



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115304** (13) **C2**
(51) МПК (2017.01)
C10G 2/00
C10G 45/00
C10L 1/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2013 06669	(72) Винахідник(и): Стейн Райан (ZA)
(22) Дата подання заявки: 31.10.2011	(73) Власник(и): ЕІЕСЕЙ ЕНЕРДЖИ КОНВЕРШНЗ ЛТД, 3rd Floor, Omar Hodge Building, Wickhams Cay I, P.O. Box 362, Road Town Tortola, British Virgin Island (VG)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.10.2017	(74) Представник: Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 1018338.2	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 2010113625 A1, 06.05.2010 WO 01/36066 A2, 25.05.2001 US 2002/198096 A1, 26.12.2002 WO 2008/052992 A1, 08.05.2008 US 5855741 A, 05.01.1999
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 29.10.2010	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: GB	
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.09.2013, Бюл.№ 17	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2017, Бюл.№ 20	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/GB2011/001544, 31.10.2011	

(54) КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

(57) Реферат:

Розкривається спосіб та пристрій для конверсії суміші водню та монооксиду вуглецю у вуглеводні, який включає реакцію водню та монооксиду вуглецю при підвищеній температурі та тиску у контакт з відповідним каталізатором у реакційній дистиляційній колоні.

UA 115304 C2

ГАЛУЗЬ ВИНАХОДУ

Існує ряд процесів конверсії ПГ (природного газу) в рідини. Більшість цих процесів ґрунтуються на каталітичних реакціях Фішера-Тропша для перетворення реформованого синтетичного газу у нафтові рідини. Існують певні процеси, що відрізняються від процесів Фішера-Тропша, які конвертують ПГ у рідини за допомогою крекінгу та гідрування метану до етилену. Ці процеси мають конфігурації технологічного реактора з використанням нерухомого шару, рухомого шару, псевдозрідженого шару або реакторів на основі суспензійної фази. У цих процесах в конфігурації нафтопереробного заводу також використовуються установки фракціонування окремо від реакторної установки. Винахід стосується покращеної конфігурації промислового зразка реактора, яка забезпечує покращену швидкість реакції та ефективність розділення установки фракціонування. Це призводить до покращеної на порядок економії та дозволяє використовувати більш компактний та рентабельний промисловий зразок усієї установки.

ПЕРЕДУМОВИ ВИНАХОДУ

Процеси конверсії ПГ у нафтові рідини узагальнено називають "процесами переробки газу в синтетичне рідинне паливо" (GTL). Загальний процес конверсії передбачає ряд окремих етапів технологічної переробки, які є притаманними технології, що використовується. Конкретні етапи також залежать від первинної сировини, що використовується, та проміжних продуктів реакції або обраних шляхів переробки.

Етапи технологічної переробки загалом мають наступну послідовність:

a. Процеси забезпечення первинною сировиною - для традиційних GTL-установок, ПГ безпосередньо відбирається з продуктивного родовища природного газу через ряд добувних свердловин. Природний газ може, проте, постачатися із джерел стиснутого природного газу (СПГ) або резервуарів для зберігання зрідженого природного газу (ЗПГ), що передбачає повторне випаровування.

b. Процес кондиціонування первинної сировини - коли сировина подається безпосередньо з устя свердловини, ПГ потребує контролю точки роси за вологою та вуглеводнем, а також контролю на предмет наявності будь-яких кислотних газів. У разі використання СПГ та ЗПГ у якості первинної сировини, ПГ вже є очищеним до початку стиснення, а отже подальше кондиціонування непотрібне.

c. Процеси риформінгу - існує значна кількість технологічних схем процесу риформінгу. Паровий риформінг, риформінг з частковим окисненням та автотермічний риформінг є варіантами однієї базової послідовності переробки для конверсії метану, CH_4 (ПГ типово складається з від 85% до 99% метану), у синтетичний газ, що складається з монооксиду вуглецю, CO , та водню H_2 . Синтетичний газ може мати різне співвідношення вмісту вуглецю до водню залежно від процесу конверсії, що використовується. Співвідношення вмісту вуглецю до водню є важливим з точки зору подальших реакцій росту вуглеводневого ланцюга.

d. Процес крекінгу етилену - при конверсії ПГ у рідини через схему ацетилену/етилену, процес риформінгу не застосовується для формування попередників або реагентів росту ланцюга вуглецю. У цьому процесі метан, CH_4 , розщеплюється за відсутності кисню при високій температурі у ацетилен, C_2H_2 , який піддається гідроочищенню з воднем до етилену, C_2H_4 . Етилен є багатофункціональною молекулою, що має реакційну здатність для сприяння росту ланцюга числа атомів вуглецю за контрольованих умов.

e. Кондиціонування синтетичного газу - синтетичний газ кондиціонується будь-яким газом, що рециркулюється, для отримання чистого синтетичного газу шляхом видалення надлишкового двоокису вуглецю, CO_2 та азоту, N_2 , в разі потреби.

f. Процеси очищення водню - гази, що рециркулюються, які містять валовий склад переважно водню, H_2 , повинні очищуватися при концентрації водню принаймні 90 об'єм. % перш ніж вони можуть змішуватися з синтетичним газом у якості сировинного газу для завантаження реактору. Водневі установки є типово мембранними установками або установками короткоциклової абсорбції, залежно від технології, що використовується.

g. Процеси розділення повітря - цей етап залежить від процесу риформінгу, який використовується, та від того, чи потрібен чистий кисень у технології риформінгу. Отже, процеси розділення повітря, які застосовуються до GTL переробки, на промислових установках загального призначення для отримання кисню використовуються для реагентів риформінгу. До них зазвичай належать запатентовані адсорбція з перепадом тиску, мембранний або кріогенний процеси розділення.

h. Процеси основної реакції - суть процесу GTL полягає у конверсії очищеного сировинного газу для завантаження реактору (C_1 (CO) або C_2) у вуглеводневі продукти з довгим ланцюгом, головним чином в межах діапазону числа атомів вуглецю від C_4 до C_{20} . Найбільш поширена

технологічна схема переробки реалізована через каталізований процес Фішера-Тропша, де розщеплення числа атомів вуглецю залежить від температури та тиску процесу, що застосовуються, а також від типу реактора та каталізатора (залізо проти кобальту). При застосуванні маршруту реакції з етиленом, в якості каталізатора або кислоти для росту основного вуглеводневого ланцюга використовується цеоліт, який є подібним за функцією до каталізатора Фішера-Тропша. Механізм реакції, проте, є відмінним, оскільки кисень відсутній у молекулах процесу, тобто кисень у сировинному газі від установки риформінгу (як монооксид вуглецю, CO) не застосовується до реакцій Фішера-Тропша. При переробці етилену, присутні тільки вуглеводні, а вода не утворюється у якості продукту реакції. Як наслідок, це має ряд переваг для установки з переробки. Існуючі промислові зразки сучасних реакторів мають каталізатор у конфігурації з нерухомим шаром, рухомим шаром, псевдозрідженим шаром або суспензійною фазою.

i. Продукти реакції від основного реактору містять суміш сполук на основі вуглецю, які підлягають очищенню відповідно до специфікацій комерційного продукту. До них належать бензин та продукти на основі дизеля, а також зріджений нафтовий газ (ЗНГ), керосини, авіаційне паливо, легкі фракції олефінів та більш важкі парафіни, та сировинні продукти для установок крекінгу. Ці продукти відокремлюються на нафтопереробному заводі з використанням ряду ректифікаційних колон для відокремлення переважно за різницею температури точки кипіння та точок відділення дистиляційної фракції.

j. Процеси виробництва пари та електроенергії - попри те, що легка фракція відпрацьованого газу може спалюватися, вона типово використовується у якості джерела енергії для роботи котельної системи або енергоблоку для виробництва електроенергії.

k. Процеси енергозабезпечення - комбіноване виробництво електроенергії або пари із використанням відпрацьованого газу реалізоване в межах установки або нафтопереробного комплексу для оптимізації енергії. Легкофракційний відпрацьований газ також може постачатися у якості паливного газу для енергозабезпечення з метою використання у ряді пальникових пристроїв в межах нафтопереробного комплексу. Азот, відокремлений під час процесу розділення повітря, постачається у якості енергоресурсу з метою створення безпечного інертного середовища та покриття в межах нафтопереробного комплексу.

ОПИС ВІДОМОГО РІВНЯ ТЕХНІКИ

Традиційний процес, розроблений Францом Фішером та Гансом Тропшом, вперше був застосований у Німеччині та запатентований у США у 1926 році. Каталізатор на основі заліза використовувався у реакторі з нерухомим шаром. Процес Фішера-Тропша застосовувався для виробництва нафтових рідинних продуктів із синтетичного газу, отриманого із газифікованого вугілля. Ця технологія переробки вугілля у рідинне паливо (CTL) для конверсії вугілля в автомобільне паливо мала комерційне застосування у Південно-Африканській Республіці (ПАР) у 1950-х роках.

Згодом два комплекси для CTL переробки на основі технології Фішера-Тропша були побудовані у ПАР. Обидва ці комплекси використовували реактор з покращеною конструкцією на основі технології з рухомим шаром. Ці реактори були названі реактори "Синтол" (Synthol).

Реактори "Синтол" були замінені на вдосконалені реактори "Синтол" з використанням технології псевдозрідженого шару наприкінці 1990-х років.

Згодом стало зрозуміло, що дана технологія Фішера-Тропша може використовуватися для конверсії реформованого ПГ у рідинне паливо. Наприкінці 1980-х років у Моссел-Бей (ПАР) південноафриканським урядом було побудовано комплекс для переробки ПГ у рідинне паливо на основі системи з використанням реактора "Синтол". Цим комплексом у даний час володіє компанія "PetroSA".

У 2005 році "Qatar Petroleum Corporation" (QPC) побудувала завод GTL у рамках спільного підприємства, що має назву "ORYX GTL", на території комплексу "Рас Лаффан" (Ras Laffan) у Катарі. Конфігурацією передбачене використання суспензійного реактора на основі процесу суспензійної дистиляції покращеної четвертої генерації.

Компанія "Shell" та інші нещодавно розробили технології подібні до базових GTL-процесів Фішера-Тропша та комерціалізують їх разом з QPC на спільному підприємстві "Pearl GTL", також у "Рас Лаффан". Це буде найбільше у світі GTL-підприємство і воно базується на технології з нерухомим шаром компанії "Shell".

Реакція Фішера-Тропша є екзотермічною у прямому напрямку під час конверсії синтетичного газу, CO/H₂, у кінцеві рідинні продукти. Значна теплота виділяється внаслідок каталізованої реакції та має відводитися за допомогою технологічного теплопоглиначу у реакторі Фішера-Тропша. Наступні конструкції для тепловідведення використовувалися у реакторах Фішера-Тропша:

а) Трубчасті реактори з нерухомим шаром (належали до процесів першої генерації) мають нерухомий шар каталізатора всередині трубок реактора. Конструкція реактора є подібною до кожухотрубчастого теплообмінника, а розплавлена сіль або вода використовуються у міжтрубному просторі реактора для розсіювання теплоти, що генерується у трубах. Інертний каталізатор також може бути вкладений у секції з насадкою із каталізатора у трубці, щоб полегшити ефект розчинення та попередити утворення ділянок місцевого перегріву під час реакції. Точне моделювання конструкції потрібне, щоб належним чином спроектувати секцію з насадкою всередині кожної труби для запобігання місцевому перегріву та швидкоплинним реакціям. Теплота, яка розсіюється у розплавлену сіль або безпосередньо шляхом кип'ятіння до утворення пари, ефективно перетворюється на пару відведення з високим тиском та температурою, і може використовуватися у якості загального енергоресурсу в межах нафтохімічного комплексу. Конфігурація потоку у реакторі з нерухомим шаром є подібною до моделі із пробковим режимом потоку. Газоподібні первинні реагенти та сформовані продукти знаходяться типowo у паровій фазі та рухаються через каталізатор зі значною швидкістю. Це призводить до переміщення каталізатора, його стирання та з рештою до утворення дрібної фракції каталізатора, пов'язаних із втратою реакційної здатності. Конфігурація з нерухомим шаром дозволяє отримати вуглеводневий продукт переважно в парафіновій групі, що потребує зворотного крекінгу парафінів у бензин та автомобільні продукти дизельної групи.

