

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047761**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.09.05

(21) Номер заявки
202292769

(22) Дата подачи заявки
2014.02.27

(51) Int. Cl. *C10G 2/00* (2006.01)
C10L 1/08 (2006.01)
C10L 3/00 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
B01J 38/04 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)

(54) **КАТАЛИЗАТОР И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА, ЖИДКОСТЕЙ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА ИЛИ ДРУГОГО ГАЗООБРАЗНОГО ИСХОДНОГО СЫРЬЯ**

(31) **61/851,479**

(32) **2013.03.08**

(33) **US**

(43) **2023.01.31**

(62) **201792082; 2014.02.27**

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

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

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) **US-A1-20080108716**
US-A-5229347
US-A-4495307

(57) Описаны уникальные процесс и катализатор, которые эффективно работают для непосредственного получения высокоцетанового топлива дизельного типа или компонентов для смешения дизельного типа из стехиометрических смесей водорода и монооксида углерода. Изобретение позволяет осуществить, но не ограничивается им, экономичное и эффективное получение высококачественных топлив дизельного типа на небольших или удаленных локальных топливных заводах, которые имеют годовые производственные мощности менее 10000 баррелей продукции в день, путем исключения традиционных процессов модификации парафина. Данный каталитический процесс идеально подходит для удаленных локальных заводов, производящих дизельное топливо, например для производства жидкостей из газа (синтетического жидкого топлива) и других возможностей использования, для которых требуется экономическое обоснование на основе доступных распределенных ресурсов исходного сырья.

B1

047761

047761

B1

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Неприменимо.

Заявление на спонсирование правительством исследований или разработок

Не применимо.

Включение в описание изобретения материалов путем ссылки, представленной на компакт-диске

Не применимо.

Уровень техники изобретателя

Robert Schuetzle, Dennis Schuetzle

Область техники

В целом, изобретение относится к уникальному способу и каталитической системе для получения дизельного топлива премиум класса из синтез-газа, полученного из природного газа, жидкостей из природного газа, диоксида углерода и из других подобных видов сходного сырья. Изобретение относится к каталитическим способам, которые позволяют избежать использования дорогостоящих и сложных стадий, таких как крекинг парафинов, гидроизомеризацию и/или другие стадии модификации и переработки, традиционно используемых для переработки газа в жидкости (синтетическое жидкое топливо, СЖТ), что позволяет экономично производить дизельное топливо или присадки для дизельного топлива на локальной производственной установке, которая обычно производит менее 10000 баррелей в день, хотя и намного большие заводы могут использовать указанные способы.

Уровень техники

Глобальный спрос на энергию продолжает расти значительными темпами, особенно среди промышленно развитых стран. Природный газ, жидкости из природного газа, отходы CO₂, связанный труднодоступный или сжигаемый на факеле газ и их комбинации становятся более привлекательными в качестве источников энергии, в связи с увеличением объемов получения этих газов во всем мире.

Как известно, в данной области техники природный газ и другие виды сырья, описанные выше, могут быть превращены в синтез-газ (или в водород и оксид углерода) с помощью различных известных термохимических методов превращения, включающих частичное окисление, автотермический риформинг, риформинг метана паром, сухой риформинг и другие практические способы, известные в данной области техники. Так же хорошо известны технологии получения синтез-газа (сингаза) из других углеродосодержащих ресурсов и так же в стадии разработки перспективные способы.

Каталитическое гидрирование оксида углерода с получением легких газов, жидкостей и парафинов, от метана до тяжелых углеводородов (C₁₀₀ и выше), в дополнение к окисленным углеводородам, обычно называют синтезом Фишера-Тропша (или Ф-Т). В традиционных процессах Ф-Т прежде всего получают высокомолекулярный (или мас.%) парафин (C₂₅ или выше) с помощью процесса каталитической конверсии. Эти Ф-Т парафины затем подвергают гидрокрекингу и/или дальнейшей переработке с получением дизельного топлива, лигроина и других фракций. В ходе процесса гидрокрекинга так же получают легкие углеводороды, которые могут потребовать дополнительной доработки с получением подходящих продуктов. Некоторые из этих способов известны и описаны в данной области техники.

Для примера, в патенте США 6262131 В1 (Syntroleum), от 17 июля 2001, описана структурированная Ф-Т каталитическая система и способ, которая содержит по меньшей мере одну структуру, имеющую каталитическую поверхность, при этом такая каталитическая поверхность имеет линейный размер, превышающий 20 мм, коэффициент пористости превышает 0,6 и изобару, по причине не Тэйлоровского потока, когда СО и Н₂ проходят через указанную структуру. В указанном патенте описаны Ф-Т катализаторы, в том числе железо и кобальт.

В патенте США 7404936 (Velocys, Inc.) от 29 июля 2008, описана система микроканального реактора и используемые в системе микроканального реактора катализаторы с образованием тяжелых углеводородов из потока сингаза.

В патенте США 4499,209 (Shell Oil Company) от 12 февраля 1985, описан катализатор Фишера-Тропша, полученный путем пропитки подложки с диоксидом кремния раствором циркония и титана с последующим прокаливанием и другими подготовительными этапами.

В патенте США 5620670 (Rentech, inc.) от 15 апреля 1997 описан каталитический процесс превращения водорода и оксида углерода в реакторе синтеза Фишера-Тропша с помощью модифицированной каталитической суспензии оксида железа.

