

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202393140 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.02.05

(22) Дата подачи заявки
2022.05.05

(51) Int. Cl. C01B 32/40 (2017.01)
C01B 3/02 (2006.01)
C01B 3/32 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
C01B 5/00 (2006.01)
C10J 3/72 (2006.01)
C10K 3/00 (2006.01)
C01B 3/12 (2006.01)

(54) ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ
ГЕТЕРОГЕННОГО СЫРЬЯ

(31) 63/185,482

(32) 2021.05.07

(33) US

(86) PCT/CA2022/050704

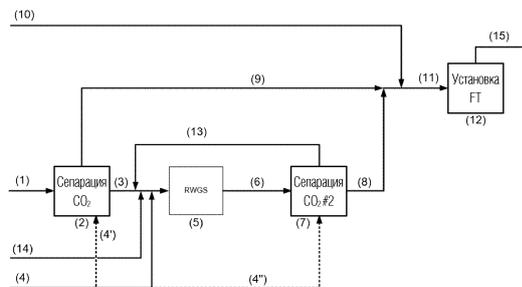
(87) WO 2022/232936 2022.11.10

(71) Заявитель:
ИНЕРКЕМ ИНК. (CA)

(72) Изобретатель:
Крет Жан-Пьер, Деномм Луи, Сент-
Онж Фредерик, Савельева Ксения
(CA)

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

(57) Предложен способ увеличения производства монооксида углерода (CO) и рециркуляции диоксида углерода при обработке синтез-газа, с использованием установки конверсии диоксида углерода в монооксид углерода, такой как реактор обратной конверсии водяного газа (RWGS), конвертирующей избыточный CO₂ из образованного сингаза в дополнительный CO, используя внешний источник "зеленого", возобновляемого водорода или водорода с низкой углеродоемкостью.



A1

202393140

202393140

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-579830EA/019

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ ГЕТЕРОГЕННОГО СЫРЬЯ

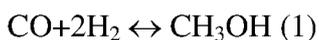
ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[0001] Описан способ увеличения производства монооксида углерода (CO) и переработки диоксида углерода при обработке синтез-газа с использованием установки конверсии диоксида углерода в монооксид углерода, при одновременном балансировании потребностей в диоксиде углерода.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] В связи с растущим спросом в промышленности на повторное использование углерода (экономика замкнутого цикла), большой интерес представляет использование углеродсодержащего материала, такого как биомасса, отходы или пластмасса, в производстве сингаза. Такой сингаз может в дальнейшем использоваться для получения спиртов, жидкого топлива и многих других химических веществ. В промышленности хорошо известно, что при производстве сингаза традиционными способами, такими как парциальное окисление, газификация и/или риформинг, из твердого, жидкого или газообразного углеродсодержащего сырья образуются в основном H_2 , CO и CO_2 в различной концентрации. Соотношения H_2/CO и CO/CO_2 будут варьировать в зависимости от способа, его эффективности и характеристик сырья.

[0003] Только немногие катализаторы конверсии сингаза позволяют достичь очень высокого повторного использования углерода посредством реакции как CO, так и CO_2 . Например, метанольные катализаторы позволяют достичь высокой эффективности по углероду при своей способности также конвертировать CO_2+H_2 в метанол.



[0004] Интеграция технологии конверсии сингаза в метанол с технологией конверсии биомассы в сингаз, отходов в сингаз или пластмассы в сингаз позволяет достичь очень высокого повторного использования углерода за счет конверсии как CO, так и CO_2 с внешним источником водорода. Это представляет особенный интерес в тех случаях, когда «зеленый» H_2 или H_2 с низкой углеродоемкостью доступен для интеграции в биопереработку.

[0005] Для многих катализаторов и способов конверсии сингаза CO_2 не будет конвертироваться в конечный продукт и, в худшем случае, CO_2 будет образовываться посредством реакции конверсии водяного газа (WGS) (уравнение (5) или других побочных реакций. Например, в промышленности хорошо известно, что имеющиеся коммерчески доступные катализаторы Фишера-Тропша (FT) на основе кобальта (Co) не могут образовывать FT жидкость/парафин/воск, и т.д. непосредственно из CO_2 и H_2 , т.е. их стехиометрия основана на химии $CO+H_2$ (согласно уравнению 4):



[0006] Наиболее солидные поставщики технологии FT промышленного масштаба используют катализатор FT на основе Co.

[0007] С другой стороны, катализатор FT на основе железа (Fe) действительно обладает хорошей активностью WGS (уравнение 5) для конверсии избытка CO с H₂O в дополнительный H₂, что позволяет перебалансировать соотношение H₂/CO сингаза в требуемое соотношение FT, равное 2 (по уравнению 5). Однако имеются ограниченные данные о подаче CO₂ + H₂ на катализатор FT на основе Fe для получения продукта FT. Тем не менее, применение в промышленных масштабах пока еще отсутствует.

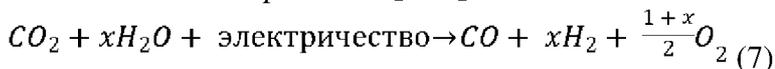


[0008] Таким образом, биопереработка FT в присутствии катализатора на основе кобальта должна отдельно рассматривать возможность конверсии избыточного CO₂ с H₂ в CO для подачи в реактор FT. Это необходимо осуществлять посредством реакции обратной конверсии водяного газа (RWGS), как показано в уравнении 2 выше, или другими способами конверсии CO₂ в CO. Одним из таких альтернативных способов является электролиз CO₂ в CO и O₂ или совместный электролиз CO₂+H₂O в H₂+CO и O₂ в соответствии со следующими реакциями:

электролиз CO₂:



совместный электролиз CO₂+ H₂O:



[0009] RWGS в настоящее время не проводится в полном масштабе в промышленности (или проводится только в ограниченной степени). Необходима высокая температура (от >600°C до >900°C) для благоприятного сдвига равновесия в сторону CO. Одной из основных задач также является получение активного катализатора для реакции RWGS, но не для реакции метанирования (уравнение ниже).



[0010] Термодинамическое равновесие реакции метанирования является благоприятным при более низкой температуре и более высоком давлении. Таким образом, работа RWGS при повышенной температуре дает дополнительное преимущество, заключающееся в термодинамическом ограничении степени реакции метанирования и возникающих в связи с этим потерь реагента, но создает дополнительную проблему достижения энергоэффективного способа при такой температуре. Осуществляются научно-исследовательские работы и прикладываются усилия по разработке катализатора RWGS с нулевой или ограниченной селективностью метанирования при пониженной температуре (например, 500-600 °C), но он еще не доступен в промышленных масштабах и не продемонстрировал большей долговременной устойчивости и производительности.

Хотя пониженная температура реакции RWGS способствует повышению тепловой эффективности, однопроводная конверсия CO_2 оказывается более низкой, что подразумевает более высокий коэффициент рециркуляции CO_2 и/или H_2 и более крупную установку сепарации, и тем самым, повышает энергозатраты и потребление электроэнергии.

[0011] В процессе газификации сингаз обычно состоит из H_2 , CO и CO_2 . CO_2 обычно удаляют перед синтезом FT и даже для синтеза оксигенатов.

[0012] RWGS в более высоком температурном диапазоне можно проводить с катализатором (например, на основе Ni) либо в реакторе SMR-типа (примерно изотермическом, с внешним нагревом), либо в реакторе по типу автотермического риформинга (ATR). В качестве альтернативы, сырье H_2+CO_2 может быть предварительно нагрето до достаточно высокой температуры (например, выше 800-900 °C) для подачи в адиабатический реактор с неподвижным слоем, поскольку теплота эндотермической реакции RWGS относительно невелика. Также известен автотермический каталитический способ с совместно протекающей реакцией метанирования, обеспечивающий теплоту для реакции RWGS, но имеющий недостаток, заключающийся в необходимости отделения CH_4 от выходящего потока CO .

[0013] В качестве альтернативы, реакцию RWGS можно проводить без катализатора при более высокой температуре (до 1500°C), но при такой температуре требуется рефакторизованный реактор (например, POX типа).

