, цеолитов или других материалов подложек с подходящим размером, формой, диаметром пор, площадью поверхности, прочностью на раздавливание, эффективным радиусом гранул, или их смесей. Катализатор может иметь различную форму различных лепестковых подложек с тремя, четырьмя или пятью лепестками, при этом два или более лепестков длиннее двух других более коротких лепестков, и оба более длинных лепестка являются симметричными. Расстояние от срединной точки подложки или срединной точки каждого лепестка называется эффективным радиусом гранулы, который является важным параметром для достижения желаемой селективности по C_5 - C_{23} углеводородам. Промоторы катализатора LFP могут включать один из следующих материалов: церий, рутений, лантан, платину, рений, золото, серебро, никель или родий. Указанные промоторы можно применять по

отдельности или в комбинации друг с другом. Промоторы катализатора LFP составляют менее 1 масс.% от общего количества катализатора, предпочтительно менее 0,5 масс.% и более предпочтительно менее 0,1 масс.%.

5 Подложка катализатора LFP имеет диаметр пор более 8 нанометров (нм), средний эффективный радиус гранул менее 60 микрометров (мкм), прочность на раздавливание более 1,36 кг/мм (3 фунтов/мм) и удельную поверхность по БЭТ более 150 м²/г. Катализатор после пропитки металлом имеет дисперсность металла примерно 4%.

10 Реактор LFP с неподвижным слоем работает таким образом, чтобы максимизировать выход C₅-C₂₃ углеводородов и окисгенированных углеводородов. Реактор LFP в одном варианте реализации работает при давлениях в диапазоне от 11,4 до 32,0 бар (от 150 до 450 фунтов/дюйм² изб. (от 1,03 до 3,1 МПа)) и чаще 300-350 фунтов/дюйм² (2,07-2,41 МПа). Реактор работает в диапазоне температур от 177°C (350°F) до 238°C (460°F) и чаще при примерно 210°C (410°F). Поскольку каталитическая реакция является экзотермической, температуру реактора внутри труб реактора LFP поддерживают за счет помещения набора 15 труб реактора в теплообменник, в котором снаружи труб реактора LFP находится вода. В межтрубном пространстве реактора регулируют давление пара, и его температура является более низкой по сравнению с температурой реакции LFP, таким образом, тепло передается от трубы реактора LFP к пару с более низкой температурой. Температуру пара поддерживают за счет поддержания давления пара, который обычно представляет собой 20 насыщенный пар.

В другом варианте реализации реактор LFP работает в режиме, обеспечивающем максимальное образование нормальных 1-алкенов для применения в последующем реакторе для олигомеризации. Хотя реактор LFP обычно работает при отношении H₂/CO

(об./об.) от 1,7 до 2,2 и при температуре примерно 210°C (410°F), фракцию нормального 1-олефина в продукте LFP можно повышать за счет снижения отношения H₂/CO, как показано выше в **таблице 2**. Хотя работа при более низких отношениях H₂/CO значительно повышает концентрацию нормальных 1-алкенов, также происходит повышение содержания C₂₄₊ углеводородов (парафинов) примерно с 4 до 8 об.% (**таблица 2**). Как подробно описано в следующем разделе, они представляют собой легкий кристаллический парафин, состоящий в основном из нормальных C₂₄-C₄₀ алифатических углеводородов, как показано на **фигуре 1**.

Указанный легкий кристаллический парафин сильно отличается от тяжелых некристаллических парафинов, которые получают при помощи традиционных способов F-T. Такие легкие кристаллические парафины имеют высокую ценность, поскольку их обычно применяют в качестве восков для лыж, автомобилей, мебели и других продуктов.

Работа реактора LFP представляет собой баланс между небольшим повышением температуры, потенциально между 210°C (410°F) и 221°C (430°F), и снижением отношения H₂/CO до 0,50/1,00 (**таблица 2**) для получения максимального количества исходного сырья из нормального 1-олефина, которое можно применять в последующем реакторе для олигомеризации.

Конверсию CO в реакторе LFP поддерживают на уровне от 40 до 60 об.% CO за проход. CO можно применять повторно для дополнительной конверсии или можно переносить в последующий дополнительный реактор LFP. Селективность по углероду в отношении CO₂ минимизируют до менее 4% от превращенного CO и более предпочтительно до менее 1%. Селективность по углероду в отношении C₅-C₂₄ углеводородов составляет от 60 до 85%. Продукт LFP содержит желаемые жидкие

алифатические C_5 - C_{24} углеводороды и окисгенированные углеводороды, а также непрореагировавший монооксид углерода, водород, небольшое количество газофазных C_1 - C_4 углеводородов и небольшое количество C_{24+} углеводородов.

