



(51) МПК
C10G 1/06 (2006.01)
C10G 1/08 (2006.01)
B01J 8/18 (2006.01)
B01J 8/34 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2013151054, 23.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.03.2012

Дата регистрации:
28.02.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.04.2011 US 13/089,010

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2015 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 28.02.2017 Бюл. № 7

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 18.11.2013

(86) Заявка РСТ:
US 2012/030386 (23.03.2012)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/145123 (26.10.2012)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

МАРКЕР Терри Л. (US),
ФЕЛИКС Ларри Дж. (US),
ЛИНК Мартин Б. (US),
РОБЕРТС Майкл Дж. (US)

(73) Патентообладатель(и):
ГЭЗ ТЕКНОЛОДЖИ ИНСТИТЮТ (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2010256428 A1, 07.10.2010. US
2581134 A, 01.01.1952. US 2006147355 A1,
06.07.2006. US 4456504 A, 26.06.1984. GB
2017745 A, 10.10.1979. US 2893849 A,
07.07.1959. EA 7052 B1, 30.06.2006. RU 2391132
C2, 10.06.2010. SU 808089 A, 05.03.1981.

RU 2611631 C2

RU 2611631 C2

(54) СПОСОБ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОПИРОЛИЗА С БАРБОТИРУЮЩИМСЯ СЛОЕМ,
ИСПОЛЬЗУЮЩИМ КРУПНЫЕ ЧАСТИЦЫ КАТАЛИЗАТОРА И МЕЛКИЕ ЧАСТИЦЫ БИОМАССЫ,
ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ РЕАКТОР С "АНТИПРОБКООБРАЗОВАНИЕМ"

(57) Формула изобретения

1. Способ гидропиролиза, включающий:

а. введение твердых частиц насыщенного кислородом органического исходного сырья в реактор с псевдоожиженным слоем, в котором указанное исходное сырье быстро нагревается от окружающей температуры до температуры псевдоожиженного слоя и за счет этого обезгаживается;

б. введение потока псевдоожижающего газа, содержащего, главным образом, молекулярный водород, в реактор с псевдоожиженным слоем, создание условий, в которых в псевдоожиженном слое имеет место быстрое перемешивание и теплоперенос;

с. поддержание глубокого слоя твердых частиц катализатора, глубина которого составляет значительно больше 2 диаметров реактора, в состоянии интенсивного движения с промотированием реакций, дающих дезоксигенирование и химическую

R U 2 6 1 1 6 3 1 C 2

стабилизацию паров, получаемых, когда исходное сырье обезгаживается;

д. удаление твердых остатков, содержащих золу и уголь, остающихся после обезгаживания и гидропиролиза исходного сырья, из реактора с псевдоожиженным слоем путем уноса в потоке псевдоожижающего газа и паров продукта, выходящем из реактора с псевдоожиженным слоем;

е. удаление изношенных от трения остатков катализатора, но не цельных частиц катализатора, или частиц катализатора, которые являются минимально изношенными, из реактора с псевдоожиженным слоем путем уноса в потоке псевдоожижающего газа и паров продукта, выходящем из реактора с псевдоожиженным слоем;

ф. отделение упомянутых твердых остатков и упомянутых изношенных от трения остатков, унесенных в потоке псевдоожижающего газа и паров продукта, выходящем из реактора с псевдоожиженным слоем, от потока псевдоожижающего газа и паров продукта, выходящего из реактора с псевдоожиженным слоем;

г. извлечение потока продукта из паров углеводородов, содержащего углеводородные продукты с точками кипения при атмосферном давлении, совпадающими с точками кипения по меньшей мере одного из бензина, керосина и дизельного топлива, из способа гидропиролиза в виде конденсированной жидкости;

х. высвобождение достаточного экзотермического тепла от реакций дезоксигенирования, имеющих место в процессе гидропиролиза исходного сырья, с подачей тепла способа, требуемого эндотермическими процессами, имеющими место в ходе гидропиролиза исходного сырья, включая химические реакции, нагревание исходного сырья и испарение жидкостей; и

и. распределение одной или нескольких вставок внутри реакторного сосуда таким образом, что «пробкообразование» не происходит в реакторе с псевдоожиженным слоем.