[0014] Даже в диапазоне высоких температур степень конверсии CO_2 в CO несколько ограничена и также требует большого избытка водорода, который необходимо отделять ниже по потоку и рециркулировать, и/или удалять и перерабатывать CO_2 .

[0015] Таким образом, по-прежнему существует потребность в экономически эффективном проектировании и разработке реакционных систем RWGS и их интеграции в конструкцию и работу конкретной установки.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0016] Предложен способ увеличения производства монооксида углерода (CO) и переработки диоксида углерода при обработке синтез-газа, предусматривающий стадии пропускания первого потока синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода, через первую зону сепарации, вследствие чего происходит разделение первого потока синтез-газа на второй поток, содержащий водород и монооксид углерода, и третий поток, содержащий диоксид углерода; подачи третьего потока в установку конверсии диоксида углерода в монооксид углерода, получения четвертого потока, содержащего монооксид углерода, и пятого потока, содержащего кислород; смешивания второго потока и четвертого потока с получением потока продукта сингаза; и подачи потока продукта сингаза в установку синтеза продукта.

[0017] Также предложен способ увеличения производства монооксида углерода (CO) и переработки диоксида углерода при обработке синтез-газа, предусматривающий стадии пропускания первого потока синтез-газа, где первый поток синтез-газа содержит

водород, монооксид углерода и диоксид углерода, через первую зону сепарации, вследствие чего происходит разделение первого потока синтез-газа на второй поток, содержащий водород и монооксид углерода, и третий поток, содержащий диоксид углерода; объединения третьего потока с потоком водорода, с образованием четвертого потока, содержащего диоксид углерода и водород; подачи четвертого потока в установку конверсии диоксида углерода в монооксид углерода, состоящую из реактора обратной конверсии водяного газа (RWGS), для получения пятого потока, содержащего монооксид углерода, водород и непрореагировавший диоксид углерода; пропускания пятого потока во вторую зону сепарации для удаления непрореагировавшего диоксида углерода и получения потока обедненного CO_2 сингаза, при этом непрореагировавший диоксид углерода рециркулируют обратно в третий поток для объединения с потоком водорода и подачи в реактор RWGS; объединения H_2 и CO из второго потока и H_2 и CO из потока обедненного CO_2 сингаза, с получением потока продукта сингаза; и подачи потока продукта сингаза в установку синтеза продукта.

[0018] В варианте осуществления вторую зону сепарации объединяют с первой зоной сепарации, при этом пятый поток продукта реактора RWGS рециркулируют обратно в первую зону сепарации, извлекая *in-situ* CO_2 из пятого и первого потоков и получая третий поток, содержащий диоксид углерода, из обоих потоков.

[0019] В другом варианте осуществления H_2 и CO из пятого потока объединяют в первой зоне сепарации с H_2 и CO из первого потока, образуя второй поток, содержащий водород и монооксид углерода, с получением потока продукта сингаза, который подают в установку синтеза продукта.

[0020] В варианте осуществления, описанный здесь способ дополнительно предусматривает смешивание потока продукта сингаза с дополнительным водородом для корректировки требуемого стехиометрического соотношения в установке синтеза продукта.

[0021] В другом варианте осуществления установка синтеза продукта представляет собой реактор Фишера-Тропша.

[0022] В дополнительном варианте осуществления первая и вторая зоны сепарации включают в себя CO_2 -селективный растворитель, стадию адсорбции CO_2 и стадию регенерации растворителя для получения целевых потоков диоксида углерода.

[0023] В варианте осуществления CO_2 -селективный растворитель представляет собой метанол, этанол, N-метил-2-пирролидон (NMP), амин, пропиленкарбонат, простой диметиловый эфир полиэтиленгликоля (DMPEG), простой метилизопропиловый эфир полиэтиленгликоля (MPEG), трибутилфосфат или сульфолан.

[0024] В дополнительном варианте осуществления весь или часть указанного потока водорода используется в качестве десорбирующего газа для извлечения CO_2 из CO_2 -селективного растворителя в первой зоне сепарации, включая водород в третьем потоке, содержащем диоксид углерода, и уменьшая количество указанного водорода с образованием четвертого потока.

[0025] В варианте осуществления весь или часть указанного потока водорода используется в качестве десорбирующего газа для извлечения CO_2 из CO_2 -селективного растворителя во второй зоне сепарации, тем самым образуя поток непрореагировавшего диоксида углерода RWGS и дополнительный водород.

[0026] В еще одном варианте осуществления первая и вторая зоны сепарации содержат по меньшей мере одну мембрану, которая является проницаемой для диоксида углерода и удерживает водород и/или монооксид углерода.

[0027] В еще одном варианте осуществления первая и вторая зоны сепарации содержат по меньшей мере одну PSA или VPSA систему, которая удаляет диоксид углерода и монооксид углерода из водорода, образуя обогащенный водородом поток, и которая высвобождает диоксид углерода и монооксид углерода в поток пониженного давления.

[0028] В варианте осуществления выходящий поток, содержащий воду, получают из реактора RWGS.

[0029] В другом варианте осуществления выходящий из реактора RWGS поток охлаждают для конденсации и отделения воды, образующейся в результате реакции RWGS.

[0030] В варианте осуществления установка конверсии диоксида углерода в монооксид углерода является либо установкой электролиза CO_2 , либо установкой совместного электролиза $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

[0031] В другом варианте осуществления реактор RWGS представляет собой многотрубный каталитический реактор с подогревом, автотермический каталитический реактор, адиабатический каталитический реактор с неподвижным слоем или их комбинацию.

[0032] В еще одном варианте осуществления реактор RWGS содержит никелевый катализатор или катализатор на основе железа.

[0033] В варианте осуществления реактор RWGS представляет собой высокотемпературный автотермический реактор POX-типа без катализатора.

[0034] В еще одном варианте осуществления первый поток синтез-газа получают в результате парциального окисления, газификации и/или риформинга углеродсодержащего сырья.

[0035] В варианте осуществления углеродсодержащий материал содержит пластмассу, металл, неорганическую соль, органическое соединение, промышленные отходы, отходы предприятий утилизации, автомобильный хлам, муниципальные твердые отходы, отходы ICI, отходы C&D, топливо из отходов (RDF), твердое восстановленное топливо, осадок сточных вод, использованные опоры линий электропередач, железнодорожные шпалы, древесину, шины, синтетический текстиль, ковры, синтетический каучук, материалы, полученные из ископаемого топлива, пенополистирол, хлопья полимерной пленки, строительный древесный материал или любую их комбинацию.

[0036] В другом варианте осуществления в качестве источника водорода используют возобновляемый источник и/или источник с низкой углеродоемкостью.

[0037] В дополнительном варианте осуществления источником водорода является электролиз воды с использованием возобновляемой энергии или энергии с низкой углеродоемкостью, риформинг биогаза, паровой риформинг, источник «голубого» водорода с низкой углеродоемкостью (CI) или источник H_2 из CI отходов.

[0038] В варианте осуществления описанный здесь способ дополнительно предусматривает примешивание к третьему потоку внешнего ввода CO_2 или ввода CO_2 из выходящего потока другого процесса, увеличение расхода CO_2 перед установкой конверсии CO_2 в CO, вследствие чего происходит увеличение расхода CO в потоке продукта сингаза.

[0039] В варианте осуществления описанный здесь способ дополнительно предусматривает примешивание к третьему потоку риформингового потока, богатого углеродом с низкой углеродоемкостью (CI), увеличение содержания углерода выше по потоку от установки конверсии CO_2 в CO, вследствие чего происходит увеличение расхода CO в потоке продукта сингаза.

[0040] В варианте осуществления богатый углеродом поток представляет собой отходящий газ или жидкость из установки синтеза продукта.

[0041] В другом варианте осуществления богатый углеродом поток представляет собой газ или жидкость из внешнего источника.