Продукт, получаемый в реакторе LFP, который содержит желаемые жидкие C_5 - C_{23} углеводороды, можно дополнительно перерабатывать в разделительной системе. Разделительная система может включать перегонку. Желаемые C_5 - C_{23} продукты можно применять в качестве компонентов при смешении бензинов, в дизельном топливе, в реактивном топливе или в качестве низкоуглеродных химических веществ, которые могут заменять химические вещества, получаемые из нефти или природного газа. В одном варианте реализации продукт LFP направляют в ряд ректификационных колонн, которые применяют для получения дизельного топлива с высоким цетановым числом с регулируемой температурой вспышки в диапазоне 38 - 54°C (100 - 130°F) и стабилизированной нефти (потенциально компонент при смешении бензинов или химическое сырье). Базовый набор указанных колонн включает:

А) Отпарную колонну для удаления парафина: в указанной колонне применяют пар для выделения компонентов топливного ряда из парафинистого C_{24+} материала. Компоненты топливного ряда из верхней части колонны и пар направляют в основную ректификационную колонну, а отпаренный парафин направляют в резервуар с подогревом. Отпарная колонна для удаления парафина представляет собой колонну без конденсатора или ребойлера, работающую при температуре примерно 170°C (340°F) и давлении 40 фунтов/дюйм² изб. ($0,28$ МПа), достаточном для поступления паров из верхней части колонны в основную ректификационную колонну.

- 5 В) Основную ректификационную колонну: в указанной колонне сырое топливо разделяют на компоненты нефти и дизельного топлива для регулирования температуры вспышки дизельного топлива. Указанная колонна включает ребойлер высокого давления (HP) с паровым подогревом и внешний конденсатор с 3-фазным разделением для удаления абсорбированной воды и пара из сырья, поступающего из отпарной колонны для удаления парафина.
- 10 С) Дополнительную стабилизационную колонну для нефти: в указанной колонне регулируют давление насыщенных паров по Рейду (RVP) в соответствии со спецификацией до 8 фунтов/дюйм² абс. (55 КПа). Стабилизационная колонна включает ребойлер низкого давления (LP) с паровым подогревом и встроенный обратный конденсатор с водяным охлаждением.
- 15 D) Дополнительную вакуумную колонну для холодного потока дизельного топлива/керосина: указанную колонну применяют для регулирования температуры застывания дизельного топлива при продаже в холодную погоду и/или для получения керосиновой фракции. Сырье нагревают до 300°C (570°F). Процесс в колонне состоит из 20 стадий с давлением в конденсаторе в верхней части колонны 6 фунтов/дюйм² абс. (41 КПа). Керосиновую фракцию можно применять в качестве компонента реактивного топлива. При определенных условиях керосиновая фракция может соответствовать спецификации ASTM
- 20 (ASTM D7566) для применения в качестве реактивного топлива.

В одном варианте реализации настоящего изобретения, когда керосиновая фракция жидкого продукта LFP не соответствует всем спецификациям ASTM D7566 для применения в качестве реактивного топлива, может потребоваться провести легкую гидроизомеризацию

жидкого продукта LFP или фракции жидкого продукта LFP, такой как керосин LFP или легкое дизельное топливо LFP, для соответствия спецификации для применения в качестве реактивного топлива. Жидкий продукт LFP или фракцию продукта подвергают давлению и смешивают с потоком, содержащим водород. Водород можно получать при помощи электролиза воды, или риформинга природного газа, или газификации отходов или биомассы, или других способов получения низкоуглеродного водорода.

Затем объединенный поток, содержащий водород и по меньшей мере часть жидкого продукта LFP, нагревают и подают в реактор для гидроизомеризации. Реактор для гидроизомеризации работает при повышенном давлении более 100 фунтов/дюйм² изб. (0,69 МПа), но обычно менее 2000 фунтов/дюйм² изб. (13,79 МПа). Реактор для гидроизомеризации работает при температуре от 250°C до 400°C. Продукты из реактора для гидроизомеризации охлаждают перед подачей в горячий сепаратор, а затем в горячем и холодном сепараторах проводят разделение газа и жидкости.

Углеводородные продукты из горячего и холодного сепараторов подают в секцию фракционирования, где происходит разделение легких фракций и углеводородных продуктов. Указанная фракционная система может включать отпарную колонну для удаления парафина и основную ректификационную колонну, а также стабилизационную колонну для нефти и вакуумную колонну для керосина. Ректификационные колонны работают таким образом, чтобы поток керосина соответствовал спецификациям ASTM D7566.

В одном варианте реализации настоящего изобретения экономическую стоимость жидкого продукта LFP повышают по меньшей мере одним из способов, включающих:
1) выделение потока из жидкого продукта LFP, где указанный выделенный поток содержит

по меньшей мере 70 об.%, по меньшей мере 80 об.% или более предпочтительно по меньшей мере 95 об.% индивидуального *n*-парафина (например, *n*-гептана); 2) выделение потока из жидкого продукта LFP, где выделенный поток содержит по меньшей мере 70 об.%, по меньшей мере 80 об.% или более предпочтительно по меньшей мере 95 об.% конкретного нормального альфа-алкена; 3) выделение потока из жидкого продукта LFP, где выделенный поток содержит по меньшей мере 70 об.%, по меньшей мере 80 об.% или более предпочтительно по меньшей мере 95 об.% конкретного нормального гидроксидалкана; 4) дополнительную обработку жидкого продукта LFP в реакторе для олигомеризации, в результате которой по меньшей мере часть олефинов в жидком продукте превращают в смазочные материалы или другие углеводородные продукты с индексом вязкости по меньшей мере 80 и более предпочтительно по меньшей мере 95.