В указанных патентах описаны катализаторы, которые образуют высокоуглеводородные продукты реакции (например, парафин), которые требуют дальнейшей обработки, включая гидрообработку и другие способы модификации, чтобы получить дизельное топливо или компоненты для смешивания дизеля (C₈-C₂₄).

Гидрокрекинг и другие способы модификации значительно добавляют расходы и сложности в конструкции установки. Такие способы могут быть оправданы для больших, масштабных установок, таких как традиционные установки для получения синтетического жидкого топлива. Однако для небольших, распределенных систем, которые требуют меньших объемов синтетического жидкого топлива (СЖТ, GTL), и других установок, которые производят примерно менее 10000 баррелей в день, проекты установок, которые объединяют традиционные Ф-Т процессы, такие как гидрокрекинг и другие дорогостоящие

способы модификации, могут быть экономически не выгодны. На сегодняшний день, катализаторы Ф-Т типа и установки, использующие каталитические способы, не могут быть применены для поддержки этих маленьких распределенных систем.

Таким образом, существует растущая потребность в каталитических процессах, которые могут напрямую преобразовывать сингаз в дизельное топливо с высоким выходом при относительно низкой стоимости и при мягких рабочих условиях. Также существует потребность в каталитических процессах, которые не требуют традиционно преобладающих классического гидрокрекинга и модифицирующих стадий, таким образом позволяя экономично производить распределенный СЖТ. Настоящее изобретение отвечает этим требованием и обеспечивает существенное улучшение по сравнению с уровнем техники.

Краткое описание изобретения

В вариантах реализации настоящего изобретения описан каталитический процесс, использующий катализатор для непосредственного получения дизельного топлива из сингаза с высоким выходом, где при каталитическом процессе прежде всего производится дизельное топливо с небольшим количеством легкого парафина. Легкий парафин сперва перегоняют, чтобы выделить все фракции продукта дизельного топлива, и оставшийся от процесса дистилляции легкий парафин возвращают обратно в стадию получения сингаза, таким образом, дополнительно полученный сингаз используется для последующего получения дополнительного дизельного топлива.

В традиционных процессах Ф-Т до гидрообработки или модификации получают в основном парафин и небольшое количество или вовсе не получают дизельное топливо, и затем требуется большое количество операций, чтобы получить топлива, подходящие для продажи на рынке. Таким образом, производя фракцию продукта в основном с фракцией дизельного топлива и с остатком негазовых продуктов, включающих легкий парафин, без использования главных традиционных способов гидроочистки или других модифицирующих стадий, требующих существенно отличающегося катализатора и способов, чем те, что использовались ранее.

Стандартные исходные продукты синтеза Ф-Т в основном содержат парафины и гидроочищены для уменьшения температуры кипения. В рамках указанного процесса гидроочистки удаляются окисленные соединения, полученные в результате процесса, с помощью превращения их в соответствующие парафины. Полное удаление окисленных соединений нежелательно, включая высокомолекулярные линейные спирты, так как спирты обеспечивают хорошие смазывающие свойства.

Используя вспомогательный катализатор и описанный способ, в каталитическом процессе можно получить распределение продуктов, включающего примерно 2/3 жидкого продукта в диапазоне дизельного топлива, содержащего основное количество углеводородов в диапазоне C_8 - C_{24} . Остаток продуктов негазовой фазы состоит из легких парафинов, которые легко могут быть переработаны в углеводородную фракцию дизельного топлива или возвращены обратно в генератор сингаза для получения дополнительного сингаза.

Последующая обработка или переработка остаточной фракции парафина позволяет, используя предложенный способ, производить 100% дизельного топлива. Легкий парафин после дистилляции, полученный посредством данного способа, уникален тем, что углеводороды, содержащиеся в указанном парафине, составляют не более 0,5 мас.% каждого числа атомов углерода более C_{35} (например, каждого числа атомов углерода C_{35} , C_{36} и т.д., составляет не более чем 0,5 мас.%).

В вариантах реализации настоящего изобретения предложены подходящие комбинации переменных, чтобы выработать способ и катализатор, которые приведут к высокому выходу дизельной фракции напрямую из сингаза.

Разнообразие каталитических параметров катализатора делают его уникальным и подходящим для эффективной работы. Структурные параметры включают материал подложки, которая может содержать Al_2O_3 , SiO_2 , активированный уголь, углеродные нанотрубки, цеолиты или другие параметры материалов носителя, такие как размер, форма, диаметр пор, удельная поверхность, прочность на сжатие, эффективный радиус гранул и другие, описанные в настоящей заявке параметры.

Уникальное сочетание указанных параметров приводит к получению эффективного катализатора, который позволяет получить уникальный продукт. Также очень важны процедура восстановления катализатора и вид реактора, используемого в способе, поскольку они определяют селективность по отношению к продукту.

С помощью тестирования было показано, что изменение указанных выше параметров может иметь огромный эффект на распределение продукта в некоторых вариантах реализации. Например, найдя оптимальную подложку, загрузку металлами, размер кристаллов, диаметр пор, удельную поверхность, устойчивость на сжатие и эффективный радиус гранул катализатора на подложке, можно изменить распределение продукта и можно получить разницу между экономически распределенной установкой и установкой, требующей дорогих способов модификации. Кроме того, используемые в способе процедуры восстановления и тип реактора, необходимы для получения требуемого выхода.

В одном из аспектов настоящего изобретения, способ включает взаимодействие сырьевого газа (например, сингаза, очищенного сингаза и другие) с катализатором на подложке с образованием потока продукта, содержащего дизельное топливо, газы и легкий парафин, где после отгонки фракции легкого

парафина, распределение продукта компонентов не газовой фазы составляет примерно более 2/3 дизельного топлива и примерно менее 1/3 парафина.

