

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044412**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.08.25

(21) Номер заявки
202192752

(22) Дата подачи заявки
2020.04.09

(51) Int. Cl. **C10J 3/72 (2006.01)**
C07C 29/151 (2006.01)
C07C 67/297 (2006.01)

(54) **ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА В РЕЗУЛЬТАТЕ ГАЗИФИКАЦИИ И РИФОРМИНГА
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА**

(31) **62/833,158**

(32) **2019.04.12**

(33) **US**

(43) **2022.01.24**

(86) **PCT/CA2020/050464**

(87) **WO 2020/206538 2020.10.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ИНЕРКЕМ ИНК. (СА)

(72) Изобретатель:
**Фуко Максим, Крет Жан-Пьер, Дроле
Гийом, Буле Микаэль, Деномм Луи,
Вальсекки Борис (СА)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **US-B2-8137655**
US-B2-8080693

(57) В изобретении предложен способ конверсии углеродсодержащего материала в синтез-газ при степени конверсии углерода по меньшей мере 78%, включающий газификацию углеродсодержащего материала в реакторе с псевдооживленным слоем с получением неочищенного синтез-газа, классификацию неочищенного синтез-газа на основе размера и плотности частиц в устройстве разделения по размеру, введение неочищенного синтез-газа с классифицированными частицами в установку термического риформинга и риформинг классифицированного неочищенного синтез-газа при температуре выше температуры плавления минералов с образованием синтез-газа.

B1

044412

044412
B1

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Данная заявка испрашивает приоритет над предварительной заявкой США № 62/833158, которая была подана 12 апреля 2019, полное содержание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

Область техники, к которой относится изобретение

Предлагается способ конверсии углеродсодержащего материала в синтез-газ, включающий газификацию углеродсодержащего материала, классификацию неочищенного сингаза по размеру и плотности частиц, и риформинг классифицированного неочищенного сингаза.

Уровень техники

Синтез-газ, также называемый сингазом, представляет собой смесь топливного газа, состоящую в основном из монооксида углерода (CO), диоксида углерода (CO₂) и водорода (H₂). Если это необходимо в качестве целевого продукта, он также может состоять из метана (CH₄) за счет изменения рабочей температуры.

Сингаз может быть получен из многих источников, включающих биомассу или практически любой углеродсодержащий материал, с помощью реакции с водяным паром (паровой риформинг), с диоксидом углерода (сухой риформинг), с воздухом (парциальное окисление), с кислородом (парциальное окисление) или с любой смесью из перечисленных реагентов. Сингаз является важнейшим промежуточным ресурсом для получения, например, водорода, аммиака и метанола. Использование сингаза в двигателях внутреннего сгорания и в качестве возобновляемого источника энергии является темой текущих обширных исследований.

Термин «углеродсодержащий материал» относится к любому газу, жидкости или твердому веществу, которое содержит атомы углерода. В большинстве случаев эти атомы могут быть получены из растений или животных и их производных, или из ископаемого топлива и его производных. Примеры углеродсодержащих материалов включают, без ограничения, муниципальные твердые отходы (MSW); промышленные отходы, использованную тару и отходы общественных учреждений (IC&I); отходы строительства и сноса (C&D); любые нефтепродукты; пластмассу; гомогенную и/или негетерогенную биомассу.

Конверсия углеродсодержащих материалов и отходов в синтез-газ может быть достигнута с помощью методов газификации. Сингаз может быть получен путем газификации углеродсодержащего сырья. Газификация дает неочищенный сингаз, который включает в себя примеси, такие как аммиак (NH₃), сера (в виде сероводорода (H₂S) и карбонилсульфида (COS)), хлор (в виде HCl), летучие металлы, ароматические смолы (NBTX - нафталин, бензол, толуол и ксилол), смолы (включая NAP), зольную пыль (в виде частиц, содержащих металлы и соли металлов), материал слоя и древесный уголь (твердые частицы, обычно крупнее 0,001 мм, и содержащие металлы, соли и в основном углерод). Однако такие примеси ограничивают возможность использования сингаза в качестве топлива или для применения в синтезе других полезных материалов без процесса очистки.

Например, когда сингаз используется для получения метанола, сингаз вступает в реакцию под давлением в присутствии катализатора. Примеси в неочищенном сингазе, полученном в результате газификации углеродсодержащего сырья, могут отравлять или дезактивировать катализатор.

Существует множество типов установок газификации, которые уже существуют и используются в различных процессах, включая плазменно-стимулированную газификацию, ступенчатую газификацию и/или непрямую газификацию. Другие примеры включают газификаторы с неподвижным слоем, с подвижным слоем, с псевдооживленным слоем, с циркулирующим псевдооживленным слоем и поточные газификаторы. Поточный газификатор обычно работает при более высокой температуре на выходе, чем другие газификаторы. Он производит синтез-газ с меньшим количеством остаточного угля и смолы, чем любой другой тип газификатора, и плавит исходный минеральный материал в стеклообразный материал. Одним из недостатков поточного газификатора является ограничение в подготовке подачи твердого материала. Две формы подачи обычно используются в поточных газификаторах: или инъекция очень тонкодисперсных частиц с помощью несущего газа (пневматическая подача) или механическое устройство, или же инъекция жидко-твердой суспензии, состоящей из очень тонкодисперсных твердых частиц.

Необработанные отходы и многие необработанные материалы биомассы требуют тщательного измельчения и/или предварительной обработки для достижения тонкодисперсного размера частиц подачи. Кроме того, большинство типов отходов, биомасса, неугольные углеродсодержащие твердые материалы и/или материалы с очень низкой плотностью дают рыхлое сырье вместо тонкодисперсных частиц. Принято считать, что отходы и биомасса могут подвергаться процессу измельчения и/или перемалывания, дающему грубодисперсные частицы, которые на много порядков крупнее, чем частицы, требуемые для поточного газификатора.

Еще одной проблемой поточного газификатора является низкое время пребывания в реакторе, от нескольких секунд до менее чем одной секунды. Это требует узкого нижнего диапазона распределения частиц сырья по размерам/плотности, в противном случае эффективность конверсии такого сырья в сингаз будет низкой, что приведет к образованию большего количества нежелательного древесного угля и смолы в образующемся сингазе.

Когда сырье состоит из "трудно измельчаемого" углеродсодержащего сырья, образуются комки,

нити, волосоподобные волокна и/или ворсинки, что приводит к расширению распределения частиц по размерам и снижает однородность распределения частиц по размеру/плотности. Такое снижение однородности приводит к неомогенизированной подаче и снижению эффективности конверсии в поточном газификаторе.