[0042] В варианте осуществления богатый углеродом поток подвергается риформингу или парциальному окислению при высокой температуре перед установкой RWGS с образованием дополнительного сингаза, и при этом горячий поток отходов риформинга смешивают на входе в установку RWGS для обеспечения всего или части тепла, необходимого для эндотермического реактора RWGS, что снижает энергозатраты способа.

[0043] В варианте осуществления богатый углеродом поток подвергается риформингу при высокой температуре перед установкой RWGS.

[0044] В другом варианте осуществления богатый углеродом поток подвергается риформингу при температуре выше $900^\circ C$ перед установкой RWGS.

[0045] В другом варианте осуществления стадию риформинга проводят в установке риформинга.

[0046] В другом варианте осуществления установка риформинга представляет собой автотермический каталитический реактор, высокотемпературный автотермический реактор POX типа или реактор сухого риформинга.

[0047] Также предложен способ увеличения производства монооксида углерода (CO) и переработки диоксида углерода при обработке синтез-газа, предусматривающий стадии газификации углеродсодержащего материала в псевдооживленном слое с образованием классифицированного неочищенного сингаза; риформинга классифицированного неочищенного сингаза при температуре выше температуры

плавления минералов с получением риформингового синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода; пропускания риформингового синтез-газа через первую зону сепарации, разделяя тем самым первый поток синтез-газа на второй поток, содержащий водород и монооксид углерода, и третий поток, содержащий диоксид углерода; и рециркуляции третьего потока, содержащего диоксид углерода, в газификатор с псевдоожиженным слоем, с водяным паром или без него и/или O_2 для снижения отношения H_2/CO риформингового синтез-газа и увеличения общего выхода CO и производительности.

[0048] В варианте осуществления второй поток, содержащий водород и монооксид углерода, также содержащий остаточный диоксид углерода, пропускают через вторую зону сепарации, вследствие чего происходит разделение указанного второго синтез-газа на четвертый поток, содержащий водород и монооксид углерода, и пятый поток, содержащий диоксид углерода; объединения пятого потока с потоком водорода, с образованием шестого потока, содержащего диоксид углерода и водород; подачи шестого потока в установку конверсии диоксида углерода в монооксид углерода, состоящую из реактора обратной конверсии водяного газа (RWGS), для получения седьмого потока, содержащего монооксид углерода, водород и непрореагировавший диоксид углерода; пропускания указанного седьмого потока в третью зону сепарации для удаления непрореагировавшего диоксида углерода и получения потока обедненного CO_2 сингаза, при этом непрореагировавший диоксид углерода рециркулируют обратно в пятый поток для объединения с потоком водорода и подачи в реактор RWGS; объединения четвертого потока и потока обедненного CO_2 сингаза с получением потока продукта сингаза; и подачи потока продукта сингаза в установку синтеза продукта.

[0049] В варианте осуществления описанный здесь способ дополнительно предусматривает смешивание потока продукта сингаза с дополнительным водородом для корректировки требуемого стехиометрического соотношения в установке синтеза продукта.

[0050] В другом варианте осуществления первая, вторая и третья зоны сепарации включают в себя CO_2 -селективный растворитель, стадию адсорбции CO_2 и стадию регенерации растворителя для получения целевых потоков диоксида углерода.

[0051] В еще одном варианте осуществления первая, вторая и/или третья зоны сепарации объединены в одну зону сепарации.

[0052] В варианте осуществления поток водорода используют в качестве десорбирующего газа для извлечения CO_2 из CO_2 -селективного растворителя в первой зоне сепарации, второй зоне сепарации и/или третьей зоне сепарации.

[0053] В дополнительном варианте осуществления первая, вторая и третья зона сепарации содержит по меньшей мере одну мембрану, которая является проницаемой для диоксида углерода и удерживает водород и/или монооксид углерода.

[0054] В варианте осуществления первая, вторая и третья зоны сепарации содержат по меньшей мере одну PSA или VPSA систему, которая отделяет диоксид углерода и

монооксид углерода от водорода, образуя обогащенный водородом поток, и которая высвобождает диоксид углерода и монооксид углерода в поток пониженного давления.

[0055] В варианте осуществления отходящий газ или жидкость из установки синтеза продукта рециркулируют на стадию газификации и/или риформинга.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0056] Обратимся теперь к прилагаемым чертежам.

[0057] На фиг.1 приводится схематическое изображение способа интеграции стадий RWGS в соответствии с вариантом осуществления.

[0058] На фиг.2 приводится схематическое изображение альтернативного способа, предусматривающего одну единственную зону сепарации CO_2 в соответствии с вариантом осуществления.

[0059] На фиг.3 приводится схематическое изображение альтернативного способа, в котором извлеченный CO_2 и/или отходящий газ, и/или отходящая жидкость могут быть рециркулированы на стадию газификации и риформинга в соответствии с вариантом осуществления.

[0060] Следует отметить, что на всех прилагаемых чертежах одинаковые элементы обозначены одинаковыми номерами позиций.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0061] В соответствии с настоящим изобретением предложен способ для увеличения производства монооксида углерода (CO) и переработки диоксида углерода при обработке синтез-газа с использованием установки конверсии диоксида углерода в монооксид углерода.

[0062] Предложено средство для оптимизации количества углерода, рециркулируемого из отходов, путем минимизации количества CO_2 , необходимого для инерттирования и повышения давления сырья, выделения обогащенного CO_2 потока, и конверсии обогащенного CO_2 потока в CO для дальнейшего синтеза продуктов FT. Согласно настоящему изобретению, любые потоки углеводородных отходов могут быть конвертированы в дополнительный сингаз, который будет дополнительно повышать количество доступного CO , что еще больше увеличит рециркуляцию углерода.

[0063] Предложен способ для максимального увеличения выхода CO , получаемого в результате парциального окисления, газификации и/или риформинга углеродсодержащего сырья, с интеграцией установки обратной конверсии водяного газа (RWGS), или, как вариант, установки конверсии CO_2 в CO , для осуществления конверсии избытка CO_2 из образованного сингаза в дополнительный CO , если доступен внешний источник «зеленого», возобновляемого водорода или водорода с низкой углеродоемкостью.

[0064] При частичном окислении, газификации и/или риформинге углеродсодержащего твердого, жидкого или газообразного сырья образуются потоки неочищенного сингаза с соотношением H_2/CO ниже 2,0, что требуется по стехиометрии для получения метанола, других спиртов и/или углеводородов (т.е. процесс Фишера-

Тропша). Отношение H_2/CO , получаемое в результате этих процессов, часто составляет менее 1,5 и даже достигает 0,7 и менее. В процессах парциального окисления, газификации и/или риформинга, в дополнение к H_2 и CO , всегда образуется CO_2 , и он будет присутствовать в различных концентрациях в неочищенном сингазе в зависимости от эффективности процесса и теплотворной способности сырья.

[0065] В установках газификации и/или риформинга угля или жидкого ископаемого топлива получают неочищенный сингаз с H_2/CO ниже, чем требуется в соответствии с соотношением, полученным на основе стехиометрических реакций целевого конечного продукта, реактор конверсии водяного газа обычно входит в конструкцию установки для конверсии части избытка CO в дополнительный H_2 , чтобы перебалансировать общее отношение H_2/CO установки (в соответствии с реакцией 5 выше), или, в качестве альтернативы, *in situ* превращают в дополнительный H_2 в целевом проектном реакторе синтеза сингаза, например, в процессе Фишера-Тропша с катализатором на основе Fe). Поскольку в установке в целом имеется избыток CO_2 , - требуется технологическая установка для удаления CO_2 . Поскольку такое сырье также обычно содержит серу, которая конвертируется в соединения восстановленной серы (H_2S , COS , и т.д.) в установках газификации и/или риформинга, такая типичная установка также содержит установку для удаления кислых газов (AGR), которая удаляет как CO_2 , так и соединения восстановленной серы. Соединения восстановленной серы являются ядами для ряда катализаторов конверсии сингаза и также нежелательны в большинстве конечных химических продуктов и/или биотопливе.