В одном из вариантов реализации настоящего изобретения легкий парафин перегоняют как часть интегрированного процесса, с помощью которого фракцию легкого парафина вводят в ректификационную колонну, где ректификационную колонну используют для получения полезной фракции дизельного топлива примерно в диапазоне C₈-C₂₄, которую смешивают с фракцией дизельного топлива, полученного напрямую с помощью катализатора.

В другом варианте реализации настоящего изобретения, верхний поток, нижний поток и по меньшей мере один боковой поток выводят из ректификационной колонны. Дизельное топливо, полученное в процессе очистки, представляет собой идеальный синтетический дизель, отвечающий требованиям ASTM, включая температуру вспышки, температуру перегонки D90.

В другом варианте реализации настоящего изобретения в ректификационную колонну подают как легкий парафин, так и жидкую фракцию, полученную от катализатора, ректификационную колонну используют для получения трех потоков, включающих фракцию нефти (примерно C₄-C₇), фракцию дизельного топлива (примерно C₈-C₂₄) и фракцию парафина (примерно C₂₅⁺).

В другом варианте реализации настоящего изобретения фракцию нефти возвращают обратно в блок получения сингаза с образованием дополнительного сингаза, который затем используют для получения большего количества дизельного топлива, как описано в заявке.

В другом варианте реализации настоящего изобретения оставшуюся фракцию парафина возвращают обратно в блок получения сингаза с получением дополнительного сингаза, который затем используют для получения большего количества дизельного топлива, как описано в настоящей заявке.

В другом варианте реализации настоящего изобретения парафин возвращают обратно в блок получения сингаза, где блок получения сингаза представляет собой некаталитическую систему частичного окисления (СЧО), и парафин подвергают превращению вместе с основным сырьем, которое может представлять собой природный газ, жидкости из природного газа или их комбинации.

В другом варианте реализации настоящего изобретения фракцию нефти из блока перегонки также возвращают и превращают в сингаз вместе с парафином и основным сырьем.

Согласно вариантам реализации настоящего изобретения металлический катализатор может представлять собой кобальт, железо, никель или комбинации указанных металлов, нанесенных в количестве более чем 5 мас.% на гамма оксид алюминия, диоксид кремния или другой материал подложки вместе с одним или более промоторами в количестве от примерно 0,01 мас.% до примерно 10 мас.% в пересчете на общую массу катализатора на подложке.

Промоторы могут включать одно или более следующего: церий, рутений, лантан, платину, рений, золото, никель или родий. В одном из вариантов реализации настоящего изобретения катализатор имеет средний диаметр пор более 8 нм. Катализатор может представлять собой лепестковый экструдат, сферу, гранулу или иметь другую форму, которая обеспечивает эффективную работу в слое катализатора. В идеале, (лепестковая) подложка состоит из трех, либо четырех или пяти лепестков, в которой два или более лепестков будут длиннее, а остальные два короче, причем как длинные лепестки, так короткие лепестки симметричны.

Расстояние от середины подложки или от середины каждого лепестка называют «эффективным радиусом гранул», который является важным параметром для достижения желаемой селективности к дизельному топливу.

Способы получения катализатора включают пропитку и другие способы получения, обычно используемые в данной области промышленности и описанные уровне техники.

Традиционные подложки катализатора с большой площадью поверхности имеют средний диаметр пор менее 100 ангстрем. Подложки, выполненные со средним объемом пор более 40 см³/г (куб. см/г) или средним диаметром пор более 80 ангстрем, будут иметь площадь поверхности намного меньше 150 м²/г и прочность на сжатие 900 г/мм (2 фунта/мм). Достижение вышеупомянутой комбинации переменных уникально в данной области техники (т.е. уникальная комбинация большой площади поверхности, большого объема пор и диаметра пор и достаточной прочности на сжатие). Для достижения прочности на сжатие более 900 г/мм (2 фунта/мм), носитель должен быть прокален при очень высоких температурах (> 980°C (1800°F)) за счет значительной потери площади поверхности.

Используемая подложка катализатора имеет средний диаметр пор примерно более 80 ангстрем, средний эффективный радиус гранул 600 мкм (600 микрон), прочность на сжатие более 1360 г/мм (3 фунта/мм) и удельную поверхность более 150 м²/г и значение дисперсии 4%. Это сочетание переменных уникально.

Для максимального выхода дизельного топлива были обнаружены типы подложки, которые включают оксид алюминия, комбинации оксида алюминия/кремния, активированный уголь, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна и/или подложки на основе цеолита.

Было обнаружено, что катализатор на подложке согласно настоящему изобретению очень эффективен и имеет высокую селективность к топливному продукту дизельного типа при использовании в реакторе с неподвижным слоем с использованием уникального способа восстановления in-situ.

Полученное в способе в соответствии с настоящим изобретением дизельное топливо идеально подходит для смешивания с нефтяным дизелем для увеличения содержания цетана и уменьшения количества серы в топливной смеси. Смазывающая способность дизельного топлива составляет в диапазоне от 200 мкм (микрон) до 475 мкм (микрон) по ASTM D6079.

Дополнительный аспект настоящего изобретения заключается в смешивании путем долива дизельного топлива с небольшим количеством присадки, улучшающей текучесть при низких температурах, которая может встречаться в руководстве по эксплуатации чистого топлива в холодном климате.

