

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202490570 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.07.31

(22) Дата подачи заявки  
2022.08.26

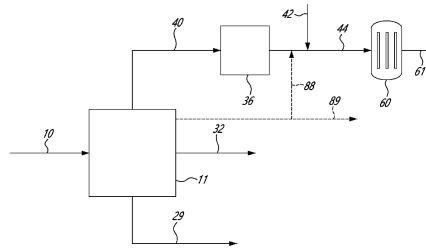
(51) Int. Cl. C10K 3/06 (2006.01)  
C01B 3/02 (2006.01)  
C01B 3/50 (2006.01)  
C07C 29/151 (2006.01)  
C10G 2/00 (2006.01)  
C10K 1/08 (2006.01)

(54) ДОСТИЖЕНИЕ МАКСИМАЛЬНОЙ СТЕПЕНИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДА  
СИНТЕЗ-ГАЗА И ПРЕВРАЩЕНИЯ В БИОТОПЛИВО

(31) 63/237,692  
(32) 2021.08.27  
(33) US  
(86) PCT/CA2022/051292  
(87) WO 2023/023865 2023.03.02  
(71) Заявитель:  
ЭНЕРКЕМ ИНК. (СА)

(72) Изобретатель:  
Крэт Жан-Пьер, Савельева Ксения,  
Ганьон Жереми, Деномм Луи,  
Банвиль Максим, Фуко Максим,  
Шорнэ Мишель (СА)  
(74) Представитель:  
Фелицына С.Б. (РУ)

(57) Предложен способ оптимизации использования углерода синтез-газа и оптимизации чистоты синтез-газа, поступающего из переменного источника промытого синтез-газа, перед подачей на установку конверсии синтез-газа, включающий стадию подачи промытого синтез-газа на установку очистки, заключающую в себе по меньшей мере один узел абсорбции для удаления CO<sub>2</sub> из промытого синтез-газа с получением потока чистого синтез-газа (CO+H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>) и потока, обогащённого CO<sub>2</sub>; и стадию смешивания потока чистого синтез-газа (CO+H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>) с водородом, приводящую к получению потока сбалансированного синтез-газа, при этом поток сбалансированного синтез-газа удовлетворяет требованиям по стехиометрическому отношению и чистоте для установки конверсии синтез-газа.



202490570  
A1

202490570  
A1

## ДОСТИЖЕНИЕ МАКСИМАЛЬНОЙ СТЕПЕНИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДА СИНТЕЗ-ГАЗА И ПРЕВРАЩЕНИЯ В БИОТОПЛИВО

Область техники, к которой относится изобретение

Предложен способ оптимизации использования углерода синтез-газа, чистоты синтез-газа и последующей конверсии синтез-газа на, размещённой далее по ходу потока, установке конверсии синтез-газа.

Предшествующий уровень техники

Получение метанола из синтез-газа является хорошо известной технологией. Традиционно такой синтез-газ получают в результате газификации угля, риформинга природного газа или газификации другого ископаемого топлива, либо каталитического и/или термического риформинга.

Документально подтверждено, что синтез-газ получают на основе аналогичной технологии газификации и/или риформинга с использованием биоуглеродного сырья, такого как биомасса (например, древесина, сельскохозяйственные отходы или быстрорастущие культуры), пластика, остатков и/или отходов, обогащённых биомассой. Производство синтез-газа используют для получения спирта (такого как метанол, этанол и пропанол), универсального заменителя топлива (например, углеводорода) и/или других химических продуктов (например, уксусной кислоты, акриловой кислоты или метилацетата).

Некоторые технологии газификации и/или риформинга углеродсодержащего твёрдого или жидкого сырья завершаются образованием потоков сырого синтез-газа с отношением  $H_2/CO$  ниже 2,0, которое требуется по стехиометрии для получения метанола, спирта и продуктов синтеза Фишера-Тропша. Отношение  $H_2/CO$  газа, образующегося в результате осуществления указанных процессов, часто ниже 1,5 и даже достигает 0,7 и ниже.

В конструктивное исполнение установок газификации и/или риформинга угля или жидкого ископаемого топлива, производящих сырой синтез-газ с отношением  $H_2/CO$  ниже стехиометрического значения, требуемого для реакций получения желаемого конечного продукта, как правило, включают реактор конверсии водяного газа для смещения части избыточного  $CO$  в сторону образования дополнительного  $H_2$  с целью изменения баланса отношения  $H_2/CO$  установки в целом (по реакции 1, приведённой ниже). В указанном реакторе конверсии водяного газа образуется также  $CO_2$  как побочный продукт. Поскольку на установке в целом имеется избыток  $CO_2$ , требуется технологическая

установка для его удаления. Источники сырья обычно также содержат серу, которая превращается в соединения восстановленной серы ( $H_2S$ ,  $COS$  и т.д.) на установках газификации и/или риформинга, такая типичная установка включает также узел удаления кислого газа (AGR), в котором удаляют и  $CO_2$ , и соединения серы. Соединения серы представляют собой загрязнители или яды для некоторых катализаторов конверсии синтез-газа, а также являются нежелательными в большинстве конечных химических и/или топливных продуктов.



В зависимости от конкретного катализатора и/или желаемых конечных продуктов, из синтез-газа необходимо удалять азотные загрязнители, такие как  $HCN$ ,  $NH_3$  и/или амин. Такие азотные загрязнители также можно удалять в узле удаления кислого газа, в сочетании с другой технологией или без такой технологии. Промышленно доступный катализатор Фишера-Тропша на основе кобальта является примером катализатора, который может выдерживать только сверхнизкую концентрацию таких азотных загрязнителей, при этом также требуется достигать сверхнизкой концентрации серных загрязнителей. Удаление азотных загрязнителей из синтез-газа также может благоприятствовать другой технологии конверсии синтез-газа, такой как, получение метанола или этанола, для предотвращения образования триметиламина (ТМА) по реакции метанола с  $NH_3$  и последующих дополнительных мер очистки с целью удаления ТМА из конечного желаемого продукта.

На установке валоризации газификации и/или риформинга биомассы, обогащённого биомассой сырья или отходов, такой подход имеет негативное влияние, выражающееся в потере ценных биогенных атомов углерода по реакции сдвига оксида углерода (уравнение 1), которая завершается не образованием конечного биогенного продукта, а скорее избыточного  $CO_2$ ; на установке необходимо либо повышать добавленную стоимость  $CO_2$  как очень малоценного для продажи товара и/или безопасно выпускать в атмосферу после обработки и усиливать парниковый эффект установки. Это также применимо к газификации отходов, обогащённых пластиком, отходов, содержащих значительную долю небиологических материалов, или отходов небиологического ископаемого происхождения.

Таким образом, по-прежнему существует потребность в разработке способа минимизации потери атомов углерода (по большей части, в виде  $CO_2$ ) и повышении выхода посредством доведения до максимума общей степени превращения углеродсодержащего синтез-газа, равно как и степени превращения углеродсодержащего сырья, в конечный желаемый продукт.

### Сущность изобретения

Предложен способ оптимизации использования углерода синтез-газа, оптимизации чистоты синтез-газа и последующей конверсии синтез-газа на, размещённой далее по ходу потока, установке конверсии синтез-газа, поступающего из источника промытого синтез-газа, включающий стадию подачи промытого синтез-газа на установку очистки, заключающую в себе по меньшей мере один узел абсорбции для частичного удаления  $\text{CO}_2$  из указанного промытого синтез-газа с получением потока чистого синтез-газа и потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ ; стадию смешивания потока чистого синтез-газа с водородом, приводящую к получению потока сбалансированного синтез-газа, при этом поток сбалансированного синтез-газа удовлетворяет требованию по стехиометрическому отношению для установки конверсии синтез-газа; и стадию подачи упомянутого потока сбалансированного синтез-газа на указанную установку конверсии синтез-газа.

В одном из вариантов осуществления по меньшей мере в одном узле абсорбции дополнительно удаляют соединения серы и получают добавочный поток, обогащённый соединением серы.

В следующем варианте осуществления соединение серы представляет собой  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  или их сочетание.

В другом варианте осуществления по меньшей мере в одном узле абсорбции дополнительно удаляют азотные соединения-загрязнители, которые объединяют с потоком, обогащённым соединениями серы, или получают добавочный поток, обогащённый азотными загрязнителями.

В одном из вариантов осуществления варьирующийся источник промытого синтез-газа содержит от 25 до 45 мол. %  $\text{H}_2$ , от 30 до 65 мол. %  $\text{CO}$  и от 6 до 40 мол. %  $\text{CO}_2$ .

В следующем варианте осуществления состав потока чистого синтез-газа включает от 30% до 50 мол. %  $\text{H}_2$ , от 40 до 68 мол. %  $\text{CO}$  и от 0 до 25 мол. %  $\text{CO}_2$ .

В последующем варианте осуществления содержание углерода ( $\text{CO}_2 + \text{CO}$ ) в оптимизированном синтез-газе, сбалансированном по степени извлечения углерода, позволяет увеличивать конверсию углерода промытого синтез-газа в конечный желаемый продукт более, чем на 65%.

В варианте осуществления способ, описанный в настоящем документе, дополнительно включает стадию возвращения потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ , в точку, находящуюся выше по ходу потока от установки очистки, предпочтительно на установку газификации, для использования в качестве инертного газа; отведения указанного потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ , для улавливания и хранения углерода (CCS), и/или получения легко реализуемого товарного  $\text{CO}_2$  из упомянутого потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ .

В конкретном варианте осуществления установка очистки представляет собой установку для удаления кислого газа (AGR), заключающую в себе селективный растворитель для абсорбирования  $\text{CO}_2$  и соединений серы из промытого синтез-газа в узле абсорбции при использовании указанного селективного растворителя, с получением насыщенного растворителя и потока чистого синтез-газа; отвода насыщенного растворителя по меньшей мере по одной циркуляционной петле; предварительного мгновенного испарения указанного насыщенного растворителя при промежуточном давлении для извлечения абсорбированных  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , с получением потока  $\text{CO}_2$ , обогащённого  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , и потока отпаренного растворителя; мгновенного испарения отпаренного растворителя при более низком давлении для извлечения  $\text{CO}_2$  с образованием невоспламеняющегося потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ , и второго отпаренного растворителя; и отпаривания второго отпаренного растворителя в первом узле отпарки для удаления соединений серы с получением потока, обогащённого соединениями серы, и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции.

В ещё одном варианте осуществления первую часть насыщенного растворителя отводят по первой циркуляционной петле, а вторую часть насыщенного растворителя отводят по второй циркуляционной петле; первую часть насыщенного растворителя предварительно мгновенно испаряют при промежуточном давлении, извлекая  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением первого потока  $\text{CO}_2$ , обогащённого  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , а также первого отпаренного растворителя, а вторую часть насыщенного растворителя предварительно мгновенно испаряют при промежуточном давлении, извлекая  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением второго потока  $\text{CO}_2$ , обогащённого  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , а также второго отпаренного растворителя; первый отпаренный растворитель испаряют при более низком давлении с образованием невоспламеняющегося потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ , и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции; первый и второй потоки  $\text{CO}_2$ , обогащённые  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , возвращают в поток промытого синтез-газа до узла абсорбции, а второй отпаренный растворитель отпаривают в узле отпарки для удаления сернистых загрязнителей (например,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  и т.д.), с получением потока, обогащённого  $\text{H}_2\text{S}$ , и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции.

В другом варианте осуществления установка очистки представляет собой установку для удаления кислого газа (AGR), заключающую в себе селективный растворитель для абсорбирования  $\text{CO}_2$ , соединений серы и соединений азота из промытого синтез-газа в узле абсорбции при использовании указанного селективного растворителя, с получением насыщенного растворителя и потока чистого синтез-газа; отвода

насыщенного растворителя по меньшей мере по одной циркуляционной петле; предварительного мгновенного испарения указанного насыщенного растворителя при промежуточном давлении для извлечения абсорбированных  $H_2$  и  $CO$  с получением потока  $CO_2$ , обогащённого  $H_2$  и  $CO$ , и потока отпаренного растворителя; мгновенного испарения отпаренного растворителя при более низком давлении для извлечения  $CO_2$  с образованием невоспламеняющегося потока, обогащённого  $CO_2$ , и второго отпаренного растворителя; и отпаривания второго отпаренного растворителя в узле отпарки для удаления соединений серы и азота с получением потока, обогащённого соединениями серы и азота, а также чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции.

В ещё одном варианте осуществления первую часть насыщенного растворителя отводят по первой циркуляционной петле, вторую часть насыщенного растворителя отводят по второй циркуляционной петле, а третью часть насыщенного растворителя отводят по третьей циркуляционной петле, при этом первую часть насыщенного растворителя предварительно мгновенно испаряют при промежуточном давлении, извлекая  $H_2$  и  $CO$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением первого потока  $CO_2$ , обогащённого  $H_2$  и  $CO$ , а также первого отпаренного растворителя; а вторую часть насыщенного растворителя предварительно мгновенно испаряют при промежуточном давлении, извлекая  $H_2$  и  $CO$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением второго потока  $CO_2$ , обогащённого  $H_2$  и  $CO$ , а также второго отпаренного растворителя; и, необязательно, третью часть насыщенного растворителя предварительно мгновенно испаряют при промежуточном давлении, извлекая  $H_2$  и  $CO$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением третьего потока  $CO_2$ , обогащённого  $H_2$  и  $CO$ , а также третьего отпаренного растворителя; первый отпаренный растворитель испаряют при более низком давлении с образованием невоспламеняющегося потока, обогащённого  $CO_2$ , и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции; первый, второй и необязательный третий потоки  $CO_2$ , обогащённые  $H_2$  и  $CO$ , возвращают в поток промытого синтез-газа до узла абсорбции; а второй и третий отпаренные растворители отпаривают в узле отпарки для удаления соединений серы и азота, с получением потока, обогащённого соединениями серы и азота, а также чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции.

В следующем варианте осуществления третью часть насыщенного растворителя отводят по третьей циркуляционной петле. Третью часть насыщенного растворителя предварительно испаряют мгновенно при промежуточном давлении, извлекая  $H_2$  и  $CO$ , содержащиеся в третьем насыщенном растворителе, с получением третьего потока  $CO_2$ , обогащённого  $H_2$  и  $CO$ , а также третьего отпаренного растворителя. Третий поток  $CO_2$ ,

обогащённый  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , возвращают в поток промытого синтез-газа до узла абсорбции. Третий отпаренный растворитель отпаривают в том же узле отпарки, что и второй отпаренный растворитель, для удаления  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$ , с получением потока, обогащённого  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{NH}_3$  и/или  $\text{HCN}$  (т.е. загрязнителями синтез-газа), а также объединённого чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции.

В дополнительном варианте осуществления, третий отпаренный растворитель отпаривают во втором отдельном узле отпарки для удаления  $\text{NH}_3$  и/или  $\text{HCN}$ , с получением потока, обогащённого  $\text{NH}_3$  и/или  $\text{HCN}$ .

В одном из вариантов осуществления первый и/или второй узлы отпарки представляют собой термическую отпарную колонну для удаления соединений серы и/или азота, с получением газового потока, обогащённого соединениями серы, и/или газового потока, обогащённого соединениями азота, а также чистых растворителей, при этом чистые растворители возвращают обратно по меньшей мере в один узел абсорбции.

В одном из вариантов осуществления узел отпарки представляет собой термическую отпарную колонну для удаления сернистых загрязнителей, с получением газового потока, обогащённого  $\text{H}_2\text{S}$  и/или сернистыми загрязнителями, а также чистого растворителя, при этом чистый растворитель возвращают обратно по меньшей мере в один узел абсорбции.

В определённом варианте осуществления второй узел отпарки представляет собой термическую отпарную колонну для удаления азотистых загрязнителей, с получением газового потока, обогащённого  $\text{NH}_3$  и/или  $\text{HCN}$ , а также чистого растворителя, при этом чистый растворитель возвращают обратно по меньшей мере в один узел абсорбции.

В другом варианте осуществления, с целью достижения заданного содержания  $\text{CO}_2$  в конечном потоке чистого синтез-газа регулируют скорости потока в контуре растворителя, а также температуры и давления на стадиях предварительного мгновенного испарения.

В дополнительном варианте осуществления соединение серы представляет собой  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  или их сочетание.

В дополняющем варианте осуществления азотными загрязняющими веществами являются  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ , амин или их сочетание.

В одном из вариантов осуществления источники промытого синтез-газа характеризуются переменным выходом, скоростью потока и/или составом с течением времени.

В дополнительном варианте осуществления изменчивость источников промытого синтез-газа обусловлена переменным характером разнородной биомассы отходов, отходов

и/или источника пластиковых отходов.

В определённом варианте осуществления чистый растворитель (растворители) охлаждают перед возвращением по меньшей мере в один узел абсорбции.

В другом варианте осуществления термическая отпарная колонна (колонны) включает колонну, заключающую в себе кипятильник и конденсатор.

В одном из вариантов осуществления невоспламеняющийся поток, обогащённый  $\text{CO}_2$ , дополнительно используют в качестве инертного газа, извлекают для улавливания и хранения углерода (CCS) и/или для получения легко реализуемого товарного  $\text{CO}_2$ .

В дополняющем варианте осуществления способ дополнительно включает обработку потока чистого синтез-газа с использованием по меньшей мере одного слоя твёрдого адсорбента до или после смешивания потока чистого синтез-газа с водородом.