Кроме того, хорошо известно, что газификаторы с псевдооживленным слоем и, в определенной степени, газификаторы с циркулирующим псевдооживленным слоем способны перерабатывать неоднородное по размерам частиц сырье, в диапазоне от миллиметров до сантиметров, что позволяет избежать проблемы измельчения исходного сырья поточного газификатора. В зависимости от содержания минеральных веществ в исходном сырье и, в частности, от содержания щелочи, размягчение этих компонентов происходит при температуре 750-900°C. Это приводит к агломерации с псевдооживленной средой и внутри нее, что заставляет газификаторы этих типов работать при более низкой температуре, чтобы исключить режим размягчающего диапазона. Действительно, за исключением поточного газификатора, все другие типы систем газификации работают при относительно низких температурах выхода сингаза, образуя значительное количество древесного угля и смолы, и снижая общую конверсию углерода в сингаз.

Основная проблема с углеродсодержащими материалами из отходов и биомассы по сравнению, например, с газификацией угля заключается в количестве, типе и вариабельности щелочей и инертных веществ, присутствующих в исходном сырье. Углеродсодержащие материалы отходов и биомассы содержат большое разнообразие щелочей, и их количество часто более чем на порядок больше, чем в случае с угольным сырьем. Хорошо известно, что эти щелочи агрессивны к традиционным толстым огнеупорным материалам, используемым в конструкциях поточных газификаторов. Как следствие, поточные газификаторы с толстой огнеупорной футеровкой, используемые для газификации угля, требуют смены каждые один-два года. Подсчитано, что с отходами и биомассой такая же огнеупорная конструкция прослужила бы менее нескольких месяцев, что привело бы к неоправданному увеличению эксплуатационных расходов и снижению эксплуатационной готовности установки.

В качестве альтернативы, поточный газификатор может также поставаться с конструкцией мембранной охлаждающей стенки, также известной как "конструкция мембранной стенки". Она включает трубу для воды, созданную с возможностью формирования в реакторе высокотемпературной реакционной зоны. На стороне внутренней поверхности данной высокотемпературной зоны имеется много шипов и сравнительно тонкий слой огнеупорной футеровки. Мембрана охлаждающей стенки охлаждает внутреннюю огнеупорную поверхность реактора и замораживает на месте часть расплавленной минеральной массы, защищая мембрану охлаждающей стенки от расплавленных жидких минералов, стекающих поверх замороженного слоя. Данный тип газификатора используется в угольной промышленности. Однако он рассчитан на узкий диапазон диаметра инертных минеральных частиц. Более крупным частицам, таким как частицы, образованные из отходов или биомассы, не хватает времени, и они только частично плавятся, образуя смесь полностью расплавленных минералов с нерасплавленными твердыми минеральными частицами. Эта смесь обладает плохими и крайне изменчивыми свойствами текучести, что приводит к трудностям удаления минеральной массы из реактора и к повышению риска закупоривания выпускного отверстия или другого оборудования для удаления.

В отличие от угольного сырья, которое имеет относительно узкий диапазон плотности/размера частиц, биомасса, отходы и их смеси имеют очень широкий диапазон диаметра частиц и насыпной плотности. Как видно из табл. 1, для одной и той же массы размер частиц различной биомассы, отходов и агрегатов может привести к соотношению видимого диаметра частиц в диапазоне от 1 до 800. Если бы можно было просеять такой широкий диапазон материалов до определенного диаметра частиц, частицы с одинаковым диаметром имели бы массовое соотношение в диапазоне от 1 до 800. Подача исходного сырья с таким диапазоном плотности в поточный газификатор создает неоднородность в эффективности конверсии углерода в сингаз и усугубляет проблему твердых/расплавленных минеральных частиц, описанную в данном документе. Таким образом, поточные газификаторы могут работать при высоких температурах и перерабатывать расплавленный минеральный материал только когда размер частиц небольшой, в микронном диапазоне, и когда масса, распределение частиц по размерам и содержание остаточных минералов являются однородными.

Таблица 1. Типичная средняя плотность различных материалов

Материал	Плотность, кг/м ³
Вспененный полистирол	11
Полиленочная нить (распушенная полимерная пленка)	32
Молодая пробка	80
Хлопья RDF	100
Хлопья MSW	175
Древесная щепа	320
Гранулы из древесины	450
Размолотый уголь	640
Смола	1150
Песок & гравий	1750
Плотность зерен оксида алюминия	3000
Плотность зерен меди	8960
Вкрапления бронзы	9440

В патенте США № 8137655 описан способ газификации углеродсодержащего материала в псевдоожиженном слое с помощью процесса вторичного риформинга в надслоевом пространстве и/или в отдельной емкости, что убирает "узкое место" температурного предела 750-900°C температуры размягчения в псевдоожиженном слое. Одной из проблем, наблюдаемых в описанном здесь способе, является ограничение второго температурного предела, включающего предел температуры сжижения, при котором образуются капли жидких минералов, которые могут агломерировать на стенке газификатора и выхлопной трубе надслоевого пространства. В зависимости от характера минералов и щелочей в подаче, этот второй температурный предел находится в диапазоне от 900 до 1100°C. В патенте США № 8137655 риформинг проводился при температуре не более 1200°C, в основном при температуре около 1000°C. При более высоких температурах газификатор должен быть выполнен с возможностью обработки расплавленных минералов, как например, поточный газификатор, с его ограничениями, как описано выше.

В патенте США № 5900224 описан способ переработки отходов путем газификации с использованием реактора с псевдоожиженным слоем вращающегося типа, с последующим направлением в высокотемпературную камеру сгорания вихревого типа для образования сингаза, и реакцией CO и H₂O сингаза в реакции конверсии водяного газа с образованием CO₂ и H₂, и с удалением CO₂ для синтеза в конечном счете аммиака. Данный способ, ориентированный на производство H₂/NH₃, а не на H₂, CO и CO₂, не выполняет операцию или не имеет устройства для оптимизации конверсии углерода и плавления минералов, которое учитывает проблемы, связанные с широким диапазоном плотности и размера частиц, описанные здесь выше. Кроме того, отсутствует упоминание или описание средств, которые позволили бы обрабатывать сырье с высоким содержанием щелочи.

Учитывая фактические доступные технологии, невозможно газифицировать углеродсодержащие материалы, от грубо до тонкоизмельченных, с высокой эффективностью конверсии углерода в сингаз.