[0066] В установке, работающей на биомассе, или установке газификации отходов и/или валоризации продуктов риформинга такой подход имеет негативные последствия в виде потери ценного биогенного углерода из-за конверсии монооксида углерода, который не попадает в конечный биогенный продукт, но скорее присутствует как избыточный CO_2 , который установка должна или валоризировать в качестве очень малоценного коммерческого CO_2 и/или безопасно сбросить его в атмосферу после обработки, увеличивая при этом парниковые газы установки.

[0067] Описано, что вместо того, чтобы конвертировать избыток CO в H_2 на такой установке с использованием углеродсодержащего сырья на биологической основе, внешний источник водорода может быть введен в установку и объединен с обогащенным CO био-сингазом, чтобы перебалансировать отношение H_2/CO установки в целом к необходимому для стехиометрических реакций целевого конечного продукта.

[0068] Также известно, что некоторые химические вещества и биотопливо могут быть получены в результате реакции H_2 и CO , а также из H_2 и CO_2 . Одним из таких продуктов является метанол, но также в реакции Фишера-Тропша используются катализатор на основе железа, и этанол с использованием биокатализатора на основе микроорганизмов. Однако другие типы катализаторов синтеза не обладают такой способностью, в том числе и катализатор Фишера-Тропша на основе Co , о чем уже говорилось выше. Аналогичным образом, в химической промышленности, уксусную

кислоту получают карбонилированием метанола и CO, и не могут непосредственно получать из CO₂.

[0069] Соответственно, предложено средство для максимального увеличения общей конверсии углеродного сырья в конечное целевое химическое вещество или топливо, например, без ограничения, с использованием катализатора Фишера-Тропша на основе Co для производства из биомассы, богатых биомассой отходов, и/или отходов газификации пластмасс и/или риформинга.

[0070] Как видно на фиг.1, поток (1) сингаза подают при отношении H₂/CO менее 2 и при избытке CO₂, в состоянии получения в большинстве процессов газификации и/или риформинга углеродсодержащего сырья.

[0071] Внешний ввод водорода (4) обеспечивают из внешнего источника (т.е. не образуется в этой же установке образования сингаза) в количестве и соотношении, достаточном для полной конверсии желаемого количества избытка CO₂ в дополнительный CO (по реакции 2).

[0072] Обогащенный CO₂ сингаз (1) направляют в первую зону (2) сепарации CO₂ для получения обедненного CO₂ сингаза (9) (обогащенного H₂+CO) и обогащенного CO₂ потока (3). Этот указанный обогащенный CO₂ поток (3) далее смешивают с частью или со всем внешним потоком (4) водорода (внешний ввод #1 H₂), и затем подают в установку (5) RWGS для конверсии CO₂ в CO, получая в результате новый поток (6) сингаза. Выходящий из реактора RWGS поток сначала охлаждают для конденсации и сепарации воды, образующейся в результате реакции RWGS, и затем подают во вторую зону (7) сепарации CO₂ для удаления и рециркуляции неконвертированного CO₂ (13) в установку (5) RWGS. В качестве альтернативы, части внешнего ввода H₂ (4' и/или 4'') могут быть поданы в первую зону (2) и/или вторую зону (7) сепарации CO₂ для использования в качестве десорбирующего газа при использовании установки удаления CO₂ на основе растворителя, как описано ниже. В соответствии с настоящим изобретением, внешний CO₂ или ввод CO₂ из другого выходящего технологического потока (14) может быть смешан с обогащенным CO₂ потоком (3) перед установкой (5) RWGS для дальнейшего увеличения образования CO. Поток (4) из внешнего источника водорода должен быть соответственно увеличен.

[0073] В соответствии с настоящим изобретением, зона сепарации CO₂ включает в себя систему скрубберной очистки на основе растворителя, причем растворитель является селективным для абсорбции диоксида углерода или CO₂-селективным растворителем; стадию абсорбции CO₂ и стадию регенерации растворителя для получения целевых потоков диоксида углерода. В варианте осуществления CO₂-селективный растворитель представляет собой, например, без ограничения, метанол, этанол, N-метил-2-пирролидон (NMP), амин, пропиленкарбонат, простой диметилловый эфир полиэтиленгликоля (DMPEG), простой метилизопропиловый эфир полиэтиленгликоля (MPEG), трибутилфосфат или сульфолан. В качестве альтернативы зоне сепарации CO₂ на основе растворителя, описанные здесь первая и вторая зоны сепарации также могут содержать

мембранную установку, которая проницаема для диоксида углерода и удерживает водород и/или монооксид углерода. Другая альтернативная зона сепарации CO_2 , без ограничения, может включать в себя систему твердого адсорбента для селективной адсорбции CO_2 и/или CO с помощью метода перепада давления или температуры.

[0074] Поток нового обедненного CO_2 сингаза или продукт сингаза (8) из RWGS и зоны сепарации CO_2 далее объединяют с указанным выше обедненным CO_2 сингазом (9) для подачи в установку (12) синтеза целевого продукта, такую как, например, без ограничения, реактор Фишера-Тропша. При необходимости, недостающую часть (10) внешнего ввода водорода (внешний ввод #2 H_2) объединяют с обоими потоками обедненного CO_2 сингаза, чтобы перебалансировать соотношение H_2/CO установки в целом к необходимому соотношению, полученному из стехиометрических реакций целевого конечного продукта, что, как показано здесь в качестве примера, представляет собой продукт Фишера-Тропша, полученный в результате реакции 4.

[0075] Установка (12) синтеза продукта конвертирует скорректированный по H_2 обедненный CO_2 сингаз (11) в конечный продукт (15). Согласно настоящему изобретению отходящий газ и/или отходящая жидкость (16) из установки синтеза продукта могут быть рециркулированы через установку риформинга, такую как автотермический каталитический реактор (например, ATR) или высокотемпературный автотермический реактор (17) POX-типа (некаталитический), или реактор сухого риформинга, без ограничения перечисленным (см. фиг.2). Горячий (например $> 900^\circ\text{C}$) поток (18) отходов риформинга может быть смешан на входе в установку (5) RWGS для обеспечения всего или части тепла, необходимого для эндотермического реактора RWGS, снижая, тем самым, энергопотребление всего способа. Также в соответствии с настоящим изобретением отходящий газ и/или отходящая жидкость могут быть рециркулированы на стадию (19) газификации и риформинга (как показано на фиг.3). Это позволяет переработать углерод из потока (16) отходов, тем самым увеличивая производство CO и повышая общую эффективность. Часть (16') потока отходов может использоваться для продувки, чтобы избежать накопления инертных газов. Также в соответствии с настоящим изобретением поток (16) отходов может использоваться в качестве топлива (16'') в установке (5) RWGS, например, в подогревателе сырья в реактор RWGS (по типу прямого сжигания). В качестве альтернативы, источник энергии с низкой углеродоемкостью (т.е. эмиссией парниковых газов), такой как возобновляемое топливо и/или возобновляемая электроэнергия, может использоваться для подведения тепла в установку RWGS.

[0076] В варианте осуществления реактор RWGS в настоящем изобретении представляет собой многотрубный каталитический реактор с внешним подогревом, автотермический каталитический реактор (ATR типа с инъекцией кислорода для дальнейшего повышения температуры сырья перед слоем катализатора адиабатического реактора RWGS) или адиабатический каталитический реактор с неподвижным слоем, или любые их комбинации. Катализатором в реакторе RWGS может быть катализатор на основе никеля или железа, без ограничения перечисленным. Также по настоящему

изобретению описанный здесь реактор RWGS также может быть высокотемпературным автотермическим реактором POX-типа с инъекцией кислорода, аналогичным типу ATR, но без катализатора.

[0077] Также в соответствии с настоящим изобретением внешний источник водорода может быть получен из возобновляемого источника и/или источника с низкой углеродоемкостью (т.е. эмиссией парниковых газов), включая, без ограничения, электролиз воды с использованием возобновляемой энергии, риформинг биогаза или паровой риформинг, или «голубой» водород с низкой углеродоемкостью (CI) (риформинг метана из ископаемого топлива с улавливанием CO₂), H₂ из отходов с низким CI и т.д.