В одном из вариантов осуществления по меньшей мере один слой адсорбента содержит адсорбент на основе оксида алюминия для удаления  $\text{HCl}$  и галогена, адсорбент на основе  $\text{ZnO}$  для удаления  $\text{HCl}$  (и галогена) и  $\text{H}_2\text{S}$ , адсорбент на основе  $\text{Cu}$  для удаления  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  и арсина, а также адсорбент для удаления карбониллов.

В другом варианте осуществления узел абсорбции представляет собой колонну, заключающую в себе по меньшей мере 3 секции зон массопереноса.

В ещё одном варианте осуществления узел абсорбции представляет собой колонну, заключающую в себе по меньшей мере 4 секции зон массопереноса.

В следующем варианте осуществления секции зон массопереноса расположены в отдельных колоннах.

В дополнительном варианте осуществления водород поставляют из внешнего источника.

В одном из вариантов осуществления поставляемый водород получен из возобновляемого источника и/или источника с низкой углеродоёмкостью.

В другом варианте осуществления поставляемый водород получен электролизом воды при использовании возобновляемой энергии или энергии с низкой углеродоёмкостью, риформингом биогаза или паровым риформингом, из источника водорода с низкой углеродоёмкостью (CI) или источника  $\text{H}_2$ , произведённого из отходов с низкой CI.

В конкретном варианте осуществления установка очистки или AGR включает в качестве растворителя охлаждённый метанол.

В одном из вариантов осуществления давление и температуру предварительного мгновенного испарения регулируют с целью достижения заданного содержания  $\text{CO}_2$  и степени извлечения в конечном потоке чистого синтез-газа.



В следующем варианте осуществления поток сбалансированного синтез-газа удовлетворяет требованию стехиометрического отношения для установки конверсии синтез-газа с целью получения топлива, химического продукта или продукта синтеза Фишера-Тропша.

В другом варианте осуществления химическим продуктом или топливом является метанол или этанол.

В одном из вариантов осуществления продуктом синтеза Фишера-Тропша является дизельное топливо, керосин, реактивное топливо или нефтя, либо их смесь.

В другом варианте осуществления в потоке чистого синтез-газа на установке AGR достигается концентрация менее 100 ч/млрд. об., менее 10 ч/млрд. об. или в качестве альтернативы менее 5 ч/млрд. об. HCN и NH<sub>3</sub>.

В одном из вариантов осуществления в потоке чистого синтез-газа на установке AGR достигается концентрация менее 10 ч/млн. об., менее 5 ч/млн. об., менее 1 ч/млн. об. или в качестве альтернативы, менее 0,1 ч/млн. об. всех соединений серы.

В другом варианте осуществления в потоке чистого синтез-газа достигается концентрация менее 10 ч/млрд. об., или в качестве альтернативы, менее 5 ч/млрд. об. соединений серы, галогенсодержащих соединений, арсина и/или карбонила металла в слое твёрдого адсорбента.

В одном из вариантов осуществления галогенсодержащими соединениями являются HCl, HF, HBr или их сочетание.

В следующем варианте осуществления металлом является Ni, Fe или их сочетание.

В другом варианте осуществления концентрацию H<sub>2</sub>S в потоке чистого синтез-газа доводят до достижения конкретной желаемой концентрации с целью удовлетворения требования для последующей установки конверсии синтез-газа; при этом достигается низкий уровень концентрации HCN и/или NH<sub>3</sub>.

В ещё одном варианте осуществления концентрацию H<sub>2</sub>S в потоке чистого синтез-газа поддерживают ниже 200 ч/млн об.

В ином варианте осуществления концентрацию H<sub>2</sub>S в потоке чистого синтез-газа поддерживают ниже 100 ч/млн об.

В другом варианте осуществления способ, изложенный в настоящем документе, дополнительно включает наличие установки обратной реакции конверсии водяного газа (RWGS) для превращения части извлечённого CO<sub>2</sub>, вместе с частью поставляемого извне H<sub>2</sub>, в целях образования добавочного оксида углерода перед установкой конверсии синтез-газа.

В следующем варианте осуществления дополнительно полученный CO смешивают

с частью чистого синтез-газа для образования чистого синтез-газа с повышенным содержанием CO.

В другом варианте осуществления CO<sub>2</sub> возвращают обратно на установку газификации и/или риформинга углеродсодержащего сырья для снижения отношения H<sub>2</sub>/CO промытого синтез-газа, повышения общего выхода и выработки CO, а также образования промытого синтез-газа с повышенным содержанием CO и чистого синтез-газа с повышенным содержанием CO.

В одном из вариантов осуществления чистый синтез-газ с повышенным содержанием CO смешивают с водородом, получая поток сбалансированного синтез-газа, при этом поток сбалансированного синтез-газа удовлетворяет требованию по стехиометрическому отношению для установки конверсии синтез-газа.

В другом варианте осуществления на установке конверсии синтез-газа in-situ конвертируется смесь (H<sub>2</sub>+CO) и не конвертируется смесь (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>).

В ещё одном варианте осуществления способ, изложенный в настоящем документе, дополнительно включает добавление внешнего источника CO<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>, поступающего из выходящего потока другого процесса, в поток чистого синтез-газа, вместе с внешним источником водорода, для получения сбалансированного синтез-газа с ещё более высоким содержанием углерода, который удовлетворяет стехиометрическому отношению желаемого конечного продукта, дополнительно увеличивая таким образом выработку желаемого конечного продукта.

В одном из вариантов осуществления установка очистки позволяет достигать степени извлечения H<sub>2</sub>+CO в чистом синтез-газе, составляющей выше 99%.

В следующем варианте осуществления промытый синтез-газ получен в результате газификации и/или риформинга углеродсодержащего материала. Термин «углеродсодержащий материал» относится к любому газу, жидкости или твёрдому телу, которые содержат атом «углерода». В большинстве случаев указанные атомы могут быть получены из растений или животных и их производных или из ископаемого топлива и его производного. В качестве примеров такие материалы включают твёрдые бытовые отходы (ТБО), промышленные отходы, отходы оптово-розничной торговли и общественных учреждений (IC&I); отходы строительства и сноса (C&D); любой нефтяной продукт; пластик; однородную и/или неоднородную биомассу, но не ограничиваются ими.

В конкретном варианте осуществления углеродсодержащий материал включает в себе пластик, металл, неорганическую соль, органическое соединение, промышленные отходы; отбракованное сырьё предприятий, перерабатывающих отходы, автомобильный хлам, твёрдые бытовые отходы, отходы ICI, отходы C&D; топливо, полученное из отходов

(RDF); твёрдое топливо из вторичных ресурсов, осадок сточных вод, использованный столб электропередачи, железнодорожные шпалы, древесину, шину, синтетический текстильный материал, ковёр, синтетический каучук; материалы, полученные из ископаемого топлива; пенополистирол, многослойный флок, строительный древесный материал или их любое сочетание. Способ, соответствующий изобретению, применим, в принципе, к любому материалу на основе углерода. В данном случае несущественно, является топливо биогенным или не биогенным.

В следующем варианте осуществления углеродсодержащий материал представляет собой биомассу; отходы, обогащённые биомассой; отходы, обогащённые пластиком, или отходы.

В другом варианте осуществления углеродсодержащий материал представляет собой пластиковые отходы, резиновые отходы или отходы, обогащённые шинами.

В одном из вариантов осуществления на установке очистки извлекают добавочный источник  $\text{CO}_2$  за счёт добавления узла выделения и очистки  $\text{CO}_2$  для получения высококачественных и/или сверхчистых потоков  $\text{CO}_2$ .

В следующем варианте осуществления узел выделения и очистки  $\text{CO}_2$  включает в себе первичную и/или вторичную колонны  $\text{CO}_2$ , при этом в первичной колонне  $\text{CO}_2$  получают  $\text{CO}_2$  среднего качества и/или во вторичной колонне  $\text{CO}_2$  получают  $\text{CO}_2$  высокого качества.

В другом варианте осуществления часть или весь растворитель, насыщенный  $\text{CO}_2$ , из первой циркуляционной петли используют как промывочную среду в первичной и/или вторичной колоннах  $\text{CO}_2$ ; растворитель, насыщенный  $\text{CO}_2$  и соединениями серы, подают из второй циркуляционной петли в нижнюю часть первичной колонны  $\text{CO}_2$ ; растворитель, насыщенный  $\text{CO}_2$  и соединениями серы, подают из нижней части первичной колонны  $\text{CO}_2$  во вторичную колонну  $\text{CO}_2$ ; а насыщенный растворитель, обогащённый соединениями серы, подают из нижней части вторичной колонны  $\text{CO}_2$  в узел отпарки.

В одном из вариантов осуществления  $\text{CO}_2$  высокого качества дополнительно обрабатывают при помощи твёрдого адсорбента для получения  $\text{CO}_2$  сверхвысокого качества.

В определённом варианте осуществления  $\text{CO}_2$  сверхвысокого качества добавляют в поток чистого синтез-газа вместе с внешним источником водорода для получения сбалансированного синтез-газа с ещё более высоким содержанием углерода, который удовлетворяет стехиометрическому отношению желаемого конечного продукта, дополнительно увеличивая таким образом выработку желаемого конечного продукта; продают за пределами предприятия и/или направляют на хранение.

В другом варианте осуществления полученный  $\text{CO}_2$  сверхвысокого качества, вместе с добавочным, поставляемым извне водородом, направляют на отдельную вторую установку конверсии синтез-газа, на которой из  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  производят желаемый конечный сопутствующий продукт.

В ещё одном варианте осуществления установка конверсии синтез-газа в сопутствующий продукт представляет собой реактор каталитического синтеза метанола, реактор синтеза Фишера-Тропша, в котором используют катализатор на основе железа, или реактор синтеза этанола, в котором используют биокатализатор на основе микроорганизмов.

В одном из вариантов осуществления на первой установке конверсии синтез-газа в желаемый конечный продукт *in-situ* может конвертироваться смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  и не может конвертироваться смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ .

В определённом варианте осуществления установка очистки включает в себе узел отпарки, включающий отпарную колонну с отдельной загрузкой с по меньшей мере с верхней и нижней секциями зон массопереноса, при этом метанол, насыщенный соединениями азота, подают в верхнюю часть отпарной колонны и над верхней зоной массопереноса, тогда как метанол, насыщенный соединениями серы, подают в середину отпарной колонны в промежутке между верхней и нижней секциями зон массопереноса.

Краткое описание чертежей

Далее обратимся к сопроводительным чертежам.

На фиг. 1 изображена технологическая схема способа, описанного в настоящем документе, в соответствии с вариантом осуществления.

На фиг. 2 изображена технологическая схема способа, описанного в настоящем документе, в соответствии с вариантом осуществления, включающим подробности установки очистки.

На фиг. 3 изображена технологическая схема способа, описанного в настоящем документе, в соответствии с вариантом осуществления, включающим подробности установки очистки и возможность достижения высокой эффективности удаления  $\text{HCN}$  и/или  $\text{NH}_3$ .

На фиг. 4 изображена технологическая схема способа, описанного в настоящем документе, в соответствии с вариантом осуществления, включающим подробности установки очистки и возможность достижения высокой эффективности удаления  $\text{HCN}$  и/или  $\text{NH}_3$  во втором узле отпарки.

На фиг. 5 изображена технологическая схема способа, описанного в настоящем документе, в соответствии с вариантом осуществления, включающим подробности

установки выделения и очистки CO<sub>2</sub> и возможность извлечения добавочного сверхчистого CO<sub>2</sub> высокого качества на установке AGR. На фиг. 5 также показана конфигурация, где установлена четвёртая зона массопереноса для удаления HCN/NH<sub>3</sub> в отдельной колонне.

На фиг. 6 изображена технологическая схема способа, описанного в настоящем документе, в соответствии с вариантом осуществления, включающим подробности узла отпарки с отдельной загрузкой соединений азота и серы, а также возможность дальнейшего повышения эффективности установки AGR.

#### Подробное описание

В соответствии с настоящим раскрытием предложен способ оптимизации использования углерода синтез-газа, чистоты синтез-газа и последующей конверсии синтез-газа на размещённой далее по ходу потока установке конверсии синтез-газа.

Предложен способ максимального повышения выхода продукта, получаемого из синтез-газа (например, метанола) в результате газификации и/или риформинга углеродсодержащего сырья переменного состава, когда доступен внешний источник водорода, предпочтительно, зелёный, возобновляемый или с низкой углеродоёмкостью.

Раскрыто, что вместо сдвига за счет избыточного CO в сторону образования H<sub>2</sub> на установке, использующей углеродсодержащее сырьё, на установку можно было бы поставлять внешний источник водорода и объединять с установкой синтез-газа, обогащённого CO, для сбалансирования общего отношения H<sub>2</sub>/CO установки до уровня, требуемого для стехиометрического отношения, вытекающего из реакций получения желаемого конечного продукта.

Известно также, что некоторые химические продукты и топливо можно получать по реакции H<sub>2</sub> и CO, а также H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. Одним из таких продуктов является метанол, а также продукты синтеза Фишера-Тропша с использованием катализатора на основе железа, и этанол, получаемый с использованием биокатализатора на основе микроорганизмов.

На большинстве существующих установок превращения синтез-газа в метанол последний получают в каталитическом реакторе по следующим химическим реакциям.



Является понятным и необходимым требование минимального количества CO<sub>2</sub> в синтез-газе, поступающем в метанольный реактор, для достижения высокой производительности по метанолу и более высокой чистоты метанола в расчёте на сухое

вещество (т.е. кг/ч метанола на кг катализатора).

На типичной современной установке превращения синтез-газа в метанол готовят свежий синтез-газ, направляемый в контур метанольного реактора. Для достижения высокой эффективности углерода (конверсии CO и CO<sub>2</sub> в метанол) свежий синтез-газ должен быть сбалансированным, т.е. любой большой избыток CO, CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub> приведёт к потерям ценных молекул с газовым потоком продувки контура реактора, поскольку неизбежно некоторые неконденсирующиеся газы, которые действуют как инертный газ/разбавитель (обычно N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и т. д.) должны будут отдуваться из системы.

Полностью сбалансированный синтез-газ будет характеризоваться стехиометрическим отношением или числом (SN), равным 2,0, теоретически приводящим к полной конверсии H<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub> в метанол в соответствии с тремя приведёнными выше реакциями. Как правило, рекомендуется небольшой избыток H<sub>2</sub>, позволяющий достигать SN немного выше 2.

$$SN = \frac{(H_2 - CO_2)}{(CO + CO_2)} \quad (5)$$

Поскольку при помощи современной конструкции метанольного реактора и катализатора можно превращать в метанол также и CO<sub>2</sub> вместе с H<sub>2</sub>, на установках газификации и/или риформинга обогащённого углеродом сырья, включающих внешний источник водорода, можно получать положительный эффект от новой конструкции установки, предлагаемой в настоящем документе, которая максимально увеличит извлечение CO и CO<sub>2</sub>, полученных из углеродсодержащего сырья, для достижения более высокого выхода метанола.

В таблице 1 показан диапазон концентраций CO<sub>2</sub> в свежем газе для постоянного стехиометрического числа (SN), равного 2,04, находящийся в пределах от нулевого содержания CO<sub>2</sub> (весь метанол образуется по уравнению 2) до нулевого содержания CO (весь метанол образуется по общей реакции 4). Соответственно, метанол можно получать из следующего сырья: от обогащённого CO синтез-газа до обогащённого CO<sub>2</sub> синтез-газа и при любом соотношении между ними.

Таблица 1: Концентрация CO<sub>2</sub> в свежем газе метанольного реактора при постоянном SN

Состав синтез-газа (% об./об.) – Основные компоненты				SN
H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	% неконденсирующихся и других компонентов (N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> и т.д.)	
66,0%	32,3%	0,0%	1,8%	2,04
66,9%	28,3%	3,0%	1,8%	2,04

Состав синтез-газа (% об./об.) – Основные компоненты				SN
H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	% неконденсирующихся и других компонентов (N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> и т.д.)	
67,5%	25,7%	5,0%	1,8%	2,04
68,2%	23,0%	7,0%	1,8%	2,04
69,2%	19,0%	10,0%	1,8%	2,04
70,0%	15,7%	12,5%	1,8%	2,04
70,8%	12,4%	15,0%	1,8%	2,04
71,7%	9,1%	17,5%	1,8%	2,04
72,5%	5,7%	20,0%	1,8%	2,04
73,9%	0,0%	24,3%	1,8%	2,04

Одна из проблем газификации и/или риформинга отходов, обогащённых пластиком отходов, биомассы и/или обогащённых биомассой отходов заключается в изменчивости состава сырья газификации/риформинга с течением времени (еженедельные, ежемесячные изменения вследствие переменного характера такого сырья), что оказывает влияние на выход H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (скорость потока) и концентрацию загрязнителей в получаемом промытом синтез-газе, т.е. «варьирование источника промытого синтез-газа». Затем конструкция следующих далее по ходу потока установок, особенно, установки очистки, должна обладать возможностью управлять переменным составом синтез-газа при максимальной степени извлечения CO и CO<sub>2</sub> для достижения максимальной производительности по метанолу или биотопливу и одновременном достижении целевого удаления загрязнителей.

В одном из вариантов осуществления загрязнители включают соединения серы, такие как H<sub>2</sub>S, COS и/или CS<sub>2</sub>, соединения азота, такие как HCN, NH<sub>3</sub> и/или амин, воду и ароматические соединения, такие как бензол, толуол и ксилол, но не ограничиваются ими. Азот (N<sub>2</sub>) не является загрязнителем.

