

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 201991158 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2019.12.30

(22) Дата подачи заявки  
2017.11.15

(51) Int. Cl. *B01D 53/60* (2006.01)  
*B01D 53/76* (2006.01)  
*B01D 53/78* (2006.01)  
*B01D 53/79* (2006.01)  
*B01D 53/14* (2006.01)  
*F23J 15/00* (2006.01)  
*F23J 15/04* (2006.01)

(54) ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПОТОКА ОТ ПРИМЕСЕЙ ПОСРЕДСТВОМ  
ВВОДА ЕГО В КОНТАКТ С ОКИСЛИТЕЛЕМ И ВОДНЫМ ПОТОКОМ

(31) 62/422,316

(32) 2016.11.15

(33) US

(86) PCT/IB2017/057143

(87) WO 2018/092041 2018.05.24

(71) Заявитель:

8 РИВЕРЗ КЭПИТЛ, ЛЛК (US)

(72) Изобретатель:

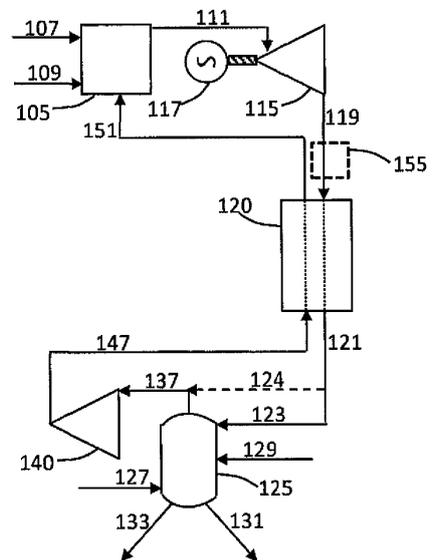
Лу Сицзя, Форрест Брок Алан,  
Рафати Мохаммад, Бошан Дэмиен,  
Фрид Дэвид Артур (US)

(74) Представитель:

Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,  
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов  
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,  
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)

(57) В настоящей заявке описаны системы и способы усовершенствованного процесса удаления одного или нескольких материалов из технологического потока, такого как, например, поток продуктов горения, формируемый в процессе выработки энергии. В частности, такие системы и способы могут включать осуществление контакта технологического потока с улучшенным окислителем и с водой.

100



201991158 A1

201991158 A1

## ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПОТОКА ОТ ПРИМЕСЕЙ ПОСРЕДСТВОМ ВВОДА ЕГО В КОНТАКТ С ОКИСЛИТЕЛЕМ И ВОДНЫМ ПОТОКОМ

5

### Область техники

Настоящее изобретение относится к способам и системам удаления нежелательных газов из технологического потока, такого как поток рабочей текучей среды в цикле выработки энергии.

10

### Уровень техники

При сжигании ископаемых топлив формируется преимущественно  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Если подаваемое топливо или окислитель, используемый в процессе сжигания топлива, содержит соединения серы и/или азота, то вместе с основными продуктами горения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  образуются загрязняющие примеси, такие как оксиды серы ( $\text{SO}_x$ ) и оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ). Кроме возможного формирования соединений  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$  при неидеальном горении ископаемых топлив будет также образовываться оксид углерода ( $\text{CO}$ ), а также возможно прохождение через камеру сгорания несгоревшего топлива, даже без частичного окисления. Кроме того, в выхлопном потоке могут присутствовать другие горючие газы, такие как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , и  $\text{COS}$ . Например, когда такие газы уже имеются в подаваемом потоке топлива, то по меньшей мере часть таких газов может оставаться в выхлопном потоке в результате их прохождения через камеру сгорания. Аналогичным образом, такие газы могут присутствовать в выхлопном потоке, когда они имеются во внешнем потоке, проходящем в обход камеры сгорания. В некоторых случаях газообразное топливо, подаваемое в систему сжигания топлива, может также содержать загрязняющие материалы, такие как  $\text{Hg}$  и другие металлы в следовых количествах, а также тонкоизмельченные твердые частицы. В связи с различными требованиями по снижению вредных выбросов эти группы веществ должны быть удалены, прежде чем топочные газы будут выброшены в окружающую среду.