б) Реактори з рухомим шаром (належали до процесів другої генерації) характеризуються великими 180° верхніми вигинами у верхній частині реакторів з метою полегшити проходження потоку газової або парової фази продуктів реакції та каталізатора. Така конфігурація є значною мірою турбулентною та веде до значного покращення кінетики реакції порівняно з конфігураціями з нерухомим шаром. Утворення дрібної фракції каталізатора прискорюється, а отже потрібен твердіший, більш міцний каталізатор. Наступним недоліком є те, що захоплений каталізатор є ерозійним та призводить до зменшення товщини секцій верхніх згинів, тим самим порушуючи цілісність установки. Тепловідведення відбувається у зоні охолодження після того, як каталізатор відокремлюється від потоку пари у циклонному сепараторі, подібному до циклонного сепаратора установки крекінгу з псевдозрідженим каталізатором. Каталізатор рециркулюється до основних реакторів, а охолоджені рідинні продукти відокремлюються для завершення переробки. Вода охолодження перетворюється на пару та відводиться у якості енергоресурсу для нафтопереробного комплексу.

в) Реактори з псевдозрідженим шаром (належали до процесів третьої генерації) використовують потік сировинного газу для створення перепаду тиску для часток каталізатора з метою їх переходу до псевдозрідженого або суспендованого стану. Трубопровід тепловідведення встановлено всередині реактора, який кип'ятить воду, щоб полегшити розсіювання теплоти та стабілізацію температури у реакторі. Продукти у рідинній та паровій фазі екстрагуються та перероблюються у нафтові продукти. Кип'яча вода відводиться у вигляді пари до нафтопереробного комплексу. Продукти реакції типowo належать до групи легких та середніх дистилатів та не потребують зворотного крекінгу для отримання автомобільного палива. Каталізатор псевдозрідженого шару утримується у суспендованому стані шляхом спрямованого вверх захоплення у балансі з гравітацією. Цей феномен є добре відомим фахівцям даної галузі. Каталізатор безперервно рухається у псевдозрідженому стані, а отже є схильним до утворення дрібної фракції каталізатора та до його стирання. Дрібна фракція має збільшене співвідношення площі до об'єму та виноситься за межі псевдозрідженого шару. Це призводить до зниження активності каталізатора у шарі. Каталізатори можуть бути або на основі заліза, або кобальту, залежно від обраної температури та тиску реакції.

г) Поточний сучасний комерційний процес (процеси четвертої генерації), що впроваджений на новітньому заводі "Oryx GTL", використовує суспензійний реактор, де газоподібні первинні реагенти барботуються через реакційний шар у рідинній фазі, який має каталізатор Фішера-Тропша суспендований для формування суспензії. Теплота відводиться у теплообмінних трубах, а з води генерується пара. Суспензійний процес є переважно процесом для отримання середніх дистилатів, сфокусованим на виробництві дизеля. Значення температури, тиску у реакторі та кобальтовий каталізатор сприяють числам атомів вуглецю у групі дизельного палива. Знову ж, частки каталізатора у фазі суспензії знаходяться у постійно змішаному турбулентному потоці рідинної суспензії, у якому формується дрібна фракція. Хоча і в меншому ступені ніж реакторах із рухомим шаром або псевдозрідженим шаром, все ж таки має місце втрата активності.

Патент WO 01/36066 розкриває пристрій та спосіб отримання вуглеводнів відповідно до процесу Фішера-Тропша. Пристрій включає каталітичний дистилляційний реактор, у якому реагенти завантажуються до каталітичного дистилляційного реактору для участі у каталітичній

реакції з метою формування вуглеводнів. Зокрема, описана насадка із таблетованим каталізатором у структурованому матеріалі насадки із дротяної сітки, при цьому зазначена насадка забезпечує низьку ефективність розділення. Більш низькі показники ефективності розділення ведуть до більш низьких коефіцієнтів конверсії від газу до рідинних продуктів, оскільки вода не видаляється із реакційного середовища у ефективний спосіб; присутність води у реакційному середовищі спричиняє рівновагу реакції, яка сприяє отриманню первинного матеріалу (тобто синтетичного газу) замість продукту (тобто вуглеводнів).

Більш конкретно, наявність подібної насадки із каталізатором типу "чайного пакетика" забезпечує неналежну дистиляцію. Відведення пари та контроль "гарячих точок" (тобто локальних ділянок надмірної температури) є ускладненими. В результаті, експлуатаційні параметри недостатньо жорстко контролюються в межах дистиляційної секції порівняно з реакційною секцією внаслідок неналежної дистиляції.

Патент США 6265452 розкриває спосіб отримання рідинних та газоподібних продуктів із газоподібних реагентів, відповідно до якого горизонтальний реакційний резервуар із випарувальним апаратом (ребойлером) безпосередньо з'єднаний із дистиляційною колоною, що приєднана до парового простору ребойлера. Паровий продукт, який утворюється у реакційному резервуарі ребойлера, випарюється у дистиляційну колону. У реакційному резервуарі не відбувається жодної дистиляції (окрім збалансованого кип'ятіння рідини у єдиній стадії). Ця конфігурація є подібною до конфігурації традиційного суспензійного реактора, де парові продукти безперервно випарюються із реакційного середовища у єдиній збалансованій стадії. Реакція та дистиляція мають місце у двох окремих резервуарах, а це означає, що багатоступеневе розділення в межах зони каталізатора є неможливим, що призводить до загальної більш низької конверсії та ефективності розділення.

КОРОТКИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

Нами було знайдено шлях для значного вдосконалення GTL-процесу порівняно із попередніми процесами, включаючи суспензійні процеси четвертої генерації. Винахід використовує каталітичну дистиляційну колону для полегшення реакції Фішера-Тропша. Цей спосіб реакції може використовувати традиційний каталізатор Фішера-Тропша у секціях із насадкою всередині дистиляційної колони для полегшення одночасної кінетики реакції та виділення дистиляційного продукту. Безперервне видалення продуктів реакції, зокрема води із реакційної зони шляхом дистиляційного розділення, посилює реакцію у прямому напрямку із значно покращеною кінетикою. Фракціонування продуктів у зонах каталізатора також спрощує подальше виділення продукту. Етапи фракціонування та каталізатор гідрування (благородний метал - тобто метал, стійкий до корозії та окиснення, наприклад, платина, золото, паладій, срібло, осмій, родій, рутеній та іридій - на алюмінієво-окисному субстраті) у секціях із ущільненими шарами полегшують подальше виділення продукту та його переробку відповідно до специфікації.

У першому аспекті, даний винахід забезпечує спосіб конверсії суміші водню та монооксиду вуглецю у вуглеводні, визначений пунктом 1 формули винаходу.

У другому аспекті даний винахід забезпечує спосіб, визначений пунктом 34 формули винаходу.

У третьому аспекті, даний винахід забезпечує реакційну дистиляційну колону, визначену пунктом 35 формули винаходу.

Інші відмітні ознаки винаходу визначені залежними пунктами формули винаходу.

КОРОТКИЙ ОПИС ФІГУР

Нижче зазначене посилання на супровідні фігури, серед яких:

Фігура 1 є схематичним зображенням способу та пристрою відповідно до відомого рівня техніки;

Фігура 2 є схематичним зображенням варіанту способу та пристрою відповідно до даного винаходу; та

Фігура 3 є схематичним зображенням варіанту реакційної дистиляційної колони для використання у способі та приладі відповідно до даного винаходу.

Фігура 4 є схемою варіанту реакційної дистиляційної колони відповідно до даного винаходу.

ДОКЛАДНИЙ ОПИС ПЕРЕВАЖНИХ ВАРІАНТІВ ВТІЛЕННЯ

Посилаючись на Фігуру 1 зображено спосіб та пристрій відповідно до відомого рівня техніки.

Природний газ та пара подаються до установки для риформінгу 100, через потоки 102 та 104 відповідно. Повітря подається до установки розділення повітря 106 через потік 108, де воно розділяється на потік, збагачений киснем, 110 та потік, збагачений азотом, 112. Потік, збагачений азотом, 112 подається до установок загальнозаводського господарства, які узагальнено позначені номером 114.

Природний газ та пара також подаються до установки для очищення водню 116, через потоки 118 та 120 відповідно. Установка 116 випускає водень через потік 122, який подається до установки для риформінгу 100. Установка 116 також випускає залишковий газ через потік 124, який подається до загальнозаводських установок 114. Ці потоки типово містять суміш водню та

легких вуглеводнів, яка утворює паливний газ із низькою - середньою теплотворною здатністю, який може використовуватися у якості споживчого газу в межах нафтопереробного комплексу.

Частина водню, який випускається з установки для очищення водню, може подаватися до нафтопереробної установки 126 через потік 128. Нафтопереробна установка 126 є по суті дистиляційною колоною та буде описана більш детально нижче.

Продуктом на виході із установки для риформінгу 100 є синтетичний газ. Він подається до реактора Фішера-Тропша 130 через потік 132.

Реактор Фішера-Тропша 130 може бути високотемпературним реактором Фішера-Тропша або низькотемпературним реактором.

Високотемпературний реактор використовується головним чином для виробництва бензину та олефінів із використанням залізного каталізатора (або кобальтового каталізатора у особливих варіантах застосування). Температура реакції типово становить 300-350 °C, а тиск типово становить 2000-3000 кПа.

Низькотемпературний реактор використовується головним чином для виготовлення парафінів та дизеля із використанням кобальтового каталізатора (хоча у суспензійних реакторах може використовуватися кобальт або залізо). Температура реакції становить типово 200-250 °C, а тиск типово становить 2000-3000 кПа.

Каталізатори, що використовуються у процесі Фішера-Тропша, є добре відомими фахівцям даної галузі. Каталізаторами на основі кобальту можуть бути, наприклад, оксид кобальту, Co-ThO_2 /Кізелюгур каталізатор, Co-AlO_2 каталізатор активований рутенієм (Ru) та основні оксиди. У даній специфікації вираз "кобальтовий каталізатор" або "каталізатор на основі кобальту" означає будь-який каталізатор, що містить кобальт, який використовується у процесі Фішера-Тропша. Каталізаторами на основі заліза можуть бути оксиди заліза. У даній специфікації "залізний каталізатор" або "каталізатор на основі заліза" означає будь-який каталізатор, що містить залізо, який використовується у процесі Фішера-Тропша. Інші каталізатори, які можуть використовуватися, включають нікель або каталізатори на основі нікелю та рутеній або каталізатори на основі рутенію. Каталізатори гідрування та цеолітні каталізатори можуть використовуватися за певних обставин.