В следующем варианте осуществления установка очистки представляет собой узел удаления кислых газов (AGR), заключающий в себе селективный растворитель для абсорбирования CO<sub>2</sub>, сернистых загрязнителей (например, H<sub>2</sub>S, COS, и/или CS<sub>2</sub> и т. д.) и азотистых загрязнителей (например, HCN, NH<sub>3</sub> и/или амина).

Как описано выше, способ, разработанный для получения метанола на основе газификации и/или риформинга углеродсодержащего сырья, также применим к другому продукту, для производства которого используют метанол как промежуточный продукт и/или который получают непосредственно из синтез-газа и/или иного промежуточного продукта.

В одном из вариантов осуществления углеродсодержащий материал/сырьё включает в себе пластик, металл, неорганическую соль, органическое соединение, промышленные отходы; отбракованное сырьё предприятий, перерабатывающих отходы, автомобильный хлам, твёрдые бытовые отходы, отходы ICI, отходы C&D; топливо, полученное из отходов (RDF); твёрдое топливо из вторичных ресурсов, осадок сточных вод, использованный столб электропередачи, железнодорожные шпалы, древесину, шину, синтетический текстильный материал, ковёр, синтетический каучук; материалы, полученные из ископаемого топлива; пенополистирол, многослойный флок, строительный древесный материал или их любое сочетание. Соответственно, это охватывается способом получения метанола путём газификации и/или риформинга углеродсодержащего сырья, такого как, например, биомасса, обогащённые биомассой отходы, обогащённые пластиком отходы и/или отходы.

Как отображено на фиг. 1, предлагается способ, описанный в настоящем документе, который включает достижение максимальной степени извлечения водорода, оксида углерода и диоксида углерода на установке 11 очистки. Промытый синтез-газ 10 вначале подают на установку 11 очистки с целью оптимизации степени извлечения  $\text{CO}_2$  на установке 11 очистки для достижения максимального содержания  $\text{CO}_2$  в чистом синтез-газе 40, покидающем установку 11 очистки. Поставляемый извне водород 42 впрыскивают в чистый синтез-газ 40 для приготовления сбалансированного свежего синтез-газа 44, подаваемого на установку 60 каталитической конверсии синтез-газа с целью получения желаемого конечного продукта 61. Образуется невоспламеняющийся поток 32, обогащённый  $\text{CO}_2$ , который можно использовать как поток инертного газа на входе в установку. В дополнение к этому, в одном из вариантов осуществления может образовываться поток  $\text{CO}_2$  высокого качества или сверхчистый поток (88)  $\text{CO}_2$ , который, необязательно, смешивают с потоком 40 чистого синтез-газа наряду с внешним источником водорода 42 для получения сбалансированного синтез-газа 44 с ещё более высоким содержанием углерода, которое удовлетворяет целевому стехиометрическому отношению для желаемого конечного продукта, посредством чего дополнительно увеличивается выработка желаемого конечного продукта (смотрите фиг. 5). Кроме того, в другом варианте осуществления сверхчистый  $\text{CO}_2$  можно продавать за пределами предприятия или отправлять на хранение (т.е. CCS) (поток 89). Способ, описанный в настоящем документе, позволяет удалять загрязнители 29 из промытого синтез-газа на установке 11 очистки.

Поскольку выход  $\text{H}_2+\text{CO}$  по отношению к  $\text{CO}_2$  в переменном источнике промытого синтез-газа будет варьироваться с течением времени, конфигурация AGR и размещённая



выше по ходу потока установка конверсии синтез-газа должны быть выполнены с возможностью управления диапазоном составов синтез-газа и обладать способностью адаптироваться к таким изменениям выхода синтез-газа при одновременной максимально достижимой выработке продукции на установке в течение всего периода времени и потенциальном объёме поставляемого извне  $H_2$ .

Выход синтез-газа относится к количеству  $H_2$ ,  $CO$  и  $CO_2$ , получаемых на установке газификации/риформинга в расчёте на количество входящего углеродсодержащего сырья, подаваемого на установку газификации/риформинга. Изменения выхода синтез-газа влияют таким образом, что общая скорость потока и состав синтез-газа, а, следовательно, отдельно взятые скорости потоков  $H_2$ ,  $CO$  и  $CO_2$ , будут варьироваться с течением времени (еженедельные, ежемесячные изменения вследствие переменного характера такого сырья).

Кроме того, до реактора газификации/риформинга часто имеются стадии закалки горячего синтез-газа, рекуперации тепла и мокрой очистки с использованием воды в качестве промывочной среды. Затем влажный промытый синтез-газ подают на установку AGR с выполнением стадии сжатия или без неё. До установки AGR также может быть включён узел гидролиза  $COS$  в  $H_2S$ , в котором обычно также катализируется гидролиз  $HCN$  в  $NH_3$ .

Таким образом, предлагается новое конструктивное исполнение установки AGR для обработки промытого синтез-газа путём использования установки удаления кислых газов, специально выполненной с возможностью управления переменным выходом промытого синтез-газа и разделения его на различные газовые потоки:

(i) поток чистого синтез-газа с низкой концентрацией сернистых загрязнителей ( $H_2S$ ,  $COS$  и/или  $CS_2$ , но без ограничения ими) и, необязательно, низкой концентрацией азотистых загрязнителей ( $HCN$  и/или  $NH_3$ , но без ограничения ими);

(ii) газовые потоки с богатым содержанием загрязнителей синтез-газа (соединений серы и/или  $HCN/NH_3$ );

(iii) поток(и)  $CO_2$  низкого качества, обогащённый  $H_2$  и  $CO$ , (возвращаемый обратно во входной канал синтез-газа абсорбционной колонны AGR);

(iv) невоспламеняющийся поток, обогащённый  $CO_2$  ( $CO_2$  среднего качества); и

(v) необязательно, поток  $CO_2$  высокого качества и/или сверхчистого  $CO_2$ .

Новое конструктивное исполнение установки AGR имеет эксплуатационные рычаги управления, которые позволяют максимально повышать степень извлечения  $H_2$  и  $CO$  при одновременном регулировании степени извлечения  $CO_2$  с использованием переменных составов входного промытого синтез-газа для достижения максимальной производительности по метанолу.

Как проиллюстрировано на фиг. 2, промытый синтез-газ 10 сначала подают в абсорбционную колонну 12, в которой используется растворитель, селективный в отношении  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , а также других соединений серы. Таким растворителем может являться, например, охлажденный метанол, но без ограничения им.

Абсорбционная колонна 12 имеет по меньшей мере 3 секции зон массопереноса (например, тарелки, неупорядоченную насадку и/или структурированную насадку, а именно, верхнюю секцию 18, среднюю секцию 16 и нижнюю секцию 14, но не ограничивается ими). 3 секции зон массопереноса могут быть установлены в одной, отдельно взятой колонне 12 с 3 секциями или в 2 или 3 отдельных колоннах.

Насыщенный растворитель, всё ещё содержащий  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , проходит по меньшей мере через 2 циркуляционные петли вокруг абсорбера, первую петлю 20 и вторую петлю 22. Вторая петля 22 выведена из нижней секции 14, а первая петля 20 выведена из средней секции 16 абсорбционной колонны 12.

В обеих петлях, по которым отводится растворитель из секций абсорбера, осуществляют предварительное мгновенное испарение (21, 23) при промежуточном давлении для извлечения ценных  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , абсорбированных в растворителе, получая таким образом два потока  $\text{CO}_2$ , обогащенных  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ : поток 26 в случае второй петли 22 и поток в случае первой петли 20, которые затем объединяют и возвращают в точку перед абсорбционной колонной 12, в линию подачи 10 синтез-газа. Извлеченные ценные  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  имеют другую возможность: проходить через абсорбционную колонну и покидать её как часть чистого синтез-газа 40, направляемого в следующий далее узел (60) каталитического реактора. Такое предварительное испарение и рецикл позволяют достигать более, чем 99%-ной степени извлечения  $\text{H}_2+\text{CO}$  на установке AGR в целом (т.е. степень извлечения = количество  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в потоке 40, делённое на количество  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  во входном потоке 10 промытого синтез-газа).

На второй стадии растворитель 20 первой петли затем дополнительно испаряют 30 при более низком давлении для образования невоспламеняющегося потока 32, обогащенного  $\text{CO}_2$ , который можно использовать как поток инертного газа на входе в установку. В качестве альтернативы, указанный обогащенный поток  $\text{CO}_2$  можно извлекать для улавливания и хранения углерода (CCS) и/или для получения легко реализуемого товарного  $\text{CO}_2$ , с дополнительной обработкой или без неё. Чистый растворитель возвращают обратно 33 в абсорбционную колонну 12.

На второй стадии предварительно отпаренный растворитель 24 второй петли затем подают для регенерации в узел 25 термической отпарки с целью удаления абсорбированных сернистых загрязнителей, получая таким образом газовый поток 29,

обогащённый сернистыми загрязнителями, и поток чистого регенерированного растворителя, который возвращают обратно 27 в верхнюю секцию 18 абсорбера 12. Узел 25 термической отпарки может представлять собой колонну с тарелками или насадкой, оснащённую кипятильником или конденсатором, либо обоими устройствами.

Как отображено на фиг. 3, при необходимости, установку очистки можно оборудовать третьей циркуляционной петлёй (46) для повышения эффективности удаления  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$ . В основной абсорбционной колонне 12 можно добавлять четвёртую секцию 45 зон массопереноса (фиг. 3.) или устанавливать её в отдельной колонне (фиг. 5). Растворитель 46 третьей петли подвергают предварительному мгновенному испарению при промежуточном давлении 53 для извлечения ценных  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , абсорбированных в растворителе, получая таким образом поток 47  $\text{CO}_2$ , обогащённый  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , который затем объединяют и возвращают в точку перед абсорбционной колонной 12, в линию подачи 10 синтез-газа.

Затем предварительно отпаренный растворитель 48 третьей петли подают для регенерации в узел 25 термической отпарки с целью удаления абсорбированных азотистых загрязнителей, получая таким образом газовый поток 29, обогащённый соединениями серы,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$ .

В качестве альтернативы, как проиллюстрировано на фиг. 4, предварительно отпаренный растворитель 48 третьей петли можно подавать в отдельный узел 52 термической отпарки с целью удаления абсорбированных азотистых загрязнителей, получая таким образом газовый поток 51, обогащённый  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$ , и чистый растворитель 49.

В качестве альтернативы, растворитель, направляемый в четвёртую секцию 45 зон массопереноса, можно подавать частично или полностью из отдувного потока 54 первой петли 20 растворителя, как показано на фиг. 3 и 4. Следовательно, в данной конфигурации вторая петля 22 растворителя может являться либо общим, либо частичным отводом жидкости из третьей зоны 14 массопереноса. Когда четвёртую секцию 45 зон массопереноса устанавливают в отдельной колонне, как на фиг. 5,

- промытый синтез-газ 10 подают в нижнюю часть секции (53) зон массопереноса;
- поток 54 растворителя, отводимый из первой циркуляционной петли 20, подают в верхнюю часть четвёртой секции 45 зон массопереноса, и
- предварительно обработанный газ 41, покидающий верхнюю часть четвёртой секции 45 зон массопереноса, подают в нижнюю часть абсорбционной колонны 12 (нижняя часть третьей зоны 14 массопереноса).

Когда в промытом синтез-газе присутствует низкая концентрация азотистых загрязнителей и, таким образом, требуется более низкая скорость потока в третьей петле, количество извлекаемых  $H_2+CO$  и  $CO_2$  на стадии 53 предварительного мгновенного испарения также будет снижаться. По существу, дополнительные капитальные затраты проекта для внедрения стадии 53 могут становиться необоснованными. В таких случаях абсорбированные  $H_2+CO$  и  $CO_2$ , имеющиеся в третьей петле 46 растворителя, будут теряться с отходящим потоком 29 отпарной колонны (фиг. 3) или 51 (фиг. 4).

Чистый регенерированный растворитель 49 и 27 отбирают, соответственно, из узла 52 отпарки (фиг. 4) и/или узла 25 отпарки (фиг. 2 и 3), а затем охлаждают перед подачей в верхнюю секцию 18 абсорбера 12, удаляя таким образом из синтез-газа окончательные следы сернистого и/или азотистого загрязнителя и получая поток 40 чистого синтез-газа с низкой концентрацией сернистых загрязнителей (фиг. 2, 3 и 4) и/или очень низкой концентрацией азотистых загрязнителей (фиг. 3 и 4).

При необходимости, для защиты размещённого далее по схеме катализатора конверсии синтез-газа поток 40 чистого синтез-газа дополнительно обрабатывают в слое 36 твёрдого адсорбента (до или после добавления 42 поставляемого извне  $H_2$ ), включающем единичный или многочисленные слои адсорбента, в одном или нескольких параллельных или/и последовательных сосудах (сосудах). Адсорбент может включать адсорбент на основе оксида алюминия для удаления  $HCl$  и галогена, адсорбент на основе  $ZnO$  для удаления  $HCl$ , галогена и  $H_2S$ , адсорбент на основе  $Cu$  для удаления  $COS$ ,  $CS_2$  и арсина, адсорбент для удаления карбониллов ( $Fe$  или  $Ni$  или других) и/или адсорбент для удаления  $HCN$  и/или  $NH_3$ .

Поток 40 чистого синтез-газа смешивают с внешним источником водорода 42 для получения сбалансированного синтез-газа, который удовлетворяет требованию по стехиометрическому отношению для установки конверсии синтез-газа, получая таким образом оптимизированный синтез-газ 44, сбалансированный по степени извлечения углерода.

Улучшенный способ настоящего раскрытия позволяет получать оптимизированный синтез-газ, сбалансированный по степени извлечения углерода, который, в свою очередь, позволяет повышать общую степень превращения углеродсодержащего промытого синтез-газа и углеродсодержащего сырья в конечный желаемый продукт более, чем на 65% (по сравнению с традиционным подходом смещения избытка  $CO$  по реакции конверсии водяного газа–WGS- и удаления избытка  $CO_2$ ), и даже более, чем на 140%, в зависимости от исходного состава промытого синтез-газа (смотрите таблицы 2 и 3).

Таблица 2: Примеры состава промытого синтез-газа (10) и состава образующегося улучшенного технологического чистого синтез-газа (40)

Вариант состава промытого синтез-газа (10)		Промытый синтез-газ (10)				Улучшенный технологический чистый синтез-газ (40)			
		№1	№2	№3	№4	№1	№2	№3	№4
Концентрация/ Конфигурация		--	--	--	--	В	В	В	В
H <sub>2</sub>	<i>мол. %</i>	27%	31%	43%	32%	33%	38%	47%	33%
CO	<i>мол. %</i>	40%	41%	43%	62%	49%	49%	47%	65%
CO <sub>2</sub>	<i>мол. %</i>	31%	26%	14%	6%	16%	10%	5%	1%
N <sub>2</sub>	<i>мол. %</i>	1%	1%	1%	0%	2%	2%	1%	1%

Таблица 3: Степень извлечения углерода улучшенного технологического промышленного синтез-газа с применением поставки H<sub>2</sub>, в сравнении с традиционным подходом при использовании реакции WGS.

Вариант промышленного синтез-газа (10)		Промышлый синтез-газ (10) (Общая основа 100 кмоль/ч)				Традиционный подход с использованием реакции WGS - Сбалансированный синтез-газ				Улучшенный способ с применением поставки H <sub>2</sub> – Сбалансированный синтез-газ (44)				
		№1	№2	№3	№4	№1	№2	№3	№4	№1	№2	№3	№4	
Поток компонентов/ Конфигурация		--	-	-	--	A	A	A	A	B (Прим. 1)	B (Прим. 1)	B (Прим. 1)	B (Прим. 1)	
H <sub>2</sub>	кмоль/ч	27	31	43	32	47	50	60	66	119	107	100	127	
CO	кмоль/ч	40	41	43	62	20	21	25	28	40	40	42	62	
CO <sub>2</sub>	кмоль/ч	31	26	14	6	2	2	3	3	13	8	5	0,5	
N <sub>2</sub>	кмоль/ч	1	1	1	0	1	1	1	0	1	1	1	0,5	
S.N. = (H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> ) / (CO+CO <sub>2</sub> )		---	-0,06	0,08	0,51	0,38	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04	
Степень извлечения углерода синтез-газа		%	Эталон	Эталон	Эталон	Эталон	31%	35%	49%	45%	73%	73%	83%	92%
% повышения степени извлечения углерода синтез-газа		%	--	-	-	--	Эталон	Эталон	Эталон	Эталон	138%	105%	69%	102%

Примечание 1. Конфигурация В без третьей циркуляционной петли (46) и, таким образом, также без четвертой секции 45 зон массопереноса и стадий 53 мгновенного испарения

Для получения метанола сбалансированный синтез-газ будет иметь оптимальное стехиометрическое отношение (SN) немного выше 2, как объяснялось ранее. Хотя упомянутый процесс может функционировать и при более низком или более высоком стехиометрическом отношении. Другие установки конверсии синтез-газа или технология получения разнообразных конечных продуктов могут характеризоваться уравнениями с различными целевыми стехиометрическими отношениями и/или значениями.

В одном из вариантов осуществления поставляемый/внешний источник водорода 42 получен из возобновляемого источника и/или источника с низкой углеродоёмкостью.