Таким образом, по-прежнему существует необходимость в средствах и/или способе газификации углеродсодержащих материалов, от грубо до тонкоизмельченных, с высокой конверсией углерода в сингаз, при образовании сингаза с очень низким содержанием остаточного древесного угля и смолы, и с одновременной обработкой расплавленных минералов.

Сущность изобретения

Целью настоящего изобретения является предложить способ конверсии углеродсодержащего материала в синтез-газ, включающий: а) газификацию углеродсодержащего материала в псевдоожиженном слое с получением неочищенного синтез-газа; б) классификацию неочищенного синтез-газа на основе аэродинамической скорости частиц в устройстве разделения по размеру, образующем классифицированный неочищенный синтез-газ, содержащий классифицированные частицы в диапазоне диаметра и плотности частиц, где устройство разделения по размеру захватывает частицы, которые имеют меньшую аэродинамическую конечную скорость, чем фактическая скорость разделения по размеру; в) введение указанного неочищенного синтез-газа с классифицированными частицами в установку термического риформинга и г) риформинг указанного классифицированного неочищенного синтез-газа при температуре от 1200 до 2000°C, с образованием синтез-газа.

В варианте осуществления устройство разделения по размеру представляет собой расширение надслоевого пространства, циклон, перфорированный кожух, спиральные лотки, продольные планки, фильтр, каскадный импактор, аэродинамический классификатор или любую их комбинацию.

В другом варианте осуществления углеродсодержащий материал подается в реактор с псевдоожиженным слоем с помощью системы подачи.

В еще одном варианте осуществления реактор с псевдоожиженным слоем содержит материал псевдоожиженного слоя, выбранный из группы, состоящей из оксида алюминия, известняка, доломита, песка, оливины, антрацита, обессеренного нефтяного кокса или их комбинации в любой пропорции.

В другом варианте осуществления псевдоожижающий агент используется для нагрева реактора с псевдоожиженным слоем и подает кислород, чтобы способствовать газификации углеродсодержащего материала.

В варианте осуществления псевдоожижающим агентом является воздух, кислород, диоксид углеро-

да, азот, водяной пар или любая их комбинация.

В другом варианте осуществления углеродсодержащий материал газифицируется при температуре от примерно 450 до примерно 800°C.

В другом варианте осуществления углеродсодержащий материал газифицируется при температуре от примерно 500 до примерно 700°C.

В еще одном варианте осуществления неочищенный сингаз с классифицированными частицами подвергается риформингу в установке термического риформинга.

В еще одном варианте осуществления воздух, кислород, диоксид углерода, азот, водяной пар или любая их комбинация в любой пропорции подается в установку риформинга для повышения температуры указанной установки риформинга.

В другом варианте осуществления воздух, кислород, диоксид углерода, азот, водяной пар или любая их комбинация в любой пропорции подается в установку риформинга для повышения температуры установки риформинга.

В другом варианте осуществления классифицированный неочищенный сингаз подвергается риформингу при температуре от примерно 1200 до примерно 1800°C.

В варианте осуществления установка риформинга содержит мембрану охлаждающей стенки.

В другом варианте осуществления мембрана охлаждающей стенки выполнена из шипованных труб.

В еще одном варианте осуществления углеродсодержащий материал конвертируется в сингаз с по меньшей мере 78% степенью конверсии углерода.

В еще одном варианте осуществления углеродсодержащий материал конвертируется в сингаз с по меньшей мере 90% степенью конверсии углерода.

В еще одном варианте осуществления углеродсодержащий материал конвертируется в сингаз с по меньшей мере 96% степенью конверсии углерода.

В варианте осуществления углеродсодержащий материал представляет собой жидкость, твердое вещество и/или газ, содержащие углерод.

В варианте осуществления углеродсодержащий материал представляет собой биомассу.

В другом варианте осуществления биомасса представляет собой гомогенную биомассу, негетерогенную биомассу, гетерогенную биомассу, городскую биомассу или их комбинацию.

В варианте осуществления гомогенную биомассу получают из хвойных деревьев, лиственных деревьев, сельскохозяйственного материала, первичного шлама, отработанного растительного масла, коры плодов личи или барды.

В другом варианте осуществления негетерогенную биомассу получают из смешанных лесосечных остатков или смешанных древесных остатков.

В еще одном варианте осуществления углеродсодержащий материал выбирают из группы, где углеродсодержащий материал включает пластик, металл, неорганическую соль, органическое соединение, промышленные отходы, отходы установок рециркуляции, автомобильный хлам, муниципальные твердые отходы, отходы ICI, отходы C&D, топливо из отходов (RDF), твердое восстановленное топливо, осадок сточных вод, использованные деревянные столбы для инженерных коммуникаций, деревянные железно-дорожные шпалы, древесину, шины, синтетический текстиль, ковры, синтетический каучук, материалы из ископаемого топлива или нефтехимического происхождения, вспененный полистирол, полипропиленовую нить, строительный древесный материал, или любое их сочетание.

Также предлагается способ конверсии углеродсодержащего материала в химическое вещество, включающий: а) газификацию углеродсодержащего материала в псевдооживленном слое с получением неочищенного синтез-газа; б) классификацию неочищенного синтез-газа на основе аэродинамической скорости частиц в устройстве разделения по размеру, образующем классифицированный неочищенный синтез-газ, содержащий классифицированные частицы в диапазоне диаметра и плотности частиц, где устройство разделения по размеру захватывает частицы, которые имеют меньшую аэродинамическую конечную скорость, чем фактическая скорость разделения по размеру; в) введение указанного неочищенного синтез-газа с классифицированными частицами в установку термического риформинга; г) риформинг указанного классифицированного неочищенного синтез-газа при температуре выше температуры плавления минералов, от 1200 до 2000°C, с образованием синтез-газа и е) конверсию указанного синтез-газа в метанол в метанольном реакторе, производящем метанол.

В варианте осуществления способ дополнительно включает в себя стадии: ф) реакции метанола с монооксидом углерода (CO) в реакторе карбонилирования с образованием метилацетата и г) подачи указанного метилацетата в реактор гидронолиза, и реакции указанного метилацетата с водородом (H₂) с получением этанола, метанола, этилацетата или их комбинации.

Краткое описание фигур

Обратимся теперь к прилагаемым чертежам.

На фиг. 1 показана блок-схема способа получения сингаза.

На фиг. 2 приводится схематическое изображение способа получения сингаза в соответствии с вариантом осуществления.

На фиг. 3 приводится иллюстрация шипов на поверхности мембраны охлаждающей стенки установки риформинга, как описано в данном документе.