Наступна таблиця зображує типовий розподіл продуктів, які можуть бути отримані з кожного типу реактора.

	Низькотемпературний реактор	Високотемпературний реактор
Метан	3	6
Легкі олефіни	5	28
Паливо (бензин/дизель)	32	60
Парафіни	55	0
Оксигенати	5	6
Основні продукти	Парафіни та дизель	Бензини та олефіни

Реактор 130 має кілька вихідних потоків:

- потік 134, який містить пару та подається до загальнозаводських установок 114.

- потік 136, який містить залишковий газ та подається до загальнозаводських установок 114.

Може забезпечуватися рециркулюючий продукт 138, який подається до реактора 130; додатково, або альтернативно, може забезпечуватися рециркулюючий продукт 140, який подається до установки для риформінгу 100.

- потік 141 містить воду реакції Фішера-Тропша (ФТ), яка може подаватися до установки біоочищення

- потік 142 містить парафіни та подається до нафтопереробної установки 126.

- потік 144 містить легкі олефіни та вуглеводні від C_5 до C_9 , що типово містить основну частину компонентів автомобільного палива та подається до нафтопереробної установки 126.

- потік 146 містить конденсат та легкі вуглеводні у діапазоні від C_3 до C_6 та подається до нафтопереробної установки

- потік 164 містить залишковий газ, який типово складається із вуглеводнів від C_1 до C_3 , що використовується у якості паливного газу та подається до загальнозаводських установок 114.

Як обговорювалося вище, нафтопереробна установка 126 є по суті рядом дистиляційних колон, які використовуються для відокремлення продуктів реакції на бажані фракції. Варто

розуміти, що отримані фракції будуть залежати від того, чи використовувалася високотемпературна або низькотемпературна реакція Фішера-Тропша, а також від фракцій, які бажають розділити. Отже, типові потоки продуктів від нафтопереробної установки 126 включають потік ЗНГ 148, потік нафти/бензину 150 та потік дизельного пального 152.

5 Зрештою, паливний газ подається до загальнозаводських установок 114 через потік 154. Загальнозаводські установки 114 дають на виході різні енергоресурси, яких потребує нафтопереробний завод, включаючи паливний газ (потік 156), пару (потік 158), азот (потік 160) та електроенергію (лінія 162).

10 Посилаючись на Фігуру 2 зображено спосіб та пристрій відповідно до винаходу. Значна кількість компонентів пристрою, зображеного на Фігурі 2, може бути такою ж, що зображена на Фігурі 1, а подібні частини були позначені подібними номерами позицій.

Важливою відмінністю між приладом відповідно до винаходу та приладом відповідно до відомого рівня техніки є те, що винахід забезпечує нафтопереробну установку та реактор Фішера-Тропша, які є комбінованими у єдину установку 166.

15 Фігура 3 зображує пристрій 166 більш детально. Сировина від окремих або комбінованих потоків 9, 10 та 11 поступає до реакційної дистиляційної колони GTL. Потоки 9, 10, та 11 можуть бути комбінованими або залишатися відокремленими, та/або інші потоки сировинного матеріалу можуть включатися для забезпечення потоків 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 та 20. Потоки від 9 до 20 можуть відповідати потокам 132 та 128 на Фігурі 2.

20 Будь-який продукт може виходити з потоків 30, 34, 35 та 36, як обговорювалося нижче; ці потоки можуть відповідати 134, 136, 148, 150 та 152, у будь-якій послідовності, на Фігурі 2.

Потік 26, що обговорюється нижче, може використовуватися для рециркулюючого газу та легких газоподібних продуктів, і може відповідати зовнішньому рециркуляційному потоку 140 та/або потоку 164 на Фігурі 2. Потік 28, що обговорюється нижче, відповідає потоку 141 на Фігурі 2.

25 Ця сировина може бути представлена номенклатурою сировинних матеріалів у рідинній або газоподібній фазах, як описано нижче у варіанті, якому надається перевага.

Ці потоки сировинного матеріалу можуть комбінуватися для подачі окремої або змішаної сировини та постачатися через будь-яку кількість впускних точок для завантаження сировини, позначених номерами позицій від 12 до 20. Вибір складу сировини та розміщення окремих точок завантаження сировини ґрунтуються на визначенні діапазону цільового числа атомів вуглецю в межах секції фракціонування або реакційної секції.

Потік сировинного матеріалу 17 є основним для завантаження реакційної дистиляційної колони GTL, оскільки він поступає у камеру згоряння та швидкого охолодження 6.

35 Камера згоряння та охолодження 6 полегшує швидке нагрівання та охолодження газу, де газ може нагріватися до температур у діапазоні від 250 °C до 1600 °C. Швидке охолодження за допомогою рідинного низхідного потоку від трафіку реакційної дистиляційної колони швидко охолоджує газоподібні продукти крекінгу до температури від 250 °C до 350 °C. Нагрівання камери згоряння може бути вимкнене у випадку подачі газоподібної сировини, іншої ніж газ, що містить метан, де крекінг не потрібен.

40 Сировинний газ, що не містить метану, переважно подається через потоки сировинного матеріалу 17, 19 та/або 20 залежно від конфігурації каталітичної зони та обраного діапазону числа атомів вуглецю. Реагуючий газ є легшим ніж викип'ячена технологічна пара у реакційній колоні та буде підійматися у верхню частину колони, оскільки він залишається в основному у неконденсованому газоподібному стані. Частковий тиск сполук реагуючого газу, таким чином, вичерпується до верху реакційної дистиляційної колони, оскільки газ споживається GTL-реакціями.

Технологічні потоки від 12 до 16 використовуються, коли частковий тиск реагуючого газу є нижчим ніж потрібно для сприяння високим швидкостям реакції, які визначають вуглецевий 50 діапазон продукту та контроль за розділенням числа атомів вуглецю.

Посилаючись на Фігуру 4, колона 200 включає дистиляційну зону, що включає каталітичну зону 202 та некаталітичну зону 203. Некаталітична зона 203 потрібна для покращеного загального дистиляційного розділення з метою сприяння фракціонуванню у точці розділення фракцій відповідно до потрібних специфікацій відокремлення дистилятів у межах однієї реакційної колони. Площа зони, вільної від каталізатора, 203 та діаметр парового каналу спроектовані таким чином, щоб полегшити відведення питомої теплоти та контроль за теплою реакції у поєднанні з налаштуванням флегмового числа.

60 Комбінована реакційна та дистиляційна зона дозволяє здійснювати реакцію Фішера-Тропша одночасно з традиційною дистиляцією із застосуванням сітчастих або клапанних тарілок. Гетерогенний каталізатор 206 набитий у перфоровану завантажувальну трубу парового каналу

201, яка сприяє забезпеченню потрібного збалансованого контакту пари/рідини з каталізатором для реакції. Тарілчаста конфігурація являє собою багатоходову дистиляційну тарілку типу "диск-кільце", яка забезпечує контакт як рідини, так і пари з каталізаторами в межах належної реакційної зони. Таке обладнання та дійсна реакційна дистиляційна здатність є неможливими із

5 будь-якими іншими технологічними конфігураціями, обраними в межах відомого рівня техніки.

Така вищезазначена конфігурація є унікальною і забезпечує можливість відбору бокових відборів та циркуляції між зонами каталізатора шляхом використання тарілки відбору фракції 204 у секції кільцевої тарілки.

10 Тарілчаста конфігурація та методика переробки забезпечують типовий збалансований контакт пари/рідини для кожної тарілки із регульованим зазором у зливному стакані 205 та висотою зливного порогу з метою збалансування перепадів тиску, необхідних у каталітичній зоні. Без належного збалансованого тиску нерівномірний розподіл пари та рідини буде проблематичним та призведе до більш низьких показників швидкості реакції та неналежної дистиляції.

15 Секції 1, 3, 5 та 8 реакційної дистиляційної колони є секціями фракціонування, які використовуються для відокремлення продуктів реакції та очищення обраних кінцевих продуктів. Ці секції можуть бути одинарними або множинними секціями з насадкою або тарілчастими секціями. Номера секцій використовуються з метою ілюстрації та можуть використовуватися в межах колони у будь-якій проектній конфігурації щодо секції з насадкою із

20 каталізатором. Ці секції також не обмежуються чотирма секціями на кожну колону, як зазначено тільки з метою ілюстрації. Наприклад, 1, 2, 3, 5, 6, 8 або більше подібних секцій можуть використовуватися натомість.

Секції 2, 4 та 7 є секціями, що містять насадку із каталізатором у спеціальній конфігурації тарілок/насадки. Каталізатори, що використовуються у кожній секції, можуть різнитися залежно від обраних продуктів реакції. Ці секції каталітичної реакції також не обмежуються трьома

25 секціями на кожну колону, як зазначено тільки з метою ілюстрації. Наприклад, 1, 2 або 4 таких секцій можуть використовуватися натомість.

Забезпечення окремих реакційних зон та дистиляційних зон суміжних одна з одною забезпечує одночасну реакцію та дистиляцію. Облаштування дистиляційних зон суміжних із

30 реакційними зонами забезпечує можливість ефективного розділення продуктів реакції (тобто води та вуглеводню). Безперервне та ефективне видалення води із реакційних зон сприяє досягненню рівноваги реакції з метою отримання подальшого продукту (тобто води та вуглеводню) замість продукту (тобто синтетичного газу).

Реакційні зони містять каталізатор. Дистиляційні зони є вільними або в основному вільними від каталізатора. Дистиляційна зона забезпечує розділення рідинної суміші у колоні. Шляхом видалення рідини із колони з будь-якої з дистиляційних зон у колоні можуть випливати фракції, що відповідають конкретним специфікаціям межі розділення фракцій; видалення рідини з різних реакційних зон однієї реакційної колони забезпечить дистилят, що має різні специфікації межі відокремлення фракцій.

40 У варіанті, якому надається особлива перевага, колона включає паровий канал. У варіанті втілення винаходу, пара проходить угору через порожнини у каталізаторній трубці, а також по зовнішньому простору тарілки через дно угору через отвори у тарілках сітчастого або клапанного типу. Таке барботування пари під рідиною на тарілці спричиняє основний контакт/рівновагу пари/рідини для дистиляції.

45 Паровий канал є переважно перфорованим. Паровий канал є переважно циліндричним, хоча інші форми є можливими, та проходить вздовж вертикальної довжини, або в основному вздовж вертикальної довжини, колони, тобто вісі колони. Колона може мати тарілки, що розміщуються горизонтально всередині колони. Колона переважно включає сукупність таких тарілок, наприклад, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 або 12 (або більше). Сукупність тарілок може перетинати паровий канал. Якщо сукупність тарілок перетинає паровий канал, секція тарілки

50 всередині парового каналу може бути проникною для рідини; у варіанті втілення винаходу секція може включати дротяну сітку або сито. Це дозволяє парі підійматися від однієї тарілчастої секції до іншої через сітку/сито. Кожна тарілка із цієї сукупності може мати зливний поріг на перетині між тарілкою та паровим каналом. Висота зливного порогу визначає, скільки рідини утримується на певній тарілці. Будь-яка надмірна рідина буде переливатися через зливний поріг, та у паровий канал.