В дополнительном варианте осуществления поставляемый источник водорода 42 получен электролизом воды при использовании возобновляемой энергии или энергии с низкой углеродоёмкостью (CI), риформингом биогаза или паровым риформингом, из источника водорода с низкой углеродоёмкостью (CI) или источника  $H_2$ , произведённого из отходов с низкой CI.

В конечном итоге оптимизированный синтез-газ 44, сбалансированный по степени извлечения углерода, подаются на установку 60 конверсии синтез-газа (реакционная система для конверсии синтез-газа), получая таким образом в качестве желаемого конечного продукта (61) топливо с оптимальным содержанием углерода и/или химический продукт.

С учётом того, что следующая далее по схеме установка 60 конверсии синтез-газа будет проектироваться с максимальной мощностью и/или что снабжение  $H_2$  42 также будет характеризоваться максимально возможной способностью обеспечения поставок, с целью доведения до максимума рентабельности установки при переменном составе и выходе промытого синтез-газа должны быть предусмотрены элементы конструкции и рычаги управления для достижения максимального объёма производства биотоплива и максимальной рентабельности в течение всего периода времени.

При пониженном содержании  $H_2+CO$  в промытом синтез-газе будет требоваться более высокая степень извлечения  $CO_2$  в узле AGR для поддержания установки на максимальном уровне мощности по метанолу и в пределах доступности поставляемого водорода, поскольку для превращения  $CO_2$  в метанол на одну реакцию требуется ещё 3  $H_2$ .

При повышенном содержании  $H_2+CO$  в промытом синтез-газе будет требоваться более низкая степень извлечения  $CO_2$  в узле AGR для поддержания установки на максимальном уровне мощности по метанолу при одновременном сведении к минимуму поставок  $H_2$ , а, следовательно, переменных эксплуатационных расходов.

В предложенном конструктивном исполнении узла AGR он включает в себе

следующие элементы конструкции и рычаги управления для оптимизации степени извлечения  $\text{CO}_2$  с целью поддержания установки на максимальном уровне мощности по метанолу и оптимальном уровне потребления водорода.

Для достижения целевого содержания  $\text{CO}_2$  и низкого содержания восстановленной серы в конечном потоке (40) чистого синтез-газа регулируют скорости потоков в первой петле 20 и второй петле 22 и/или температуру и/или.

Дополнительно оптимизируют значения давлений предварительного мгновенного испарения в первой и/или второй петлях (21 и 23, соответственно), а образующиеся потоки  $\text{CO}_2$  (28 и 26, соответственно) возвращают в точку перед узлом AGR для достижения максимальной степени извлечения  $\text{CO}_2$  в конечном потоке (40) чистого синтез-газа.

С целью оптимизации степени извлечения  $\text{CO}_2$  для достижения точного требуемого количества невоспламеняющегося потока 32, обогащённого  $\text{CO}_2$ , и сохранения таким образом баланса  $\text{CO}_2$  в чистом синтез-газе 40, покидающем узел AGR 12, можно регулировать давление в первой петле 20 с низким давлением мгновенного испарения 30.

Если при использовании конфигураций фиг. 3 или 4 требуется высокий уровень удаления  $\text{HCN}$  и/или  $\text{NH}_3$ , конструктивное исполнение узла AGR дополнительно включает следующие элементы конструкции и рычаги управления для оптимизации извлечения  $\text{CO}_2$ :

- регулируют скорости потоков в третьей циркуляционной петле 46 и/или температуру для достижения целевого содержания  $\text{CO}_2$  и низкого содержания восстановленных соединений азота в конечном потоке (40) чистого синтез-газа и/или,

- дополнительно оптимизируют значения давлений предварительного мгновенного испарения в третьей петле (53), а образующийся поток (47)  $\text{CO}_2$  возвращают в точку перед узлом AGR для достижения максимальной степени извлечения  $\text{CO}_2$  в конечном потоке (40) чистого синтез-газа.

Как пояснено в настоящем документе, производство синтез-газа для получения метанола использовано в качестве примера. Однако его можно применять для любого процесса конверсии синтез-газа в химический продукт или топливо, которые можно получать из  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ , в дополнение к способам, использующим  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , т.е. для синтеза Фишера-Тропша с использованием катализатора на основе железа и получения этанола с использованием биокатализатора на основе микроорганизмов и т. д., но не ограничиваясь ими. Желаемые продукты синтеза Фишера-Тропша включают топлива, такие как дизельное топливо, керосиновое/реактивное топливо и/или нефть, с последующей тонкой очисткой или повышением качества сырых продуктов синтеза Фишера-Тропша, а также



воски, базовое масло и т.д.

Метанол также можно использовать в качестве промежуточного продукта. Сразу после получения его можно далее превращать в олефины (пропилен и этилен), формальдегид, бензин, нефту, керосин, авиационное и/или дизельное топливо. Этанол можно применять как топливо или как промежуточный продукт, например, для получения этилена путём дегидратации.

В дополнение к этому, цель достижения максимального выхода продуктов, получаемых из синтез-газа, образующегося из сырья, обогащённого биомассой, с использованием извлечения  $\text{CO}_2$  и внешних поставок  $\text{H}_2$  применима также к любому углеродсодержащему сырью, либо для достижения максимального выхода и интенсификации производства, и/или сокращения выбросов парниковых газов (GHG), содержащих  $\text{CO}_2$ . Например, при вторичной химической переработке отходов, обогащённых пластиком, отходов резины и шин и т. д. посредством процесса газификации также будет проявляться положительный эффект указанного нового конструктивного исполнения узла AGR за счёт максимального повышения общей конверсии углерода сырья в желаемый конечный продукт, и, таким образом, сведения к минимуму выбросов парниковых газов (GHG), содержащих  $\text{CO}_2$ , на установке. Более конкретно, получение олефинов из метанола или этанола можно применять для производства пластиков, замыкая таким образом круговой цикл посредством использования отходов, обогащённых пластиком, в качестве сырья для газификации.

В одном из вариантов осуществления в потоке 40 чистого синтез-газа на выходе абсорбера AGR достигается концентрация HCN и  $\text{NH}_3$  менее 100 ч/млрд. об., менее 10 ч/млрд. об. или, в качестве альтернативы, менее 5 ч/млрд. об.

В другом варианте осуществления в потоке 40 чистого синтез-газа на выходе абсорбера AGR достигается концентрация объединённых соединений серы менее 10 ч/млн. об., менее 5 ч/млн. об., менее 1 ч/млн. об. или, в качестве альтернативы, менее, 0,1 ч/млн. об.

В ещё одном варианте осуществления в потоке 40 чистого синтез-газа на выходе из слоя 36 твёрдого адсорбента достигается концентрация соединений серы, галогенсодержащих соединений (например, HCl, HF,  $\text{HBr}$  и т. д.), арсина и/или карбониллов металлов (например, Ni и/или Fe) менее 10 ч/млрд. об. или, в качестве альтернативы, менее 5 ч/млрд. об.

В ином варианте осуществления концентрацию  $\text{H}_2\text{S}$  в потоке 40 чистого синтез-газа на выходе абсорбера AGR можно регулировать с целью достижения конкретной, более высокой желаемой концентрации для удовлетворения требованиям следующей

далее установки конверсии синтез-газа при одновременном достижении низкой концентрации HCN и/или NH<sub>3</sub>. Указанная функциональная возможность представляет определённый интерес при использовании технологии (60) конверсии синтез-газа в присутствии микроорганизмов, для которой требуется некоторое количество H<sub>2</sub>S в целях поддержания активности микроорганизмов, тогда как HCN является хорошо известным ядом. В таком случае концентрацию H<sub>2</sub>S в потоке 40 чистого синтез-газа на выходе абсорбера AGR можно поддерживать на уровне ниже 200 ч/млн. об., в качестве альтернативы, ниже 100 ч/млн. об., при одновременном достижении низкой концентрации HCN и/или NH<sub>3</sub>. Смягчение требования по удалению H<sub>2</sub>S позволяет снижать скорость потоков и/или нагрузку узла (25) отпарки второй циркуляционной петли 22, уменьшать неустранимую потерю CO<sub>2</sub> с газовым потоком 29, обогащённым сернистыми загрязнителями, увеличить таким образом степень извлечения CO<sub>2</sub> и концентрацию его в чистом синтез-газе 40, а также производство топлива и/или химического продукта с ещё более оптимальным содержанием углерода в качестве желаемого конечного продукта (61).

В другом варианте осуществления упомянутое новое конструктивное исполнение узла AGR также можно использовать для полного удаления CO<sub>2</sub> из промытого синтез-газа 10 с целью получения чистого синтез-газа 40 со сверхнизкой концентрацией CO<sub>2</sub> или достижения конкретной пониженной концентрации CO<sub>2</sub> в чистом синтез-газе 40. С такой целью, давление предварительного мгновенного испарения в циркуляционных петлях оптимизируют для уменьшения испарения CO<sub>2</sub> (и его возвращения обратно в абсорбер), по-прежнему достигая при этом целевой степени извлечения H<sub>2</sub> и CO. Скорости потоков в циркуляционных петлях увеличивают для достижения более высокой степени удаления CO<sub>2</sub>. Такая гибкая конфигурация представляет особенный интерес для конструктивного исполнения установки, когда недоступна поставка H<sub>2</sub>, и/или для технологии конверсии синтез-газа, в случае которой невозможно производить желаемый конечный продукт с использованием CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>.

В другом варианте осуществления внешний источник CO<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>, поступающий из выходящего потока другого процесса, можно смешивать с потоком 40 чистого синтез-газа, вместе с внешним источником водорода 42 для получения сбалансированного синтез-газа 44 с ещё более высоким содержанием углерода, которое удовлетворяет стехиометрическому отношению, заданному для желаемого конечного продукта, дополнительно увеличивая таким образом производство желаемого конечного продукта. Поток внешнего источника водорода (42) необходимо увеличивать соответствующим образом. В качестве альтернативы, если указанные дополнительные источники CO<sub>2</sub> требуют очистки, их можно подавать на вход узла AGR.

Такие источники  $\text{CO}_2$  из другой части процесса могут представлять собой потери в виде не извлечённого  $\text{CO}_2$  с потоком (29), обогащённым соединениями серы, и/или потоком (51), обогащённым соединениями азота. По существу, для извлечения  $\text{CO}_2$  из указанного потока отходов каталитического синтеза, потребовались бы установки для дополнительной обработки с целью снижения концентрации загрязнителей до сверхнизкого уровня. Такие установки для дополнительной обработки включают технологию дополнительной абсорбции/отпарки, технологии с использованием твёрдого адсорбента и т.д., но не ограничиваются ими.

В другом варианте осуществления можно извлекать дополнительный сверхчистый  $\text{CO}_2$  высокого качества в пределах узла AGR путём добавления узла (99) извлечения и очистки  $\text{CO}_2$ , как показано на фиг. 5.

В такой конфигурации часть (35) метанола (33), насыщенного  $\text{CO}_2$ , вместо рециркуляции в абсорбер (12) AGR, направляют в верхнюю часть первичной колонны (70)  $\text{CO}_2$ , которая включает по меньшей мере одну зону массопереноса. В дополнение к этому, метанол (24), насыщенный  $\text{CO}_2$  и соединениями серы, направляют в нижнюю часть первичной колонны (70)  $\text{CO}_2$ . В первичной колонне  $\text{CO}_2$  низкосернистый, насыщенный  $\text{CO}_2$  метанол 35 действует как очищающая среда для удержания соединений серы внизу колонны при одновременном извлечении 2<sup>го</sup> потока (71)  $\text{CO}_2$  среднего качества из обоих потоков насыщенного метанола. В первичных колоннах  $\text{CO}_2$  удаляется также добавочный неконденсирующийся газ (например,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ) снизу колонны, что дополнительно способствует достижению сверхнизких характеристик  $\text{CO}$  в потоке  $\text{CO}_2$  высокого качества (поток 80).

1<sup>й</sup> извлечённый поток  $\text{CO}_2$  среднего качества фактически является потоком 32, как описано ранее. Оба потока  $\text{CO}_2$  среднего качества (32 и 71) объединяют в поток 82, который соответствует критериям качества невоспламеняющегося потока, как изложено ранее. Необязательно, их сжимают в компрессоре (83) для использования в качестве инертного газа на установке перед конечной системой подачи или в других вариантах применения, как описано выше.

Снизу колонны метанол (72), насыщенный  $\text{CO}_2$  и соединениями серы, подают во вторичную колонну (73)  $\text{CO}_2$  в промежутке между её 2 зонами массопереноса (74 и 75). Остальная часть метанола (34), насыщенного  $\text{CO}_2$ , подаётся в верхнюю часть колонны и действует как промывочная среда для удержания соединений серы и других загрязнителей внизу вторичной колонны (73)  $\text{CO}_2$  при одновременном извлечении потока (80)  $\text{CO}_2$  высокого качества как из метанола (72), насыщенного  $\text{CO}_2$  и соединениями серы, так и из остальной части метанола (34), насыщенного  $\text{CO}_2$ . Снизу вторичной колонны (73)  $\text{CO}_2$

насыщенный метанол (76), обогащённый соединениями серы, направляют в узел (77) мгновенного испарения  $\text{CO}_2$  для достижения максимальной степени извлечения  $\text{CO}_2$  из насыщенного кубового метанола (76), обогащённого соединениями серы.

Узел (77) мгновенного испарения  $\text{CO}_2$  включает в себе сочетание мгновенного испарения при низком давлении с повторным сжатием выделяющегося газа и/или мгновенным испарением под давлением при нагревании. Потоки (78), обогащённые выделившимся  $\text{CO}_2$ , возвращают в нижнюю часть вторичной колонны (73)  $\text{CO}_2$ .

Насыщенный метанол (79), обогащённый соединениями серы, отводят из узла (77) мгновенного испарения  $\text{CO}_2$ , а затем направляют в узел (25) отпарки AGR. Насыщенный соединениями азота метанол (48) либо направляют непосредственно в узел (25) отпарки AGR, либо его можно вводить в блок 99 извлечения и очистки  $\text{CO}_2$  для извлечения его малого содержимого  $\text{CO}_2$ . В узле 25 отпарки AGR оба потока насыщенного метанола регенерируют до состояния обеднённого метанола (27), который возвращают в верхнюю часть секции (18) абсорбера (12) AGR, как описано ранее. Образующийся отработанный газовый поток (29) AGR, содержащий соединения серы и/или азота, таким путём дополнительно обогащается соединениями серы и азота, и, следовательно, это приводит к меньшей потере углерода (в виде  $\text{CO}_2$ ) за пределами процесса.

Затем поток (80) извлечённого  $\text{CO}_2$  высокого качества, при необходимости, сжимают до более высокого давления в компрессоре (81). В зависимости от требуемых целевых технических характеристик  $\text{CO}_2$  высокого качества, после этого его можно обрабатывать в узле (90) с твердофазным адсорбентом для удаления остаточных загрязнителей до сверхнизкого уровня ч/млн или ч/млрд, как описано ранее для защитных слоёв (36) чистого синтез-газа. Затем полученный поток (87, 88) сверхчистого  $\text{CO}_2$  можно смешивать с потоком 40 чистого синтез-газа, вместе с внешним источником водорода 42, для получения сбалансированного синтез-газа 44 с ещё более высоким содержанием углерода, который удовлетворяет стехиометрическому отношению, заданному для желаемого конечного продукта, дополнительно увеличивая таким образом выработку желаемого конечного продукта. Поток внешнего источника водорода (42) должен быть увеличен соответствующим образом, как описано ранее.

В таблице 4, приведённой ниже, показано, что добавочная степень извлечения и выход  $\text{CO}_2$  повышаются при использовании указанной дополнительной функциональной возможности узла AGR.

Таблица 4: Повышение степени извлечения углерода технологического промытого синтез-газа при использовании узла извлечения и очистки CO<sub>2</sub> и внешней поставки H<sub>2</sub> в сравнении с традиционным подходом при использовании реакции WGS.

Вариант промытого синтез-газа (10)	Промытый синтез-газ (10) (Общая основа 100 кмоль/ч)	Традиционный подход с использованием реакции WGS-Сбалансированный синтез-газ		Улучшенный способ с внешней поставкой H <sub>2</sub> – Сбалансированный синтез-газ (44)		Улучшенный способ с узлом (99) извлечения и очистки CO <sub>2</sub> -Сбалансированный синтез-газ (44)			
		№1	№2	№1	№2	№1	№2		
Поток компонентов /Конфигурация	--	--	--	А	А	В (Прим. 1)	В (Прим. 1)	С (Прим. 1,2)	С (Прим. 1,2)
H <sub>2</sub>	кмоль/ч	27	31	47	50	119	107	147	128
CO	кмоль/ч	40	41	20	21	40	40	40	40
CO <sub>2</sub>	кмоль/ч	31	26	2	2	13	8	22	15
N <sub>2</sub>	кмоль/ч	1	1	1	1	1	1	1	1
S.N. = (H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> ) / (CO+CO <sub>2</sub> )	---	-0,06	0,08	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04
Степень извлечения углерода синтез-газа	%	Эталон	Эталон	31%	35%	73%	73%	86%	83%
% повышения степени извлечения углерода синтез-газа	%	--	--	Эталон	Эталон	138%	105%	178%	134%

Примечание 1

Конфигурация В и С без третьей циркуляционной петли (46) и, таким образом, также без четвертой секции 45 зон массопереноса и стадии 53 мгновенного испарения

Примечание 2

Конфигурация С без необязательных стадий 30 мгновенного испарения растворителя в первой циркуляционной петле

Разумеется, такое дополнительное повышение степени извлечения  $\text{CO}_2$  и желаемого выхода продуктов требует доступности добавочного поставляемого водорода (42). По разным причинам, в силу местоположения конкретная проектная мощность и установка могут иметь ограниченный доступ к поставляемому извне водороду. По существу, один из важных признаков настоящего изобретения заключается в том, что в рамках каждого проекта можно решать, включать ли все или только часть признаков, описанных в настоящем документе, для достижения конкретных требований проекта и сведения к минимуму экономических затрат проекта и/или экологического следа.