На фиг. 4 представлены изолинии конечной скорости частиц, имеющих различный диаметр и плотность.

На фиг. 5 для специфического набора рабочих условий представлены изолинии времени пребывания, необходимого для полной конверсии в сингаз частиц древесного угля различного диаметра и плотности.

На фиг. 6 представлено наложение фиг. 5 при различных рабочих температурах и времени пребывания 0,5 с, 2 с и 5 с на фиг. 4.

На фиг. 7 представлена гистограмма, показывающая повышенную эффективность конверсии в сингаз в результате риформинга при температуре 1050°C по сравнению с 1300°C.

Подробное описание

Предлагается способ получения, обработки и конверсии углеродсодержащих материалов в подходящий сингаз с высокой степенью конверсии углерода в сингаз. Для достижения этой цели способ включает в себя газификацию углеродсодержащих материалов с образованием неочищенного сингаза в газификаторе с псевдооживленным слоем при температуре, достаточно низкой, чтобы исключить проблемы с агломерацией. Неочищенный сингаз представляет собой сингаз, образующийся в результате газификации при низкой температуре. Он включает сингаз с добавлением древесного угля, материала слоя, частиц минерального вещества, смолы и многих газообразных, жидких и твердых продуктов нефтяного типа. Впоследствии неочищенный сингаз транспортируется из зоны псевдооживленного слоя в устройство разделения по размеру с помощью захвата потока псевдооживления.

Как проиллюстрировано на фиг. 1, углеродсодержащий материал 10 вводится в газификатор 16 с псевдооживленным слоем с помощью системы 15 подачи. Газификатор 12 конвертирует углеродсодержащий материал 10 в неочищенный сингаз, используя псевдооживляющий агент 11. Неочищенный сингаз, который содержит частицы широкого диапазона диаметра/плотности, вводится в устройство 14 разделения по размеру, которое сортирует частицы для соответствия конструкции установки 20 термического риформинга неочищенного сингаза. Классифицированный неочищенный сингаз и окисляющий агент 21 вводятся в установку 20 термического риформинга неочищенного сингаза при высокой температуре для риформинга неочищенного сингаза в риформинговый сингаз, состоящий в основном из H_2 , CO , CO_2 , H_2O и других соединений в небольшой концентрации. Риформинговый сингаз проходит стадию водной и/или химической и/или физической очистки 24 для удаления загрязнителей для получения чистого сингаза для дальнейшего использования в качестве топлива, выработки электроэнергии, синтеза спирта ($MeOH$, DME , $EtOH$ и др.), синтеза углеводородов и других применений.

Также изобретение включает образование и других продуктов из сингаза, как описано в данном документе, таких как, например, топливо Фишера-Тропша, продукт синтеза процесса Фишера-Тропша в олефины (FTO).

В варианте осуществления углеродсодержащий материал 10 подается через систему, состоящую из трех ступеней: повышения 5 давления, регулирования 6 потока и подачи 7 в газификатор 12. Каждая ступень может быть выполнена с помощью разного оборудования. Например, обычными типами используемого оборудования являются шлюзовый бункер, транспортер и/или шнек.

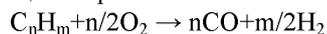
Псевдооживленный слой 16 содержит подходящий материал псевдооживленного слоя, такой как, например, без ограничения перечисленным, оксид алюминия, известняк, доломит, песок, оливин, антрацит, обессеренный нефтяной кокс и их любая комбинация в любой пропорции.

Псевдооживляющий агент 11, состоящий из воздуха, кислорода, диоксида углерода, азота, водяного пара или любой их комбинации в любой пропорции, транспортируется в газификатор 12. Воздух обычно используется для пуска, для нагрева газификатора, и кислород-водяной пар обычно используются во время нормальной работы, тем самым сводя к минимуму содержание азота и эффект разбавления сингаза для последующей каталитической конверсии. Псевдооживляющий агент может быть предварительно нагрет, например, до температуры, равной или ниже температуры слоя, для сведения к минимуму конденсации водяного пара, а также для повышения выхода сингаза в газификаторе 12. Конечная концентрация окислителя регулируется при регулировании температуры для поддержания температуры псевдооживленного слоя газификатора (например, между 450 и 800°C).

В варианте осуществления газификатор 12 с псевдооживленным слоем работает при температуре примерно 650°C и давлении от 0,1 бар изб. до 70 бар изб. (0,01-7 МПа). В другом варианте осуществления газификатор 12 работает при температуре, которая не превышает 750°C, и при давлении, которое не превышает 10 бар изб. (1 МПа). В неограничивающем варианте осуществления материал 10 газифицируется при температуре, которая не превышает 725°C. В другом неограничивающем варианте осуществления материал 10 газифицируется при температуре, которая не превышает 700°C. В неограничивающем варианте осуществления материал 10 газифицируется при давлении, которое не превышает 4 бар изб. (0,4 МПа).

Температура устанавливается таким образом, чтобы исключить плавление соли/агломерацию в

слое, которые происходят немного выше данной температуры, и чтобы обеспечить хорошую термическую конверсию и обезлетучивание углеродсодержащего материала в неочищенный сингаз. Суммарная реакция может быть представлена следующим образом:



Соответственно, данная реакция представляет собой глобальную экзотермическую реакцию с образованием CO и H₂. Реакции окисления необходимы для подачи тепла для компенсации эндотермической реакции/трансформации, такой как испарение воды и другие. Это означает, что некоторое количество CO₂ и H₂O также образуется в результате реакций окисления. Другие второстепенные реакции происходят с другими элементами, присутствующими в материале 10, такими как хлор, который образует HCl, и сера, которая образует H₂S и COS. Также образуются HCN, N₂ и NH₃, когда азот присутствует в материале 10.

Газификатор 12 с псевдооживленным слоем, описанный в данном документе и проиллюстрированный на фиг. 2, содержит устройство 14 разделения по размеру. Устройство 14 разделения по размеру состоит из зоны надслоевого пространства газификатора 12. В варианте осуществления конструкция формы зоны надслоевого пространства корректируется таким образом, чтобы частицы, захваченные из зоны 16 слоя, классифицировались по плотности, размеру частиц и форме. Надслоевое пространство, за счет своего увеличенного диаметра, будет действовать как аэродинамическое устройство разделения частиц по размеру. Как здесь предусмотрено, устройство разделения по размеру может представлять собой расширение надслоевого пространства, циклон, перфорированный кожух, спиральные лотки, продольные планки, фильтр, каскадный импактор, аэродинамический классификатор или любую их комбинацию.