55

Висота зливного порогу може регулюватися в разі потреби. Висота зливного порогу залежить від того, скільки рідини, що затримується у тарілці, потрібно для конкретної тарілки - чим більше рідини потрібно (а отже більша висота рівня рідини), тим більшою є висота зливного

60 порогу. Висота рідини є статичною висотою рідинного середовища, через яке будь-яка пара має

пройти, щоб досягти парового простору тарілки та зрештою верхньої частини колони. Чим більша висота рідини, тим вищий диференційний тиск потрібен для барботування пари та проходження через рідину. Отже, шляхом регулювання висоти зливного порогу, оператор може налаштовувати висоту рідини певної тарілки, таким чином, полегшуючи проходження потоку рідини від каталізаторної труби назовні, при цьому сприяючи належному потоку пари через клапани тарілок, а також вгору через каталізаторну трубу.

Регульований проміжок у зливному стакані визначається висотою зливного порогу. Висота зливного порогу регулюється шляхом налаштування вручну висоти за допомогою болтового регулювання відповідно до попередньо розрахованої висоти, яка забезпечує бажану висоту рідини на тарілках. Висота рідини є статичною висотою рідинного середовища, через пара має пройти, щоб досягти парового простору тарілки та зрештою верхньої частини колони. Чим більша висота рідини, тим вищий диференційний тиск потрібен парі для барботування та проходження через рідину, при цьому забезпечуючи балансування перепадів тиску. Шляхом регулювання висоти зливного порогу, рівень рідини налаштовується таким чином, щоб забезпечувати проходження потоку від каталізаторної труби назовні, при цьому сприяючи належному потоку пари через отвори сітчастої/клапанної тарілки на відкритій площині тарілки, а також вгору через каталізаторну трубу.

У процесі функціонування, рідина на певній тарілці підживлюється додатковою рідиною, що стікає вниз із тарілки, розташованої вище. Цей низхідний потік ініціюється рідиною, що подається із протиструминного конденсатора, яка тече на верхню тарілку, і далі зазначена рідина поступово стікає на нижні тарілки. Рідина на певній тарілці може переливатися у трубу парового каналу. Будь-який перелив рідини може потім витікати через прорізи, передбачені у нижній частині труби парового каналу. Деяка рідина може протікати через клапани, передбачені на тарілках.

Кожна із секцій сукупності тарілок всередині парового каналу може мати насадку із каталізатором (хоча деякі із секції можуть не мати насадки із каталізатором, якщо бажано). Дротяна сітка сита утримує каталізатор на місці у паровому каналі, але в той же час дозволяє парі підійматися вгору всередині колони. Ця конфігурація має особливу перевагу, оскільки вона забезпечує оптимальний контакт між каталізатором та реагентами.

Кожна із сукупностей тарілок у зонах за межами парового каналу може мати клапани, які дозволяють парі підійматися вгору від низу кожної тарілки. У процесі функціонування, рідина буде присутньою на тарілці. Таким чином, пара, що підіймається з низу тарілки та проходить через клапани барботується через рідину, яка утримується на тарілці. Ця конфігурація є особливо корисною, оскільки вона максимізує контакт рідини/пари, таким чином, оптимізуючи ефективність дистиляції.

У варіанті, якому надається перевага, колона включає багатоходові дистиляційні тарілки типу "диск-кільце". Рідина на тарілці подається із низхідним потоком рідини від тарілки, розташованої вище. Цей низхідний потік виходить із протиструминного конденсатора та тече на верхню тарілку. Рідина на верхній тарілці переливається у центральну каталізаторну трубу та витікає через прорізи в нижній частині труби. Може мати місце певне мінімальне просочування рідини через отвори у сітчастій/клапанній тарілці. Потім рідина тече на зовнішній переливний поріг від кільцевої тарілки та вниз на дискову тарілку, де вона тече у напрямку центральної каталізаторної труби знову до наступної тарілки, розташованої нижче, повторюючи процес.

Таким чином, для будь-якої певної тарілки у колоні, рідина, яка затримується на тарілці, підживлюється додатковою рідиною, що тече вниз із тарілки, розташованої вище. Цей низхідний потік починається, як тільки рідина повертається із протиструминного конденсатора (тобто конденсована із пари, що відбирається із висхідного потоку) та подається вгору або поблизу верха колони. Будь-яка надмірна рідина на будь-якій певній тарілці може зрештою переливатися у центральну каталізаторну трубу, та надалі витікати через прорізи у нижній частині труби. Деяка рідина може витікати через сито/клапани на тарілці; проте, це не може бути основним маршрутом для стікання рідини до низу колони. Рідина зрештою повільно стікає на кільцеву тарілку. Будь-яка надмірна рідина може далі текти від кільцевої тарілки через зовнішній зливний поріг униз до дискової тарілки. Будь-яка надмірна рідина на дисковій тарілці може далі текти у напрямку центральної каталізаторної труби, таким чином, поступово стікаючи вниз до нижніх тарілок.

Колона відповідно до даного винаходу може також забезпечувати покращене тепловідведення від колони у наступний спосіб. Рідина від конденсатора, що є охолодженою (наприклад, потік 29 на Фігурі 3), може повертатися назад у колону (наприклад, у точках 31, 32 або 33), при цьому зазначена рідина може далі текти від верхньої тарілки у нижньому напрямку всередині колони. Зворотна рідина може також переливатися через один або декілька зливних

порогів парового каналу, таким чином, стікаючи вниз у паровому каналі. Ця конфігурація має особливу перевагу, оскільки вона може забезпечити покращений контакт між рідиною та паром; зокрема, вона може забезпечити протитечію між низхідним потоком рідини та висхідним потоком пари. Інші переваги конфігурації полягають у тому, що забезпечується зволоження каталізатора у будь-який час, та будь-яка теплота реакції, що продукується каталізатором, постійно відводиться за допомогою низхідного потоку рідини. Передача теплоти реакції до низхідного потоку рідини може також призводити до закипання рідини; оскільки рідина протікає через каталізатор, теплота, що продукується каталізатором, може абсорбуватися при температурі, яка може бути постійною на будь-якій певній тарілці у колоні. Особливо вигідною відмітною ознакою даного винаходу є те, що у випадку, коли надмірні кількості теплоти відводяться від певної тарілки, що призводить до виникнення температури нижчої, ніж температура кипіння рідини для цієї конкретної тарілки, рідина буде абсорбувати теплоту випаровування (від будь-якої пари, що підіймається із нижньої частини цієї тарілки), що забезпечує кипіння рідини. У такий спосіб, колона покращує рівновагу контакту пари/рідини. Крім того, піддавання каталізатора дії потоку рідини та пари сприяє очищенню та активації каталізатора.

Таким чином, паровий канал та дистиляційна зона (тобто вільна від каталізатора) полегшують тепловідведення двома способами: (1) Рідина від конденсатора, що є охолодженою, повертається назад у колону та сприяє трафіку рідини від верхньої тарілки у нижньому напрямку всередині колоні. Зворотна рідина в той же час переливається через центральну зливну трубу каталізатора згори та тече вниз у каталізаторній трубі. Це забезпечує протиструминний контакт між низхідним потоком рідини та висхідним потоком пари, а також зволоження каталізатора. Теплота реакції, таким чином, абсорбується низхідним потоком рідини. (2) Другий механізм полягає в тому, що теплота також абсорбується шляхом кип'ятіння контактуючого низхідного потоку рідини. Оскільки рідина протікає через каталізатор, теплота абсорбується при постійній температурі у тарілці, та якщо теплота, що абсорбується, буде більшою ніж потрібно для кипіння рідини, рідина буде піддаватися фазовому переходу, абсорбуючи теплоту випаровування, а частина її буде кип'ятитися. Це додатково сприяє рівновазі контакту пари/рідини та сприяє очищенню та активації каталізатора. Завдяки цьому феномену тепловідведення теплота реакції відводиться більшим протиструминним конденсатором, в той час як ребойлер є типово меншим ніж потрібно, оскільки теплота реакції задіяна у кип'ятінні рідини та підтриманні рівноваги пари / рідини у колоні.

Таким чином, відповідно до даного винаходу, більша частина теплоти реакції, що генерується під час конверсії реагентів у продукти, використовується для кип'ятіння рідини та сприяння досягненню належної рівноваги пари/рідини для дистиляції рідини, а це означає, що потрібно менше зовнішньої теплоти. Це може дозволити використовувати менший ребойлер. Будь-яка надмірна теплота може відводитися шляхом використання протиструминного конденсатора (дефлегматора).

У варіанті, якому надається перевага, каталізатор набивається у кільцеву центральну трубу в секціях, де він змішується з інертними кульками для забезпечення належної швидкості реакції та швидкості розсіювання тепла. Дно труби обладнане ситом, яке утримує каталізатор від випадання через отвори у тарілці.

Каталізатор може набиватися у колону у будь-який спосіб, відомий у даній галузі. Наприклад, така насадка включає (i) невпорядковану насадку, що може використовувати спеціальні конструктивні елементи заводського виготовлення, такі як кільцеві форми, наприклад, кільця "Рашига" або кільця "Палля", або сидельні форми, наприклад, сидловини "Intalox" або (ii) структурована насадка, наприклад, каталізатор, що в заводських умовах інтегрований у конструктивні елементи, наприклад, гофровані листи або сітчаста насадка із каталізатором, які можуть потім набиватися у структуру каталітичної зони. Альтернативно, гранули або частки каталізатора можуть набиватися у дротяні або сітчасті "рукава" або оболонки, які потім набиваються у каталітичну зону.

У будь-якій певній тарілці, каталізатор, який може бути набитий всередині парового каналу, може змішуватися разом із інертним матеріалом, наприклад у формі кульок, шроту або інших правильних чи неправильних форм, з метою контролю швидкості реакції та/або швидкості розсіювання тепла.

У альтернативному варіанті винаходу, може використовуватися каталіз у гомогенній рідкій фазі. У варіанті втілення винаходу, відповідним каталізатором для використання при кислотному каталізі у гомогенній рідкій фазі є PTSA (п-толуолсульфонова кислота).

Каталізатор у рідкій фазі може розчинятися у рідкій фазі реакційної суміші, і, таким чином, рідкий каталізатор також формує частину потоку рідини, що рухається в нижньому напрямку

дистиляційної колони під час функціонування колони.

Проте, сам гомогенний рідкий каталізатор впливає на характеристики рідини у колоні (наприклад, її температуру кипіння) та інші фізичні властивості (наприклад, поверхневий натяг, в'язкість та щільність) рідини. Таким чином, гомогенні рідкі каталізatori ймовірно не є "справжніми" каталізаторами, оскільки вони впливають на властивості реакції, яку вони каналізують (що є прямо протилежним гетерогенному каталізатору, який залишає незмінними властивості рідинної суміші). Таким чином, у варіанті втілення винаходу, каталіз у гомогенній рідкій фазі може бути спеціально виключений для використання у даному винаході, наприклад, де бажано не впливати на властивості рідини у колоні.

Якщо використовується каталіз у гомогенній рідкій фазі, секції 2, 4 та 7 можуть бути замінені на тарілчасті секції або секції з насадкою, щоб полегшити додаткове фракціонування. У цьому випадку точка кипіння гомогенного каталізатора буде вищою ніж для легкого киплячого продукту у верхній частині реакційної колони і каталізатор може подаватися у потік 12. Відпрацьований каталізатор нейтралізується в процесі переробки у потік кубового залишку 47.

Пара із верхньої частини колони випускається із реакційної дистиляційної колони у потік 21 та подається у верхній конденсатор 22. Цей конденсатор конденсує верховий газ у рідину, при цьому неконденсовані гази залишаються у газоподібному стані та відводяться через потік 25.