30

Удаление соединений  $\text{NO}_x$ , формирующихся в результате сгорания топлива, чаще всего осуществляется с использованием процесса селективного

каталитического восстановления (СКВ). В этом процессе топочные газы пропускаются через слой катализатора, в котором соединения  $\text{NO}_x$  взаимодействуют с  $\text{NH}_3$  при повышенной температуре (напр., от примерно  $350^\circ\text{C}$  до примерно  $450^\circ\text{C}$ ). При этом взаимодействии формируется  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

5           Удаление соединений  $\text{SO}_x$  на установках, производящих энергию, осуществляется с использованием процесса десульфуризации топочных газов (ДТГ). В этом случае осуществляется взаимодействие щелочной суспензии с топочным газом, и в результате реакции соединений  $\text{SO}_x$  в топочном газе с щелочными соединениями в суспензии происходит выпадение в осадок твердых  
10           частиц. Типичным продуктом указанного взаимодействия является сернокислый кальций ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Процессы ДТГ часто осуществляются в большой скрубберной колонне в условиях давления, близкого к атмосферному, и при низкой температуре (напр., менее примерно  $100^\circ\text{C}$ ).

          Для подавления выбросов соединений  $\text{SO}_x$  может также использоваться  
15           альтернативный способ удаления серы до сжигания топлива, известный как гидроочистка. В этом способе газообразные/жидкие топлива пропускают через слой катализатора при повышенной температуре (напр., от примерно  $300^\circ\text{C}$  до примерно  $400^\circ\text{C}$ ) или при температуре окружающей среды и при повышенном давлении (напр., примерно 30 бар или выше) для удаления  $\text{H}_2\text{S}$  из исходного  
20           материала.  $\text{H}_2\text{S}$  должен быть затем преобразован в элементарную серу или в серную кислоту с использованием одного из известных способов.

          Для подавления выбросов  $\text{CO}$  могут использоваться каталитические окислительные установки. Топочный газ пропускают над слоем катализатора с повышенной температурой (напр., от примерно  $260^\circ\text{C}$  до примерно  $500^\circ\text{C}$ ) для  
25           конверсии  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  путем восстановления поверхности катализатора. Следует отметить, что большинство современных систем сжигания топлива, используемых в системах производства энергии, сконструированы таким образом, чтобы минимизировать формирование  $\text{CO}$ , и поэтому его удаление используется не часто.

30           Другие традиционные способы удаления газообразных отходов (напр.,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{COS}$ ) включают сжигание горючих компонентов. Изначально это может быть простой процесс, однако регулятивные нормы могут добавлять требования,

такие как, например, обеспечение очистных установок (напр., установок ДТГ) для удаления различных загрязняющих компонентов. Если поток, содержащий горючие газы, не считается "сбросным" потоком, может потребоваться каталитическое окисление. Однако понятно, что это предполагает выполнение дополнительных работ и увеличение затрат ввиду требования предварительного нагрева технологической текучей среды, содержащей углеводороды, а также дополнительной стоимости обеспечения катализатора и дополнительного кислорода для введения в технологический поток.

Загрязняющие компоненты, такие как Hg, металлы в следовых количествах и твердые частицы обычно удаляются из выхлопных газов с использованием комбинации пылеуловителей с рукавными фильтрами и устройств электростатического осаждения. Эти процессы приводят к большим потерям энергии в связи с падением давления в пылеуловителях с рукавными фильтрами, зависящим от размеров фильтруемых тонких частиц, и большого количества электроэнергии для зарядки пластин электростатических устройств для притяжения анионных и катионных соединений.

Для цикла выработки энергии с полужамкнутым контуром рециркуляции находящейся под давлением рабочей среды могут не подходить традиционные технологии СКВ или ДТГ для подавления выбросов  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ . Существующее оборудование рассчитано на работу под давлением, близком к атмосферному, и обычно предназначено для работы с совершенно другими технологическими газовыми потоками. Кроме того, повышенное давление выхлопных газов повышает вероятность отложений и засорений линий, когда в процессе ДТГ используется щелочная суспензия. Это означает, что очистка должна осуществляться в открытой колонне, имеющей увеличенные размеры, по сравнению с конструкцией, содержащей насадочную секцию. Что касается процесса СКВ, то желательно исключить его необходимость для местной обработки  $\text{NH}_3$ . Кроме того, восстановление  $\text{NO}_x$  в  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к дополнительному загрязнению рециркулируемой рабочей текучей среды.