Если требуется  $\text{CO}_2$  более низкого качества, стадию 30 мгновенного испарения можно опустить, и, таким образом, первая петля 31 будет разделяться на 2 потока (34 и 35), а не формировать один поток 33, для питания первичной (70) и вторичной (73) колонн  $\text{CO}_2$ . В данной конфигурации весь  $\text{CO}_2$  среднего качества будет подаваться из первичной колонны  $\text{CO}_2$  в виде потока 71. В качестве альтернативы, можно опустить первичную колонну  $\text{CO}_2$ , если требуется более низкое качество  $\text{CO}_2$ . В указанной конфигурации метанол (33), насыщенный  $\text{CO}_2$ , подают непосредственно в верхнюю часть вторичной колонны (73)  $\text{CO}_2$ , а метанол (24), насыщенный  $\text{CO}_2$  и соединениями серы, подают непосредственно во вторичную колонну (73)  $\text{CO}_2$  в промежутке между её 2 зонами массопереноса (74 и 75).

В другом варианте осуществления, если доступна ограниченная поставка водорода или катализатор синтеза желаемого конечного продукта и установка (60) не могут превращать извлечённый сверхчистый  $\text{CO}_2$  (87) в дополнительный желаемый продукт, сверхчистый  $\text{CO}_2$  можно продавать за пределами предприятия или отправлять на хранение (т.е. CCS) (поток 89).

В качестве альтернативы, когда катализатор синтеза желаемого конечного продукта и установка (60) не могут превращать извлечённый сверхчистый  $\text{CO}_2$  (87) в дополнительный желаемый продукт, сверхчистый  $\text{CO}_2$  можно направлять (поток 89) в метанольный реактор вместе с дополнительным, поставляемым извне водородом для совместного получения метанола на установке. Альтернативной совместному получению метанола является любая технология, с использованием которой можно превращать  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  в желаемый конечный продукт, как описано ранее.

В ещё одном варианте осуществления любой избыток (85)  $\text{CO}_2$  (84) среднего качества можно смешивать с  $\text{CO}_2$  (86) высокого качества для достижения более высокого максимального выхода и производительности по желаемому конечному продукту.

При включении узла (99) извлечения и очистки  $\text{CO}_2$  в конфигурацию AGR конструктивное исполнение AGR дополнительно включает в себе следующие элементы

конструкции и рычаги управления для оптимизации извлечения  $\text{CO}_2$  из переменного источника промытого синтез-газа:

- регулируют скорости потоков в первой 20 и второй петле 22 и/или температуру для достижения целевого содержания  $\text{CO}_2$  и низкого содержания серы в конечном потоке (40) чистого синтез-газа и/или заданной степени извлечения  $\text{CO}_2$  высокой чистоты (87).

- дополнительно оптимизируют значения давлений предварительного мгновенного испарения в первой и/или второй петлях (21 и 23, соответственно), образующиеся потоки (28 и 26, соответственно)  $\text{CO}_2$  возвращают в точку перед узлом AGR для достижения баланса желаемой степени извлечения  $\text{CO}_2$  в конечном потоке (40) чистого синтез-газа со степенью извлечения  $\text{CO}_2$  высокой чистоты и/или сверхчистого  $\text{CO}_2$  (87).

- давление в первой петле 20 и мгновенное испарение 30 при низком давлении можно использовать для уменьшения содержания  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  (80) высокой чистоты.

- можно регулировать давление в узле (77) мгновенного испарения  $\text{CO}_2$  и/или температуру для получения желаемого  $\text{CO}_2$  (87) высокой чистоты.

В другом варианте осуществления узел (25) отпарки AGR представляет собой конструктивное исполнение узла отпарки с отдельной загрузкой соединений азота и серы, а не отпарную колонну стандартной конфигурации, в которой растворители, насыщенные совокупными загрязнителями, направляют в верхнюю часть отпарной колонны для отпаривания их загрязнителей, поскольку растворители стекают в низ отпарной колонны для образования регенерированного растворителя в кубе отпарной колонны.

Вариант конструкции узла (25) отпарки AGR с отдельной загрузкой (фиг. 6) позволяет дополнительно повышать общую энергоэффективность узла AGR в целом, как показано ниже в таблице 5.

Таблица 5: Повышение эффективности узла AGR при использовании конструкции отпарной колонны с отдельной загрузкой в сопоставлении с отпарной колонной стандартной конфигурации

		Стандартная отпарная колонна (25)	Отпарная колонна (100) с отдельной загрузкой
	Единица/ Вариант	№1 (Примечание 1)	№2 (Примечание 1)
Число теоретических ступеней (одна зона массопереноса)	<i>шт.</i>	18	----
Число теоретических ступеней - Нижняя зона массопереноса (101)	<i>шт.</i>	----	6
Число теоретических ступеней – Нижняя зона массопереноса (102)	<i>шт.</i>	----	12
Общее число теоретических ступеней в отпарной колонне	<i>шт.</i>	18	18
Тепловая нагрузка (25)	<i>кВт</i>	2471	--
Тепловая нагрузка (52)	<i>кВт</i>	--	--
Тепловая нагрузка (100)	<i>кВт</i>	--	2471
Общая тепловая нагрузка	<i>кВт</i>	2471	2471
Эффективность удаления H <sub>2</sub> S в AGR	%	>99,9	>99,9
Эффективность удаления HCN в AGR	%	<b>98,5</b>	>99,9

Примечание 1: Оба варианта включают третью циркуляционную петлю (46) и, таким образом, также четвертую секцию 45 зон массопереноса и стадии 53 мгновенного испарения

В варианте конструкции с отдельной загрузкой, отпарная колонна (100) имеет по меньшей мере 2 секции зон массопереноса (101 и 102). Метанол (48), насыщенный соединениями азота, подают в верхнюю часть отпарной колонны и выше верхней зоны (102) массопереноса, тогда как метанол (79), насыщенный соединениями серы, подают в середину отпарной колонны (100) в промежутке между верхней (102) и нижней (101) секциями зон массопереноса. Отпарная колонна (100) снабжается через кипятильник (112) отпарной колонны тепловой энергией (114), за счёт которой испаряется часть (111) кубового продукта (110) колонны с образованием пара (113) в кипятильнике, который возвращают в нижнюю часть отпарной колонны (100). Отпарная колонна (100) оснащена также конденсатором (104), в котором охлаждаются и конденсируются пары (103)



метанола отбираемые сверху колонны. Поток 105 на выходе конденсатора (104) содержит сконденсированный метанол и неконденсирующиеся отходящие газы, которые разделяют в сборнике орошающей фракции (106) на жидкую флегму (109), требуемую для работы колонны, и отходящие газы (29), содержащие соединения серы и/или азота. Регенерированный растворитель (27), находящийся в нижней части отпарной колонны (100), затем возвращают, как описано выше, обратно в верхнюю секцию (18) зон массопереноса абсорбционной колонны (12).

В одном из вариантов осуществления, если промытый синтез-газ (10) содержит значительную концентрацию ароматического соединения, такого как бензол и толуол, для сведения к минимуму накопления указанных ароматических соединений в петлях AGR, из пара флегмы (109) можно извлекать их в виде жидкой промывки (108).

В определённом варианте осуществления указанную новую конструкцию AGR можно также объединять с процессами, в схему которых входят установки для осуществления обратной реакции конверсии водяного газа (RWGS), с целью превращения извлечённого  $\text{CO}_2$  и поставляемого извне  $\text{H}_2$  с образованием дополнительного оксида углерода до поступления в установку конверсии синтез-газа, как описано в заявке на патент США 63/185482, содержание которой включено в настоящий документ во всей её полноте. Дополнительно полученный CO смешивают с остальной частью чистого синтез-газа для образования чистого синтез-газа с повышенным содержанием CO.

В другом варианте осуществления, как описано в заявке на патент США 63/185482,  $\text{CO}_2$ , извлечённый с использованием упомянутой новой конструкции AGR, можно возвращать на установку газификации и/или риформинга углеродсодержащего сырья с целью понижения отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  в подвергаемом риформингу синтез-газе, увеличения общего выхода и производительности по CO, а, таким образом, выработки промытого синтез-газа с повышенным содержанием CO и чистого синтез-газа с повышенным содержанием CO на выходе узла AGR.

В обоих случаях чистый синтез-газ с повышенным содержанием CO смешивают с водородом, получая поток сбалансированного синтез-газа, который удовлетворяет требованию по стехиометрическому отношению для установки конверсии синтез-газа. Такой возможный вариант является предпочтительным, когда на установке конверсии синтез-газа может конвертироваться в желаемый продукт in-situ только  $\text{H}_2+\text{CO}$ , а не  $\text{H}_2+\text{CO}_2$ , например, в случае установки синтеза Фишера-Тропша или технологии с использованием катализатора на основе кобальта, или технологии получения этанола с использованием маршрута карбонилирования метанола, но не ограничиваются ими.

Хотя данное раскрытие описано с конкретной ссылкой на проиллюстрированный

вариант осуществления, понятно, что специалистами в данной области техники в него могут быть внесены многочисленные изменения. Соответственно, изложенное выше описание и сопроводительные чертежи следует воспринимать как иллюстративные, а не как ограничительные. Для упрощения исключены несколько вторичных элементов схемы, такие как насос, теплообменники, некоторые компрессоры и т.д.

Хотя данное раскрытие описано в связи с конкретными вариантами его осуществления, понятно, что его можно подвергать дополнительным изменениям и подразумевается, что настоящая заявка охватывает любые варианты, случаи применения или адаптации, включая и такие отступления, как те, что имеют место в пределах известной или обычной практики в данной области техники, и те, что могут быть прилагаемы к существенным признакам, изложенным выше в настоящем документе, и те, что следуют далее в объеме прилагаемой формулы изобретения.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ оптимизации использования углерода синтез-газа, оптимизации чистоты синтез-газа и последующей конверсии синтез-газа на размещённой далее по ходу потока установке конверсии синтез-газа, поступающего из источника промытого синтез-газа, включающий следующие стадии, на которых:

а) промытый синтез-газ подают на установку очистки, заключающую в себе по меньшей мере один узел абсорбции, для частичного удаления  $\text{CO}_2$  из указанного промытого синтез-газа с получением потока чистого синтез-газа и потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ ;

б) смешивают поток чистого синтез-газа с водородом, получая поток сбалансированного синтез-газа, который удовлетворяет требованию по стехиометрическому отношению для установки конверсии синтез-газа; и

с) подают указанный поток сбалансированного синтез-газа на упомянутую установку конверсии синтез-газа.

2. Способ по п. 1, в котором по меньшей мере в одном узле абсорбции дополнительно удаляют соединение серы и получают дополнительный поток, обогащённый соединением серы.

3. Способ по п. 2, в котором соединение серы представляет собой  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  или их сочетание.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором по меньшей мере в одном узле абсорбции дополнительно удаляют загрязняющее соединение азота и получают дополнительный поток, обогащённый загрязняющим соединением азота.

5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором переменный источник промытого синтез-газа содержит от 25 до 45 мол. %  $\text{H}_2$ , от 30 до 65 мол. %  $\text{CO}$  и от 6 до 40 мол. %  $\text{CO}_2$ .

6. Способ по любому из пп. 1-4, в котором состав потока чистого синтез-газа включает от 30% до 50 мол. %  $\text{H}_2$ , от 40 до 68 мол. %  $\text{CO}$  и от 0 до 25 мол. %  $\text{CO}_2$ .

7. Способ по любому из пп. 1-6, дополнительно включающий стадию рециркуляции обогащённого  $\text{CO}_2$  потока для использования в качестве инертного газа, отведения указанного потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ , для улавливания и хранения углерода (CCS), и/или получения легко реализуемого товарного  $\text{CO}_2$  из указанного потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ .

8. Способ по любому из пп. 1-7, в котором установка очистки представляет собой узел удаления кислых газов (AGR), который включает селективный растворитель и предназначен для:

-абсорбирования  $\text{CO}_2$  и соединений серы из промытого синтез-газа в узле абсорбции при использовании указанного селективного растворителя с получением насыщенного растворителя и потока чистого синтез-газа;

-отведения насыщенного растворителя по меньшей мере по одной циркуляционной петле;

-предварительного мгновенного испарения указанного насыщенного растворителя при промежуточном давлении для извлечения абсорбированных  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  с получением потока  $\text{CO}_2$ , обогащённого  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , и пара отпаренного растворителя;

-мгновенного испарения отпаренного растворителя при более низком давлении для извлечения  $\text{CO}_2$  с образованием невоспламеняющегося потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ , и второго отпаренного растворителя; и

-отпаривания второго отпаренного растворителя в первом узле отпарки для удаления соединений серы с получением потока, обогащённого соединениями серы, и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции.

9. Способ по п. 8, в котором первую часть насыщенного растворителя отводят по первой циркуляционной петле, а вторую часть насыщенного растворителя отводят по второй циркуляционной петле, причем

-первую часть насыщенного растворителя предварительно мгновенно испаряют при промежуточном давлении, извлекая  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением первого потока  $\text{CO}_2$ , обогащённого  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , и первого отпаренного растворителя; и вторую часть насыщенного растворителя предварительно мгновенно испаряют при промежуточном давлении, извлекая  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением второго потока  $\text{CO}_2$ , обогащённого  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , и второго отпаренного растворителя;

-первый отпаренный растворитель мгновенно испаряют при более низком давлении с образованием невоспламеняющегося потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ , и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции;

-первый и второй потоки  $\text{CO}_2$ , обогащённые  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , возвращают в поток промытого синтез-газа до узла абсорбции; и

-второй растворитель отпаривают в первом узле отпарки для удаления соединений серы с получением потока, обогащённого соединениями серы, и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции.

10. Способ по любому из пп. 1-7, в котором узел очистки представляет собой узел удаления кислых газов (AGR), который включает селективный растворитель и предназначен для:

-абсорбирования  $\text{CO}_2$ , соединений серы и азота из промытого синтез-газа в узле абсорбции при использовании указанного селективного растворителя с получением насыщенного растворителя и потока чистого синтез-газа;

-отведения насыщенного растворителя по меньшей мере по одной циркуляционной петле;

- предварительного мгновенного испарения указанного насыщенного растворителя при промежуточном давлении для извлечения абсорбированных  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  с получением потока  $\text{CO}_2$ , обогащённого  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , и пара отпаренного растворителя;

- мгновенного испарения отпаренного растворителя при более низком давлении для извлечения  $\text{CO}_2$  с образованием невоспламеняющегося потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ , и второго отпаренного растворителя; и

- отпаривания второго отпаренного растворителя в первом узле отпарки для удаления соединений серы и азота с получением потока, обогащённого соединениями серы и азота, и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции.

11. Способ по п. 10, в котором первую часть насыщенного растворителя отводят по первой циркуляционной петле, вторую часть насыщенного растворителя отводят по второй циркуляционной петле, а третью часть насыщенного растворителя отводят по третьей циркуляционной петле, при этом

первую часть насыщенного растворителя предварительно мгновенно испаряют при промежуточном давлении, извлекая  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением первого потока  $\text{CO}_2$ , обогащённого  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , и первого отпаренного растворителя; вторую часть насыщенного растворителя предварительно мгновенно испаряют при промежуточном давлении, извлекая  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением второго потока  $\text{CO}_2$ , обогащённого  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , и второго отпаренного растворителя; и, необязательно, третью часть насыщенного растворителя предварительно мгновенно испаряют при промежуточном давлении, извлекая  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением третьего потока  $\text{CO}_2$ , обогащённого  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , и третьего отпаренного растворителя;

первый отпаренный растворитель мгновенно испаряют при более низком давлении с образованием невоспламеняющегося потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ , и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции;

первый, второй и необязательный третий потоки  $\text{CO}_2$ , обогащённые  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , возвращают в поток промытого синтез-газа до узла абсорбции; и

второй отпаренный и третий отпаренный растворители или неотпаренные растворители отпаривают в узле отпарки для удаления соединений серы и азота с

получением потока, обогащённого соединениями серы и азота, и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции.

12. Способ по п. 11, в котором третий отпаренный растворитель отпаривают во втором отдельном узле отпарки.

13. Способ по любому из пп. 8-12, в котором первый и/или второй узлы отпарки представляют собой термическую отпарную колонну для удаления соединений серы и/или азота с получением газового потока, обогащённого соединениями серы, и/или газового потока, обогащённого соединениями азота, и чистых растворителей, которые возвращают обратно по меньшей мере в один узел абсорбции.

14. Способ по любому из пп. 1-13, в котором скорость потока в петле, температуру и/или давление стадий предварительного мгновенного испарения регулируют для достижения целевого содержания  $\text{CO}_2$  в конечном потоке чистого синтез-газа.