Потік 26 містить легкі газоподібні продукти, неконденсовані гази, такі як інертний азот, диоксид вуглецю та монооксид вуглецю, що не прореагував. Потік 26 далі піддається переробці шляхом кільком етапів технологічної переробки для екстрагування ЗНГ, сировинних олефінів, паливного газу та СО, що не прореагував, для його рециркуляції.

Потік конденсованої рідини із розчиненими легкими фракціями та газами залишає конденсатор самопливним двохфазним потоком, через потік 25, у рефлюксну ємність 27.

Демінералізована охолоджувальна вода, рідкий теплоносій типу "Даутерм" (Dowtherm), котельна живильна вода або подібне охолоджувальне середовище можуть використовуватися у потоці 23 у якості охолоджувального агента для конденсації гарячої технологічної пари. Це охолоджувальне середовище може підігріватися або випаровуватися безпосередньо або опосередковано, щоб формувати відвідну пару у діапазоні тиску від 100 кПаг до 6000 кПаг залежно від обраних умов процесу.

Рефлюксна ємність 27 обладнана решіткою зливного порогу, щоб полегшити безперервне розділення незмішуваних води та вуглеводню у рідких фазах. Ця ємність може бути обладнана коалесцируючим уловлювачем для покращення ефективності розділення у рідкій фазі. Вода відводиться до водоочисної установки для її підготовки, повторного використання або утилізації залежно від виробничого обладнання, через потік 28.

Частина вуглеводневої фази, потік 29, рециркулюється назад до реакційної дистиляційної колони у вигляді зворотного потоку. Зворотний потік може рециркулюватися назад у колону у одній або багатьох точках завантаження вище, на рівні або нижче будь-якої із секцій фракціонування або секцій з насадкою всередині реакційної дистиляційної колони. Три верхні потоки від 31 до 33 зображені тільки з метою ілюстрації.

Залишкова частина потоку 29 виходить як потік 30, який містить легкий вуглеводневий продукт у діапазоні легкого лігроїну або бензину. Мінімальне додаткове доведення потрібне у наступній низхідній секції нафтопереробки. Цей продукт може бути автомобільним бензином із октановим числом у діапазоні від 83 до 98 RON (октанове число за дослідним методом) та переважно у діапазоні числа атомів вуглецю від C_5 до C_8 . Проте, цей діапазон числа атомів вуглецю та конкретні продукти, що виділяються, залежать від робочих параметрів реакційної колони та специфікацій каталізатора.

Одиничні або множинні бокові відбори можуть відбиратися з будь-якої секції у реакційній дистиляційній колоні та слугувати способом як для контролю діапазону числа атомів вуглецю, так і для контролю розділення фракцій. Потоки бокових відборів від 34 до 36 зображені тільки з метою ілюстрації.

Основна частина вуглеводневих продуктів відбирається через бокові відбори та містить середні дистиляти освітлених нафтопродуктів у діапазоні вуглеводнів від C_6 до C_9 та газойлі переважно у діапазоні від C_7 до C_{10} . Це переважно продукти дизельної групи та групи авіаційного палива, які потребують подальшої переробки продукту у наступних низхідних секціях нафтопереробки. Типово ці продукти належать до групи автомобільного дизельного палива із наднизьким вмістом сірки <100 проміле. Вони можуть екстрагуватися як будь-який із наступних продуктів відповідно до специфікації сировинної фракції або кінцевого продукту залежно від конфігурацій колони та бокових відгінних секцій, а також робочих параметрів та характеристик каталізатора:

- Освітлювальний керосин - він може забезпечуватися у специфікації кінцевого продукту та

може використовуватися для побутового освітлення. Освітлювальний керосин є також відомим у даній галузі як побутовий парафін, парафіну олива або лампова олива.

- Високооктановий керосин (для карбюраторних двигунів) - це сорт парафіну, подібний до освітлювального керосину, але він може мати дещо вищу температуру згоряння. Високооктановий керосин може широко використовуватися у побутових приладах або сільськогосподарській техніці для живлення двигунів.

- Авіаційне паливо відповідно до специфікації Jet A1 - це авіаційне паливо і може бути забезпечене у специфікації кінцевого продукту.

- Суднове дизельне паливо та/або бункерний (флотський) дизель - Ці види палива можуть включати сорт суднового дизельного палива із більшим вмістом сірки для корабельних двигунів. Ці види палива можуть також додатково включати більш важкі вуглеводні ніж зазвичай містяться у звичайному дизельному паливі, при цьому зазначені вуглеводні є ближчими до групи парафінів.

- Середній та важкий лігроїн - типово, вони не є кінцевими продуктами, а є проміжними продуктами змішування, що використовуються у нафтопереробній установці для змішування з іншими продуктами, або є проміжними продуктами для отримання деяких кінцевих продуктів, що мають специфічні властивості палива.

- Легке нафтове паливо (мазути) - зазвичай використовуються промислово для живлення котлів, системи горілок та енергогенеруючих блоків, та можуть також використовуватися для живлення корабельних двигунів.

Потік 39 є циркуляційним потоком, який може використовуватися для pompування рідини, що прореагувала, навколо реакційної секції з метою підвищення реакційної конверсії або переважно тепловідведення або нагрівання. Вихідний потік 37 може, таким чином, мати вищу або нижчу температуру або різний стан пароутворення ніж вхідний потік 39, та буде регулювати рідину у реакційній зоні та трафік пари відповідно, щоб полегшити контроль числа атомів вуглецю та контроль балансу теплоти навколо реакційної зони.

Даний винахід може забезпечувати більше ніж один циркуляційних потоків 39, і ці потоки можуть розміщуватися у різних секціях реакційної дистиляційної колони. Циркуляційний потік (який також може бути визначений як контур бокового відбору) є особливо корисним для контролю температури певних секцій реакційної дистиляційної колони. Шляхом забезпечення додаткового нагрівання або охолодження у певній секції каталізатора або шарі з насадковим матеріалом, даний винахід дозволяє оператору контролювати кінетику реакції у певній зоні, відмінній від іншої зони, з метою забезпечення зростання певного числа атомів вуглецю. Попередні промислові зразки реакторів не дозволяли оператору здійснювати подібний специфічний контроль.

Потоки 38 та 40 можуть містити котельну живильну воду, охолоджувальну воду, рідкий теплоносій або пару залежно від обраної методики тепловідведення/підігріву. Циркуляційний теплообмінник 41 забезпечує безпосереднє або опосередковане виробництво пари у якості відводної пари в діапазоні тиску від 100 кПаг до 6000 кПаг. Знаходячись у режимі нагрівання, конденсат буде формуватися у потоці 40, який рециркулюється як котельна живильна вода. Циркуляційний потік може забезпечуватися для будь-якої із секцій 1-8 колони.

Кубовий залишок відводиться із реакційної дистиляційної колони через потоки 43 та 47.

Потік 47 передається на нафтопереробну секцію для подальшої переробки та типово містить важкі кубові продукти, такі як мазут, парафіни та гудрони.

Потік 43 використовується для повторного кип'ятіння та парогенерації, через потік 42, для живлення процесу дистиляції у ребойлерах 45. Ребойлер є типово ребойлером паливненого типу, паливний газ до якого поступає з потоком 44, а відпрацьований газ випускається із потоком 46 у атмосферу. Паливний газ для потоку 44 може постачатися у вигляді легкофракційного палива, що випускається із потоком 26.

Наступні вдосконалення сучасного способу є застосовними:

Каталізатор із насадкою у дротяному сітчастому елементі є менш схильним до турбулентного змішування, при цьому утворюється менше дрібної фракції внаслідок зниженого стирання. У зв'язку з цим, забезпечення будь-якого каталізатора у реакційній дистиляційній камері у нерухомому шарі та/або шарі з насадкою має ряд переваг, оскільки це може запобігти прискореному стиранню каталізатора та/або утворенню його дрібної фракції.

Швидкості реакції підвищуються внаслідок видалення продукту реакції, який обмежує рівновагу, із реакційної зони шляхом дистиляції. Реакція Фішера-Тропша призводить до утворення вуглеводню та води, а отже наявність води може негативно впливати на швидкості реакції, оскільки вода є продуктом, який обмежує рівновагу. В усіх промислових зразках конструкцій реактора відповідно до відомого рівня техніки, продукт води залишається у

реакційній суміші, і, таким чином, негативно впливає на кінетику реакції. Іншими словами, в існуючих промислових зразках, утворення та подальша присутність води сповільнює реакцію, оскільки вода залишається у суміші реакції/продукту. З іншого боку, у даних промислових зразках, вода видаляється із реакційної дистиляційної колони, у якості конденсованої рідини, та/або вона видаляється із колони шляхом дистиляції. Видалення води стимулює рівновагу, що сприяє отриманню більшої кількості продукту, і, таким чином, має дуже значний вплив на швидкість реакції, забезпечуючи швидші реакції, ніж ті, що можуть бути досягнуті із використанням традиційних промислових зразків.

Даний винахід дозволяє здійснювати точний контроль GTL-реакцій, що мають місце у реакційній дистиляційній колоні. Зокрема, численні типи сировини можуть вводитися у численних позиціях у колону через сукупність впускних отворів для сировини. Таким чином, якщо певна зона реакційної дистиляційної колони містить у собі вуглеводневий продукт, який має певне число атомів вуглецю або діапазон числа атомів вуглецю, то додатковий вуглеводень може впорскуватися у цю зону, щоб впливати на отриманий продукт. Наприклад, якщо вуглеводень із нижчим числом атомів вуглецю впорскується у секцію, яка містить вуглеводень із вищим числом атомів вуглецю, реакція буде зміщуватися в сторону сприяння формуванню продукту, який має число атомів вуглецю проміжне для двох вуглеводнів. Подібний контроль числа атомів вуглецю сформованого вуглеводневого продукту був неможливим із попередніми промисловими зразками реактора, оскільки сировина поступає з одного боку реактора, а продукт залишає його з іншого боку; оскільки суміш сировини та продукту проходить через промислові зразки попереднього реактору, вуглецеві ланцюги продукту продовжують зростати, а точний контроль довжини вуглецевого ланцюга є неможливим.

Відповідно до даного винаходу, у принципі, сировина може подаватися у зону каталізатора із трьох маршрутів. Вони є наступними: (1) пара, що випаровується із дистиляційної зони нижче каталітичної зони, про яку йде мова; (2) рідина зворотного потоку від дистиляційної зони вище каталітичної зони, про яку йде мова; та (3) свіжа сировина, яка впорскується безпосередньо у зону каталізатора через один або більше впускних отворів для сировини. Діапазон числа атомів вуглецю (1) та (2) залежить від конкретної серії реакцій, які відбуваються у реакційній дистиляційній колоні нижче та вище, відповідно, каталітичної зони, про яку йде мова. Отже, число атомів вуглецю сировини (3) може бути визначене оператором, та може бути меншим, таким самим, або більшим, ніж число атомів вуглецю продукту, присутнього у каталітичній зоні.

Наприклад, каталітична зона, що працює при температурі близько 300°C, може отримувати вуглеводень C₈ від зворотного потоку вище, та вуглеводень C₁₀, який випаровується знизу. Відповідно до даного винаходу, сировина на вході може включати вуглеводень, який має будь-яке число атомів вуглецю. Наприклад, вуглеводні C₄ можуть впорскуватися у каталітичну зону, якщо бажано, і це зменшить та/або розрідить діапазон числа атомів вуглецю продукту у каталітичній зоні, про яку йде мова, та, таким чином, дозволить контролювати число атомів вуглецю можливого кінцевого продукту.