Крупные частицы с низкой плотностью, имеющие аэродинамическую конечную скорость, меньшую чем фактическая скорость устройства разделения по размеру, будут захватываться. Мелкие частицы с очень высокой плотностью, имеющие аэродинамическую конечную скорость, превышающую фактическую скорость устройства разделения по размеру, не будут захватываться и будут падать обратно в псевдооживленный слой 16 для дальнейшей газификации. Для конкретной формы частиц на фиг. 4 представлены изолинии аэродинамической конечной скорости для различных значений диаметра и плотности, иллюстрирующие эффект разделения любого аэродинамического устройства разделения по размеру. Разделение основано не только на размере или массе частиц, оно основано на комбинации размера, массы и формы частиц. Более крупные пористые частицы с низкой плотностью могут быть захвачены, в то время, как очень плотные мелкие частицы могут падать обратно в псевдооживленный слой. Данное аэродинамическое устройство разделения по размеру регулируют для соответствия желаемому размеру/плотности/форме частиц, необходимыми для максимального увеличения эффективности конверсии углерода на последующих стадиях.

На фиг. 5 для конкретных рабочих параметров и типов частиц представлены изолинии времени, необходимого для полной конверсии углеродсодержащих частиц в синтез-газ в установке термического риформинга неочищенного синтез-газа. На этом графике, для любой изолинии, любая частица, которая будет расположена слева и/или ниже кривой, будет полностью конвертирована. Как проиллюстрировано, необходимое время конверсии пропорционально не только диаметру или плотности частиц, но и комбинации диаметра и плотности. Это показывает необходимость кондиционирования частиц, уносимых с неочищенным синтез-газом, для получения классифицированного неочищенного сингаза, который повышает коэффициент конверсии углерода.

Для конкретных рабочих параметров и типов частиц на фиг. 6 представлено наложение фиг. 5 на фиг. 4. Широкая серая полоса представляет время конверсии в установке термического риформинга неочищенного сингаза, равное 0,5 с, 2 с и 5 с, для диапазона высокотемпературных рабочих значений и для различного диаметра и плотности частиц. Изолинии представляют аэродинамическую конечную скорость для различных значений диаметра и плотности. Как проиллюстрировано, как кривая конверсии в секундах, так и аэродинамическая конечная скорость в м/с близко соответствуют друг другу для любого заданного диаметра и плотности. Например, конструкция установки риформинга, имеющей время пребывания 0,5 с, будет иметь более высокую конверсию в риформинговый сингаз при добавлении аэродинамического устройства разделения по размеру для сохранения в псевдооживленном слое частиц с аэродинамической конечной скоростью более 0,5 м/с. Это позволяет полностью конвертировать частицы диаметром 0,4 мм и плотностью 500 кг/м³, а также частицы диаметром 0,2 мм и плотностью 1500 кг/м³. Частицы диаметром 0,4 мм и плотностью 1500 кг/м³ падают обратно в слой, предотвращая попадание слишком крупных/плотных частиц в установку термического риформинга неочищенного сингаза и, тем самым, неполную конверсию.

Классифицированный неочищенный сингаз далее вводится в установку 20 термического риформинга сингаза. Установка 20 термического риформинга сингаза выполнена с возможностью работы при высокой температуре, выше температуры размягчения инертных веществ и солей, для обработки расплавленных минералов и для отведения данных расплавленных минералов в зону охлаждения с целью их извлечения.

Классифицированный неочищенный сингаз затем поступает в установку 20 термического риформинга сингаза, где чистый кислород 21 подается в верхнюю часть установки риформинга 20, благодаря

чему увеличивается температура выше температуры плавления минералов, обычно $>1200^{\circ}\text{C}$, и усиливается термическая конверсия тяжелых смол, древесного угля, ароматических соединений и метана и тому подобного в дополнительные CO и H_2 . В варианте осуществления воздух, кислород, диоксид углерода, азот, водяной пар или любая их комбинация в любой пропорции подается в установку риформинга для повышения температуры установки риформинга.

Захваченные твердые частицы плавятся при рабочих температурах установки 20 риформинга, и они захватываются в виде мелких капель в синтез-газе и накапливаются на стенке, создавая пленку расплавленных материалов, медленно стекающую по внешнему слою затвердевших материалов. Как проиллюстрировано на фиг. 3, в варианте осуществления, установка 20 риформинга, описанная в данном документе, содержит мембрану охлаждающей стенки, выполненную из шипованных охлаждающих труб 22. На данной стадии, как смесь горячего синтез-газа, так и расплавленные твердые вещества являются коррозионно-активными, и упомянутое образование твердого слоя на стене установки риформинга действует как защитный барьер. В варианте осуществления слой поддерживается посредством циркуляции бойлерной воды высокого давления в мембране 22 охлаждающей стенки, благодаря чему обеспечивается достаточное охлаждение первого слоя для сохранения его в твердом виде.

На этом этапе общая конверсия углерода в сингаз достигает уровня от 90% до $>99\%$ конверсии. Конечный состав сингаза может варьировать в зависимости от рабочей температуры и состава сырья/материала 10. Таким образом, обеспечивается средство для существенного повышения степени конверсии общего углерода в сингаз, как проиллюстрировано на фиг. 7, при этом доля желаемых соединений CO , CO_2 и H_2 существенно увеличиваются после описанного здесь процесса по сравнению со скоростью потока, полученной для таких соединений, когда риформинг проводится, например, при 1050°C . Кроме того, нежелательные соединения, такие как CH_4 , сведены к минимуму.

Образующийся в результате сингаз, полученный с помощью описанного здесь способа, имеет низкое количество древесного угля, смолы, НАР, фенола и других нефтеподобных побочных продуктов. Предложенный способ имеет высокую эффективность конверсии углерода от 90% до $>99\%$, может обрабатывать грубодисперсные рыхлые, тонкодисперсные рыхлые или от грубо- до тонкоизмельченных материалов. Кроме того, указанный способ позволяет обрабатывать расплавленные минералы, оптимизирует размер/плотность при подготовке исходного сырья для зоны высокотемпературной газификации и сводит к минимуму диапазон размеров/плотности частиц для оптимизации конверсии и текучести расплавленных минералов.

Углеродсодержащие материалы, включенные в настоящее описание, могут быть богатыми биомассой материалами, которые могут быть газифицированы в соответствии с вариантом осуществления, и включают, без ограничения, гомогенные богатые биомассой материалы, негомогенные богатые биомассой материалы, гетерогенные богатые биомассой материалы, и городскую биомассу. Углеродсодержащий материал также может быть богатыми пластмассой остатками или любыми отходами/продуктами/газом/жидкостью/твердым веществом, которые включают углерод. Он также может быть любым типом угля и таких производных, как нефтяной кокс, нефтепродукты и побочные продукты, отработанное масло, жидкое топливо, углеводороды и смола.