[0078] В соответствии с настоящим изобретением поток сингаза образуется в результате газификации углеродсодержащего материала. Углеродсодержащие материалы по изобретению могут быть богатыми биомассой материалами, которые могут быть газифицированы, как описано в Международной заявке № PCT/CA2020/050464, содержание которой включено во всей полноте посредством ссылки, 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 пластиком 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 гудрон.

[0079] 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 растений одного вида, такие как сено, кукуруза или пшеница, или, например, первичный шлам из древесной пульпы и древесную щепу. Это также могут быть материалы из одного переработанного источника, такие как отходы кулинарного жира, кора плодов личи и т.д.

[0080] Негомогенные богатые биомассой материалы, как правило, представляют собой материалы, полученные из растений более чем одного вида. Такие материалы включают, без ограничения, лесосечные отходы смешанных пород и древесные остатки смешанных пород, полученные в результате обдирки коры или лесопильных работ.

[0081] Богатые биомассой гетерогенные материалы обычно представляют собой материалы, которые включают биомассу и отличные от биомассы материалы, такие как пластмассы, металлы и/или загрязнители, такие как сера, галогены, или небиогенный азот, содержащийся в таких соединениях, как неорганические соли или органические соединения. Примеры таких богатых биомассой гетерогенных материалов включают, без ограничения, промышленные отходы, отходы предприятий по утилизации, автомобильный хлам и отходы, городскую биомассу, например, муниципальные твердые отходы, такие как топливо из отходов (RDF), твердое восстановленное топливо, осадок

сточных вод, шины, синтетический текстиль, ковры, синтетический каучук, пенополистирол, хлопья полимерной пленки, использованные деревянные столбы и деревянные железнодорожные шпалы, которые могут быть обработаны креозотом, пентахлорфенолом или медьхромарсенатом, и древесину, полученную в результате строительных работ и сноса зданий, которая может содержать одно из перечисленных выше химических веществ, а также краски и смолы.

[0082] В соответствии с настоящим изобретением поток сингаза, который образуется в результате газификации углеродсодержащего материала, также требует дополнительного кондиционирования и обработки, чтобы стать подходящим для установки синтеза продукта.

[0083] Как описано выше, установку AGR и фильтр защитного слоя используют перед установкой синтеза продукта для достижения очень низкого уровня загрязнителей в сингазе. Установка AGR также позволяет удалять часть CO_2 из кислого сингаза и образует поток невоспламеняющегося CO_2 , подходящий для повышения давления и инерттизации углеродсодержащего сырья на стадии газификации, но также и для других продувок, требующих инертного газа.

[0084] Выше по потоку от AGR, также как описано в Международной заявке № PCT/CA2020/050464, установка газификации может также включать в себя подающую систему для осуществления подачи углеродсодержащего материала в газификатор с псевдооживленным слоем, тем самым образуя неочищенный сингаз, который затем подвергается термическому риформингу при температуре выше температуры плавления золы (минералов), с образованием в результате риформингового сингаза (синтетического газа). В варианте осуществления псевдооживляющий агент представляет собой воздух, кислород, диоксид углерода, азот, водяной пар или любую их комбинацию в любом соотношении. Установка газификации может также включать в себя быстрое охлаждение горячего сингаза риформера и утилизацию тепла, и включать дополнительные стадии очистки, включающие удаление твердых частиц, удаление аммиака, удаление хлора, удаление других каталитических ядов, например, с помощью водяных скрубберов.

[0085] В варианте осуществления углеродсодержащие материалы могут быть поданы в виде хлопьев RDF низкой плотности с помощью подающей системы, 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. Во всех случаях поток невоспламеняющегося CO_2 , извлекаемый из AGR, может быть использован в качестве

недорогого инертного газа для повышения давления и инертизирования углеродсодержащего сырья на стадии газификации. Использование CO_2 в качестве инертизирующего газа позволяет не только удалять O_2 , содержащийся в массе углеродсодержащего сырья, чтобы сделать его безопасным для инъекции в газификатор, но и удалять захваченный N_2 , что позволит снизить парциальное давление сингаза ниже по потоку в установке синтеза продукта и, тем самым, увеличить скорость продувки инертными и неконденсирующимися газами и снизить потери ценного сингаза, приводящие к снижению выхода целевого продукта.

[0086] В варианте осуществления, как показано на фиг.3, дополнительный извлеченный в AGR CO_2 (3) может быть рециркулирован в газификатор (19) с псевдооживленным слоем для использования в качестве средства псевдооживления и/или в сочетании с водяным паром (20) и/или кислородом (21) для обеспечения возможности корректировки и оптимизации отношения H_2/CO риформингового сингаза. В другом неограничивающем варианте осуществления таким средством псевдооживления, содержащим CO_2 , могут быть другие источники CO_2 , извлекаемые из установки, и/или внешние источники (14) CO_2 . Более высокое соотношение CO_2 к водяному пару в псевдооживленном слое газификатора позволяет максимально увеличить выход CO и, следовательно, выход продукта FT. Согласно настоящему изобретению эти стадии могут использоваться как в сочетании с описанной здесь текущей интеграцией RWGS, так и без нее.

[0087] Соотношение или скорость потока (4) внешнего ввода #1 H_2 зависит от количества избыточного CO_2 , которое необходимо конвертировать в CO , и чтобы достичь высокой эффективности в установке RWGS. Отличительным признаком осуществляемого здесь способа является использование преимуществ дополнительного общего внешнего ввода H_2 , необходимого в установке, что также включает H_2 , необходимый для конверсии концентрации CO из исходного потока (1) сингаза. Таким образом, данный новый интегрированный способ дает преимущества такого дополнительного внешнего ввода H_2 , чтобы использовать его, по меньшей мере частично, в установке RWGS для оптимизации однопроходной конверсии CO_2 и уменьшения размера, капитальных затрат и энергопотребления, связанных со стадиями удаления и переработки CO_2 , и исключает необходимость в стадиях отделения H_2 , что дополнительно сокращает капитальные затраты и энергопотребление.

[0088] В таблице 1 ниже показан пример деления на части между внешним вводом #1 (4) и #2 (10) H_2 , потоком сингаза с разным содержанием CO_2 . Для простоты соотношение H_2/CO , равное 1, было зафиксировано для всех случаев и на основе 100 кмоль/ч сингаза, и предполагается 100% удаление и переработка CO_2 (хотя на практике может использоваться значение до примерно 95%).

Таблица 1: Увеличение производства CO при интеграции RWGS

Пото к	CO ₂ , об.%	10%	15%	25%	30%	30% + внешний CO ₂
1	CO ₂ , об.%	10%	15%	25%	30%	50%
	CO, об.%	45%	42,5 %	37,5 %	35%	25%
	H ₂ , об.%	45%	42,5 %	37,5 %	35%	25%
	Эталонный расход сингаза (кмоль/ч)	100	100	100	100	100
	CO ₂ - кмоль/ч	10	15	25	30	30
	CO - кмоль/ч	45	42,5	37,5	35	35
	H ₂ - кмоль/ч	45	42,5	37,5	35	35
14	Внешний ввод CO ₂	0	0	0	0	40
--	Общий доступный CO ₂ для RWGS	10	15	25	30	70
--	Дополнительное производство CO из RWGS (кмоль/ч)	10	15	25	30	70
4	Внешний ввод #1 H ₂ (кмоль/ч) ^a	20	30	50	60	140
10	Внешний ввод #2 H ₂ (кмоль/ч) ^a	55	57,5	62,5	65	105
--	Общий внешний ввод H ₂ (кмоль/ч)	75	87,5	112,5	125	245
11	Общее производство CO установки (кмоль/ч)	55	57,5	62,5	65	105
	% увеличения производства ^b CO	122 %	135%	167%	186 %	300%
16	Увеличение ^b выхода продукта FT	122 %	135%	167%	186 %	300%

^a Общее количество H₂, исходя из целевого отношения H₂/CO, равного 2,0, подаваемое в конечный поток сингаза, подаваемый в расположенную ниже по потоку установку конверсии сингаза в целевой конечный продукт. Деление на части между внешним вводом H₂ #1 и #2 зависит от степени однопроходной конверсии CO₂ в CO в RWGS, которая, в свою очередь, зависит от соотношения H₂/CO₂ в сырье, подаваемом в установку RWGS, и рабочей температуры реактора. Для демонстрации данного изобретения были использованы высокотемпературные RWGS.