Принцип контролю пари/рідини (L/V) на робочій лінії є добре зрозумілим для фахівця у сфері дистиляції. Флегмове число та низхідний потік рідини зазвичай регулюються у ректифікаційній колоні з метою підвищення ефективності розділення. У даному винаході це слугує механізмом внутрішньої рециркуляції та сприяє контролю числа атомів вуглецю. Збільшення зворотного потоку рециркулює реагенти до реакційної зони та сприяє підвищенню числа атомів вуглецю.

Відповідно до даного винаходу, флегмове число може регулюватися у будь-який один або більше із трьох наступних способів:

(1) Шляхом регулювання подачі охолоджувального агента у конденсатор, наприклад, шляхом регулювання потоку охолоджувальної води через теплообмінник;

(2) Шляхом регулювання витрати технологічного потоку вуглеводню, який конденсатор повинен конденсувати, наприклад, шляхом контролю обхідного потоку або часткової конденсації;

(3) Шляхом регулювання співвідношення зворотного потоку до дистиляту, наприклад, коли використовується увесь конденсатор (тобто який конденсує усю пару); коефіцієнт продукту, який відбирається (тобто дистилят, який відбирається з верха колони), може регулюватися відносно об'єму зворотного потоку (флегми).

Оскільки колона здійснює фракціонування під час реакції, більш важкі сполуки, що утворюються, випадають із реакційної зони до зон кипіння із вищою температурою нижче певної реакційної зони у колоні. Посекційний контроль температури забезпечує ефективний засіб контролю числа атомів вуглецю, який є неможливим у суміші випадкових чисел атомів вуглецю

будь-якої з генерацій, від першої до четвертої, використовуваних промислових зразків реактора Фішера-Тропша.

Екзотермічна теплота реакції відводиться шляхом кип'ятіння рідин у реакційній зоні. Теплообмінні труби або охолоджувальні рідини не потрібні, оскільки прихована теплота випаровування, яка потрібна для кипіння, ефективно розсіює теплоту реакції. Подібним чином зворотний потік від часткового верхнього конденсатора використовується для відведення корисної теплоти у конфігураціях промислових зразків традиційної ректифікаційної колони. Теплообмінні рідини використовуються для генерації пари та відводної пари.

Це є вдосконаленням над попередніми та відомими промисловими зразками реакторів, оскільки у попередніх промислових зразках теплота, яка генерувалася внаслідок реакції, повинна була відводитися за допомогою теплообмінних трубок або подібних пристроїв. Використання будь-якої теплоти, що генерується екзотермічною реакцією, забезпечує ряд переваг, включаючи усунення потреби у забезпеченні приладів теплопередачі/тепловідведення, та забезпечення підвищення ефективності для даного винаходу, шляхом усунення потреби окремо підігрівати рідину у реакційній дистиляційній камері для живлення процесу дистиляції/розділення.

Загальні вимоги до технологічного нагрівання оптимізуються, оскільки теплота реакції використовується *in situ* у реакційній зоні для кип'ятіння та фракціонування рідин, що потребувало б парових ребойлерів та/або ребойлерів паливневого типу у секціях традиційної нафтопереробної установки.

Посилений рідинний контакт між реагентами у газоподібній/паровій фазі та проміжними продуктами у рідкій фазі (проміжні числа атомів вуглецю) забезпечується шляхом збільшення площі поверхні фракціонування за допомогою каталізатора та насадки фракціонування у каталітичній зоні. Це призводить до покращеного масового перенесення реагентів до каталізатора та продукту від каталізатора. Обмеження масового перенесення до каталізатора, таким чином, були усунені, а кінетика реакції значно підвищена.

Відповідно до даного винаходу, теплота, що генерується внаслідок реакцій у колоні, може відводитися, наприклад, з метою контролю температур, швидкості реакції, та/або числа атомів вуглецю продукту реакції у колоні. Ця теплота може використовуватися для живлення інших процесів, або може використовуватися для генерації пари (яка в свою чергу може використовуватися для живлення інших процесів). Існує сукупність засобів для відведення теплоти, що генерується у колоні. Наприклад, верхній конденсатор може бути забезпечений на верхньому потоці для охолодження його рідин. Теплота, яка відводиться за допомогою верхнього конденсатора, може використовуватися для виробництва пари безпосередньо (шляхом передачі теплоти у воду), або опосередковано, наприклад, шляхом передачі теплоти до теплоносія, який у свою чергу сам може використовуватися для нагрівання води. Альтернативно, теплота може відводитися від колони із використанням контурів бокового відбору; якщо контури бокового відбору включають засоби для тепловідведення, такі як теплообмінник, теплота може відводитися від колони шляхом її передачі у воду для виробництва пари або опосередковано через теплоносії.

Загальний час контакту між реагентом та проміжними продуктами значно покращено, оскільки загальний час перебування у реакційній колоні збільшується порівняно із промисловими зразками реакторів від першої до четвертої генерації.

Верхня секція та нижня секція колони можуть працювати при різних температурах, що забезпечується температурним режимом фракціонування. Це дозволяє використовувати різні типи каталізаторів у секціях дистиляційної колони, що мають різні температури. Цей промисловий зразок реактора є єдиним, який пристосований для ефективного контролю числа атомів вуглецю шляхом використання різних каталітичних зон у межах одного реакційного резервуару, який містить одночасно насадку каталізатора на основі заліза та кобальту. Це забезпечує точний контроль розділення за числом атомів вуглецю, що є неможливим у інших промислових зразках реактора. Це також дозволяє регулювати розділення за числом атомів вуглецю шляхом простого налаштування робочих параметрів процесу, таких як температура і тиск.

Температура у різних секціях колони може контролюватися із використанням ряду етапів, у будь-якій комбінації, включаючи: регулювання витрати потоку та/або температури у контурі бокового відбору; регулювання температури та/або витрати подачі сировини у колону; регулювання температури, флегмового числа та/або витрати у зворотному потоці; та/або регулювання інтенсивності кипіння кубових продуктів (залишків) та/або температури їхньої пари. Регулювання температури у реакційній дистиляційній колоні забезпечує ефективні засоби контролю числа атомів вуглецю отриманого вуглеводневого продукту.

Крім того, використання бокового відбору для відбирання певної фракції забезпечує дів переваги, що раніше були неможливими при використанні відомих промислових зразків реактора. Зокрема, відбирання фракції, що має певне число атомів вуглецю (або діапазон чисел атомів вуглецю), забезпечує засоби для отримання вуглеводневого продукту у стані, який

потребує незначної або жодної переробки, очищення або дистиляції, і, таким чином, може усунути потребу в подальшому застосуванні етапів інтенсивної технологічної переробки. Додатково, відбирання певної фракції із колони запобігає подальшій реакції цієї фракції, і, таким чином, забезпечує ефективні засоби для запобігання формуванню вуглеводневого продукту, який має діапазон чисел атомів вуглецю, більший ніж у відібраній фракції.

Таким чином, бокові відбори можуть забезпечувати можливість для відбору певного продукту або фракції із числом атомів вуглецю у дистиляційній колоні. Навпаки, при використанні попередніх промислових зразків реактора, будь-які рідини, включаючи реагенти, проміжні продукти та продукти реакції, залишаються у одному резервуарі реактора, а отже було неможливим запобігти зростанню вуглецевого ланцюга більше ніж це було потрібно. Даний винахід вирішує цю проблему, оскільки оператор може запобігти зростанню ланцюгів вуглеводневого продукту більше ніж було потрібно, шляхом відбирання їх через боковий відбір реакційної дистиляційної колони перш ніж ланцюги стануть занадто довгими. Точка кипіння тарілки у колоні може використовуватися у якості індикатора видів вуглеводнів, присутніх на цій тарілці. Наприклад, якщо температура кипіння певної тарілки має ознаки зростання, це може свідчити про те, що середнє число атомів вуглецю продуктів вуглеводню на цій тарілці зростає. Відповідно до даного винаходу, витрата потоку бокового відбору може, таким чином, регулюватися, щоб запобігти утворенню важких ланцюгів або парафінів.

Подібним чином каталізатор гідрування або цеолітний каталізатор на основі кислоти у окремих секціях каталізатора дозволяє здійснювати гідрування та конверсію етилену до вищих чисел атомів вуглецю в межах одного реакційного резервуару.

Даний винахід, таким чином, також може включати гідрування будь-яких олефінових сполук та/або ненасичених вуглеводневих сполук, що виробляються у реакційній дистиляційній колоні, відповідно до даного винаходу з метою отримання насичених вуглеводнів або парафінів.

У даному контексті термін "парафіни" може означати насичені або майже насичені вуглеводні, такі як алкани, що типово мають тільки одиничні вуглець-вуглецеві зв'язки. Також, у даному контексті термін "гідрування" може розумітися як такий, що включає будь-яку реакцію або процес, який тягне за собою додавання атомів водню до ненасичених вуглеводнів, щоб зробити їх насиченими (або майже насиченими). Наприклад, олефіни або ненасичені вуглеводні включають подвійні та/або потрійні вуглець-вуглецеві зв'язки. Гідрування таких олефінів та ненасичених вуглеводнів тягне за собою додавання атомів водню, розбиваючи подвійні та/або потрійні вуглець-вуглецеві зв'язки, та додавання водню до відповідних вуглеців.

Крекінг метану та гідрування олефінових/ненасичених сполук забезпечує подальше підвищення ефективності даного винаходу, оскільки включення таких процесів у реакційну дистиляційну камеру може забезпечити засіб для зниження енергозатрат риформінгу природного газу у синтетичний газ. Метан піддається крекінгу переважно до етилену, який надалі використовується як основна багатофункціональна молекула у паралельних реакціях в межах каталітичних зон реакційної дистиляційної колони, щоб забезпечити формування конструктивних блоків для атомів вуглецю, які мають додаватися для зростання вуглеводневого ланцюга через механізми реакції ФТ.

Термін "багатофункціональний" може використовуватися для опису молекул, які включають реакційні зони або зв'язки, при цьому зазначені зони або зв'язки сприяють подальшим реакціям. Наприклад, спирт має а-ОН (гідроксильну) групу. Кисень -ОН включає вільні пари електронів, які сприяють подальшим реакціям. Подібним чином, олефіни мають подвійні C=C зв'язки, які мають реакційну здатність для сприяння формуванню подальших хімічних зв'язків. Багатофункціональний також означає, що існує більше одного такого реакційноздатного центру у молекулі. Наприклад, олефіни можуть розглядатися як такі, що мають два подібних центри, де кожен з двох атомів вуглецю C=C подвійного зв'язку має реакційноздатний центр. Наприклад, коли молекула водню вступає у реакцію з олефіном, вона може розірвати подвійний C=C зв'язок з кожним з атомів водню, формуючи новий зв'язок з кожним з двох атомів вуглецю. Оскільки насичений вуглеводень або парафін не має жодних подібних реакційноздатних центрів або центрів, де можуть додаватися зв'язки, вони можуть визначатися терміном "не функціональний".

Метан може піддаватися крекінгу у дистиляційній колоні шляхом дії на метан підвищених температур, таким чином, розкладаючи метан. Оскільки метан піддається крекінгу шляхом термічного розкладу, потреба у каталізаторі відсутня.

Крекінг метану може передбачати термічний розклад на елементарний вуглець та атоми водню, або вуглець та водень як їх вільні радикали. Як тільки ці атоми та/або радикали охолоджуються, атоми/радикали поєднуються, щоб безпосередньо сформувати ацетилен та/або етилен безпосередньо; ці продукти є відмінними молекулами для росту ланцюга завдяки їхній реакційній здатності.