Такие технологии, как концепция "свинцовой камеры", предложенная компанией "Air Products", более перспективны для использования в цикле выработки энергии с камерой сгорания прямого действия под давлением, однако они имеют существенные недостатки. В то время как соединения  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$

способны окислять друг друга до конечных кислотных продуктов в условиях избытка  $O_2$  и жидкой  $H_2O$ , оптимальное отношение  $NO_x$  к  $SO_x$  невозможно регулировать абсолютно точно, и оно в большой степени зависит от характеристик процесса, осуществляемого выше по потоку. Это связано с тем обстоятельством, что эти соединения представляют собой загрязнения, происходящие из топлива. С учетом того, что для обеспечения почти полного удаления  $SO_3$  необходимо минимальное количество  $NO_2$ , эффективное время пребывания в колонне скруббера должно быть достаточно большим для преобразования в достаточной степени  $NO$  в  $NO_2$  (а также для растворения  $NO_2$ ).

5

10 В результате размеры колонны должны быть увеличены, чтобы удовлетворять требованиям передачи массы, в отличие от простых требований теплообмена. Альтернативой увеличения времени пребывания является повышение концентрации  $NO_2$ . Для системы с рециркуляцией рабочей среды существуют оригинальные подходы для выхода из этого затруднительного положения.

15 Например, может обеспечиваться прохождение соединения  $NO_2$  (или прямое введение  $NO_2$  с использованием внешнего источника) через колонну, так что в рециркулируемой текучей среде может увеличиваться его концентрация. Однако в этом случае повышается вероятность коррозии, и могут увеличиваться вредные выбросы станции в окружающую среду при неправильном расчете размеров

20 конструкции и ошибках регулирования. Кроме того, кислый раствор, образующийся в результате реакций в "свинцовой камере" способствует переходу Hg и других металлов в следовых количествах в жидкофазный раствор. Это явление может создавать проблемы, поскольку удаление тяжелых металлов из кислого раствора потребует специальной обработки.

25 Компания "Enviro Ambient " предложила механизм удаления, в котором для окисления  $NO_x$  и  $SO_x$  в кислоты используется озон и перекись водорода. Хотя при этом можно избежать нескольких вышеуказанных проблем, однако в этом конкретном случае затрудняется использование естественных каталитических

30 реакций  $NO_x$  и  $SO_x$ , которые быстро происходят в условиях избыточного кислорода и жидкой фазы воды при повышенном давлении. Понесенные расходы увеличиваются ввиду необходимости нескольких стадий для отдельного окисления каждого соединения. В результате суммарное количество

окислителей с улучшенными характеристиками (далее "улучшенные окислители"), необходимое для удаления  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ , будет недопустимо большим.

5 В системах выработки энергии часто не предусматривается удаление оксида углерода, поскольку современные установки сжигания топлива специально рассчитываются таким образом, чтобы они формировали лишь малые количества CO. Однако внутри рабочей текучей среды с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  возможен распад  $\text{CO}_2$  с формированием CO, то есть, происходит формирование CO дополнительно к CO, возникающему в результате сгорания топлива. Более того, если концентрация кислорода в процессе сгорания топлива регулируется некорректно, то в случае низкой концентрации кислорода происходит интенсивное формирование CO, и увеличивается количество несгоревших углеводородов. Необходимо решить эту проблему для предотвращения вредных выбросов и обуглероживания металла. Введение катализатора окисления может быть эффективным средством для

10 каталитического окисления CO в  $\text{CO}_2$ , однако обычно это может происходить только при очень большом времени пребывания в условиях температуры, близкой к температуре окружающей среды. В свете вышеописанных проблем остается насущной необходимость в других системах и способах, подходящих для удаления различных загрязняющих компонентов из потока газов, таких как газообразные продукты горения.