Гомогенные богатые биомассой материалы представляют собой богатые биомассой материалы, полученные из одного источника. Такие материалы включают, без ограничения, материалы из хвойных деревьев или лиственных деревьев одного вида, сельскохозяйственные материалы из растения одного вида, такие как сено, кукуруза или пшеница, или например, первичный шлам из древесной массы, и древесная щепа. Это также могут быть материалы из одного рафинированного источника, например, отработанное растительное масло, кора плодов личи или барда, полученная из побочного продукта переработки кукурузы в метанол.

Негомогенные богатые биомассой материалы, как правило, представляют собой материалы, полученные из растений более чем одного вида. Такие материалы включают, без ограничения, лесосечные остатки из смешанных пород, и древесные остатки смешанных пород, полученные в результате обдирки коры или лесопильных работ.

Гетерогенные богатые биомассой материалы, как правило, представляют собой материалы, которые включают биомассу и не относящиеся к биомассе материалы, такие как пластмассы, металлы и/или загрязнители, такие как сера, галогены, или не относящийся к биомассе азот, содержащийся в таких соединениях, как неорганические соли или органические соединения. Примеры таких гетерогенных, богатых биомассой материалов включают, без ограничения, промышленные отходы, отходы установок рециркуляции, автомобильный хлам и отходы, городскую биомассу, такую как муниципальные твердые отходы, такие как топливо из отходов (RDF), твердое восстановленное топливо, осадок сточных вод, шины, синтетический текстиль, ковры, синтетический каучук, вспененный полистирол, полипропиленовую нить, и т.д., ископаемого или растительного происхождения, использованные деревянные столбы для инженерных коммуникаций и деревянные железнодорожные шпалы, которые могут быть обработаны креозотом, пентахлорфенолом или хромированным арсенатом меди, и древесина от строительных и демонтажных работ, которая может содержать одно из перечисленных выше химических веществ, а также краски и смо-

лы.

В варианте осуществления углеродсодержащие материалы могут подаваться в виде хлопьев RDF низкой плотности с помощью системы подачи, снижая затраты на предварительную обработку исходного сырья за счет только частичной предварительной обработки хлопьев RDF. В другом варианте осуществления углеродсодержащие материалы могут быть смесью хлопьев низкой плотности, имеющих размер частицы в диапазоне от нескольких миллиметров до многих сантиметров. В неограничивающем варианте осуществления углеродсодержащие материалы могут быть в гранулированной форме высокой плотности с хлопьями низкой плотности или без них. В другом неограничивающем варианте осуществления углеродсодержащие материалы могут быть твердым веществом, жидкостью, газом или любой композицией в любой ее пропорции, которая содержит атом углерода.

В предусмотренном здесь варианте осуществления рабочая температура риформинга составляет от примерно 1200 до примерно 2000°C. Соответственно, температура термического риформинга находится выше температуры плавления минералов, как например, на уровне примерно 1200-1800°C, что увеличивает выход синтез-газа и, в конечном счете, спирта. При 1300-1500°C описанный здесь термический риформинг обеспечивает практически полную конверсию углеродсодержащих соединений в CO, H₂, CO₂ и H₂O, при этом конечный состав синтез-газа определяется равновесием конверсии водяного газа (WGS).

При использовании газификатора с псевдоожиженным слоем и устройства разделения по размеру, как описано и предусмотрено в настоящем документе, описанный здесь термический риформинг при температуре выше 1200°C позволяет увеличить конверсию и выход синтез-газа, с практически полной конверсией метана, смолы и ароматических смол (NBTX - нафталина, бензола, толуола и ксилола), при этом остаточный древесный уголь/неконвертированный углерод сокращается.

По сравнению с газификацией, описанной в патенте США № 8137655, где риформинг проводился при температуре не более 1200°C, в основном при температуре около 1000°C, описанный здесь способ позволяет существенно сократить количество остаточного древесного угля, как показано на фиг. 7.

Описанный здесь способ позволяет достичь высокой степени конверсии углерода в сингаз по меньшей мере от 78 до 96%.

Сингаз на выходе из установки 20 термического риформинга содержит H₂, CO, CO₂ и H₂O. После дополнительной обработки, как описано ниже, образующийся в результате чистый синтез-газ, полученный описанным здесь способом, может затем быть подвергнут дальнейшей обработке и превращению в другие полезные продукты, например, химическое вещество. В частности, подразумевается, что описанный здесь способ производит, например, топливо, предпочтительно жидкое топливо, а также ряд возобновляемых химических веществ. Примеры химических веществ, включенных в настоящий документ, включают метанол (MeOH), этанол (EtOH), метилацетат (MeOAc) и этилацетат (EtOAc), как описано, например, в WO 2013/188949 и WO 2013/091067, содержание которых включено в настоящий документ посредством ссылки.

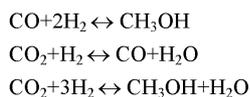
Как правило, стадии 24 очистки риформингового синтез-газа для получения чистого синтез-газа состоят из удаления серы, удаления аммиака, удаления хлора, удаления частиц, удаления диоксида углерода и других стадий удаления следовых количеств каталитических ядов. Типичными технологическими ступенями, входящими в объем настоящего изобретения, являются, например, мокрые водяные скрубберы, скрубберы кислых газов и твердофазные защитные слои.

Кислые газы, образующиеся в конце описанного выше способа, в основном состоят из диоксида углерода и сероводорода (H₂S). Синтез-газ необходимо очищать от этих кислых газов, чтобы защитить находящиеся ниже по потоку катализаторы от отравления серой и обеспечить оптимальную чистоту CO₂ для повторного использования в способе. Удаление кислого газа может быть достигнуто с помощью контура удаления кислого газа (AGR), состоящего из противоточной абсорбции с использованием регенеративного метанольного растворителя в абсорбционной колонне. В качестве альтернативы, для удаления кислых газов могут использоваться и другие системы, такие как аминовые скрубберы, процесс Selexol, процесс Purisol, пропиленкарбонатный растворитель и т.д.