2. Способ по п. 1, в котором реактор с псевдоожиженным слоем поддерживается при парциальном давлении водорода от около 13,8 бар манометрических до около 41,4 бар манометрических (1380-4140 кПа).

3. Способ по п. 1, в котором извлеченный поток конденсированной жидкости содержит менее 4% мас. кислорода.

4. Способ по п. 1, в котором температура реактора с псевдоожиженным слоем находится в интервале от приблизительно 343°C (650°F) до приблизительно 593°C (1100°F).

5. Способ по п. 1, в котором соотношение между объемной скоростью подачи твердых частиц исходного сырья и объемом реактора с псевдоожиженным слоем является таким, что часовая объемная пространственная скорость ((ЧОПС)(VHSV)) реактора находится в интервале от приблизительно 1 до приблизительно 40.

6. Способ по п. 1, в котором плотность частиц катализатора находится в интервале от приблизительно 0,5 кг/л до 2 кг/л.

7. Способ по п. 1, в котором исходное сырье получается таким образом, что твердые остатки, остающиеся после обезгаживания и гидропиролиза исходного сырья, являются значительно мельче в их наибольшем измерении, чем твердые частицы катализатора, которые образуют псевдоожиженный слой.

8. Способ по п. 1, в котором исходное сырье не содержит воду.

9. Способ по п. 1, в котором исходное сырье является только частично обезвоженным и содержит некоторое количество воды.

10. Способ по п. 1, в котором твердые частицы исходного сырья содержат биомассу.

11. Способ по п. 1, в котором твердые частицы исходного сырья содержат насыщенный кислородом полимер.

12. Способ по п. 1, в котором исходное сырье содержит полностью или частично

R U 2 6 1 1 6 3 1 C 2

1 6 3 1 6 1 1 2 6 1 1 6 3 1 C 2

обезвоженное исходное сырье биомассы, которое имеет высокое содержание липида.

13. Способ по п. 1, в котором исходное сырье содержит органический материал водного происхождения.

14. Способ по п. 1, в котором исходное сырье содержит материалы, изготовленные или иным образом полученные из биомассы.

15. Способ по п. 1, в котором исходное сырье содержит органический материал животного происхождения.

16. Способ по п. 1, в котором исходное сырье содержит органический материал отходов животного происхождения.

17. Способ по п. 1, в котором твердые частицы исходного сырья вводятся в реактор путем уноса в быстро перемещающемся потоке переносящего газа, и в котором перенос исходного сырья в псевдоожиженный слой выполняется, главным образом, путем воздействия переносящего газа на твердые частицы исходного сырья.

18. Способ по п. 1, в котором твердые частицы исходного сырья вводятся в реактор в виде суспензии твердых частиц, сuspendedированных в жидкости-носителе, которая выпаривается, когда вводится в реактор.

19. Способ по п. 1, в котором исходное сырье содержит насыщенную кислородом органическую жидкость, которая подвергается гидропиролизу в процессе гидропиролиза.

20. Способ по п. 1, в котором поверхностная скорость псевдоожижающего газа, проходящего через реактор с псевдоожиженным слоем, является достаточной для создания состояния, совпадающего с состоянием барботирующего псевдоожиженного слоя.

21. Способ по п. 1, в котором поверхностная скорость псевдоожижающего газа, проходящего через реактор с псевдоожиженным слоем, является не выше, чем минимум, необходимый для создания состояния, совпадающего с состоянием барботирующего псевдоожиженного слоя.

22. Способ по п. 1, в котором твердые частицы катализатора являются сферическими.

23. Способ по п. 1, в котором твердые частицы катализатора являются устойчивыми к истианию.

24. Способ по п. 1, в котором твердые частицы катализатора являются пористыми и имеют большую площадь внутренней поверхности в наружной поверхности частицы.

25. Способ по п. 1, в котором твердые частицы катализатора имеют свойства, совпадающие со свойствами высокоактивного катализатора гидрообработки.