15

20

#### Сущность изобретения

В различных вариантах осуществления настоящего изобретения предлагаются системы и способы, подходящие для очистки различных технологических текучих сред. В частности, настоящее изобретение может относиться к очистке продуктов горения, находящихся под давлением, включая (без ограничения) газы, такие как газообразные продукты горения. Например, предлагаемые системы и способы могут быть особенно полезными для удаления газов, таких как  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , углеводороды, CO и другие горючие газы. В других вариантах такие системы и способы могут использоваться для удаления жидкостей, твердых материалов или полутвердых материалов, таких как ртуть, металлы в следовых количествах и твердые частицы. Более конкретно, предлагаемые системы и способы могут быть эффективными для удаления

25

30

самых разных вредных выбросов и, соответственно, могут подходить для обеспечения соблюдения норм, регулирующих газообразные выбросы, и/или для предотвращения ускоренной коррозии, связанной с присутствием различных материалов в технологической текучей среде, подлежащей очистке. Варианты 5 очистки по настоящему изобретению могут быть применены в отношении циклов сжигания природного газа, циклов сжигания синтез-газа (напр., получаемого из угля), циклов выработки энергии с полужамкнутым контуром, в которых в качестве рабочей текучей среды используется  $\text{CO}_2$ , и в других системах сжигания топлива под давлением. В одном или в нескольких вариантах 10 для любой системы, в которой необходима очистка рециркулируемой (или нерезициркулируемой) рабочей текучей среды с повышенным давлением, могут использоваться системы и способы, раскрытые в настоящей заявке.

В одном или в нескольких вариантах по настоящему изобретению выхлопной поток турбины, находящийся под давлением, поступает в 15 рекуперативный теплообменник, где он охлаждается. Выхлопной поток турбины, находящийся под давлением, может содержать, например, любое одно или несколько из  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , несгоревших углеводородов,  $\text{H}_2$  или других горючих углеводородных газов, а также  $\text{Hg}$ , других металлов в следовых количествах и других твердых частиц. В одной из конфигураций поток 20 может быть охлажден ниже точки росы для воды, и в выхлопном потоке формируется конденсат. Перед формированием жидкости выхлопной поток фильтруют на стадии парообразной фазы путем пропускания через адсорбент или абсорбент, такой как гранулированный активированный уголь, в результате чего улавливается часть  $\text{Hg}$ , металлов в следовых количествах (напр., ванадий 25 и/или металлический мышьяк), и отделяются твердые частицы. В тех вариантах, в которых формируется такая жидкая фаза, она может быть удалена до того, как поток поступает в окислительный реактор, который может быть охлаждающим устройством непосредственного контакта, например, таким как скруббер, смеситель, струйное устройство или другое подобное устройство, выполненное 30 для контакта газов с водным материалом для регулировки температуры. Газообразную фазу постепенно охлаждают почти до температуры окружающей среды потоком рециркулируемой воды, которая в свою очередь была охлаждена внешним охлаждающим устройством, таким как охлаждающая колонна. По мере

охлаждения газа соединения  $SO_x$  и  $NO_x$  преобразуются в кислоты в результате каталитических реакций в присутствии свободного кислорода и жидкой воды. Кислоты поступают в конденсирующуюся воду выхлопного потока турбины и опускаются в нижнюю часть скруббера, из которой они удаляются для

5 поддержания баланса жидких масс скруббера. Газ в парообразной фазе продолжает подниматься с остаточными соединениями  $SO_x$  и  $NO_x$ , а также с  $CO$ , который в небольших количествах окисляется до  $CO_2$ .