Метан може подаватися у колону через впускний отвір, який має засоби нагрівання, такі як нагрівальні змішувачі, що нагрівають метан до температури, придатної для крекінгу. Ці впускні отвори та нагрівальні засоби можуть мати зовнішнє розташування (наприклад, впускні патрубки) або внутрішнє розташування відносно колони. У варіанті втілення винаходу, колона може включати камеру швидкого згоряння та охолодження, яка може включати камеру; оскільки гарячі продукти крекінгу метану поступає у камеру або альтернативно метан піддається крекінгу у камері, рідина (наприклад, зворотній потік) може стікати вниз на газоподібні продукти крекінгу через розподільник для його охолодження. Таким чином, крекінг та охолодження можуть здійснюватися у камері (наприклад, камері швидкого згоряння та охолодження) в середині колони.

Інертний газ може змішуватися у будь-якій із сировинних сумішей у будь-якій пропорції, якщо потрібно. Інертний газ може бути корисним з кількох причин, включаючи контролювання та/або зниження ризиків, пов'язаних із виникненням пожеж та/або вибухів. Альтернативно, використання такого інертного газу у сировині може ефективно розбавляти її, таким чином, забезпечуючи ефективний засіб для зниження та/або контролю теплоти реакцій. Отже, це забезпечує корисні засоби для оператора для зниження температур та/або швидкості реакції, якщо потрібно. У даному контексті під інертним газом має розумітися будь-який газ, який не вступає у реакцію з іншими компонентами та сировинними матеріалами реакцій даного винаходу, та може включати такі гази як диоксид вуглецю та/або азот.

Бокові відбори, що використовуються для відведення продукту, є добре відомими фахівцям у сфері дистиляції. Використання бокових відборів дозволяє відводити продукт із реакційної зони, щоб запобігти надмірному низхідному потоку рециркулюючого продукту та, пов'язаному з ним зростанню числа атомів вуглецю. Цей спеціальний спосіб контролю числа атомів вуглецю шляхом *in situ* фракціонування та контролю температури є неможливим із промисловими зразками реакторів від першої до четвертої генерації. Контур бокового відбору може включати засоби для збільшення або контролю витрати рідини у ньому, наприклад, насос.

Низхідний потік рідини у колоні використовується як зона швидкого охолодження сировинних реагентів у газоподібний/паровій фазах. Ця зона охолодження ефективно приймає як синтетичний газ від установки риформінгу, так і ацетилен від крекінгу метану. Жодних модифікацій не потрібно у реакційній дистиляційній конфігурації для прийому цього широкого діапазону сировинних матеріалів та механізмів реакції.

Синтетичний газ у якості сировини призводить до утворення води у якості продукту реакції Фішера-Тропша. Вода безперервно кип'ятиться та відводиться від поверхні каталізатора та каталітичної реакційної зони у дистиляційній колоні. Такий відгін паром ефективно перешкоджає відкладанню коксу або вуглецю на поверхні каталізатора та є значним вдосконаленням промислових зразків реакторів від першої до третьої генерації.

Подібним чином, вода, яка виділяється, фракціонується до верха дистиляційної колони та конденсується з вуглеводнями у частковому конденсаторі. Рефлексна ємність на виході конденсатора є резервуаром фазового розділення типу відстійника (декантора), що забезпечує розділення фаз вуглеводнів та водовмісної рідини. Водяна фаза відводиться із резервуара і тільки вуглеводнева фаза рециркулюється. Це є подальшим вдосконаленням промислового зразка реактора існуючого рівня техніки, оскільки безперервне відведення води тільки з реакційної зони та внутрішніх рециркулюючих потоків є неможливим. Реакційна зона Фішера-Тропша, таким чином, також є менш схильною до формування небажаних водооборотних реакцій.

При використанні попередніх промислових зразків реактора (таких як промислові зразки від 1 до 4 генерації) вода, що сформувалася як продукт реакції відповідно до процесу ФТ, залишається у реакційній суміші, і, таким чином, негативно впливає на кінетику реакції, оскільки високі концентрації води зменшують швидкості реакції.

З іншого боку, відведення води із реакційного середовища у даному винаході (наприклад, шляхом відокремлення води із використанням рефлюксної ємності та дефлегмація в основному тільки вуглеводню) має дуже значний вплив на швидкість реакції та сприяє забезпеченню значно вищих швидкостей реакції порівняно із традиційними промисловими зразками реактора.

Оскільки ступені конверсії під час реакції є вищими від традиційних промислових зразків реактора, у цьому промисловому зразку реактора формується менша кількість продуктів, що не

прореагували. Менша кількість продуктів, що не прореагували, дозволяє використовувати менший та спрощений зовнішній рециркуляційний потік, і знижує вимоги щодо продуктивності та вартість Установки для риформінгу та Установки для очищення водню.

Варто розуміти, що винахід може бути модифікований у межах формули винаходу.

5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Пристрій для реакційної дистиляції суміші водню і монооксиду вуглецю у вуглеводні, який включає:
- 10 колону, яка включає принаймні одну об'єднану дистиляційну реакційну зону, яка включає каталітичну зону та некаталітичну зону;
каталітичну зону, яка включає перфоровану завантажувальну трубу парового каналу у колоні, яка включає каталізатор, завантажений у трубу; та
тарілчасту конфігурацію, яка забезпечує для рідини і пари контакт із каталізатором у
- 15 каталітичній зоні,
додатково включає щонайменше одну сітчасту тарілку і/або щонайменше одну клапанну тарілку,
де тарілка забезпечена зливним порогом,
де зливний поріг тарілки має висоту, яка визначає максимальну висоту рідини, яку утримують на
- 20 тарілці, і
де зазначена висота зливного порога є регульованою, і
де зливний поріг розташований між внутрішньою і зовнішньою частинами парового каналу, в конфігурації, що забезпечує надлишку рідини, яку утримують на тарілках або на кожній тарілці, можливість переливатися через зливний поріг в завантажувальну трубу парового каналу.
- 25 2. Пристрій за п. 1, який включає 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 або більше комбінованих дистиляційних та реакційних зон.
3. Пристрій за п. 1 або 2, відповідно до якого перфорована завантажувальна труба пролягає в основному вздовж вертикальної осі колони та сконфігурована таким чином, щоб дозволити парі підійматися вгору перфорованою завантажувальною трубою, а рідині стікати вниз
- 30 перфорованою завантажувальною трубою.
4. Пристрій за будь-яким з попередніх пунктів, відповідно до якого некаталітична зона визначає простір всередині колони та за межами перфорованої завантажувальної труби.
5. Пристрій за будь-яким з попередніх пунктів, відповідно до якого тарілчаста конфігурація включає принаймні одну дискову тарілку та принаймні одну кільцеву тарілку.
- 35 6. Пристрій за п. 5, відповідно до якого кільцева тарілка включає тарілку відбору фракції.
7. Пристрій за п. 5 або 6, відповідно до якого кільцева тарілка включає зовнішній зливний поріг.
8. Пристрій за п. 1, відповідно до якого зовнішній простір кожної тарілки включає отвори в кожній тарілці.
9. Пристрій за будь-яким з попередніх пунктів, в якому нижня частина перфорованої
- 40 завантажувальної труби включає дно, і де дно перфорованої завантажувальної труби включає дротяну сітку або сито.
10. Пристрій за будь-яким з попередніх пунктів, який також включає центральну зливну трубу каталізатора.
11. Пристрій за будь-яким з попередніх пунктів, який також включає засоби для спрямування
- 45 пари від верху колони до протиструминного конденсатора, пристосованого для конденсування або часткового конденсування пари, спрямованої від верху колони.
12. Пристрій за будь-яким з попередніх пунктів, який також включає ребойлер, пристосований для нагрівання рідкого середовища у колоні.
13. Спосіб для конверсії суміші водню та монооксиду вуглецю у вуглеводні, який включає
- 50 реакцію водню та монооксиду вуглецю у реакційній дистиляційній колоні за будь-яким з пп. 1-12, де реакцію здійснюють при абсолютному тиску в діапазоні від 1 до 10000 кПа, де колона включає першу секцію і перша секція колони працює при температурі в діапазоні від 20 до 850 °C, в присутності першого каталізатора для реакції водню і монооксиду вуглецю.
14. Спосіб за п. 13, який додатково включає подавання метану у колону і нагрівання метану у
- 55 реакційній дистиляційній камері з метою забезпечення крекінгу метану та швидке охолодження продуктів крекінгу метану.
15. Спосіб за п. 14, який також включає гідрування продуктів реакції між воднем та монооксидом вуглецю та/або швидко охолоджених продуктів крекінгу метану у реакційній дистиляційній камері.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 13-15, відповідно до якого каталізатор для реакції водню та монооксиду вуглецю є каталізатором на основі металу перехідної групи, типово Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ta та W, каталізатором на основі благородного металу Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg та Tl, цеолітним каталізатором або гомогенним рідким кислотним каталізатором, який типово включає PTSA.
17. Спосіб за п. 15 або 16, відповідно до якого етап гідрування здійснюють із використанням каталізатора гідрування.
18. Спосіб за будь-яким з пп. 14-17, відповідно до якого етап крекінгу метану здійснюють у камері швидкого згоряння та охолодження.
19. Спосіб за будь-яким з пп. 13-18, відповідно до якого каталізатор для реакції водню та монооксиду вуглецю є каталізатором на основі кобальту або каталізатором на основі заліза.
20. Спосіб за будь-яким з пп. 13-19, відповідно до якого реакція здійснюють при тиску у діапазоні від 1000 до 4000 кПа.
21. Спосіб за будь-яким з пп. 13-20, відповідно до якого перша секція колони працює при температурі у діапазоні від 100 до 350 °C, у присутності першого каталізатора для реакції водню та монооксиду вуглецю.
22. Спосіб за будь-яким з пп. 13-21, відповідно до якого колона включає другу секцію колони, і друга секція колони працює при температурі у діапазоні від 20 до 850 °C, або більш переважно від 100 до 350 °C, у присутності другого каталізатора для реакції водню та монооксиду вуглецю.
23. Спосіб за п. 22, відповідно до якого температура у першій секції відрізняється від температури у другій секції.
24. Спосіб за п. 22 або 23, відповідно до якого перший каталізатор для реакції водню та монооксиду вуглецю відрізняється від другого каталізатора для реакції водню та монооксиду вуглецю.
25. Спосіб за будь-яким з пп. 22-24, відповідно до якого температура у першій секції становить від 200 до 300 °C, а перший каталізатор для реакції водню та монооксиду вуглецю є каталізатором на основі заліза.
26. Спосіб за будь-яким з пп. 22-25, відповідно до якого температура у другій секції становить від 300 до 400 °C, а другий каталізатор для реакції водню та монооксиду вуглецю є каталізатором на основі кобальту.
27. Спосіб за будь-яким з пп. 13-26, який також включає регулювання флегмового числа реакційної дистиляції з метою регулювання числа атомів вуглецю та пропорції кожного вуглеводню, отриманого шляхом реакції.
28. Спосіб за будь-яким з пп. 13-27, який також включає використання водяної пари, що генерують під час реакції, для видалення домішок із каталізатора з метою подовження терміну служби каталізатора.
29. Спосіб за будь-яким з пп. 13-28, відповідно до якого екзотермічну теплоту, що генерують під час реакції, використовують для нагрівання та/або кип'ятіння рідкого середовища у реакційній дистиляційній колоні.
30. Спосіб за будь-яким з пп. 13-29, який також включає відведення фракції від одного або більшої кількості бокових відборів, верхнього потоку та/або кубового потоку, передбачених у реакційній дистиляційній колоні, щоб запобігти участі зазначеної фракції у подальшій реакції.
31. Спосіб за будь-яким з пп. 13-30, який також включає гідрування олефінових сполук та/або сполук ненасичених вуглеводнів, отриманих шляхом реакції водню та монооксиду вуглецю, з метою виробництва насичених вуглеводнів або парафінів.
32. Спосіб за п. 31, відповідно до якого етап гідрування виконують із використанням надкислотного каталізатора гідрування у гомогенній та/або гетерогенній рідкій фазі.
33. Спосіб за будь-яким з пп. 13-32, відповідно до якого каталізатор, який використовують для реакції монооксиду вуглецю та водню, є кислотним каталізатором у твердій гетерогенній фазі або гомогенній рідкій фазі.
34. Спосіб за будь-яким з пп. 13-33, відповідно до якого каталізатор, який використовують для реакції монооксиду вуглецю та водню з вуглеводнями, що мають різну довжину ланцюга, знаходиться у реакційній дистиляційній колоні у нерухомому шарі та/або шарі з насадкою або у рідкій суміші.
35. Спосіб за будь-яким з пп. 13-34, який також включає використання принаймні одного контуру бокового відбору для відведення рідини із реакційної дистиляційної колони, при цьому зазначений принаймні один контур бокового відбору також включає засоби для нагрівання та/або охолодження відведеної рідини з метою контролю температури у реакційній дистиляційній колоні.