Как описано в данном документе, AGR позволяет удалить H₂S и CO₂ из синтез-газа, в дополнение к другим следам сернистых и азотистых соединений, т.е. карбонилсульфиду, сероуглероду и т.д. На выходе из абсорбционной колонны синтез-газ состоит в основном из CO, H₂, с некоторым количеством CO₂ и следами соединений серы, и он направляется в защитный слой синтез-газа для удаления оставшихся соединений серы, а также карбониллов и арсина, которые ядовиты для катализаторов синтеза и могут значительно сократить их эксплуатационный срок службы.

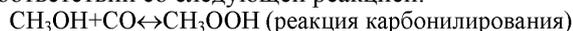
Как описано выше, описанный здесь способ может быть направлен к дальнейшей переработке и может включать в себя превращение сингаза в химические вещества. В варианте осуществления чистый синтез-газ может вступать в реакцию в присутствии катализатора для получения метанола.

Чистый синтез-газ при этом подается в метанольный реактор. Как правило, метанольный реактор содержит катализатор, например катализатор на основе оксида меди (CuO) и/или катализатор на основе оксида цинка (ZnO), где водород, монооксид углерода и диоксид углерода соединяются на поверхности катализатора и превращаются в метанол, в соответствии со следующими основными реакциями:



Как правило, сингаз поступает в метанольный реактор при температуре от 200 до 230°C. В варианте осуществления водород, монооксид углерода и диоксид углерода вступают в реакцию при температуре от примерно 100 до примерно 300°C. Водород и монооксид углерода из сингаза вступают в реакцию при давлении от примерно 250 фунт/кв. дюйм до примерно 2000 фунт/кв. дюйм (1,7-13,8 МПа).

Например, в процессах производства этанола, метанол, полученный из метанольного реактора, может в дальнейшем вступать в реакцию с монооксидом углерода в реакторе карбонилирования с образованием метилацетата, в соответствии со следующей реакцией:



В зависимости от интеграции реактора карбонилирования избыток уксусной кислоты (CH_3COOH) может быть этерифицирован в отдельной реакционной зоне.

Полученный метилацетат затем подается в реактор гидрогенолиза, где метилацетат и водород вступают в реакцию с образованием этанола и метанола в соответствии со следующей реакцией:



В частности, монооксид углерода и водород для вышеуказанных реакторов карбонилирования и гидрогенолиза получают на стадии разделения синтез-газа с получением потока, обогащенного CO, и потока, обогащенного H₂, которые могут использоваться в своих соответствующих реакторах. Такая стадия разделения синтез-газа включает, например, известную технологию мембранного разделения и/или криогенного отделения CO и т.д.

Как описано в данном документе, полученный сингаз может быть использован для дальнейшей переработки в метанол и/или для производства этанола. В качестве альтернативы, полученный синтез-газ может быть использован для выработки электроэнергии и/или тепла, производства углеводородов или капельного топлива (например, с использованием известного процесса Фишера-Тропша), производства высших спиртов и/или химических веществ.

В то время как настоящее изобретение было описано в связи со своими конкретными вариантами осуществления, следует понимать, что возможны дальнейшие модификации, и данная заявка предполагает охват любых изменений, применений или адаптации, включая такие отступления от настоящего изложения, которые входят в известную или обычную практику в данной области техники и которые могут быть применены к изложенным выше существенным признакам и не выходят за границы объема изобретения, установленные прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ конверсии углеродсодержащего материала в синтез-газ, включающий:
 - a) газификацию углеродсодержащего материала в псевдооживленном слое с получением неочищенного синтез-газа;
 - b) классификацию неочищенного синтез-газа на основе аэродинамической скорости частиц в устройстве разделения по размеру, образующем классифицированный неочищенный синтез-газ, содержащий классифицированные частицы в диапазоне диаметра и плотности частиц, где устройство разделения по размеру захватывает частицы, которые имеют меньшую аэродинамическую конечную скорость, чем фактическая скорость разделения по размеру;
 - c) введение указанного неочищенного синтез-газа с классифицированными частицами в установку термического риформинга и
 - d) риформинг указанного классифицированного неочищенного синтез-газа при температуре от 1200 до 2000°C, с образованием синтез-газа.
2. Способ по п.1, в котором устройство разделения по размеру представляет собой расширение надслоевого пространства, циклон, перфорированный кожух, спиральные лотки, продольные планки, фильтр, каскадный импактор, аэродинамический классификатор или любую их комбинацию.
3. Способ по п.1 или 2, в котором углеродсодержащий материал подается в реактор с псевдооживленным слоем с помощью системы подачи.
4. Способ по любому из пп.1-3, в котором реактор с псевдооживленным слоем содержит материал псевдооживленного слоя, выбранный из группы, состоящей из оксида алюминия, известняка, доломита, песка, оливина, антрацита, обессеренного нефтяного кокса или их комбинации.
5. Способ по любому из пп.1-4, в котором псевдооживляющий агент используется для нагрева реактора с псевдооживленным слоем и для подачи кислорода для газификации углеродсодержащего материала.
6. Способ по п.5, в котором псевдооживляющим агентом является воздух, кислород, диоксид углерода, азот, водяной пар или любая их комбинация.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором углеродсодержащий материал газифицируется при температуре от примерно 450 до примерно 800°C.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором углеродсодержащий материал газифицируется при температуре от примерно 500 до примерно 700°C.

9. Способ по любому из пп.1-7, в котором неочищенный синтез-газ с классифицированными частицами подвергается риформингу в установке термического риформинга.

10. Способ по п.9, в котором воздух, кислород, диоксид углерода, азот, водяной пар или любая их комбинация в любой пропорции подается в установку риформинга для повышения температуры указанной установки риформинга.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором классифицированный неочищенный синтез-газ подвергается риформингу при температуре от примерно 1200 до примерно 1800°C.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором установка риформинга содержит мембрану охлаждающей стенки.

13. Способ по п.12, в котором мембрана охлаждающей стенки выполнена из шипованных труб.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором углеродсодержащий материал конвертируется в синтез-газ по меньшей мере с 78% степенью конверсии углерода.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором углеродсодержащий материал конвертируется в синтез-газ по меньшей мере с 90% степенью конверсии углерода.

16. Способ по любому из пп.1-15, в котором углеродсодержащий материал конвертируется в синтез-газ по меньшей мере с 96% степенью конверсии углерода.

17. Способ по любому из пп.1-16, в котором углеродсодержащий материал представляет собой жидкость, твердое вещество и/или газ, содержащие углерод.

18. Способ по любому из пп.1-17, в котором углеродсодержащий материал представляет собой биомассу.

19. Способ по п.18, в котором биомасса представляет собой гомогенную биомассу, негетерогенную биомассу, гетерогенную биомассу, городскую биомассу или их комбинацию.