В связи с тем, что охлаждающее устройство с непосредственным контактом рассчитано просто для охлаждения газа до расчетной температуры (в отличие от

10 массообмена), время пребывания газа в колонне не так велико, чтобы  $SO_x$  и  $NO_x$  полностью преобразовались в жидкие кислоты, а весь  $CO$  полностью преобразовался в  $CO_2$ . Датчик, установленный выше или ниже по потоку от охлаждающего устройства с непосредственным контактом, фиксирует, что концентрация  $SO_x$ ,  $NO_x$  и  $CO$  повышается в рециркулируемой текучей среде

15 системы, поскольку эти соединения проходят через колонну. Для ограничения концентрации одного или нескольких материалов в соответствии с предельной величиной начинается подача улучшенного окислителя выше по потоку от охлаждающего устройства с непосредственным контактом и/или в него. Окислитель может подаваться как часть распыляемой рециркулируемой воды

20 или как отдельный поток в жидкой или парообразной фазе через смесительное устройство, такое как, например, трубка Вентури. В дополнение к подаваемому улучшенному окислителю механизм подачи также может использоваться для подачи охлажденной воды в качестве вспомогательного средства для основного механизма охлаждения скруббера. Подача озона ( $O_3$ ), пероксида ( $H_2O_2$ ) и/или

25 другого улучшенного окислителя катализирует окисление  $NO$  в  $NO_2$ ,  $SO_2$  в  $SO_3$  и  $CO$  в  $CO_2$ , в результате чего уменьшается общее время пребывания в скруббере, необходимое для полного удаления примесей посредством окисления и растворения. Другие загрязняющие материалы в выхлопном потоке также подвергаются здесь окислению аналогичным образом. Например, несгоревшие

30 углеводороды будут окисляться в  $CO_2$  и  $H_2O$ , а другие горючие газы будут окисляться с формированием  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$  и/или  $H_2O$ . В предпочтительных вариантах улучшенный окислитель подают в охлаждающее устройство с

непосредственным контактом или непосредственно перед ним (выше по потоку), так чтобы существенно предотвращать возникновение кислотных осадков, когда присутствует вода. Однако в различных вариантах улучшенный окислитель может подаваться в одном или в нескольких местах ниже по потоку от выхода турбины вплоть до входа в охлаждающее устройство с непосредственным контактом. Это может быть эффективно для обеспечения более высокой интенсивности окисления, особенно для СО. Улучшенный окислитель эффективно катализирует окисление любых несгоревших топлив, а также других окисляемых соединений, имеющих в выхлопном потоке.

5  
10  
15  
Технологический поток дополнительно (но не обязательно) (далее "опционально") может быть нагрет одним или несколькими потоками в системе. Например, для этой цели может использоваться тепло выхлопного потока турбины или очищенного потока, выпускаемого в атмосферу после стадии окисления. Это может быть особенно эффективно для нагрева технологического потока с высоким содержанием СО до необходимой температуры перед подачей потока в слой катализатора окисления. Затем выходной поток реактора со слоем катализатора может быть охлажден входным потоком перед выпуском в атмосферу.

20  
Окислитель добавляют непрерывно с интенсивностью, достаточной для снижения концентраций примесей в рециркулируемом потоке ниже их максимальных предельных величин. Подача окислителя не только снижает полное время пребывания, необходимое для удаления примесей, но также компенсирует любой дисбаланс при избытке  $O_2$  и  $NO$ , который может замедлять полное удаление примесей в случае недостатка реагентов.

25  
30  
В случае системы, работающей под высоким давлением, каталитическое окисление  $NO_x/SO_x$  используется как основное средство удаления больших количеств кислотных газов, в то время как подача улучшенного окислителя является конечной стадией удаления остаточных количеств  $NO_x$  и  $SO_x$ , а также СО. В некоторых вариантах размеры колонны окислительного реактора выбирают для обеспечения охлаждения потока рециркулируемого газа без необходимости дополнительного времени пребывания для осуществления химических реакций, причем расход улучшенного окислителя регулируют для обеспечения необходимой интенсивности окисления. Целью такого подхода

является ограничение капитальных затрат с повышением эксплуатационных расходов только в той степени, в какой это необходимо для подачи вспомогательных окислителей.

5 В одном или в нескольких вариантах может обеспечиваться система окисления одного или нескольких материалов в технологическом потоке. Например, такая система может содержать: линию технологического потока, выполненную для прохождения технологического потока, содержащего один или несколько материалов; окислительный реактор, выполненный для приема технологического потока; линию подачи воды, выполненную для прохождения 10 воды в окислительный реактор; линию улучшенного окислителя, выполненную для прохождения улучшенного окислителя в одно или более из линии технологического потока, линии воды и окислительного реактора; линию выпуска воды, выполненную для удаления воды из окислительного реактора; и 15 линию продукта, выполненную для удаления продукта из окислительного реактора. В других вариантах система может быть определена в отношении одного или нескольких следующих положений, которые могут быть объединены в любом количестве и любом порядке.