Краткое описание чертежей

Настоящее изобретение будет более понятным со ссылкой на следующие фигуры, которые предназначены только для целей иллюстрации.

На фиг. 1 показана технологическая схема от элемента А до Е, каждый из которых представляет различные этапы способа, от получения сингаза до обработки дизельного топлива.

На фиг. 2 показан эффективный радиус гранул из лепестковой и сферической подложки, а также показаны лепестки разных размеров на лепестковом катализаторе.

Подробное описание изобретения

В вариантах реализации настоящего изобретения предложен каталитический способ, позволяющий получить дизельные топлива (которые в основном содержат C_8 - C_{24} углеводороды) с высокой селективностью при минимизации получения Ф-Т парафинов (которые в основном содержат C_{25}^+ углеводороды) с использованием уникального катализатора и способа. В данном случае "селективность" относится к числу молей указанного топливного продукта, образованного на моль превращенного СО.

В более предпочтительном варианте реализации, описанном в настоящем документе, продукт представляет собой топливо дизельного типа или смесь топлив дизельного типа, содержащие в основном C_8 - C_{24} углеводороды и минимальное количество парафина (C_{24}^+), при этом полученный парафин представляет собой уникальный парафин, полученный по указанному способу, потому что углеводороды, содержащиеся в указанном парафине, состоят из не более 0,5 мас.% каждого числа атомов углерода больше C_{35} (например, каждое число атомов углерода C_{35} , C_{36} и т.д. составляет не более 0,5 мас.%).

В настоящем документе дизельное топливо или смесь фракций дизеля, которые состоят в основном из C_8 - C_{24} , относят к "дизельному топливу". В способе в соответствии с настоящим изобретением, описанном в настоящем документе, получают распределение негазового продукта, составляющее примерно 2/3 дизельного топлива и примерно 1/3 легкого парафина.

Продукт, полученный непосредственно с применением настоящего изобретения, является высокоцетановым топливом дизельного типа или смесью высокоцетановых топлив дизельного типа. В отличие от традиционных продуктов Ф-Т, согласно вариантам реализации изобретения, дизельное топливо можно непосредственно получить из сингаза с высоким выходом посредством пропускания сингаза через реактор Ф-Т в один прогон или с помощью серии рабочих реакторов для достижения наиболее высокой общей конверсии углерода. В других вариантах реализации, непрореагировавший сингаз возвращают обратно в верхнюю часть реактора и смешивают с поступающим сырьевым газом.

Дизельное топливо является жидким при условиях окружающей среды (например, при 22°C (72°F) и атмосферном давлении). Полученный с помощью каталитической реакции Ф-Т продукт жидких углеводородов согласно настоящей каталитической реакции можно непосредственно использовать в качестве компонента для смешивания дизеля или в качестве чистого топлива без необходимости использования дорогих способов переработки и модификации. Компоненты для смешивания повышают цетановое число и уменьшают количество серы в обычных дизельных топливах, произведенных из нефти. Компоненты для смешивания также имеют превосходные смазывающие свойства. Если полученное из сингаза исходное сырье представляет собой возобновляемое сырье, например, полученное из биогаза, то компоненты для смешивания также могут выполнять роль благоприятных низкоуглеродных компонентов при смешивании с топливами, полученными из нефти.

После процесса каталитического производства, фракции продукта разделяют с помощью серии конденсаторов или сепаратора-каплеотбойника. Например, в другом процессе Ф-Т, сперва в сепараторе-каплеотбойнике конденсируют парафин, который работает при 149°C (300°F) - 215°C (420 °F). Жидкую фракцию и фракцию воды затем конденсируют во втором сосуде при условиях окружающей среды или ниже (27°C (80°F) или ниже).

В другом варианте реализации настоящего изобретения для получения идеальной фракции продуктов используют дистилляцию с получением требуемых фракций продукта из прямого выходящего потока каталитической реакции. Ректификационная колонна может содержать по меньшей мере 5 тарелок или вплоть до 40 тарелок и может работать при различных температурах для эффективного получения требуемых фракций продукта.

В вариантах реализации настоящего изобретения также предложена повторная переработка потоков побочных продуктов, таких как нефть и парафин, которые газифицируют или подвергают риформингу для получения дополнительного сингаза, который затем используют для получения большего количества дизельного топлива.

Варианты реализации настоящего изобретения включают возвращение парафина обратно в блок

получения сингаза, где блок получения сингаза представляет собой некаталитическую систему частичного окисления (СЧО), и парафин превращают вместе с основным сырьем, которым может представлять собой природный газ, жидкости из природного газа или их комбинации. Повторная переработка потоков указанных побочных продуктов в дополнительный сингаз позволяет получать 100% дизельное топливо.

Варианты реализации настоящего изобретения имеют ряд преимуществ. Получаемые в соответствии с настоящим изобретением типы дизельных топлив идеальны в качестве современных компонентов для смешивания дизельного топлива, так как такое смешивание позволяет повысить цетановое число, понизить содержание серы и понизить количество выбросов двигателем. Продукт дизельного топлива можно использовать в качестве чистого топлива, в виде смеси или в немного изомеризированном виде или в виде смешанного путем долива с низкотемпературным улучшителем текучести в соответствии с инструкцией использования для низкотемпературного климата.

Кроме того, максимальная C_8-C_{24} селективность для фракции топлива дизельного типа позволяет исключить дорогостоящие способы модификации для этой топливной фракции. Таким образом, варианты реализации настоящего изобретения делают возможным экономически оправданное производство на локальных заводах производства синтетического топлива, которые производят менее примерно 10 000 баррелей топлива в год, однако возможны заводы с намного большим масштабом.