^b % увеличения производства CO представляет собой «Общее производство CO установки (кмоль/ч)», деленное на CO в подаваемом эталонном сингазе (кмоль/ч). Увеличение выхода продукта FT пропорционально увеличению производства CO.

[0089] В качестве альтернативы, первая и вторая зоны сепарации CO₂ могут быть объединены в одну единственную зону сепарации CO₂ (фиг.2), что еще больше снизит капитальные затраты для этой новой конструкции. Другой альтернативой может быть комбинирование первой и/или второй зоны сепарации CO₂ с AGR, за которыми следуют фильтры защитного слоя на потоке (3) CO₂ и потоке (9) обедненного CO₂ сингаза для удаления следов загрязнителей в обоих потоках.

[0090] В еще одном варианте осуществления могут быть интегрированы и другие

технологии конверсии CO_2 в CO , такие как, например, электролиз CO_2 в CO и O_2 , или совместный электролиз $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в $\text{H}_2 + \text{CO}$ и O_2 , как представлено выше (уравнение 6 и уравнение 7). В случае электролиза CO_2 внешний ввод H_2 #1 (4) был бы равен нулю, и весь общий внешний ввод H_2 обеспечивался бы за счет внешнего ввода H_2 #2 (10). В случае совместного электролиза $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ внешний ввод H_2 #1 (4) также был бы равен нулю, и общий внешний ввод H_2 , обеспечиваемый за счет внешнего ввода H_2 #2 (10), был бы уменьшен на количество H_2 , образованное на стадии совместного электролиза.

[0091] Несколько различных способов может использоваться для стадий сепарации CO_2 . Это может быть технология селективной мембранной сепарации CO_2 , например, Polaris от MTR или PIX от Air Liquid. Это может быть процесс с аминным растворителем CO_2 со стадиями адсорбции CO_2 и стадиями извлечения CO_2 в результате регенерации растворителя. В предпочтительном альтернативном варианте в качестве растворителя используют охлажденный метанол. В еще одном предпочтительном варианте может быть реализована простая абсорбция/десорбция CO_2 с перепадом давления охлажденного метанола, и использование внешнего ввода #1 водорода (поток 4' и/или 4'') в качестве десорбирующего CO_2 газа, что еще больше снизит потребность в энергопотреблении на стадиях удаления CO_2 .

[0092] В то время как настоящее изобретение было описано в связи со своими конкретными вариантами осуществления, следует понимать, что возможны дополнительные модификации, и данная заявка предполагает охват любых изменений, применений или адаптаций, включая такие отступления от настоящего изобретения, 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 прилагаемой формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ увеличения производства монооксида углерода (CO) и переработки диоксида углерода при обработке синтез-газа, предусматривающий стадии:

пропускания первого потока синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода, через первую зону сепарации, разделяя тем самым указанный первый поток синтез-газа на второй поток, содержащий водород и монооксид углерода, и третий поток, содержащий диоксид углерода;

подачи указанного третьего потока в установку конверсии диоксида углерода в монооксид углерода, получения четвертого потока, содержащего монооксид углерода, и пятого потока, содержащего кислород;

смешивания указанного второго потока и четвертого потока с получением потока продукта сингаза; и

подачи потока продукта сингаза в установку синтеза продукта.

2. Способ увеличения производства монооксида углерода (CO) и переработки диоксида углерода при обработке синтез-газа, предусматривающий стадии:

пропускания первого потока синтез-газа, где указанный первый поток синтез-газа содержит водород, монооксид углерода и диоксид углерода, через первую зону сепарации, разделяя тем самым указанный первый поток синтез-газа на второй поток, содержащий водород и монооксид углерода, и третий поток, содержащий диоксид углерода;

объединения указанного третьего потока с потоком водорода, с образованием четвертого потока, содержащего диоксид углерода и водород;

подачи указанного четвертого потока в установку конверсии диоксида углерода в монооксид углерода, состоящую из реактора обратной конверсии водяного газа (RWGS), для получения пятого потока, содержащего монооксид углерода, водород и непрореагировавший диоксид углерода;

пропускания указанного пятого потока во вторую зону сепарации для удаления непрореагировавшего диоксида углерода и получения потока обедненного CO₂ сингаза, при этом непрореагировавший диоксид углерода рециркулируют обратно в третий поток для объединения с потоком водорода и подачи в реактор RWGS;

объединения H₂ и CO из второго потока и H₂ и CO из потока обедненного CO₂ сингаза, с получением потока продукта сингаза; и

подачи потока продукта сингаза в установку синтеза продукта.

3. Способ по п.2, в котором вторую зону сепарации объединяют с первой зоной сепарации, при этом пятый поток продукта реактора RWGS рециркулируют обратно в первую зону сепарации, извлекая *in-situ* CO₂ из пятого и первого потоков и получая третий поток, содержащий диоксид углерода, из обоих потоков.

4. Способ по п.3, в котором H₂ и CO из пятого потока объединяют в первой зоне сепарации с H₂ и CO из первого потока, образуя второй поток, содержащий водород и монооксид углерода, с получением потока продукта сингаза, который подают в установку синтеза продукта.

5. Способ по любому одному из п.п.2-4, дополнительно предусматривающий смешивание потока продукта сингаза с дополнительным водородом для корректировки требуемого стехиометрического соотношения в установке синтеза продукта.

6. Способ по любому одному из п.п.1-5, в котором установка синтеза продукта представляет собой реактор Фишера-Тропша.

7. Способ по любому одному из п.п.2-6, в котором указанные первая и вторая зоны сепарации включают в себя CO_2 -селективный растворитель, стадию адсорбции CO_2 и стадию регенерации растворителя для получения целевых потоков диоксида углерода.

8. Способ по п.6, в котором CO_2 -селективный растворитель представляет собой метанол, этанол, N-метил-2-пирролидон (NMP), амин, пропиленкарбонат, простой диметиловый эфир полиэтиленгликоля (DMPEG), простой метилизопропиловый эфир полиэтиленгликоля (MPEG), трибутилфосфат или сульфолан.

9. Способ по любому одному из п.п.2-8, в котором весь или часть указанного потока водорода используют в качестве десорбирующего газа для извлечения CO_2 из CO_2 -селективного растворителя в первой зоне сепарации, включая водород в третьем потоке, содержащем диоксид углерода, и уменьшая количество указанного водорода с образованием четвертого потока.

10. Способ по любому одному из п.п.2-9, в котором весь или часть указанного потока водорода используется в качестве десорбирующего газа для извлечения CO_2 из CO_2 -селективного растворителя во второй зоне сепарации, тем самым образуя поток непрореагировавшего диоксида углерода RWGS и дополнительный водород.

11. Способ по любому одному из п.п.8-10, в котором указанные первая и вторая зоны сепарации содержат по меньшей мере одну мембрану, которая является проницаемой для диоксида углерода и удерживает водород и/или монооксид углерода.

12. Способ по любому одному из п.п.2-11, в котором выходящий поток, содержащий воду, получают из реактора RWGS.

13. Способ по п.12, в котором выходящий из реактора RWGS поток охлаждают для конденсации и отделения воды, образующейся в результате реакции RWGS.

14. Способ по п.1, в котором установка конверсии диоксида углерода в монооксид углерода представляет собой установку электролиза CO_2 или установку совместного электролиза $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

15. Способ по любому одному из п.п.2-14, в котором реактор RWGS представляет собой многотрубный каталитический реактор с подогревом, автотермический каталитический реактор, адиабатический каталитический реактор с неподвижным слоем или их комбинацию.