26. Способ по п. 1, в котором твердые частицы катализатора содержат носитель на основе оксида алюминия, пропитанный сульфирированным никель-молибденовым катализатором или сульфидированным кобальт-молибденовым катализатором.

27. Способ по п. 1, в котором твердые частицы катализатора содержат носитель на основе оксида алюминия, пропитанный металлом, активным для гидрообработки.

28. Способ по п. 1, в котором твердые частицы катализатора содержат носитель на основе алюмосиликата, пропитанный металлом, активным для гидрообработки.

29. Способ по п. 1, в котором твердые частицы катализатора содержат носитель на основе стеклокерамики, пропитанный металлом, активным для гидрообработки.

30. Способ по п. 1, в котором твердые частицы катализатора содержат два или более катализатора, которые различаются по меньшей мере одним из плотности, аэродинамического размера и аэродинамического диаметра, но в другом являются физически подобными и располагаются во всем барботирующемся псевдоожиженном слое и благодаря тому, что имеют различные свойства, имеют тенденцию к выделению и расслаиванию, становясь вертикально упорядоченными по свойству, так что создаются участки в слое, которые различаются по катализитической активности.

31. Способ по п. 1, в котором средний диаметр частиц катализатора составляет более

R
U
2
6
1
1
6
3
1

C
2

приблизительно 3200 мкм (3,2 мм).

32. Способ по п. 1, который дополнительно включает отделение мелких металлических частиц катализатора от угля, причем отделение осуществляется барьерным фильтром, который вводит дистанционно возбуждаемое и со снятием возбуждения магнитное поле для удерживания магнитных частиц катализатора до тех пор, пока они не могут быть выгружены обратной пульсацией, когда магнитное поле становится невозбужденным.

33. Способ по п. 32, в котором уголь может быть отделен от потока продукта и удален обратной пульсацией, тогда как магнитное поле остается возбужденным, и магнитный материал удерживается на фильтрующей поверхности барьерного фильтра.

34. Способ по п. 1, который дополнительно включает отделение мелких металлических частиц катализатора от угля, в котором отделение осуществляется виртуальным инерционным сепаратором, который отводит поток более тяжелых мелких частиц катализатора на стадию сортирования ниже по потоку.

35. Способ по п. 34, в котором стадию сортирования ниже по потоку представляет барьерный фильтр, который может очищаться периодической обратной пульсацией.

36. Способ по п. 34, в котором стадию сортирования ниже по потоку представляет барьерный фильтр, который вводит дистанционно возбуждаемое магнитное поле с удержанием магнитных частиц катализатора до тех пор, пока они не могут быть выгружены, когда с магнитного поля снимается возбуждение, и фильтр очищается обратной пульсацией.

37. Способ по п. 1, в котором вставки включают в себя оборудование, вводящее боковые преграды, препятствия или конструкции, причем ось или центральная линия оборудования пересекается с центральной линией реактора с псевдоожженным слоем.

38. Способ по п. 37, в котором площадь поперечного сечения преград, препятствий или конструкций при рассмотрении сверху реактора с псевдоожженным слоем равна приблизительно 40% площади поперечного сечения реактора с псевдоожженным слоем.

39. Способ по п. 37, в котором преграды, препятствия или конструкции оборудованы по меньшей мере одним из температурного датчика и устройства, которым тепло может быть отведено от или подведено к псевдоожженному слою таким образом, что температура псевдоожженного слоя вокруг преград, препятствий или конструкций может контролироваться и/или регулироваться.

40. Способ по п. 37, в котором преграды, препятствия или конструкции установлены в вертикальных положениях вдоль реактора с псевдоожженным слоем, которые отделены друг от друга на один - два диаметра реактора.

41. Способ по п. 37, в котором расположение преград, препятствий или конструкций варьируются так, что вертикальный путь без преград для псевдоожжающего газа простирается на расстояние не более двух диаметров реактора.

42. Способ по п. 37, в котором верхние поверхности преград, препятствий или конструкций являются по меньшей мере одними из скругленных, остроконечных и наклонных для того, чтобы предотвратить материал слоя от приведения в состояние застоя на указанных поверхностях.