Более конкретно обращаясь к фигурам, на фиг. 1 показана схематическая технологическая схема от элемента А до Е, каждый из которых означает разные этапы способа, начиная с получения сырьевого сингаза и до обработки дизельного топлива.

На фиг. 1, элемент А относится к любому способу, в котором получают сырьевой сингаз, который может включать паровой риформинг, автотермический риформинг, каталитическое частичное окисление (КЧО), некаталитическое частичное окисление, сухой риформинг или другие известные в данной области способы, а также появляющиеся способы, которые разрабатываются в качестве экономичных способов получения сингаза из возобновляемых источников, ископаемого топлива и других ресурсов.

Элемент В показывает очистку сингаза и способы кондиционирования. Чистый сингаз, не содержащий примесей (которые могут негативно повлиять на производительность и срок службы катализатора), необходим для эффективной и экономически оправданной эксплуатации. Примеси могут включать сероводород, аммиак, хлориды и другие загрязняющие вещества, которые являются результатом процессов получения сингаза. Способы очистки сингаза хорошо известны и описаны в данной области техники. Например, способы очистки сингаза могут включать катализаторы для очистки от серы, фильтры из частиц и другие технологии получения чистого сингаза для последующего превращения в топлива.

Элемент С показывает превращение сингаза в газовый поток продукта, который приводит к появлению смеси продуктов, содержащих Ф-Т жидкости, легкие газы и парафин. Настоящее изобретение относится к катализатору, используемому на этой стадии способа, и соответствующим рабочим условиям, необходимым для эффективной работы в ходе указанной стадии способа.

Элемент D включает способы разделения продукта, посредством которых жидкие и парафиновые продукты конденсируют из газового потока продукта и легкие газы возвращают обратно в каталитический реактор и/или могут быть использованы для получения электроэнергии или для других собственных нужд. Элемент D может также включать конденсацию газового потока продукта в смесь продукта, содержащую дизельное топливо, воду и парафин в одной каплеотбойной ёмкости, в которой парафин остается заключенным во фракции воды, для более легкого отделения от фракции дизельного топлива.

Элемент Е также показывает другую необязательную стадию, где небольшое количество присадки для улучшения текучести при низких температурах или других добавок смешивают с фракцией дизельного топлива для того, чтобы улучшить свойства текучести топлива при низких температурах для использования в холодном климате.

Элемент F показывает стадию, на которой оставшиеся фракция парафина и/или нефти могут быть возвращены обратно в блок получения сингаза, в результате чего получают больше сингаза из продуктов парафина и/или нефти. В идеале, используя систему частичного окисления, фракции нефти и парафина превращают с получением дополнительного сырья природного газа и/или жидкостей из природного газа.

В синтезе Ф-Т, который происходит в элементе С, селективность углеводородного продукта зависит от диффузии, взаимодействия и конвективных процессов, происходящих в гранулах катализатора (т.е. катализатора на подложке) и реакторе. Согласно вариантам реализации настоящего изобретения гранулы катализатора или катализатор на подложке относят к распределенному на подходящей подложке или гранулах катализатору (который обычно представляет собой металл). Характеристики катализатора на подложке, влияющие на распределение продукта (например, доля дизельного топлива и парафина), включают, в дополнении к условиям эксплуатации катализатора, структурные параметры, такие как эффективный радиус гранул и диаметр пор материала подложки.

На фиг. 2 показаны примеры форм гранул (т.е. подложки или материалов подложки), которые могут быть использованы в качестве подложки катализатора в процессах Ф-Т, которые происходят в элементе С. На фиг. 2 показан лепестковый катализатор, который может быть использован согласно вариантам реализации настоящего изобретения. Также могут быть использованы материалы подложки с другими формами.

Идеальная форма катализатора представляет собой экструдат с лепестковым, рифленным или лопаточным сечением, но может также быть сферической, гранулированной, порошковой или другой формы для подложки, которые обеспечивают эффективную работу. Использование, например, лепестковой структуры позволяет значительно увеличить соотношение площади к объему в каталитическом реакторе, тем самым улучшая объемную эффективность системы каталитического реактора. Лепестковые структуры также обеспечивают улучшенное падение давления, что выражается в меньшей разнице в давлениях верхнего и нижнего потоков в слое катализатора, особенно когда они используются в реакторах с неподвижным слоем.

На фиг. 2 также показано, как определяется эффективный радиус гранул материала подложки. Для цилиндрической подложки (230) показан эффективный радиус гранул (240). Для лепестковой подложки (210) показан эффективный радиус гранул (220). Эффективный радиус гранул или подложки относится к максимальному радиусу, который является расстоянием от середины подложки до поверхности подложки. Как показано для лепестковых подложек, эффективный радиус гранул является минимальным расстоянием между серединой и внешней частью поверхности гранулы. Согласно вариантам реализации настоящего изобретения, эффективный радиус гранул может составлять примерно 600 мкм (микрон) или меньше. В одном из вариантов реализации эффективный радиус гранул может составлять около 300 мкм (микрон) или меньше.

Согласно вариантам реализации настоящего изобретения гранула или материал подложки могут быть пористыми. Средний диаметр пор материала подложки может составлять более 100 ангстрем. В одном из вариантов реализации гранула или материал подложки могут иметь средний диаметр пор более примерно 80 ангстрем.