В одном варианте реализации настоящего изобретения реактор LFP может работать таким образом, чтобы повышать образование *n*-парафинов за счет нормальных 1-алкенов и нормальных 1-гидроксидалканов в жидком продукте LFP. Этого можно достигать путем повышения отношения водорода к монооксиду углерода в сырье, поступающем в реактор LFP. Жидкий продукт LFP можно дополнительно обрабатывать в дистилляционной колонне или двух дистилляционных колоннах, в которых применяют разницу в температурах кипения для разделения различных *n*-парафинов. Например, температура кипения гексана составляет 65°C, а температура кипения гептана составляет 98°C. Температура кипения других возможных материалов в жидком продукте LFP также отличается от температуры кипения гептана или других желаемых продуктов. Температура кипения гептана составляет 94°C, а температура кипения октана составляет 126°C. Таким образом, *n*-гептан промышленного сорта можно получать в качестве продукта из жидкого

продукта LFP. Чистота *n*-гептана предпочтительно составляет более 95 об.%, более предпочтительно более 98 об.% или более предпочтительно более 99 об.%. Другие *n*-парафиновые продукты (например, *n*-гексан, *n*-октан, *n*-нонан, *n*-пентан, *n*-декан) также можно получать аналогичным образом с такой же предпочтительной степенью чистоты.

5 В одном варианте реализации настоящего изобретения жидкий продукт LFP содержит смесь нормальных 1-алкенов. Реактор LFP может работать таким образом, чтобы повышать образование 1-алкена за счет *n*-парафинов. Этого достигают путем снижения отношения водорода к монооксиду углерода в сингазе, поступающем в реактор LFP (таблица 2). Экономическую стоимость жидких продуктов LFP повышают за счет
10 выделения потока из жидкого продукта LFP, где выделенный поток содержит по меньшей мере 95 об.% конкретного нормального 1-алкена, предпочтительно 98 об.% конкретного 1-алкена и более предпочтительно 99 об.% конкретного нормального 1-алкена. Указанное разделение осуществляют путем перегонки на основе разницы в точках кипения при нормальных условиях для различных компонентов жидкого продукта LFP. Таким образом
15 можно разделять различные нормальные C₅-C₁₆ 1-алкены.

В одном варианте реализации настоящего изобретения жидкий продукт LFP подвергают каталитической конверсии в реакторе для олигомеризации. Реактор для олигомеризации представляет собой систему трубчатого каталитического реактора с неподвижным слоем, которая работает как реактор с орошаемым слоем. Как правило,
20 реактор находится в вертикальной ориентации. На входе в реактор можно применять инертные материалы, такие как шарики из оксида алюминия, или статические смесители для содействия равномерному распределению жидкого сырья по слою катализатора. В реакторе для олигомеризации нормальные 1-алкены в жидком продукте LFP

олигомеризуются с образованием углеводородов с более длинной цепью. Также в реакторе для олигомеризации превращаются по меньшей мере некоторые из нормальных гидроксилканов в жидком продукте LFP. Реактор для олигомеризации позволяет получать смесь углеводородов с более высокой молекулярной массой. Затем продукт олигомеризации разделяют в разделительном устройстве на несколько продуктов. В настоящем изобретении олефины в жидком продукте LFP олигомеризуют с получением смазочных материалов с температурой кипения 343-510°C (650-950°F).

Существует ряд возможных катализаторов олигомеризации, которые можно применять в настоящем изобретении. В одном варианте реализации настоящего изобретения катализатор представляет собой подложку из диоксида кремния, пропитанную хромом. Катализатор содержит от 0,5 до 5,0 масс.% хрома, при этом предпочтительное содержание хрома составляет примерно 1,0 масс.% в расчете на общую массу катализатора. Подложка из диоксида кремния состоит из крупнопористого силикагеля. Катализатор прокаливают на воздухе при 800°C в течение 16 часов. Перед применением в реакторе для олигомеризации катализатор можно восстанавливать несколькими способами, катализатор можно восстанавливать при помощи СО при 300°C в течение 1,5 часов. Также катализатор можно восстанавливать при помощи сингаза. Другие возможные катализаторы включают катализаторы Циглера-Натта или металлоценовые катализаторы, а также ZSM-5 и другие алюмосиликатные материалы.

Реакция олигомеризации является экзотермической. Рабочая температура реактора составляет от 120 до 160°C. Более высокие температуры реакции снижают вязкость смазочного масла на нефтяной основе, и их можно применять в качестве инструмента для регулирования вязкости смазочных материалов. Можно применять такое низкое давление,

как атмосферное, но предпочтительно рабочее давление составляет от 18,2 до 24,5 бар (от 250 до 350 фунтов/дюйм² изб. (от 1,82 до 2,45 МПа)).