43. Способ по п. 37, в котором верхние поверхности преград, препятствий или конструкций являются пористыми и сконструированы так, что газ может проходить через верхнюю часть преград, препятствий или конструкций для того, чтобы предотвратить материал слоя от приведения в состояние застоя на указанных поверхностях.

44. Способ по п. 37, в котором верхние поверхности преград, препятствий или конструкций являются однородно пористыми и сконструированы из высоко

R
U
2
6
1
1
6
3
1

C
2

износостойкого спеченного стеклокерамического материала, так что газ может проходить через наружную часть преград, препятствий или конструкций для того, чтобы предотвратить материал слоя от приведения в состояние застоя на указанных поверхностях.

45. Способ по п. 37, в котором оборудование является высокоизносостойким.

46. Способ по п. 37, в котором оборудование по меньшей мере частично сконструировано из чрезвычайно твердого керамического или стеклокерамического материала.

47. Способ по п. 37, в котором оборудование по меньшей мере частично покрыто одним из высокоизносостойкого покрытия и чрезвычайно твердого керамического или стеклокерамического материала.

48. Способ по п. 37, в котором поверхности оборудования являются каталитически активными и облегчают реакции гидропиролиза.

49. Способ по п. 37, в котором оборудование содержит вставку с центрально расположенной опорой, идущей вдоль центральной оси реактора с псевдоожженным слоем и к которой прикреплены преграды, препятствия или конструкции.

50. Способ по п. 37, в котором оборудование содержит вставку с окружной опорой, расположенной вокруг окружности реактора с псевдоожженным слоем и к которой прикреплены преграды, препятствия или конструкции.

51. Способ по п. 37, в котором оборудование содержит вставку с окружной опорой, расположенной вокруг окружности реактора с псевдоожженным слоем, с путями газа, способными соединяться с местами, где прикреплены пористые преграды, препятствия или конструкции.

52. Способ по п. 37, в котором оборудование содержит преграды, препятствия или конструкции, которые непосредственно прикреплены к, опираются на и соединяются со стенкой реактора с псевдоожженным слоем.

53. Способ по п. 37, в котором оборудование содержит преграды, препятствия или конструкции, которые формованы или отлиты в формованную или литую огнеупорную облицовку реактора с псевдоожженным слоем.

54. Способ по п. 1, в котором вставки, которые регулируют «пробкообразование» в реакторе с псевдоожженным слоем, вводят внутренние пути теплообмена, соединенные с внешним трубопроводом, который изолирован от внутренней среды реактора, через который жидкости и газы могут пропускаться для извлечения тепла от реактора.

55. Способ по п. 1, в котором все необходимое для процесса тепло подается от реакций дезоксигенирования, имеющих место в процессе гидропиролиза исходного сырья.

56. Способ по п. 11, в котором насыщенный кислородом полимер представляет собой полиэтилентерефталат.

57. Способ по п. 12, в котором полностью или частично обезвоженное исходное сырье биомассы представляет собой высоколипидные водоросли.

58. Способ по п. 13, в котором органический материал водного происхождения выбирают из группы, состоящей из рыбы, частей рыбы, отходов переработки рыбы и их смесей.

59. Способ по п. 14, в котором материалы, изготовленные или иным образом полученные из биомассы, выбирают из группы, состоящей из бумажных продуктов, остатков, выброшенных как отходы бумажных заводов, и их смесей.

60. Способ по п. 15, в котором органический материал животного происхождения выбирают из группы, состоящей из голья, сала, жиров и тканей и их смесей.

61. Способ по п. 16, в котором органический материал отходов животного происхождения выбирают из группы, состоящей из навоза, осадка сточных вод и их

R U 2 6 1 1 6 3 1 C 2

R U 2 6 1 1 6 3 1 C 2

смесей.

62. Способ по п. 27, в котором металл выбирают из группы, состоящей из никеля, кобальта, железа и их смесей.

63. Способ по п. 28, в котором металл выбирают из группы, состоящей из никеля, кобальта, железа и их смесей.

64. Способ по п. 29, в котором металл выбирают из группы, состоящей из никеля, кобальта, железа и их смесей.