Любой подходящий материал может быть использован в качестве материала подложки в процессе Фишера-Тропша. Указанные материалы включают оксиды металлов, такие как оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид циркония, магния или комбинации указанных материалов. Предпочтительно оксид алюминия используют в качестве материала подложки для получения катализатора на подложке.

Каталитически активные металлы, включенные в материал подложки или диспергированные на нем, включают вещества, которые способствуют получению дизельного топлива в реакции Фишера-Тропша. Например, указанные материалы включают кобальт, железо, никель или любые их комбинации. Также, в материал подложки могут быть добавлены различные промоторы. Примеры промоторов включают церий, рутений, лантан, платину, рений, золото, никель или родий.

В идеале подложка катализатора имеет прочность на сжатие между 1360 г/мм (3 фунта/мм) и 1810 г/мм (4 фунта/мм) и удельную площадь поверхности по БЭТ более 150 м²/г. Это уникальная комбинация переменных. Традиционные подложки с большой площадью поверхности имеют средний диаметр пор менее 100 ангстрем.

Подложки, разработанные чтобы иметь большой средний объем пор, более 80 ангстрем, будут иметь площадь поверхности намного меньше 150 м²/г и прочность на сжатие будет ниже 910 г/мм (2 фунта/мм), несмотря на дополнительное прокаливание или термическую обработку. Достигнутая вышеупомянутая комбинация переменных уникальна в данной области техники. Этого удалось добиться путем добавления структурного стабилизатора, что обеспечило дополнительную упорядоченность кристаллической структуры (например, кремния или оксида кремния) и таким образом устойчивость при термической обработке.

Распределение активного металла на подложке идеально между примерно 2% и примерно 10%, предпочтительно составляет примерно 4%. Дисперсия активного металла представляет собой долю атомов на поверхности катализатора, которые представлены согласно выражению:

$$D = N_s / N_t,$$

где D представляет собой дисперсию, N_s представляет собой количество атомов на поверхности и N_t представляет собой общее количество атомов материала.

Дисперсия увеличивается с уменьшением размера кристаллической решетки.

В одном из вариантов реализации катализатор на подложке содержит кобальт, железо или никель, нанесенные в диапазоне между примерно 5 мас.% и примерно 30 мас.% на гамма оксид алюминия, более характерно примерно 20 мас.% на гамма оксид алюминия, в расчете на общую массу катализатора на подложке. Кроме того, состав катализатора на подложке включает выбранную комбинацию одного или более промоторов, включающих рутений, палладий, платину, золото, никель, рений и их комбинацию в диапазоне примерно 0,01-20,0 мас.%, более характерно в пределах примерно 0,1-0,5 мас.% на каждый промотор. Способы получения катализатора включают пропитку и другие способы получения, обычно используемые в промышленности и описанные в данной области техники.

Катализаторы Фишера-Тропша на подложке обычно используют либо в реакторе с неподвижным слоем, либо в реакторе с подвижным слоем. В реакторе с неподвижным слоем катализаторы на подложке помещают в трубки или могут быть распределены по лотку или упакованы в некоторое количество каналов, или в любой другой реактор с неподвижным слоем, в результате чего реакционный газ равномерно распределен и течет в слое над катализатором. В одном из вариантов реализации катализатор загружают в многотрубчатый реактор с неподвижным слоем, в котором диаметр оболочки каждой трубки равен 2,54

см (1 дюйм). В одном из вариантов реализации катализатор восстанавливают in-situ в многотрубчатый реактор с неподвижным слоем при температуре ниже 343°C (650°F). Характерные катализаторы Фишера-Тропша восстанавливают ex-situ (до загрузки в реактор) при температуре выше 343°C (650°F) или вплоть до 454°C (850°F). Процесс восстановления in-situ при необычно низкой температуре с указанным катализатором уникален в данной области техники.

Рабочие параметры катализатора на подложке выбирают таким образом, чтобы достичь требуемой селективности дизельного топлива. В вариантах реализации настоящего изобретения реакцию Фишера-Тропша, как правило, проводят при давлении между 1034 кПа (150 psi) и 3103 кПа (450 psi). Реакцию Фишера-Тропша проводят при температурах примерно от 177°C (350°F) до 238°C (460°F), более характерно при 210°C (410°F).

На фиг. 2 показана лепестковая подложка с лепестками различных размеров (250). Лепестки, отмеченные как 270 и 290, обозначают более длинные лепестки и лепестки, отмеченные как 260 и 280, обозначают более короткие лепестки. Данный тип подложки позволяет более эффективно упаковывать слой катализатора, улучшая характеристики перепада давления и увеличивая соотношение произведенного дизельного топлива к парафину с использованием изобретения, описанного в настоящем документе.

Необязательно, фракция дизельного топлива может быть дополнительно обработана, чтобы улучшить ее свойства текучести при низких температурах (например, свойства заливки при низких температурах). В некоторых секторах рынка желательно, чтобы были улучшены низкотемпературные свойства дизельного топлива, чтобы оптимизировать производительность машин на дизельном топливе в холодную погоду.

В одном из вариантов реализации изобретения, фракцию легкого парафина можно дополнительно подвергнуть взаимодействию с катализатором, который осуществляет мягкий крекинг парафина в дизельное топливо. Реактор с орошаемым слоем является примером подходящего реактора.