16. Способ по п.15, в котором реактор RWGS содержит никелевый катализатор или катализатор на основе железа.

17. Способ по любому одному из п.п.2-15, в котором реактор RWGS представляет собой высокотемпературный автотермический реактор POX-типа без катализатора.

18. Способ по любому одному из п.п.1-17, в котором указанный первый поток

синтез-газа получают в результате парциального окисления, газификации и/или риформинга углеродсодержащего сырья.

19. Способ по п.18, в котором углеродсодержащий материал содержит пластмассу, металл, неорганическую соль, органическое соединение, промышленные отходы, отходы предприятий утилизации, автомобильный хлам, муниципальные твердые отходы, отходы ICI, отходы C&D, топливо из отходов (RDF), твердое восстановленное топливо, осадок сточных вод, использованные опоры линий электропередач, железнодорожные шпалы, древесину, шины, синтетический текстиль, ковры, синтетический каучук, материалы, полученные из ископаемого топлива, пенополистирол, хлопья полимерной пленки, строительный древесный материал или любую их комбинацию.

20. Способ по любому одному из п.п.2-19, в котором в качестве источника водорода используют возобновляемый источник и/или источник с низкой углеродоемкостью.

21. Способ по п.20, в котором источником водорода является электролиз воды с использованием возобновляемой энергии или энергии с низкой углеродоемкостью, риформинг биогаза, паровой риформинг, источник водорода с низкой углеродоемкостью (CI) или источник H_2 из отходов с низкой углеродоемкостью.

22. Способ по любому одному из п.п.1-21, дополнительно предусматривающий примешивание к третьему потоку внешнего ввода CO_2 или внешнего ввода CO_2 из выходящего технологического потока, увеличение расхода CO_2 перед установкой конверсии CO_2 в CO, вследствие чего происходит увеличение расхода CO в потоке продукта сингаза.

23. Способ по любому одному из п.п.1-22, дополнительно предусматривающий примешивание к третьему потоку риформингового потока, богатого углеродом с низкой углеродоемкостью (CI), увеличение содержания углерода выше по потоку от установки конверсии CO_2 в CO, вследствие чего происходит увеличение расхода CO в потоке продукта сингаза.

24. Способ по п.23, в котором богатый углеродом поток представляет собой отходящий газ или жидкость из установки синтеза продукта.

25. Способ по п.24, в котором богатый углеродом поток представляет собой газ или жидкость из внешнего источника.

26. Способ по любому одному из п.п.23-25, в котором богатый углеродом поток подвергается риформингу или парциальному окислению при высокой температуре перед установкой RWGS с образованием дополнительного сингаза, и при этом горячий поток отходов риформинга смешивают на входе в установку RWGS для обеспечения всего или части тепла, необходимого для эндотермического реактора RWGS, что снижает энергозатраты способа.

27. Способ по п.26, в котором богатый углеродом поток подвергается риформингу при температуре выше $900^\circ C$ перед установкой RWGS.

28. Способ по п.26 или п.27, в котором стадию риформинга проводят в установке

риформинга.

29. Способ по п.28, в котором установка риформинга представляет собой автотермический каталитический реактор, высокотемпературный автотермический реактор РОХ типа или реактор сухого риформинга.

30. Способ увеличения производства монооксида углерода (CO) и переработки диоксида углерода при обработке синтез-газа, предусматривающий стадии:

а) газификации углеродсодержащего материала в псевдооживленном слое с образованием классифицированного неочищенного сингаза;

б) риформинга указанного классифицированного неочищенного сингаза при температуре выше температуры плавления минералов с получением риформингового синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода;

с) пропускания указанного риформингового синтез-газа через первую зону сепарации, разделяя тем самым указанный первый поток синтез-газа на второй поток, содержащий водород и монооксид углерода, и третий поток, содержащий диоксид углерода; и

д) рециркуляции указанного третьего потока, содержащего диоксид углерода, в указанный газификатор с псевдооживленным слоем, с водяным паром или без него и/или O_2 для снижения отношения H_2/CO указанного риформингового синтез-газа, и увеличения общего выхода CO и производительности.

31. Способ по п.30, в котором углеродсодержащий материал содержит пластмассу, металл, неорганическую соль, органическое соединение, промышленные отходы, отходы предприятий утилизации, автомобильный хлам, муниципальные твердые отходы, отходы ICI, отходы C&D, топливо из отходов (RDF), твердое восстановленное топливо, осадок сточных вод, использованные опоры линий электропередач, железнодорожные шпалы, древесину, шины, синтетический текстиль, ковры, синтетический каучук, материалы, полученные из ископаемого топлива, пенополистирол, хлопья полимерной пленки, строительный древесный материал или любую их комбинацию.

32. Способ по п.30 или п.31, в котором указанный второй поток, содержащий водород и монооксид углерода, также содержащий остаточный диоксид углерода, пропускают через вторую зону сепарации, вследствие чего происходит разделение указанного второго синтез-газа на четвертый поток, содержащий водород и монооксид углерода, и пятый поток, содержащий диоксид углерода;

объединяют указанный пятый поток с потоком водорода, с образованием шестого потока, содержащего диоксид углерода и водород;

подают указанный шестой поток в установку конверсии диоксида углерода в монооксид углерода, состоящую из реактора обратной конверсии водяного газа (RWGS), для получения седьмого потока, содержащего монооксид углерода, водород и непрореагировавший диоксид углерода;

пропускают указанный седьмой поток в третью зону сепарации для удаления непрореагировавшего диоксида углерода и получения потока обедненного CO_2 сингаза,

при этом непрореагировавший диоксид углерода рециркулируют обратно в пятый поток для объединения с потоком водорода и подачи в реактор RWGS;

объединяют четвертый поток и поток обедненного CO_2 сингаза с получением потока продукта сингаза; и

подают поток продукта сингаза в установку синтеза продукта.

33. Способ по п.32, дополнительно предусматривающий смешивание потока продукта сингаза с дополнительным водородом для корректировки требуемого стехиометрического соотношения в установке синтеза продукта.

34. Способ по п.32 или п.33, в котором установка синтеза продукта представляет собой реактор Фишера-Тропша.

35. Способ по любому одному из п.п.30-34, в котором указанные первая, вторая и третья зоны сепарации включают в себя CO_2 -селективный растворитель, стадию адсорбции CO_2 и стадию регенерации растворителя для получения целевых потоков диоксида углерода.

36. Способ по любому одному из п.30 и п.п.33-35, в котором указанные первая, вторая и/или третья зоны сепарации объединены в одну зону сепарации.

37. Способ по п.35 или п.36, в котором CO_2 -селективный растворитель представляет собой метанол, этанол, N-метил-2-пирролидон (NMP), амин, пропиленкарбонат, простой диметиловый эфир полиэтиленгликоля (DMPEG), простой метилизопропиловый эфир полиэтиленгликоля (MPEG), трибутилфосфат или сульфолан.

38. Способ по любому одному из п.п.32-37, в котором указанный поток водорода используют в качестве десорбирующего газа для извлечения CO_2 из CO_2 -селективного растворителя в первой зоне сепарации, второй зоне сепарации и/или третьей зоне сепарации.

39. Способ по любому одному из п.п.32-38, в котором указанная первая, вторая и третья зона сепарации содержит по меньшей мере одну мембрану, которая является проницаемой для диоксида углерода и удерживает водород и/или монооксид углерода.

40. Способ по любому одному из п.п.32-38, в котором указанная первая, вторая и третья зоны сепарации содержит по меньшей мере одну PSA или VPSA систему, которая удаляет диоксид углерода и монооксид углерода из водорода, образуя обогащенный водородом поток, и которая высвобождает диоксид углерода и монооксид углерода в поток пониженного давления.

41. Способ по любому одному из п.п.32-40, в котором выходящий поток, содержащий воду, получают из реактора RWGS.