Примерно более 70%, более 80% или более предпочтительно более 90% олефинов в жидком продукте LFP превращаются в смазочные материалы за один проход. Некоторые из гидроксиспиртов в жидком продукте LFP также превращаются в смазочные материалы.

Олигомеризованный жидкий продукт LFP содержит ограниченное количество олефинов или оксигенатов, и в некоторых вариантах реализации он состоит в основном из парафинов. Таким образом, разделение олигомеризованного продукта на определенные нормальные парафины значительно проще по сравнению с разделением нормальных парафинов в переработанном жидком продукте LFP, поскольку менее вероятно, что нормальные 1-алкены и нормальные гидроксиспирты будут совместно элюироваться с нормальными парафинами.

В одном варианте реализации олигомеризованный продукт LFP дополнительно перерабатывают в установке для риформинга. В установке для риформинга олигомеризованный жидкий продукт LFP превращают в сингаз. В установке для риформинга для превращения олигомеризованного жидкого продукта LFP в сингаз применяют пар. Указанный сингаз можно применять как часть сырья, поступающего в реактор LFP.

Жидкий продукт LFP состоит в основном из парафинов с прямой цепью, когда катализатор LFP применяют для превращения сингаза с отношением H₂/CO примерно 2,0, температурой примерно 210°C (410°F) и давлением примерно 325 фунтов/дюйм² (2,24 МПа) (таблица 2). В некоторых вариантах реализации реакция олигомеризации

приводит к получению олигомеризованного продукта с некоторой степенью разветвленности. Это приводит к улучшению свойств хладотекучести дизельной фракции.

Другая фракция продукта олигомеризации состоит из смазочных материалов. Смазочные материалы состоят из смеси углеводородов, температура кипения которых
5 обычно превышает 343°C (650°F). Указанные смазочные материалы по своей природе аналогичны поли-альфа-олефинам (PAO) с высоким индексом вязкости (VI). Индекс вязкости является мерой зависимости кинематической вязкости смазочных материалов от температуры, и его обычно измеряют при помощи способов, определенных в ASTM D2270. Чем выше VI, тем ниже зависимость вязкости от температуры, и тем лучше функционирует
10 смазочный материал. VI смазочных материалов должен составлять по меньшей мере 95. Кинематическую вязкость можно измерять при помощи вискозиметра с применением способов согласно ASTM D445. Кинематическая вязкость указанных смазочных материалов при 100°C должна составлять по меньшей мере 3,0 мм² в секунду.

Для получения фракций с определенной кинематической вязкостью может
15 требоваться дополнительное разделение путем перегонки смазочных материалов. Например, смазочные материалы с индексом вязкости 95 и кинематической вязкостью при 100°C 4,5 мм² в секунду можно разделять в дистилляционной колонне на две фракции: смазочный материал низкой вязкости и смазочный материал высокой вязкости. Смазочные материалы низкой вязкости имеют диапазон температур кипения 343-427°C (650-800°F), а
20 смазочные материалы высокой вязкости имеют диапазон температур кипения 427-593°C (800-1100°F). Смазочные материалы низкой вязкости имеют кинематическую вязкость при 100°C примерно 3 мм²/с и индекс вязкости 95. Смазочные материалы высокой вязкости имеют кинематическую вязкость при 100°C примерно 7 мм²/с.

Примеры

Ниже представлены некоторые иллюстративные примеры, которые предоставляют подробное описание для некоторых вариантов реализации, описанных в настоящем документе.

5 Пример 1 – Перегонка жидкого продукта LFP

Примерно 900 галлонов (3407 литров) жидкого продукта LFP получали из сингаза с отношением H_2/CO 1,08 при следующих рабочих условиях для катализатора: T: 415°F (213°C); P: 315 фунтов/дюйм² (2,17 МПа); SV: 1750. Нормальные алканы, нормальные 1-алкены и нормальные 1-гидроксиалканы отделяли от жидкого продукта LFP с применением

10 двухстадийного высокоэффективного процесса дистилляции. В первом процессе дистилляции применяли 12-дюймовую (30-сантиметровую) дистилляционную колонну, снабженную 35-футовой (10,7-метровой) вертикальной насадкой из нержавеющей стали конструкции Goodloe Style 779. Указанную первую дистилляционную систему применяли

15 для получения примерно 20 подфракций из 700 галлонов (2650 литров) жидкого продукта LFP. Затем каждую из указанных фракций разделяли на отдельные компоненты с применением второй 35-футовой (10,7-метровой) высокоэффективной дистилляционной системы. Результаты указанного двухстадийного процесса разделения суммировали в

20 **таблице 5**. Выделенные нормальные алканы, нормальные 1-алкены и нормальные 1-гидроксиалканы составляли 71,5, 17,4 и 4,8 об.% от общего количества жидкого продукта.

На **фиг. 2** приведено графическое представление композиции продуктов, выделенных при помощи указанного процесса.