В описанном в заявке предпочтительном варианте реализации продукт представляет собой топливо дизельного типа или смесь топлив дизельного типа, состоящих в основном из C₈-C₂₄ углеводородов и минимального количества парафина (C₂₄⁺), при этом полученный парафин представляет собой уникальный парафин, полученный с помощью указанного способа, потому что углеводороды, содержащиеся в указанном парафине, состоят из не более 0,5 мас.% каждого числа атомов углерода, которые больше C₃₅ (например, каждое число атомов углерода C₃₅, C₃₆ и т.д. составляет не более 0,5 мас.%).

Реакторы крекинга парафина, в целом, работают в диапазоне давления от примерно 690 кПа (100 psi) до примерно 2758 кПа (400 psi), предпочтительно при примерно 1034 кПа (150 psi). Реактор поддерживают при температуре от примерно 149°C (300°F) до примерно 316°C (600°F), предпочтительно при примерно 218°C (425°F).

В другом варианте реализации добавку для улучшения текучести при низких температурах можно смешивать с фракцией дизельного топлива для улучшения свойства текучести дизельного топлива при низких температурах. Добавки для улучшения текучести при низких температурах добавляют в дизельное топливо в количестве от 100 до 5000 частей на миллион (ppm), чтобы снизить параметры температуры застывания и температуры замерзания. Указанные уменьшители температуры застывания содержат растворимые в масле сополимеры, такие как сополимеры этиленвинилацетата (ЭВА), сложных эфиров сополимеров стирола и малеинового ангидрида, сополимеры полиметилметакрилата и сополимеры алкилметакрилатов.

Пример 1.

Катализаторы на подложке получали с использованием процесса первичного смачивания, в котором кобальт и металлы промоторы наносили на гамма оксид алюминия, который представлял собой четырехлепестковую подложку со средним эффективным радиусом гранул 0,25 мм и средним диаметром пор 130 ангстрем. Удельная площадь поверхности катализатора составляла 110 м²/г по измерениям по методу физической адсорбции БЭТ/N₂. Прочность на сжатие составляла 1810 г/мм (4 фунта/мм). Стадии сушки и прокаливания использовали в способе получения, чтобы получить катализатор с содержанием 20 мас.% кобальта и 0,3 мас.% платинового промотора. После получения катализаторов на подложке, катализаторы на подложке загружали в многотрубчатый реактор с неподвижным слоем с диаметром оболочки трубки 2,54 см (1 дюйм). Катализатор восстанавливали водородом при давлении 6,9 кПа (75 psi) и при температуре менее 343°C (650°F), что является рабочими условиями, которые могут быть достигнуты в недорогом реакторе с неподвижным слоем.

В альтернативном варианте реализации катализатор восстанавливали сырьевым сингазом с высоким соотношением H₂/CO при тех же условиях. Восстановление сингазом (вместо H₂) снижает операционные расходы, особенно на небольших площадях, где расположены небольшие локальные заводы. В то время как в данном примере обращают внимание на процедуру восстановления in-situ, могут быть применимы другие процедуры восстановления, в том числе ex-situ.

После восстановления катализаторы на подложке приводили в контакт с сингазом с H₂ и CO в соотношении 2,05:1,0 (H₂:CO), при давлении 2758 кПа (400 psi) и при температуре 210°C (410°F).

После стадии каталитической конверсии фракцию дизельного топлива, фракцию парафина и воды отделяли от легких углеводородных газов и непрореагировавших CO и H₂ в одну каплеотбойную ёмкость

при температуре ниже 21°C (70°F). Отделенная фракция жидкого продукта содержит сверху фракцию дизельного топлива и фракцию воды. Разделительный сосуд с внутренними лопастями использовали для отделения фракции дизельного топлива от воды. Парафин затем перегоняли с образованием дополнительного количества фракции дизельного топлива.

Каталитическая система в указанных рабочих условиях позволяет получить соотношение дизельного топлива к парафину, составляющее 2/3 дизельного топлива и 1/3 легкого парафина (после перегонки). В предпочтительном варианте реализации, описанном в настоящем документе, продукт представляет собой тип дизельного топлива или тип смеси дизельных топлив, содержащих в основном C₈-C₂₄ углеводороды и минимальное количество парафина (C₂₄⁺), где указанный парафин, полученный с помощью указанного способа является уникальным, потому что углеводороды, содержащиеся в указанном парафине, состоят из не более чем 0,5 мас.% каждого числа атомов углерода более C₃₅ (например, каждое число атомов углерода C₃₅, C₃₆ и т.д. составляет не более 0,5 мас.%).

Указанное дизельное топливо может быть идеально использовано в качестве компонента для смешения, обеспечивая дизельное топливо, полученное из нефти с увеличенным цетановым числом, уменьшением количества серы, и, в некоторых случаях (основанных на способе получения сингаза), в качестве низкоуглеродная компонента смешения.

Парафин возвращают обратно в процесс получения сингаза и используют в качестве исходного сырья с образованием дополнительного сингаза, тем самым улучшая общую эффективность конверсии интегрированной системы.

Пример 2.

В данном примере, основной желаемый продукт на выходе из установки представлял собой дизельное топливо. Использовали ту же каталитическую систему и способы, что и описанные выше в примере 1. После процесса каталитического синтеза, фракцию легкого парафина приводили в контакт с катализатором, который осуществляет крекинг углеводородов при мягких рабочих условиях. В данном примере в качестве катализатора использовали катализатор, в котором промотором выступала платина.

В данном примере использовали реактор с орошаемым слоем; однако, могут быть использованы другие известные реакторы. Реактор работает в интервале давлений от примерно 690 кПа (100 psi) до примерно 2758 кПа (600 psi), в идеале при примерно 1034 кПа (150 psi), в интервале температур от примерно 177°C (350°F) до примерно 316°C (600°F), желателен при примерно 218°C (425°F). Молярное соотношение H₂/парафин составляет от 1,5 до 5, предпочтительно равно 2.