42. Способ по п.41, в котором выходящий из реактора RWGS поток охлаждают для конденсации и отделения воды, образующейся в результате реакции RWGS.

43. Способ по любому одному из п.п.32-42, в котором реактор RWGS представляет собой многотрубный каталитический реактор с подогревом, автотермический каталитический реактор, адиабатический каталитический реактор с неподвижным слоем или их комбинацию.

44. Способ по п.43, в котором реактор RWGS содержит никелевый катализатор или катализатор на основе железа.

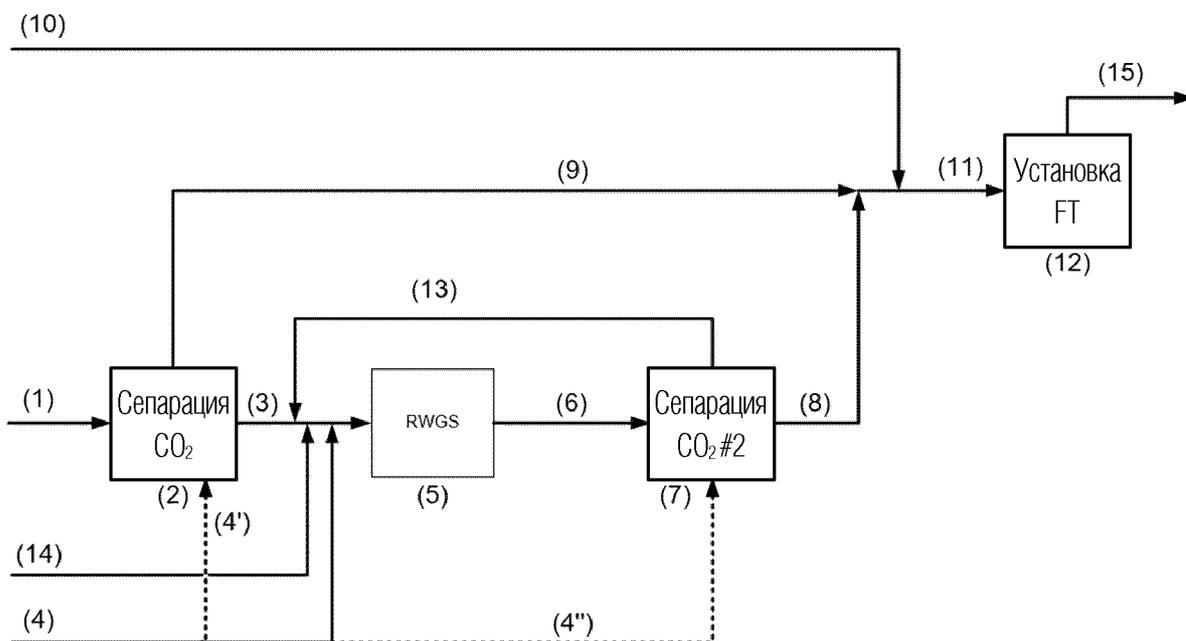
45. Способ по любому одному из п.п.32-44, в котором реактор RWGS представляет собой высокотемпературный автотермический реактор POX-типа без катализатора.

46. Способ по любому одному из п.п.32-45, в котором в качестве источника водорода используют возобновляемый источник и/или источник с низкой углеродоемкостью.

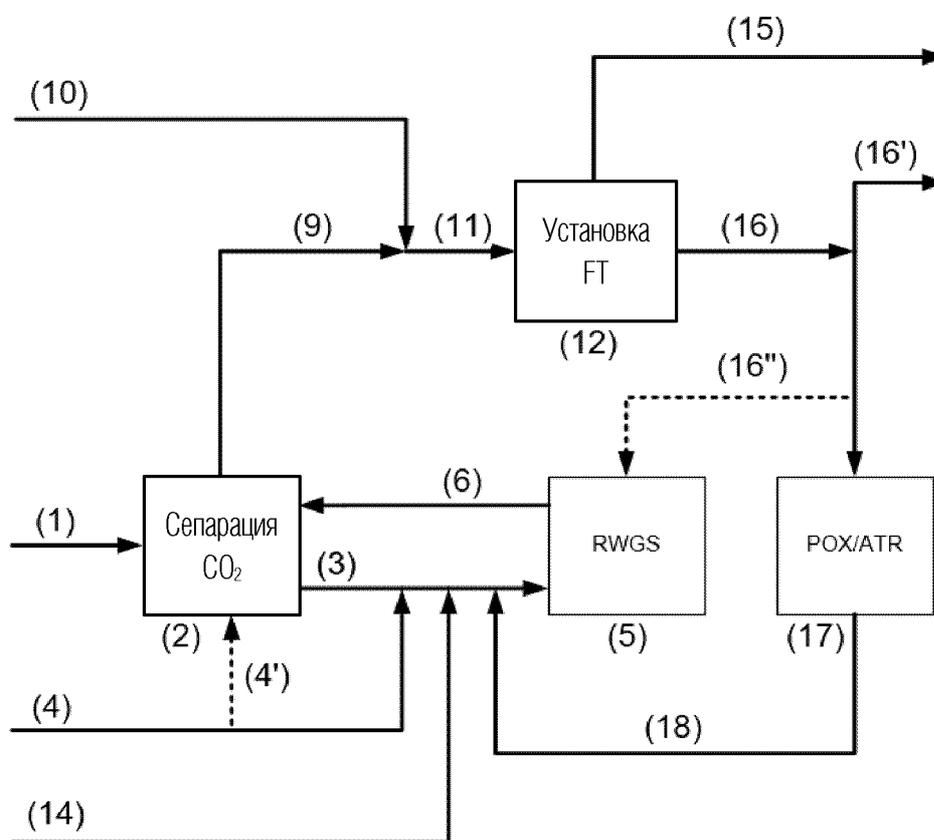
47. Способ по п.46, в котором источником водорода является электролиз воды с использованием возобновляемой энергии или энергии с низкой углеродоемкостью, риформинг биогаза, паровой риформинг, источник «голубого» водорода с низкой углеродоемкостью (CI) или источник H_2 из CI отходов.

48. Способ по любому одному из п.п.30-47, в котором отходящий газ или жидкость из установки синтеза продукта рециркулируют на стадию газификации и/или риформинга.

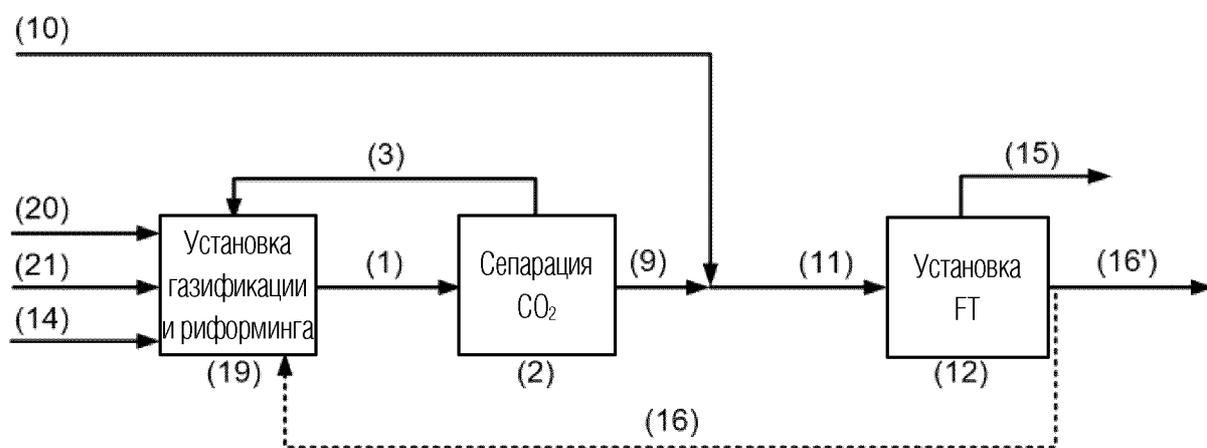
По доверенности



ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3