Таблица 5 – Распределение нормальных алканов, нормальных 1-олефинов и нормальных 1-гидроксиалканов при перегонке 700 галлонов (2650 литров) жидкого продукта LFP

Количество атомов углерода	Нормальные алканы (галлоны (литры))	Нормальные 1-олефины (галлоны (литры))	Нормальные 1-гидроксиалканы (галлоны (литры))
C5	127,9 (484,2)	26,2 (99,2)	17,1 (64,7)
C6	252,6 (956,2)	78,2 (296,0)	26,0 (98,4)
C7	287,9 (1089,8)	113,5 (429,6)	28,0 (106,0)
C8	303,8 (1150,0)	117,1 (443,3)	22,7 (85,9)
C9	317,6 (1202,2)	102,1 (386,5)	20,4 (77,2)
C10	297,4 (1125,8)	97,7 (369,8)	23,6 (89,3)
C11	242,2 (916,8)	57,0 (215,8)	11,0 (41,6)
C12	221,4 (838,1)	40,7 (154,1)	14,5 (54,9)
C13	195,8 (741,2)	29,2 (110,5)	10,2 (38,6)
C14	171,8 (650,3)	20,4 (77,2)	7,9 (29,9)
C15	153,6 (581,4)	14,4 (54,5)	4,3 (16,3)
C16	141,4 (535,3)	10,3 (39,0)	5,6 (21,2)
C17	117,9 (446,3)	8,2 (31,0)	5,1 (19,3)
C18	104,1 (394,1)	6,3 (23,8)	4,0 (15,1)
C19	89,0 (336,9)	5,2 (19,7)	1,5 (5,7)
C20	77,0 (291,5)	3,8 (14,4)	0,8 (3,0)
C21	65,1 (246,4)	2,3 (8,7)	0,6 (2,3)
C22	53,6 (202,9)	1,4 (5,3)	0,5 (1,9)
C23	41,8 (158,2)	0,3 (1,1)	0,0 (0,0)
Итого (галлоны)	511 (1934)	121 (458)	34 (129)
% от общего количества (1)	71,6	17,4	4,8

Пример 2 – Композиция и коммерческое применение фракции парафина

Синтетический парафиновый продукт, полученный при помощи процесса конверсии LFP, состоял из нормальных алифатических углеводородов, которые в основном находились в диапазоне C₁₈-C₄₅ (**таблица 6**). Указанный парафин не содержал (< 1 ppm) циклических, ароматических и сернистых соединений, и концентрация олефинов являлась очень низкой (< 25 ppm).

Он имел макрокристаллическую структуру, в которой кристаллы видны без увеличения. Указанный парафин плавился в диапазоне температур 115-145°F (46-63°C), который аналогичен диапазону температур плавления парафинов, получаемых из нефти (**таблица 6**). Тем не менее, парафины, получаемые из нефти, состоят из разветвленных углеводородов (изоалканов); циклических и ароматических соединений, которые обычно составляют более 25 масс.%. Для сравнения, указанный парафин LFP содержал менее 2 об.% разветвленных (изо-) парафинов и не содержал циклических или ароматических соединений, что также улучшало устойчивость к окислению, поскольку изоалканы окисляются намного легче по сравнению с нормальными алканами.

Парафины Sasol и Shell состоят из C₁₈-C₁₀₀ углеводородов, и температура плавления необработанного парафина составляет 115-230°F (46-110°C). Таким образом, парафины Sasol и Shells следует разделять на легкие, средние и тяжелые фракции перед поступлением на рынок.

Таблица 6 – Средние свойства парафина, полученного при помощи каталитического способа LFP, по сравнению с другими парафинами

Свойства	Синтетический парафин, полученный при помощи способа LFP	Парафин, получаемый из нефти	Синтетический парафин Sasol и Shell
Длина углеводородной цепи	C ₁₈ -C ₄₅	C ₁₈ -C ₄₅	C ₁₈ -C ₁₀₀
Плотность (г/см ³) при 68°F (20°C)	0,90	0,90	0,90
Нормальные углеводороды (%)	95	< 75%	90
Разветвленные (изо-) углеводороды (%)	5	> 15%	10
Циклические и ароматические углеводороды	< 25 ppm	> 10%	< 25 ppm
Классификация размеров кристаллов	Макро	Микро	Микро
Температура плавления (°F (°C))	115-145 (46-63)	115-150 (46-66)	115-230 (46-110)
Содержание серы	< 5 ppm	Н/О	< 5 ppm
Содержание альфа-олефинов	< 25 ppm	Н/О	< 25 ppm

Полагают, что указанный синтетический парафин, полученный при помощи способа LFP, может являться идеальным материалом:

- 5
 1. в качестве добавки к резине для предотвращения растрескивания
 2. для вождения лыж и сноубордов
 3. для защиты и придания матовости окрашенной мебели, шкафам и стенам
 4. в качестве литейной смазки для металлического литья
 5. для предотвращения окисления на стальных и железных поверхностях
- 10
 6. для придания коже водонепроницаемости