15. Способ по любому из пп. 4 и 6-13, в котором соединение серы представляет собой  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  или их сочетание.

16. Способ по любому из пп. 4 и 10-13, в котором загрязняющие соединения азота представляют собой  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ , амин или их сочетание.

17. Способ по любому из пп. 1-16, в котором источники промытого синтез-газа характеризуются переменным выходом, скоростью потока и/или составом с течением времени.

18. Способ по п. 17, в котором изменчивость источников промытого синтез-газа обусловлена переменным характером разнородной биомассы отходов, отходов и/или источника пластиковых отходов.

19. Способ по любому из пп. 8-13, в котором чистый растворитель охлаждают перед возвращением по меньшей мере в один узел абсорбции.

20. Способ по п. 13, в котором термическая отпарная колонна включает колонну, заключающую в себе по меньшей мере одно из устройств, выбранных из кипятильника и конденсатора.

21. Способ по любому из пп. 8-13, в котором невоспламеняющийся поток, обогащённый  $\text{CO}_2$ , дополнительно используют в качестве инертного газа, извлекают для улавливания и хранения углерода (CCS) и/или для получения легко реализуемого товарного  $\text{CO}_2$ .

22. Способ по любому из пп. 1-21, дополнительно включающий обработку потока чистого синтез-газа с использованием по меньшей мере одного слоя твёрдого адсорбента до или после смешивания потока чистого синтез-газа с водородом.

23. Способ по п. 22, в котором по меньшей мере один слой адсорбента содержит

адсорбент на основе оксида алюминия для удаления HCl и галогена, адсорбент на основе ZnO для удаления HCl, галогена и H<sub>2</sub>S, адсорбент на основе Cu для удаления COS, CS<sub>2</sub> и арсина, а также адсорбент для удаления карбониллов.

24. Способ по любому из пп. 2-23, в котором узел абсорбции представляет собой колонну, заключающую в себе по меньшей мере 3 секции зон массопереноса, или по меньшей мере 4 секции зон массопереноса.

25. Способ по любому из пп. 2-24, в котором секции зон массопереноса узла абсорбции расположены в отдельных колоннах.

26. Способ по любому из пп. 1-25, в котором поток чистого синтез-газа на установке очистки имеет концентрацию менее 100 ч/млрд. об., менее 10 ч/млрд. об. или менее 5 ч/млрд. об. HCN и NH<sub>3</sub>.

27. Способ по любому из пп. 1-25, в котором поток чистого синтез-газа на установке очистки имеет концентрацию менее 10 ч/млн. об., менее 5 ч/млн. об., менее 1 ч/млн. об. или менее 0,1 ч/млн. об. всех соединений серы.

28. Способ по п. 22 или 23, в котором поток чистого синтез-газа имеет концентрацию менее 10 ч/млрд. об. или в качестве альтернативы менее 5 ч/млрд. об. соединений серы, галогенсодержащих соединений, арсина и/или карбонила металла в слое твёрдого адсорбента.

29. Способ по п. 28, в котором галогенсодержащими соединениями являются HCl, HF, HBr или их сочетание.

30. Способ по п. 28, в котором металлом является Ni, Fe или их сочетание.

31. Способ по любому из пп. 1-30, в котором концентрацию H<sub>2</sub>S в потоке чистого синтез-газа доводят до достижения конкретной желаемой концентрации с целью удовлетворения требованиям для последующей установки конверсии синтез-газа; при этом достигая низкого уровня концентрации HCN и/или NH<sub>3</sub>.

32. Способ по п. 31, в котором концентрацию H<sub>2</sub>S в потоке чистого синтез-газа поддерживают ниже 200 ч/млн. об.

33. Способ по п. 31 или 32, в котором концентрацию H<sub>2</sub>S в потоке чистого синтез-газа поддерживают ниже 100 ч/млн. об.

34. Способ по любому из пп. 1-33, в котором водород поставляют из внешнего источника.

35. Способ по п. 34, в котором поставляемый водород получен из возобновляемого источника и/или источника с низкой углеродоёмкостью.

36. Способ по п. 34 или 35, в котором поставляемый водород получен электролизом воды при использовании возобновляемой энергии, энергии с низкой

углеродоёмкостью, риформингом биогаза, паровым риформингом, из источника водорода с низкой углеродоёмкостью (CI) или источника  $H_2$ , произведённого из отходов с низкой CI.

37. Способ по любому из пп. 1-36, в котором установка очистки включает в качестве растворителя охлаждённый метанол.

38. Способ по любому из пп. 1-37, в котором поток сбалансированного синтез-газа удовлетворяет требованиям стехиометрического отношения для установки конверсии синтез-газа с целью получения топлива, химического продукта или продукта синтеза Фишера-Тропша.

39. Способ по п. 38, в котором химическим продуктом является метанол и/или этанол.

40. Способ по п. 38, в котором продуктом синтеза Фишера-Тропша является дизельное топливо, керосин, реактивное топливо и/или нефтя.

41. Способ по любому из пп. 1-40, в котором промытый синтез-газ получен в результате газификации и/или риформинга углеродсодержащего материала.

42. Способ по любому из пп. 1-41, в котором источник промытого синтез-газа получен из углеродсодержащего материала.

43. Способ по п. 42, в котором углеродсодержащий материал включает пластик, металл, неорганическую соль, органическое соединение, промышленные отходы, отбракованное сырьё предприятий, перерабатывающих отходы, автомобильный хлам, твёрдые бытовые отходы, отходы ICI, отходы C&D, топливо, полученное из отходов (RDF), твёрдое топливо из вторичных ресурсов, осадок сточных вод, использованный столб электропередачи, железнодорожные шпалы, древесину, шину, синтетический текстильный материал, ковёр, синтетический каучук, материалы, полученные из ископаемого топлива, пенополистирол, многослойный флок, строительный древесный материал или их любое сочетание.

44. Способ по п. 42, в котором углеродсодержащий материал представляет собой биомассу; отходы, обогащённые биомассой; отходы, обогащённые пластиком, или отходы.

45. Способ по п. 42, в котором углеродсодержащий материал представляет собой пластиковые отходы, резиновые отходы или отходы, обогащённые шинами.

46. Способ по любому из пп. 1-45, дополнительно включающий добавление внешнего источника  $CO_2$  или  $CO_2$ , поступающего из выходящего потока другого процесса, в поток чистого синтез-газа вместе с внешним источником водорода для получения сбалансированного синтез-газа с более высоким содержанием углерода,



который удовлетворяет стехиометрическому отношению желаемого конечного продукта, для дополнительного увеличения таким образом выработки желаемого конечного продукта.

47. Способ по п. 46, в котором дополнительный источник  $\text{CO}_2$  извлекают в установке очистки за счет добавления узла извлечения и очистки  $\text{CO}_2$  для получения потоков высококачественного и/или сверхчистого  $\text{CO}_2$ .

48. Способ по п. 47, в котором узел извлечения и очистки  $\text{CO}_2$  включает в себе первичную и/или вторичную колонны  $\text{CO}_2$ , при этом

- в первичной колонне  $\text{CO}_2$  получают  $\text{CO}_2$  среднего качества и/или
- во вторичной колонне  $\text{CO}_2$  получают  $\text{CO}_2$  высокого качества.

49. Способ по п. 48, в котором:

- часть или весь растворитель, насыщенный  $\text{CO}_2$ , из первой циркуляционной петли используют как промывочную среду в первичной и/или вторичной колоннах  $\text{CO}_2$ ;
- растворитель, насыщенный  $\text{CO}_2$  и соединениями серы, подают из второй циркуляционной петли в нижнюю часть первичной колонны  $\text{CO}_2$ ;
- растворитель, насыщенный  $\text{CO}_2$  и соединениями серы, подают из нижней части первичной колонны  $\text{CO}_2$  во вторичную колонну  $\text{CO}_2$ ; и
- насыщенный растворитель, обогащённый соединениями серы, подают из нижней части вторичной колонны  $\text{CO}_2$  в узел отпарки.

50. Способ по п. 48 или 49, в котором  $\text{CO}_2$  высокого качества дополнительно обрабатывают при помощи твёрдого адсорбента для получения  $\text{CO}_2$  сверхвысокого качества.

51. Способ по п. 50, в котором  $\text{CO}_2$  сверхвысокого качества

- добавляют в поток чистого синтез-газа вместе с внешним источником водорода для получения сбалансированного синтез-газа с более высоким содержанием углерода, который удовлетворяет стехиометрическому отношению желаемого конечного продукта, для дополнительного увеличения таким образом выработки желаемого конечного продукта.

- продают за пределами предприятия;
- и/или направляют на хранение.

52. Способ по п. 51, в котором полученный  $\text{CO}_2$  сверхвысокого качества, вместе с добавочным, поставляемым извне водородом, направляют на отдельную вторую установку конверсии синтез-газа, на которой из  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  производят желаемый конечный сопутствующий продукт.

53. Способ по п. 52, в котором установка конверсии синтез-газа в сопутствующий

продукт представляет собой реактор каталитического синтеза метанола, реактор синтеза Фишера-Тропша, в котором используют катализатор на основе железа, или реактор синтеза этанола, в котором используют биокатализатор на основе микроорганизмов.

54. Способ по п. 53, в котором на первой установке конверсии синтез-газа в желаемый конечный продукт *in-situ* может конвертироваться смесь  $H_2$  и  $CO$  и не может конвертироваться смесь  $H_2$  и  $CO_2$ .

55. Способ по любому из пп. 1-54, дополнительно включающий обеспечение наличия установки обратной реакции конверсии водяного газа (RWGS) для превращения части извлечённого  $CO_2$ , вместе с частью поставляемого извне  $H_2$  в целях образования добавочного оксида углерода перед установкой конверсии синтез-газа.

56. Способ по п. 55, в котором дополнительно полученный  $CO$  смешивают с частью чистого синтез-газа для образования чистого синтез-газа с повышенным содержанием  $CO$ .

57. Способ по любому из пп. 1-56, в котором извлечённый  $CO_2$  возвращают обратно на установку газификации и/или риформинга углеродсодержащего сырья для снижения отношения  $H_2/CO$  промытого синтез-газа, повышения общего выхода и выработки  $CO$ , а также образования промытого синтез-газа с повышенным содержанием  $CO$  и чистого синтез-газа с повышенным содержанием  $CO$ .

58. Способ по п. 56 и 57, в котором чистый синтез-газ с повышенным содержанием  $CO$  смешивают с водородом, получая поток сбалансированного синтез-газа, при этом поток сбалансированного синтез-газа удовлетворяет требованиям по стехиометрическому отношению для установки конверсии синтез-газа.

59. Способ по любому из пп. 1 - 58, в котором установка очистки включает в себе узел отпарки, включающий отпарную колонну с отдельной загрузкой по меньшей мере с верхней и нижней секциями зон массопереноса, при этом метанол, насыщенный соединениями азота, подают в верхнюю часть отпарной колонны и над верхней зоной массопереноса, тогда как метанол, насыщенный соединениями серы, подают в середину отпарной колонны в промежутке между верхней и нижней секциями зон массопереноса.

60. Способ по любому из пп. 1-59, в котором установка очистки позволяет достигать степени извлечения  $H_2+CO$  в чистом синтез-газе, составляющей выше 99%.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ, ИЗМЕНЕННАЯ ПО СТ.34 РСТ

1. Способ оптимизации использования углерода синтез-газа, чистоты синтез-газа для и последующей конверсии синтез-газа на размещённой далее по ходу потока установке конверсии синтез-газа, поступающего из источника промытого синтез-газа, включающий следующие стадии:

а) промытый синтез-газ подают на установку очистки, заключающую в себе по меньшей мере один узел абсорбции, для частичного удаления  $\text{CO}_2$  из указанного промытого синтез-газа с получением потока чистого синтез-газа, в котором содержание углерода доведено до оптимального целевого значения, и потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ , при этом установка очистки представляет собой узел удаления кислых газов (AGR), который включает селективный растворитель и предназначен для:

- абсорбирования  $\text{CO}_2$  и соединений серы из промытого синтез-газа в узле абсорбции при использовании указанного селективного растворителя с получением насыщенного растворителя и потока чистого синтез-газа;

- отведения насыщенного растворителя, по меньшей мере, по одной циркуляционной петле;

- предварительного мгновенного испарения упомянутого насыщенного растворителя при промежуточном давлении для извлечения абсорбированных  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  с получением богатого  $\text{CO}_2$  потока, обогащённого  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , а также потока отпаренного растворителя;

- мгновенного испарения отпаренного растворителя при более низком давлении для извлечения  $\text{CO}_2$  с образованием невоспламеняющегося потока, обогащённого  $\text{CO}_2$ , и второго отпаренного растворителя; и

- отпаривания второго отпаренного растворителя в первом узле отпарки для удаления соединений серы с получением потока, обогащённого соединениями серы, и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции;

б) смешивают поток чистого синтез-газа с водородом, получая поток сбалансированного синтез-газа, который удовлетворяет требованиям по стехиометрическому отношению для установки конверсии синтез-газа; и

с) подают указанный поток сбалансированного синтез-газа на упомянутую установку конверсии синтез-газа.

2. Способ по п. 1, в котором по меньшей мере в одном узле абсорбции дополнительно удаляют соединение серы и получают дополнительный поток,

обогащённый соединением серы.

3. Способ по п. 2, в котором соединение серы представляет собой  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $CS_2$  или их сочетание.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором по меньшей мере в одном узле абсорбции дополнительно удаляют загрязняющее соединение азота и получают дополнительный поток, обогащённый загрязняющим соединением азота.

5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором источник промытого синтез-газа содержит от 25 до 45 мол. %  $H_2$ , от 30 до 65 мол. %  $CO$  и от 6 до 40 мол. %  $CO_2$ .

6. Способ по любому из пп. 1-4, в котором состав потока чистого синтез-газа включает от 30% до 50 мол. %  $H_2$ , от 40 до 68 мол. %  $CO$  и от 0 до 25 мол. %  $CO_2$ .

7. Способ по любому из пп. 1-6, дополнительно включающий стадию рециркуляции обогащённого  $CO_2$  потока для использования в качестве инертного газа, отведения указанного потока, обогащённого  $CO_2$ , для улавливания и хранения углерода (CCS), и/или получения легко реализуемого товарного  $CO_2$  из указанного потока, обогащённого  $CO_2$ .

8. Способ по п. 1, в котором первую часть насыщенного растворителя отводят по первой циркуляционной петле, а вторую часть насыщенного растворителя отводят по второй циркуляционной петле, причем

- первую часть насыщенного растворителя предварительно мгновенно испаряют при промежуточном давлении для извлечения  $H_2$  и  $CO$ , содержащихся в насыщенном растворителе, с получением первого потока  $CO_2$ , обогащённого  $H_2$  и  $CO$ , а также первого отпаренного растворителя, и вторую часть насыщенного растворителя предварительно мгновенно испаряют при промежуточном давлении для извлечения  $H_2$  и  $CO$ , содержащихся в насыщенном растворителе, с получением второго потока  $CO_2$ , обогащённого  $H_2$  и  $CO$ , а также второго отпаренного растворителя;

- первый отпаренный растворитель мгновенно испаряют при более низком давлении с образованием невоспламеняющегося потока, обогащённого  $CO_2$ , и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции;

- первый и второй потоки  $CO_2$ , обогащённые  $H_2$  и  $CO$ , возвращают в поток промытого синтез-газа до узла абсорбции; и

- второй растворитель отпаривают в первом узле отпарки для удаления соединений серы с получением потока, обогащённого соединениями серы, и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции.

9. Способ по любому из пп. 1-7, в котором селективный растворитель узла очистки

дополнительно удаляет соединения серы и азота с получением потока, обогащённого соединениями серы и азота.

10. Способ по п. 9, в котором первую часть насыщенного растворителя отводят по первой циркуляционной петле, вторую часть насыщенного растворителя отводят по второй циркуляционной петле, а третью часть насыщенного растворителя отводят по третьей циркуляционной петле, при этом

первую часть насыщенного растворителя предварительно испаряют мгновенно при промежуточном давлении, извлекая  $H_2$  и  $CO$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением первого потока  $CO_2$ , обогащённого  $H_2$  и  $CO$ , и первого отпаренного растворителя; вторую часть насыщенного растворителя предварительно испаряют мгновенно при промежуточном давлении, извлекая  $H_2$  и  $CO$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением второго потока  $CO_2$ , обогащённого  $H_2$  и  $CO$ , и второго отпаренного растворителя; и, необязательно, третью часть насыщенного растворителя предварительно испаряют мгновенно при промежуточном давлении, извлекая  $H_2$  и  $CO$ , содержащиеся в насыщенном растворителе, с получением третьего потока  $CO_2$ , обогащённого  $H_2$  и  $CO$ , и третьего отпаренного растворителя;

первый отпаренный растворитель мгновенно испаряют при более низком давлении с образованием невоспламеняющегося потока, обогащённого  $CO_2$ , и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции;

первый, второй и необязательный третий потоки  $CO_2$ , обогащённые  $H_2$  и  $CO$ , возвращают в поток промытого синтез-газа до узла абсорбции; и

второй отпаренный и третий отпаренный растворители или неотпаренные растворители отпаривают в узле отпарки для удаления соединений серы и азота с получением потока, обогащённого соединениями серы и азота, и чистого растворителя, который возвращают обратно в узел абсорбции.