36. Спосіб за будь-яким з пп. 13-35, який також включає використання принаймні одного контуру бокового відбору для відведення рідини із першого місцеположення у реакційній дистиляційній колоні та повернення відведеної рідини у друге місцеположення у дистиляційній колоні, при цьому перше та друге місцеположення є однаковими або різними.

5 37. Спосіб за будь-яким з пп. 13-36, який також включає розділення вуглеводнів, отриманих у реакційній дистиляційній колоні, на одну або більше фракцій, та відведення фракції від одного або більшої кількості бокових відборів, верхнього потоку та/або кубового потоку, передбачених у реакційній дистиляційній колоні.

10 38. Спосіб за будь-яким з пп. 13-37, який включає забезпечення реакційної дистиляційної колони одним або більшою кількістю потоків сировинного матеріалу, та відповідно до якого вуглеводень впорскують у колону через один або більшу кількість потоків сировинного матеріалу, та відповідно до якого вуглеводень, що впорскують, має довжину вуглецевого ланцюга меншу, однакову або більшу, ніж довжина вуглецевого ланцюга вуглеводню, який виробляють у колоні.

15 39. Спосіб за п. 38, відповідно до якого сировина, що забезпечується у рідинному стані, газоподібному стані та/або їх суміші для реакції у реакційній дистиляційній колоні, являє собою один або більше з наступних:

a) природний газ, який переважно містить від 75 до 100 % метану,

переважно майже вільний від сірководню та/або сполук, що містять сірку;

20 b) синтетичний газ, який включає монооксид вуглецю та водень;

c) газоподібні продукти крекінгу метану, які містять ацетилен та/або багатофункціональні олефінові або ненасичені хімічні сполуки, які мають діапазон числа атомів вуглецю від C_2 до C_{20} ;

d) інертний газ, який являє собою переважно азот та/або діоксид вуглецю; та

25 e) газоподібний водень.

40. Спосіб за будь-яким з пп. 13-39, відповідно до якого вуглеводень, отриманий шляхом реакції, відводять із колони у вигляді однієї або більшої кількості фракцій, та відповідно до якого фракція є одним або більше з наступних:

30 f) автомобільне паливо, яке має число атомів вуглецю в основному у діапазоні від C_5 до C_{14} , де автомобільне паливо є необов'язково лігроїном, бензином та/або дизельним паливом;

g) керосин (придатний для використання з метою забезпечення освітлення або як палива);

h) авіаційне паливо;

35 i) важке паливо, де важке паливо є необов'язково судновим паливом, бункерним мазутом, котельним паливом, гудроном, бітумом або парафіном, які мають число атомів вуглецю в основному у діапазоні від C_{10} до C_{30} ;

j) парафінові, ароматичні та/або олефінові сполуки, які необов'язково включають етилен, пропілен та/або бутілен, або які необов'язково мають число атомів вуглецю в основному у діапазоні від C_2 до C_{10} ;

40 k) паливний газ та/або нездатна до конденсації легка фракція газу, в яких число атомів вуглецю в основному у діапазоні від C_1 до C_5 ;

l) зріджений нафтовий газ (ЗНГ), який має число атомів вуглецю в основному у діапазоні від C_3 до C_5 .

45 41. Спосіб за будь-яким з пп. 13-40, який також включає етап регулювання температури у реакційній дистиляційній колоні за допомогою будь-якого одного або більшої кількості наступних етапів:

регулювання швидкості потоку та/або температури у контурі бокового відбору;

регулювання температури та/або швидкості потоку сировини до колони;

регулювання температури, флегмового числа та/або швидкості зворотного потоку;

регулювання інтенсивності кипіння кубових продуктів та/або їхньої температури пари.

50 42. Спосіб за будь-яким з пп. 13-41, який також включає етап регулювання зростання вуглецевого ланцюга вуглеводню, який являє собою будь-який один або більше з наступних етапів:

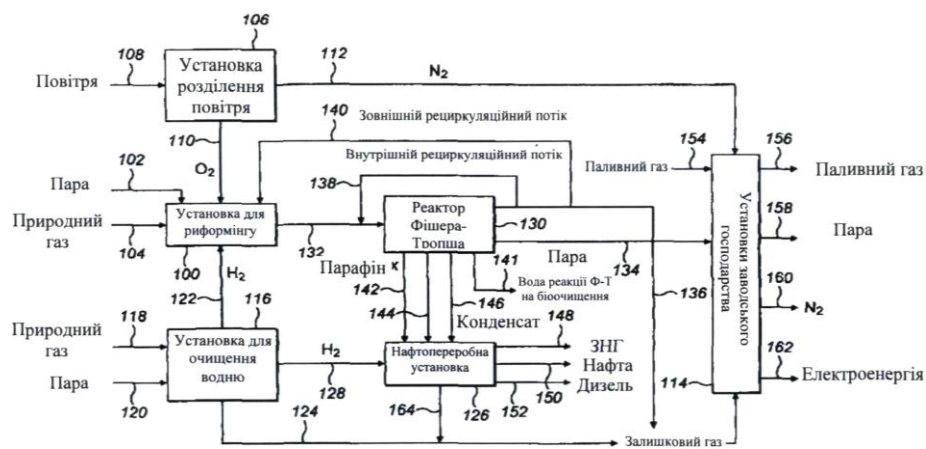
регулювання температури у колоні;

регулювання тиску у колоні; та

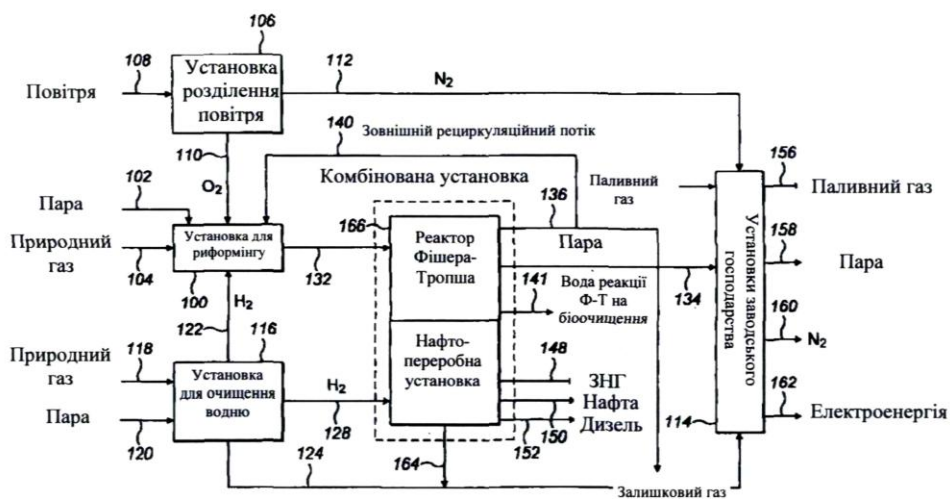
55 регулювання температури, флегмового числа та/або швидкості зворотного потоку.

43. Спосіб за будь-яким з пп. 13-42, відповідно до якого теплоту, яку відводять із реакційної дистиляційної колони, використовують для виробництва пари, що має тиск переважно від 100 до 6000 кПа.

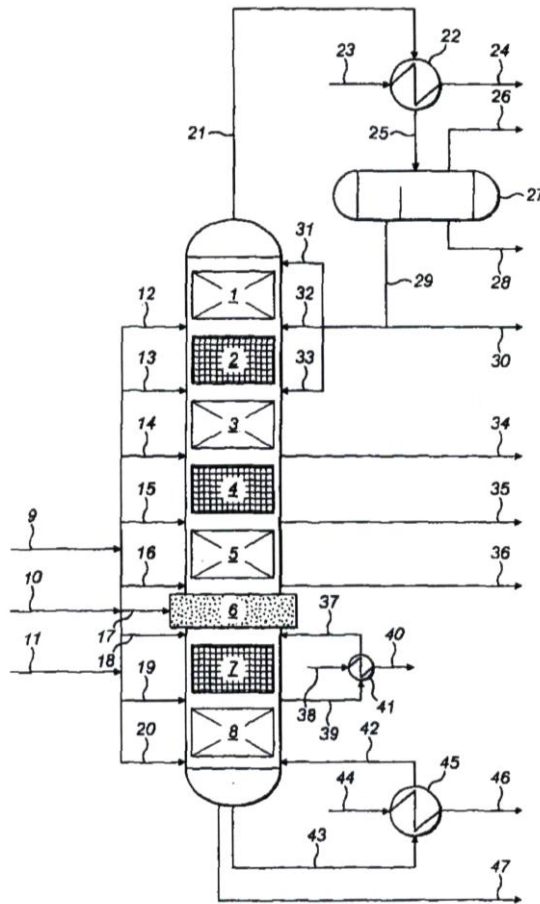
44. Спосіб за будь-яким з пп. 13-43, який також включає фазове розділення рідин, конденсованих у верхньому конденсаторі, на воду та вуглеводень, отримані шляхом реакції, де фазове розділення переважно здійснюють шляхом декантування.



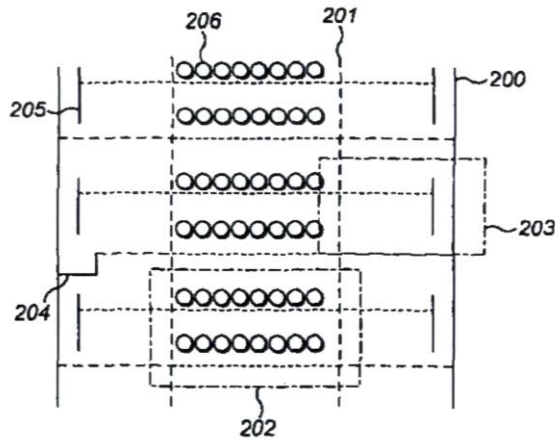
Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601