Патенты США

7507326 B1

03/2009

Фаршид (Farshid) *et al*

	8394862 B1	03/2013	Шюццле (Schuetzle) <i>et al</i>
	8974660 B1	03/2015	Танака (Tanaka) <i>et al</i>
	9611145 B1	04/2017	Шюццле (Schuetzle) <i>et al</i>
	9631147 B1	04/2017	Шюццле (Schuetzle) <i>et al</i>
5	9896626 B1	02/2018	Шюццле (Schuetzle) <i>et al</i>
	10478806 B1	11/2019	Шюццле (Schuetzle) <i>et al</i>

Иностранные патенты

	CA 2936903	03/2018	Шюццле (Schuetzle) <i>et al</i>
	CA 2904242	12/2017	Шюццле (Schuetzle) <i>et al</i>
10	CA 2948235	08/2018	Шюццле (Schuetzle) <i>et al</i>

Другие публикации

- Ail, S.S., Dasappa, S.: Renewable and Sustainable Energy Reviews 58 267-286 (2016)
- De Klerk, A.: Fischer-Tropsch Refining, University of Pretoria, South Africa (2008)
- Fedou at al: Conversion of syngas to diesel, Axens, www.axens.net (2020)
- 15 Gruber, H. et al: Fischer-Tropsch products from biomass-derived syngas and renewable hydrogen, Biomass Conversion and Biorefinery (2019)
- Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X., Song, C.: A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts, RSC Adv., 8, 7651 (2018)
- 20 Schuetzle, D., Tamblyn, G., Caldwell, M., Schuetzle, R.: Solar reforming of carbon dioxide to produce diesel fuel. DOE report #DE-FE0002558 (2010)
- Zhu, Q.: Developments on CO₂ Utilization technologies, Clean Energy, 3, 85–100 (2019)

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения химических веществ, включающий следующее: подачу исходного сырья, содержащего водород и монооксид углерода, в реактор для производства жидкого топлива, где указанный реактор для производства жидкого топлива содержит катализатор, в результате чего получают продукт, при этом указанный продукт содержит жидкую фазу и твердую фазу, при этом указанная жидкая фаза содержит C_5 - C_{23} углеводороды и оксигенированные углеводороды, и указанная твердая фаза содержит алифатические C_{24} - C_{25} углеводороды, и при этом указанная жидкая фаза составляет от 51

5

объемного процента до 99 объемных процентов от продукта.

10

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанный реактор для производства жидкого топлива работает при 375 - 450°F (191 - 232°C), 150 - 450 фунтах/дюйм² ($1,0$ - $3,1$ МПа) и объемной скорости 750 - 10000 .

15 3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанное объемное отношение водорода к монооксиду углерода, подаваемых в реактор для производства жидкого топлива, составляет от $0,5$ до $2,5$.

20 4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная жидкая фаза содержит от 95 до 99 объемных процентов от продукта, и отличающийся тем, что указанная твердая фаза содержит от 5 процентов до 1 процента от продукта, и отличающийся тем, что указанный реактор для производства жидкого топлива работает при 400 - 420°F (204 - 216°C), 300 - 350 фунтах/дюйм² ($2,1$ - $2,4$ МПа) и объемной скорости 1500 - 3000 .

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная жидкая фаза содержит от 45 объемных процентов до 85 объемных процентов алифатических C_5-C_{23} углеводородов.
- 5 6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная жидкая фаза содержит от 2 объемных процентов до 40 объемных процентов нормальных C_5-C_{16} 1-алкенов.
7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная жидкая фаза содержит от 1 объемного процента до 8 объемных процентов нормальных C_3-C_{16} 1-гидроксиалканов.
- 10 8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная твердая фаза содержит от 95 объемных процентов до 99 объемных процентов нормальных алканов.
9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная концентрация нормальных C_5-C_{16} 1-алкенов в жидкой фазе зависит от отношения водорода к монооксиду углерода, которые подают в реактор для производства жидкого топлива, и отличающийся тем, что при снижении указанного отношения количество нормальных C_5-C_{16} 1-алкенов повышается.
- 15 10. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная концентрация нормальных алифатических $C_{24}-C_{25}$ углеводородов в твердой фазе зависит от отношения водорода к монооксиду углерода, которые подают в реактор для производства жидкого топлива, и
- 20

отличающийся тем, что при снижении указанного отношения количество нормальных алифатических C_{24} - C_{25} углеводородов повышается.

5 11. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанный жидкий продукт перегоняют с получением трех фракций, при этом три указанные фракции представляют собой фракцию нефти, содержащую C_5 - C_9 углеводороды и окисгенированные углеводороды, фракцию дизельного топлива, содержащую C_9 - C_{23} углеводороды и окисгенированные углеводороды, и твердофазную фракцию, содержащую C_{24} - C_{45} углеводороды.

10

12. Способ по п. 5, отличающийся тем, что указанные алифатические C_5 - C_{23} углеводороды разделяют на фракции с применением перегонки или адсорбентов.