11. Способ по п. 10, в котором третий отпаренный растворитель отпаривают во втором отдельном узле отпарки.

12. Способ по любому из пп. 1-11, в котором первый и/или второй узлы отпарки представляют собой термическую отпарную колонну для удаления соединений серы и/или азота с получением газового потока, обогащённого соединениями серы, и/или газового потока, обогащённого соединениями азота, и чистых растворителей, которые возвращают обратно, по меньшей мере, в один узел абсорбции.

13. Способ по любому из пп. 1-12, в котором скорость потока в петле, температуру и/или давление на стадиях предварительного мгновенного испарения

регулируют для достижения целевого содержания  $\text{CO}_2$  в конечном потоке чистого синтез-газа.

14. Способ по п. 2 или 3, в котором соединение серы представляет собой  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  или их сочетание.

15. Способ по любому из пп. 4 и 9-12, в котором загрязняющие соединения азота представляют собой  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ , амин или их сочетание.

16. Способ по любому из пп. 1-15, в котором источник промытого синтез-газа характеризуется переменным выходом, скоростью потока и/или составом с течением времени.

17. Способ по п. 16, в котором изменчивость источников промытого синтез-газа обусловлена переменным характером разнородной биомассы отходов, отходов и/или источника пластиковых отходов.

18. Способ по любому из пп. 1-12, в котором чистый растворитель охлаждают перед возвращением по меньшей мере в один узел абсорбции.

19. Способ по п. 12, в котором термическая отпарная колонна включает колонну, заключающую в себе, по меньшей мере, одно из устройств, выбранных из кипятильника и конденсатора.

20. Способ по любому из пп. 1-12, в котором невоспламеняющийся поток, обогащенный  $\text{CO}_2$ , дополнительно используют в качестве инертного газа, извлекают для улавливания и хранения углерода ( $\text{CCS}$ ) и/или для получения легко реализуемого товарного  $\text{CO}_2$ .

21. Способ по любому из пп. 1-20, дополнительно включающий обработку потока чистого синтез-газа с использованием по меньшей мере одного слоя твёрдого адсорбента до или после смешивания потока чистого синтез-газа с водородом.

22. Способ по п. 21, в котором по меньшей мере один слой адсорбента содержит адсорбент на основе оксида алюминия для удаления  $\text{HCl}$  и галогена, адсорбент на основе  $\text{ZnO}$  для удаления  $\text{HCl}$ , галогена и  $\text{H}_2\text{S}$ , адсорбент на основе  $\text{Cu}$  для удаления  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  и арсина, а также адсорбент для удаления карбониллов.

23. Способ по любому из пп. 2-22, в котором узел абсорбции представляет собой колонну, заключающую в себе по меньшей мере 3 секции зон массопереноса, или по меньшей мере 4 секции зон массопереноса.

24. Способ по любому из пп. 2-23, в котором по меньшей мере одна секция зон массопереноса узла абсорбции расположены в отдельных колоннах.

25. Способ по любому из пп. 1-24, в котором поток чистого синтез-газа на

установке очистки имеет концентрацию менее 100 ч/млрд. об., менее 10 ч/млрд. об. или менее 5 ч/млрд. об. HCN и NH<sub>3</sub>.

26. Способ по любому из пп. 1-24, в котором поток чистого синтез-газа на установке очистки имеет концентрацию менее 10 ч/млн. об., менее 5 ч/млн. об., менее 1 ч/млн. об. или менее 0,1 ч/млн. об. всех соединений серы.

27. Способ по п. 21 или 22, в котором в потоке чистого синтез-газа достигают концентрацию менее 10 ч/млрд. об. или в качестве альтернативы менее 5 ч/млрд. об. соединений серы, галогенсодержащих соединений, арсина и/или карбонила металла в слое твёрдого адсорбента.

28. Способ по п. 27, в котором галогенсодержащими соединениями являются HCl, HF, HBr или их сочетание.

29. Способ по п. 27, в котором металлом является Ni, Fe или их сочетание.

30. Способ по любому из пп. 1-29, в котором концентрацию H<sub>2</sub>S в потоке чистого синтез-газа доводят до достижения конкретной желаемой концентрации с целью удовлетворения требования для последующей установки конверсии синтез-газа; при этом достигают низкого уровня концентрации HCN и/или NH<sub>3</sub>.

31. Способ по п. 30, в котором концентрацию H<sub>2</sub>S в потоке чистого синтез-газа поддерживают ниже 200 ч/млн. об.

32. Способ по п. 30 или 31, в котором концентрацию H<sub>2</sub>S в потоке чистого синтез-газа поддерживают ниже 100 ч/млн. об.

33. Способ по любому из пп. 1-32, в котором водород поставляют из внешнего источника.

34. Способ по п. 33, в котором поставляемый водород получен из возобновляемого источника и/или источника с низкой углеродоёмкостью.

35. Способ по п. 33 или 34, в котором поставляемый водород получен электролизом воды при использовании возобновляемой энергии, энергии с низкой углеродоёмкостью, риформингом биогаза, паровым риформингом, из источника водорода с низкой углеродоёмкостью (CI) или источника H<sub>2</sub>, произведённого из отходов с низкой CI.

36. Способ по любому из пп. 1-35, в котором установка очистки содержит в качестве растворителя охлаждённый метанол.

37. Способ по любому из пп. 1-36, в котором поток сбалансированного синтез-газа удовлетворяет требованиям стехиометрического отношения для установки конверсии синтез-газа с целью получения топлива, химического продукта или продукта синтеза Фишера-Тропша.

38. Способ по п. 37, в котором химическим продуктом является метанол и/или этанол.

39. Способ по п. 37, в котором продуктом синтеза Фишера-Тропша являются дизельное топливо, керосин, реактивное топливо и/или нефтя.

40. Способ по любому из пп. 1-39, в котором промытый синтез-газ получен в результате газификации и/или риформинга углеродсодержащего материала.

41. Способ по любому из пп. 1-40, в котором источник промытого синтез-газа получен из углеродсодержащего материала.

42. Способ по п. 41, в котором углеродсодержащий материал включает пластик, металл, неорганическую соль, органическое соединение, промышленные отходы, отбракованное сырьё предприятий, перерабатывающих отходы, автомобильный хлам, твёрдые бытовые отходы, отходы ICI, отходы C&D, топливо, полученное из отходов (RDF), твёрдое топливо из вторичных ресурсов, осадок сточных вод, использованный столб электропередачи, железнодорожные шпалы, древесину, шину, синтетический текстильный материал, ковёр, синтетический каучук, материалы, полученные из ископаемого топлива, пенополистирол, многослойный флок, строительный древесный материал или их любое сочетание.

43. Способ по п. 41, в котором углеродсодержащий материал представляет собой биомассу; отходы, обогащённые биомассой; отходы, обогащённые пластиком, или отходы.

44. Способ по п. 41, в котором углеродсодержащий материал представляет собой пластиковые отходы, резиновые отходы или отходы, обогащённые шинами.

45. Способ по любому из пп. 33-35, дополнительно включающий добавление внешнего источника  $\text{CO}_2$  или  $\text{CO}_2$ , поступающего из выходящего потока другого процесса, в поток чистого синтез-газа вместе с внешним источником водорода для получения сбалансированного синтез-газа с более высоким содержанием углерода, который удовлетворяет стехиометрическому отношению желаемого конечного продукта, для дополнительного увеличения таким образом выработки желаемого конечного продукта.

46. Способ по п. 45, в котором дополнительный источник  $\text{CO}_2$  извлекают в установке очистки за счет добавления узла извлечения и очистки  $\text{CO}_2$  для получения потоков высококачественного и/или сверхчистого  $\text{CO}_2$ .

47. Способ по п. 46, в котором узел извлечения и очистки  $\text{CO}_2$  включает в себе первичную и/или вторичную колонны  $\text{CO}_2$ , при этом



- в первичной колонне  $\text{CO}_2$  получают  $\text{CO}_2$  среднего качества и/или
- во вторичной колонне  $\text{CO}_2$  получают  $\text{CO}_2$  высокого качества.

48. Способ по п. 47, в котором:

- часть или весь насыщенный  $\text{CO}_2$ , растворитель, из первой циркуляционной петли используют как промывочную среду в первичной и/или вторичной колоннах  $\text{CO}_2$ ;
- растворитель, насыщенный  $\text{CO}_2$  и соединениями серы, подают из второй циркуляционной петли в нижнюю часть первичной колонны  $\text{CO}_2$ ;
- растворитель, насыщенный  $\text{CO}_2$  и соединениями серы, подают из нижней части первичной колонны  $\text{CO}_2$  во вторичную колонну  $\text{CO}_2$ ; и
- насыщенный растворитель, обогащённый соединениями серы, подают из нижней части вторичной колонны  $\text{CO}_2$  в узел отпарки.

49. Способ по п. 47 или 48, в котором  $\text{CO}_2$  высокого качества дополнительно обрабатывают при помощи твёрдого адсорбента для получения  $\text{CO}_2$  сверхвысокого качества.

50. Способ по п. 49, в котором  $\text{CO}_2$  сверхвысокого качества

- добавляют в поток чистого синтез-газа вместе с внешним источником водорода для получения сбалансированного синтез-газа с ещё более высоким содержанием углерода, который удовлетворяет стехиометрическому отношению желаемого конечного продукта, дополнительно увеличивая таким образом выработку желаемого конечного продукта; и/или
- продают за пределами предприятия;
- и/или направляют на хранение.

51. Способ по п. 50, в котором полученный  $\text{CO}_2$  сверхвысокого качества, вместе с добавочным, поставляемым извне водородом, направляют на отдельную вторую установку конверсии синтез-газа, на которой из  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  производят желаемый конечный сопутствующий продукт.

52. Способ по п. 51, в котором вторая установка конверсии синтез-газа представляет собой реактор каталитического синтеза метанола, реактор синтеза Фишера-Тропша, в котором используют катализатор на основе железа, или реактор синтеза этанола, в котором используют биокатализатор на основе микроорганизмов.

53. Способ по п. 52, в котором на установке конверсии синтез-газа *in-situ* конвертируют смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  и не конвертируют смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ .

54. Способ по любому из пп. 1-53, дополнительно включающий обеспечение

наличия установки обратной реакции конверсии водяного газа (RWGS) для превращения части  $\text{CO}_2$ , вместе с частью водорода в целях образования добавочного оксида углерода перед установкой конверсии синтез-газа.

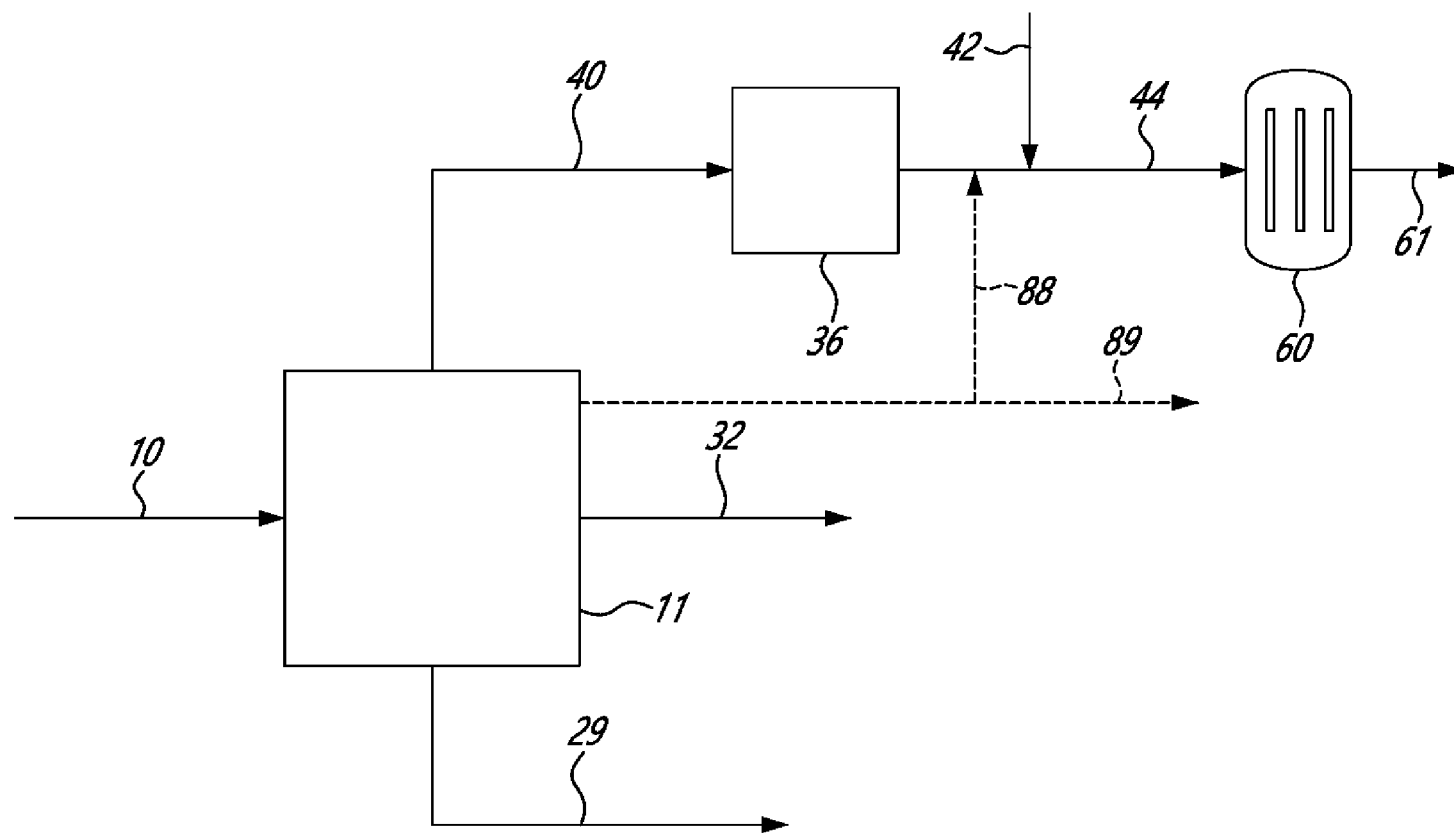
55. Способ по п. 54, дополнительно включающий смешивание  $\text{CO}$  с частью чистого синтез-газа для образования чистого синтез-газа с повышенным содержанием  $\text{CO}$ .

56. Способ по любому из пп. 1-55, в котором  $\text{CO}_2$  возвращают обратно на установку газификации и/или риформинга углеродсодержащего сырья для снижения отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  источника промытого синтез-газа, повышения общего выхода и выработки  $\text{CO}$ , а также образования промытого синтез-газа с повышенным содержанием  $\text{CO}$  и чистого синтез-газа с повышенным содержанием  $\text{CO}$ .

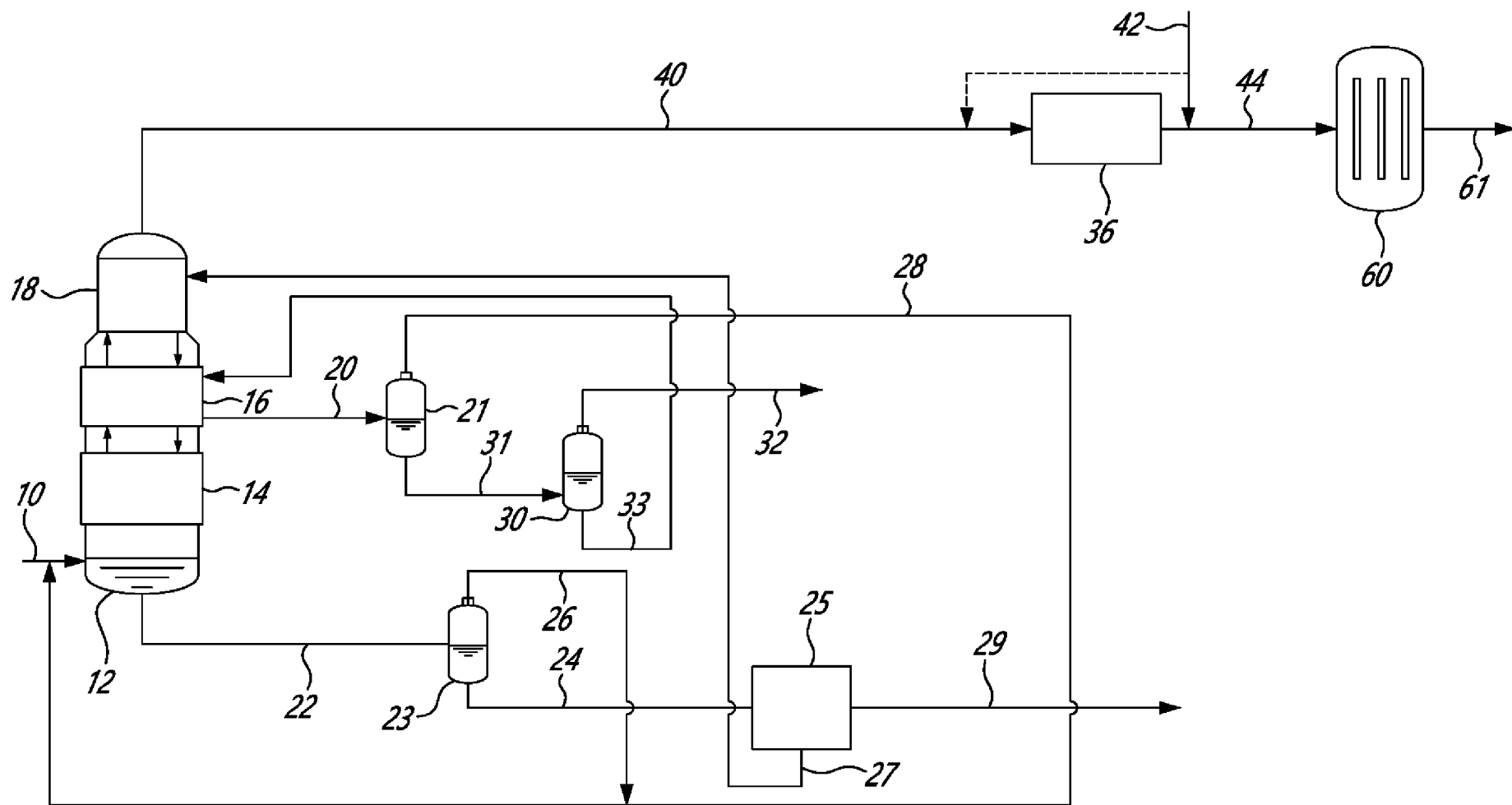
57. Способ по п. 55 и 56, в котором чистый синтез-газ с повышенным содержанием  $\text{CO}$  смешивают с водородом, получая поток сбалансированного синтез-газа, при этом поток сбалансированного синтез-газа удовлетворяет требованиям по стехиометрическому отношению для установки конверсии синтез-газа.