20. Способ по п.19, в котором гомогенную биомассу получают из хвойных деревьев, лиственных деревьев, сельскохозяйственного материала, первичного шлама, отработанного растительного масла, коры плодов личи или барды.

21. Способ по п.19, в котором негетерогенную биомассу получают из смешанных лесосечных остатков или смешанных древесных остатков.

22. Способ по любому из пп.1-19, в котором углеродсодержащий материал включает пластик, металл, неорганическую соль, органическое соединение, промышленные отходы, отходы установок рециркуляции, автомобильный хлам, муниципальные твердые отходы, отходы ICI, отходы C&D, топливо из отходов (RDF), твердое восстановленное топливо, осадок сточных вод, использованные деревянные столбы для инженерных коммуникаций, деревянные железнодорожные шпалы, древесину, шины, синтетический текстиль, ковры, синтетический каучук, материалы из ископаемого топлива, вспененный полистирол, полипропиленовую нить, строительный древесный материал или любое их сочетание.

23. Способ конверсии углеродсодержащего материала в химическое вещество, включающий:

a) газификацию углеродсодержащего материала в псевдооживленном слое с получением неочищенного синтез-газа;

b) классификацию неочищенного синтез-газа на основе аэродинамической скорости частиц в устройстве разделения по размеру, образующем классифицированный неочищенный синтез-газ, содержащий классифицированные частицы в диапазоне диаметра и плотности частиц, где устройство разделения по размеру захватывает частицы, которые имеют меньшую аэродинамическую конечную скорость, чем фактическая скорость разделения по размеру;

c) введение указанного неочищенного синтез-газа с классифицированными частицами в установку термического риформинга;

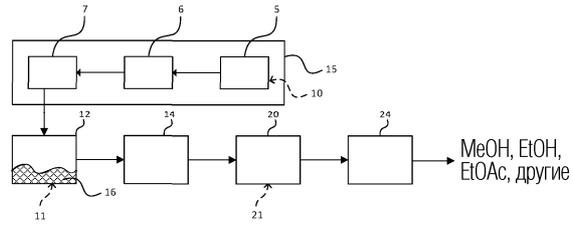
d) риформинг указанного классифицированного неочищенного синтез-газа при температуре выше температуры плавления минералов от 1200 до 2000°C с образованием синтез-газа и

e) конверсию указанного синтез-газа в метанол в метанольном реакторе, производящем метанол.

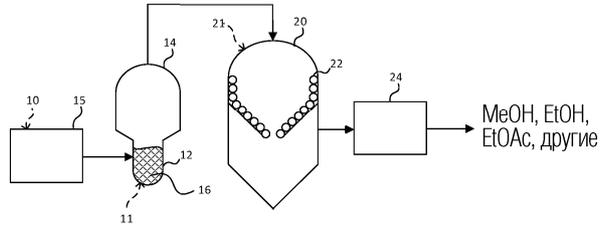
24. Способ по п.23 дополнительно включающий стадии:

f) реакции метанола с монооксидом углерода (CO) в реакторе карбонилирования с образованием ацетата и

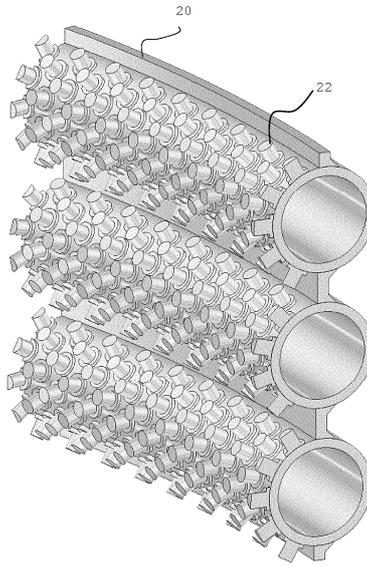
g) подачи указанного ацетата в реактор гидрогенолиза и реакции указанного ацетата с водородом (H₂) с получением этанола, метанола, этилацетата или их комбинации.



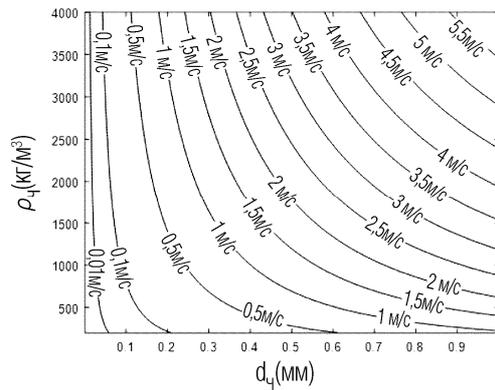
Фиг. 1



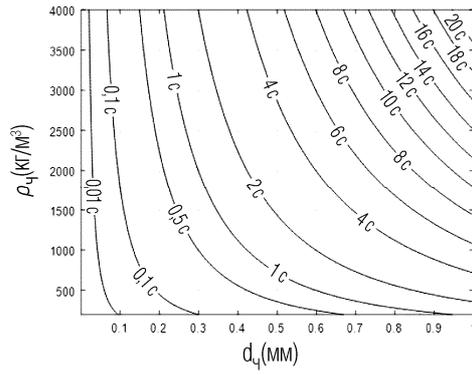
Фиг. 2



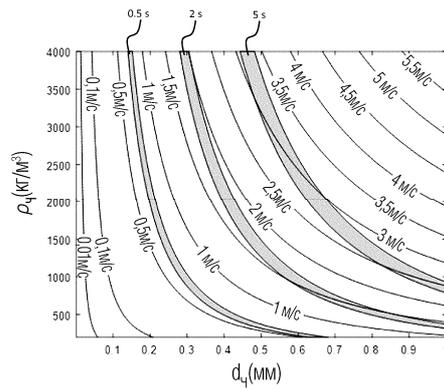
Фиг. 3



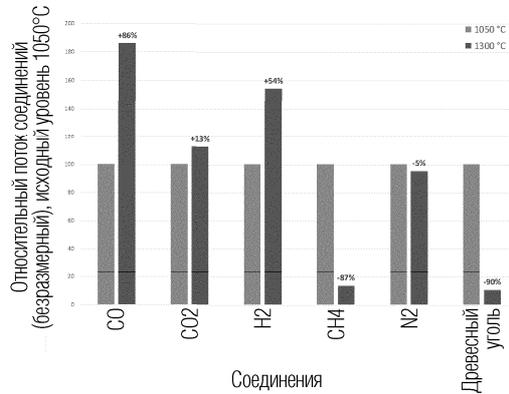
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