15 13. Способ по п. 6, отличающийся тем, что указанные нормальные C_5 - C_{16} 1-алкены разделяют на фракции с применением перегонки или адсорбентов.

14. Способ по п. 7, отличающийся тем, что указанные нормальные C_3 - C_{16} 1-гидроксиалканы разделяют на фракции с применением перегонки или адсорбентов.

20 15. Способ по п. 11, отличающийся тем, что каждая из указанной фракции нефти, указанной фракции дизельного топлива и указанной твердофазной фракции имеет чистоту от 95% до 99%.

16. Способ по п. 12, отличающийся тем, что каждая из указанных фракций имеет чистоту от 95% до 99%.

17. Способ по п. 13, отличающийся тем, что каждая из указанных фракций имеет чистоту от 95% до 99%.

18. Способ по п. 14, отличающийся тем, что каждая из указанных фракций имеет чистоту от 95% до 99%.

19. Способ по п. 5, отличающийся тем, что нормальные C_5-C_{16} алкены в указанной жидкой фазе превращают в нормальные 1-гидроксиалканы путем каталитической гидратации.

20. Способ по п. 6, отличающийся тем, что нормальные 1-гидроксиалканы в указанной жидкой фазе превращают в нормальные 1-алкены путем каталитической дегидратации.

21. Способ по п. 5, отличающийся тем, что нормальные C_5-C_{16} 1-алкены в указанной жидкой фазе превращают в синтетические смазочные материалы путем каталитической олигомеризации.

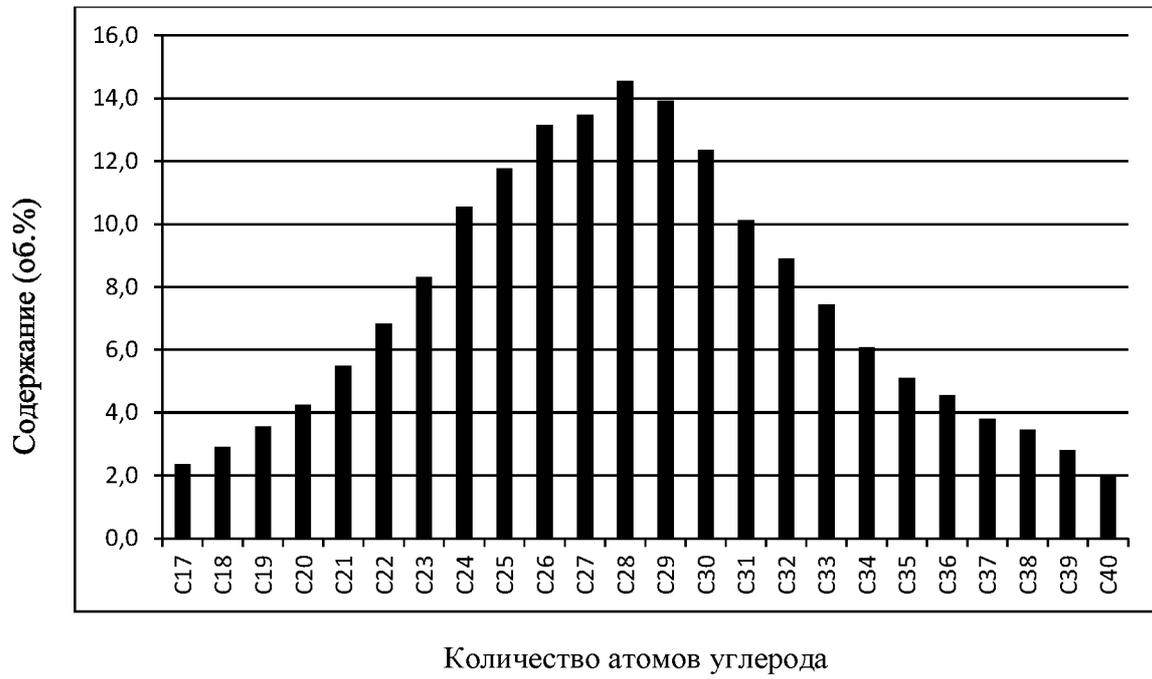
22. Способ по п. 21, отличающийся тем, что указанная вязкость синтетических смазочных материалов зависит от рабочих условий для каталитической олигомеризации.

23. Способ по п. 19, отличающийся тем, что указанные 1-гидроксиалканы отделяют от непрореагировавшей жидкой фазы.