На выходе превращается до примерно 75% продукта обычных парафинов в дизельное топливо с высокой селективностью, тем самым создавая другой поток продукта дизельного топлива, который может быть смешан с выходом из первой каталитической системы.

Пример 3.

Свойства текучести фракции дизельного топлива при низких температурах улучшают смешиванием путем долива фракции дизельного топлива с добавкой, улучшающей текучесть при низких температурах. Использовали ту же каталитическую систему и способы, что и описанные выше в примере 1. После процессов каталитического синтеза фракцию дизельного топлива смешивали путем долива с добавкой для улучшения текучести при низких температурах, которую смешивали при концентрации 2000 частей на миллион (ppm), и которая состояла из сополимеров алкилметакрилата.

Хотя описание выше содержит много подробностей, их не следует рассматривать как ограничивающие объем изобретения, а только как пример некоторых предпочтительных в настоящее время вариантов реализации настоящего изобретения. Таким образом, следует понимать, что объем настоящего изобретения полностью охватывает другие варианты реализации, которые могут стать очевидными для специалистов в данной области техники, и что объем настоящего изобретения, соответственно, не может быть ничем ограничен, кроме как прилагаемой формулой изобретения, в которой ссылка на отдельный элемент не означает "один и только один элемент", если не указано конкретно, а означает "один или более".

Все структурные, химические и функциональные эквиваленты элементов описанного выше предпочтительного варианта реализации, которые известны специалистам в данной области техники, включены в настоящее описание посредством ссылки, и охватываются формулой изобретения. Кроме того, совсем не обязательно устройствам и способам решать все проблемы по средствам настоящего изобретения с помощью включения в формулу настоящего изобретения. Кроме того, ни один элемент, компонент или этап способа в настоящем описании не ставит себе целью быть открытым общественности, в независимости от того, что элемент, компонент или этап способа точно описаны в формуле. Ни один элемент формулы изобретения, описанной в заявке, не может быть истолкован в соответствии с 35 U.S.C. 1 12, шестой параграф, если только элемент не предполагает точное определение фразы "означает для".

Все цитируемые в заявке публикации, патенты и патентные заявки настоящим представлены во всей своей полноте посредством ссылок.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения смеси углеводородов, включающий следующие стадии:

а) превращение диоксида углерода в сырьевой газ с помощью генератора синтез-газа,
 б) восстановление катализатора на подложке, имеющего диаметр пор более 0,008 мкм (80 ангстрем), эффективный радиус гранул 500 мкм или менее, значение дисперсии от 2 до 10%, прочность на сжатие более 1360 г/мм (3 фунта/мм), и удельную площадь поверхности по БЭТ более 110 м²/г; in-situ в реакторе с неподвижным слоем,

где дисперсия представляет собой долю атомов активного металла на поверхности катализатора;

с) осуществление взаимодействия сырьевого газа, содержащего водород и монооксид углерода, с указанным восстановленным катализатором на подложке с получением потока углеводородного продукта,

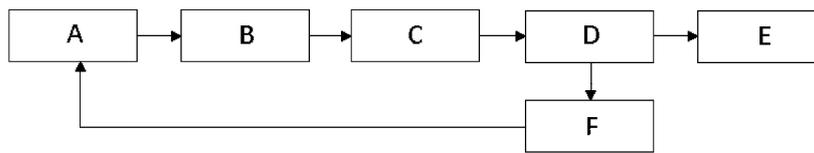
где поток углеводородного продукта содержит легкие газы, дизельное топливо, лёгкий парафин и нефту,

д) разделение потока углеводородного продукта на фракции, причем фракцию дизельного топлива получают без гидрообработки лёгкого парафина.

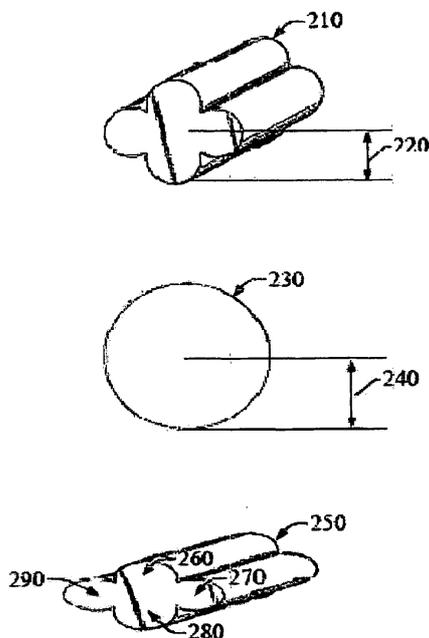
2. Способ по п.1, в котором катализатор на подложке восстанавливают водородом при температуре ниже 343°C (650°F), и где полученная фракция дизельного топлива составляет 2/3 от полученного негАЗОВОГО продукта.

3. Способ по п.1, в котором катализатор на подложке содержит лепестковую подложку с более чем четырьмя лепестками, и где все лепестки имеют неодинаковую длину.

4. Способ по п.1, в котором катализатор на подложке дополнительно содержит от 0,01 мас.% до 2,0 мас.% промотора, выбранного из группы, состоящей из церия, рутения, лантана, платины, рения, золота, никеля или родия и их комбинации, и где лёгкий парафин содержит не более 0,5 мас.% каждого углеводорода с числом атомов углерода более 35.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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