58. Способ по любому из пп. 1 - 57, в котором установка очистки включает в себе узел отпарки, включающий отпарную колонну с отдельной загрузкой по меньшей мере с верхней и нижней секциями зон массопереноса, при этом метанол, насыщенный соединениями азота, подают в верхнюю часть отпарной колонны и над верхней зоной массопереноса, тогда как метанол, насыщенный соединениями серы, подают в середину отпарной колонны в промежутке между верхней и нижней секциями зон массопереноса.

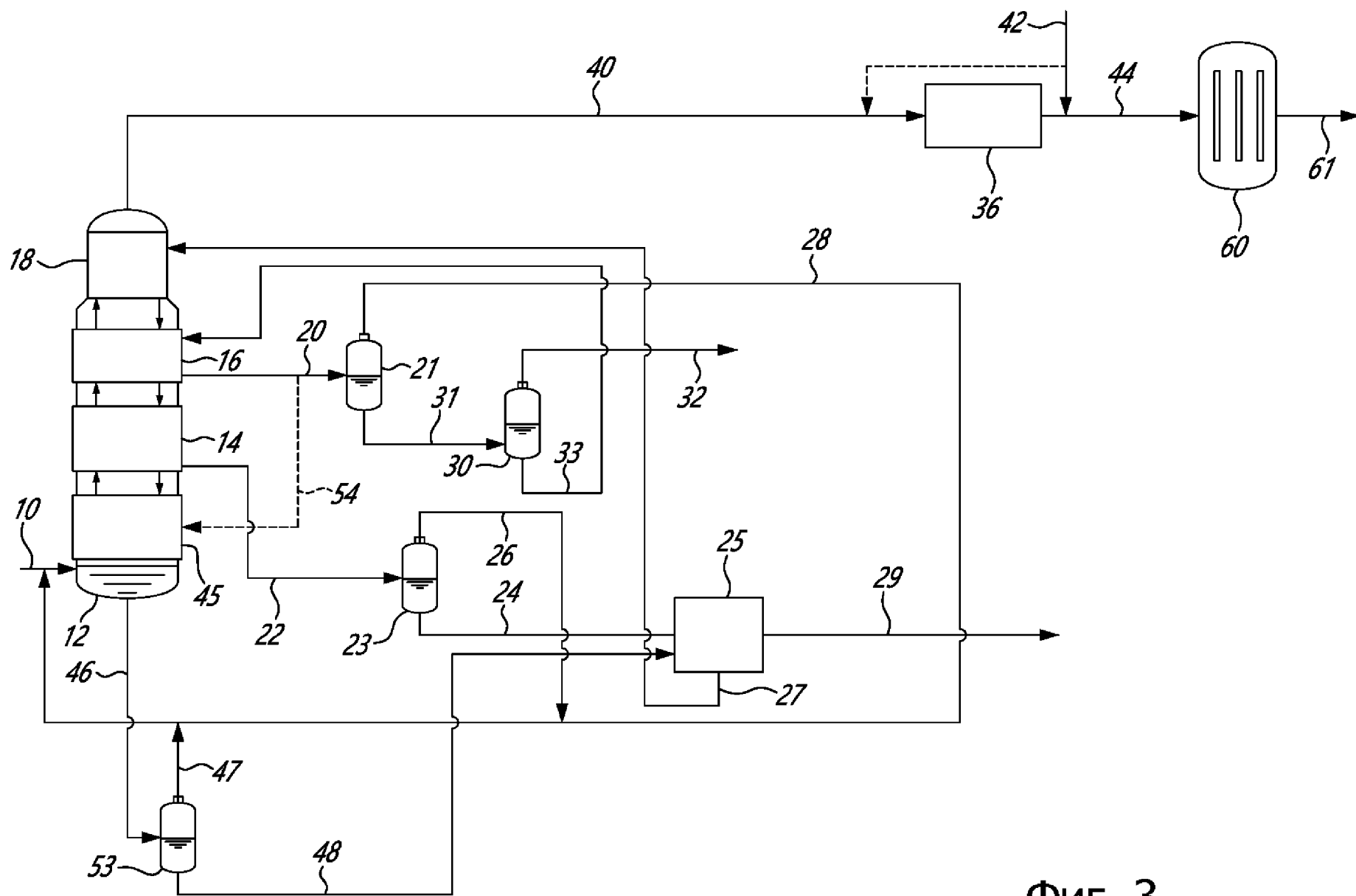
59. Способ по любому из пп. 1-58, в котором установка очистки позволяет достигать степени извлечения  $\text{H}_2+\text{CO}$  в чистом синтез-газе, составляющей выше 99%.



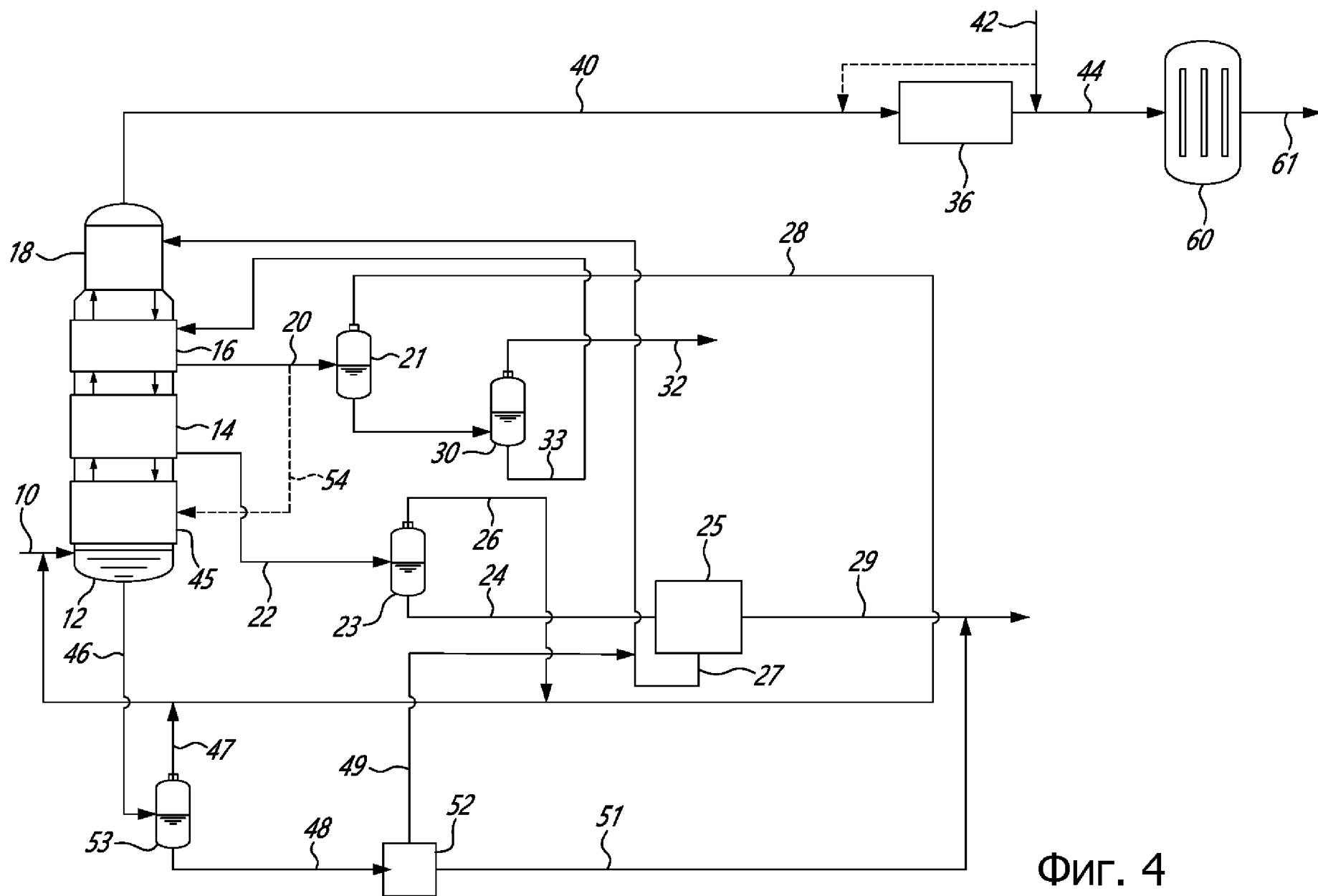
ФИГ. 1



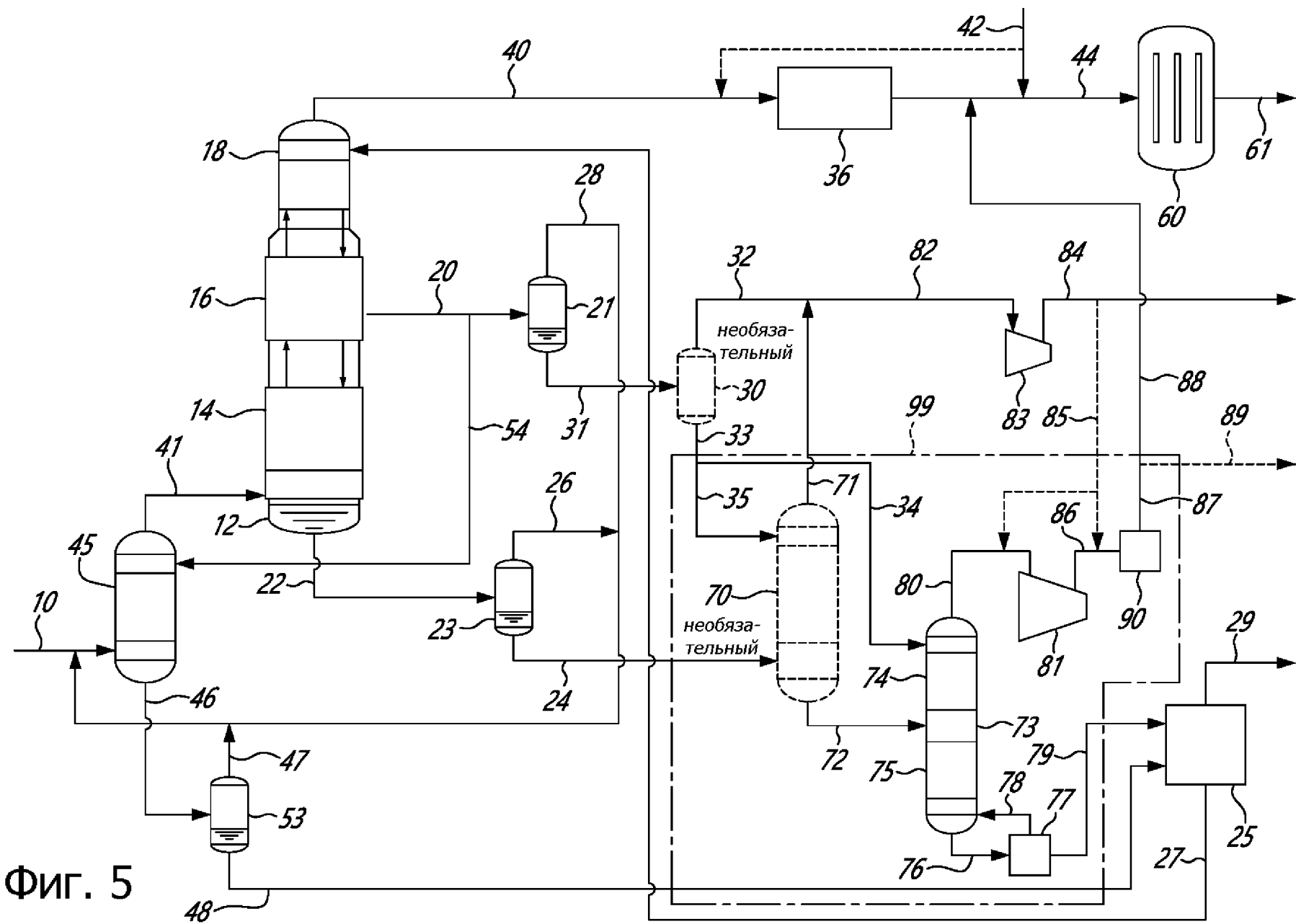
ФИГ. 2



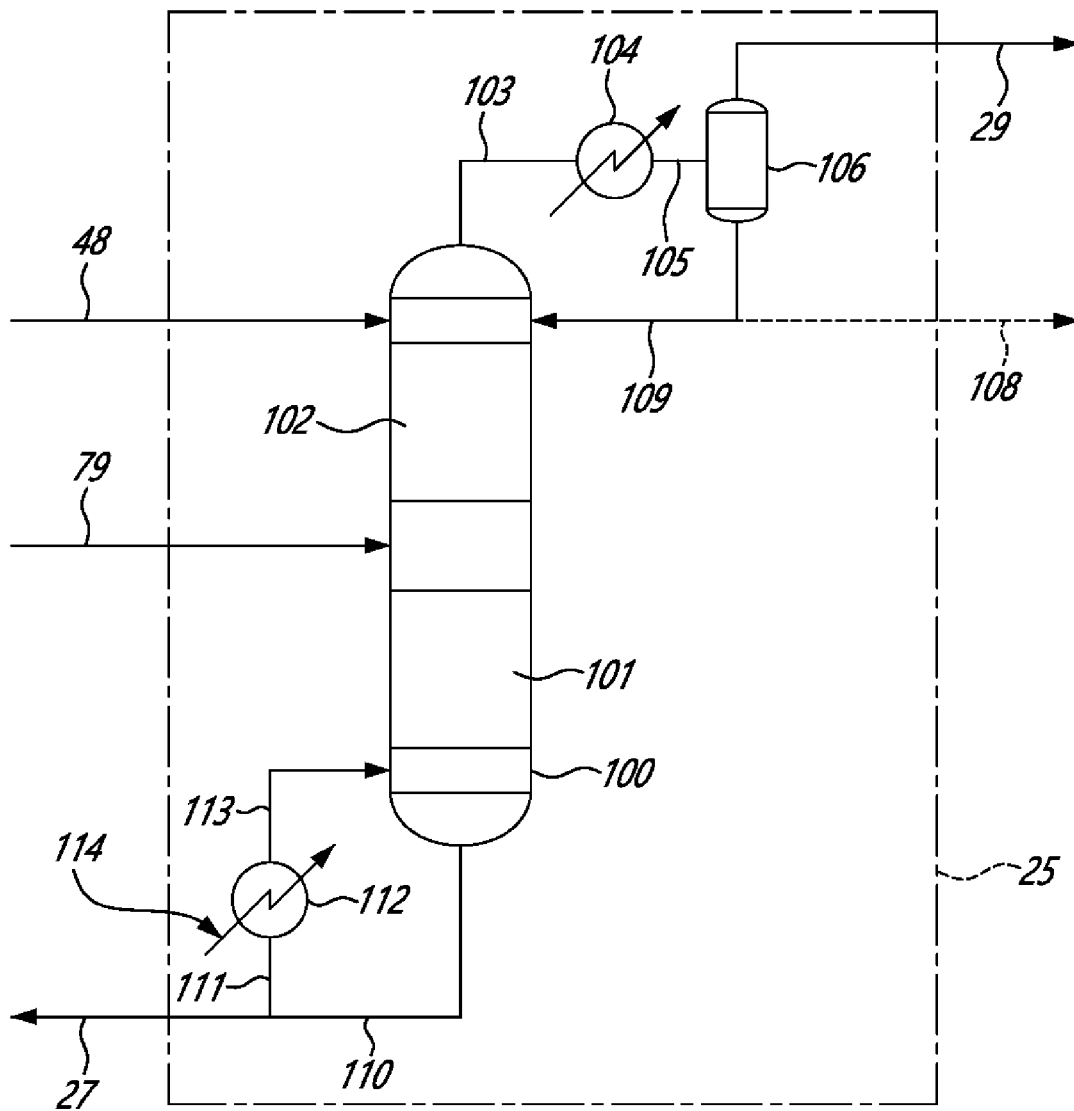
ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5



ФИГ. 6