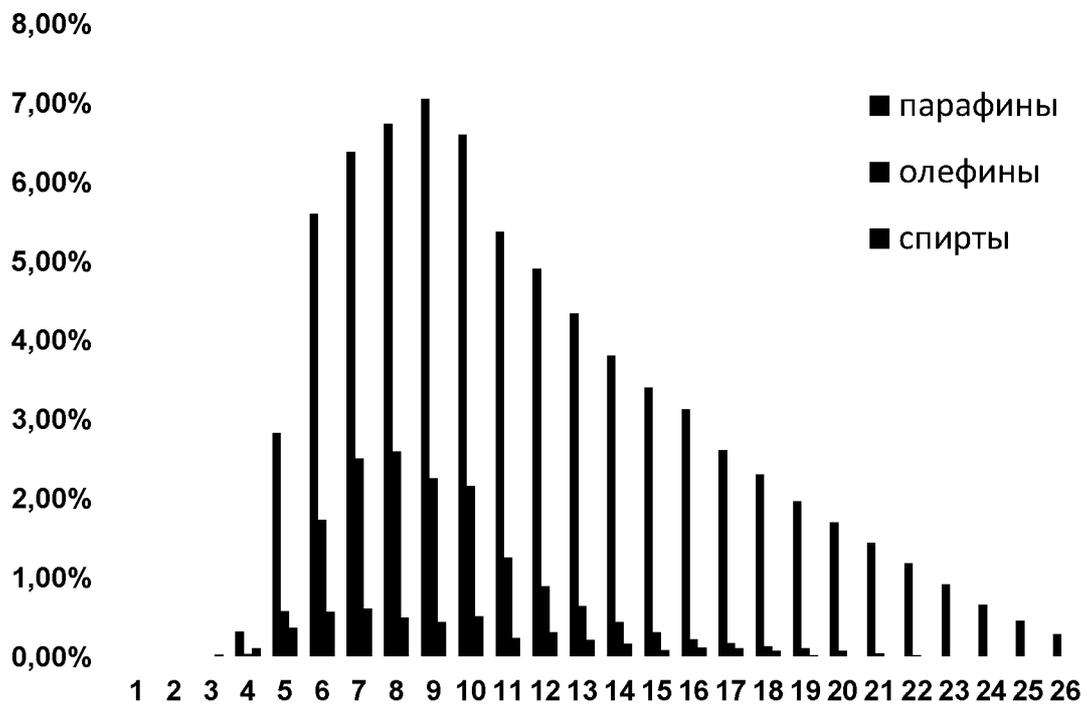
5 24. Способ по п. 20, отличающийся тем, что указанные нормальные 1-алкены отделяют от непрореагировавшей жидкой фазы.

25. Способ по п. 3, отличающийся тем, что указанный водород, подаваемый в реактор для производства жидкого топлива, получают путем электролиза воды с
10 применением возобновляемого источника энергии.

26. Способ по п. 3, отличающийся тем, что указанные водород и монооксид углерода, подаваемые в реактор для производства жидкого топлива, получают путем каталитической конверсии водорода и диоксида углерода, и отличающийся тем, что
15 указанный водород получают путем электролиза воды с применением возобновляемого источника энергии.



ФИГ. 1



ФИГ. 2

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference GR-020.20		FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. PCT/US2023/000004	International filing date (<i>day/month/year</i>) 06 February 2023 (06.02.2023)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 18 April 2022 (18.04.2022)
Applicant GREYROCK TECHNOLOGY, LLC		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 2 sheets.

It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

the international application in the language in which it was filed.

a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

b. This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. **Certain claims were found unsearchable** (see Box No. II).

3. **Unity of invention is lacking** (see Box No. III).

4. With regard to the **title**,

the text is approved as submitted by the applicant.

the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

the text is approved as submitted by the applicant.

the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the **drawings**,

a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. 1

as suggested by the applicant.

as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.

as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

b. none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2023/000004

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p>IPC: C07C 1/04, 7/04, 7/12, 9/14, 9/22, 11/02; C10G 2/00, 50/02 CPC: C07C 1/04, 7/04, 7/12, 9/14, 9/22, 11/02; C10G 2/00, 50/02</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CPC: C07C 11/02, 9/22, 9/14, 7/12, 7/04; C10G 2/32, 50/32, 2300/4006, 2300/4012, 2300/4018, 2400/10</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) (US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB) (hydrogen near1 carbon monoxide OR syngas OR synthesis gas) near4 (liquid fuel OR hydrocarbon products) SAME liquid phase WITH solid phase</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 2018/0037824 A1 (Schuetzle et al.) 08 February 2018 (08.02.2018) entire document</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2010/0077655 A1 (Bauldreay et al.) 01 April 2010 (01.04.2010) entire document</td> <td>21 and 25-26</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 2018/0037824 A1 (Schuetzle et al.) 08 February 2018 (08.02.2018) entire document	1-26	Y	US 2010/0077655 A1 (Bauldreay et al.) 01 April 2010 (01.04.2010) entire document	21 and 25-26
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y	US 2018/0037824 A1 (Schuetzle et al.) 08 February 2018 (08.02.2018) entire document	1-26									
Y	US 2010/0077655 A1 (Bauldreay et al.) 01 April 2010 (01.04.2010) entire document	21 and 25-26									
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>											
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>15 April 2023 (15.04.2023)</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>17 April 2023 (17.04.2023)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/US</p> <p>Commissioner for Patents Mail Stop PCT, Attn: ISA/US P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450, United States of America</p> <p>Facsimile No. (571)273-8300</p>		<p>Authorized officer</p> <p>KIM HARRY</p> <p>Telephone No. 571-272-4300</p>									