Один или несколько материалов в технологическом потоке может включать одно или более из кислотного газа, оксида углерода и углеводорода.

20 Один или несколько материалов в технологическом потоке может включать одно или более из  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ , углеводорода,  $\text{H}_2$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

Окислительный реактор может представлять собой скрубберную колонну с насадочной секцией или влагоотделитель.

25 Окислительный реактор может быть выполнен для приема воды и технологического потока по схеме противотока.

Улучшенный окислитель может содержать материал, отличный от  $\text{O}_2$ , который подходит для обеспечения на месте реакционно-способного кислородосодержащего соединения.

30 Улучшенный окислитель может содержать материал, подходящий для формирования на месте гидроксильного или гидропероксильного радикала.

Улучшенный окислитель может содержать материал с восстановительным потенциалом, превышающим 0,96 вольт относительно нормального водородного электрода.

Улучшенный окислитель может быть выбран из группы, состоящей из пероксидов, супероксидов, озона, оксидов галогенов и их комбинаций.

Улучшенный окислитель может быть оксидом галогена, имеющим формулу  $X_zO_y$ , где: X = Cl, Br или I, и: если X = Cl, то z = 1, и y = 1, 2, 3 или 4; если X = Br, то z = 1, и y = 1, 2, 3 или 4; и если X = I, то z = 1, и y = 3.

Система может включать фильтрующее устройство выше по потоку от окислительного реактора.

Система может включать дополнительно анализатор в схеме линии продукта, выполненный для измерения концентрации одного или нескольких материалов в линии продукта.

Система может включать блок управления, который работает вместе с анализатором и выполнен для управления прохождением улучшенного окислителя по линии улучшенного окислителя.

В некоторых вариантах изобретение может обеспечивать систему для выработки энергии. Например, такая система может содержать: камеру (устройство) сгорания, выполненную для приема углеводородного топлива, окислителя и потока, содержащего  $CO_2$  под давлением, и для получения на выходе технологического потока продуктов горения; турбину, выполненную для расширения технологического потока продуктов горения для выработки энергии с получением на выходе технологического выхлопного потока турбины; теплообменник, выполненный для охлаждения технологического выхлопного потока турбины с получением на выходе охлажденного технологического потока; и компрессор, выполненный для приема рециркулируемого потока, причем система выработки энергии объединена с системой окисления одного или нескольких материалов в технологическом потоке, указанном в настоящем описании, так что окислительный реактор расположен ниже по потоку от теплообменника и выше по потоку от компрессора.

В некоторых вариантах может обеспечиваться способ окисления одного или нескольких материалов в технологическом потоке. Например, такой способ может включать: обеспечение технологического потока, содержащего один или несколько материалов; пропускание технологического потока, содержащего один или несколько материалов через окислительный реактор, так что указанный поток смешивается с водным потоком; осуществления контакта

технологического потока, содержащего один или несколько материалов, с улучшенным окислителем внутри окислительного реактора и/или выше по потоку от окислительного реактора; вывод воды из окислительного реактора; и вывод потока продукта из окислительного реактора, причем по меньшей мере часть одного или нескольких материалов окисляется улучшенным окислителем.

В других вариантах способ может быть определен в отношении одного или нескольких следующих положений, которые могут быть объединены в любом количестве и любом порядке.

Один или несколько материалов в технологическом потоке может включать одно или более из кислотного газа, оксида углерода и углеводорода.

Один или несколько материалов в технологическом потоке может включать одно или более из  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ , углеводорода,  $\text{H}_2$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

Окислительный реактор может представлять собой скрубберную колонну с насадочной секцией или влагоотделитель.

Окислительный реактор может быть выполнен для приема воды и технологического потока по схеме противотока.

Улучшенный окислитель может содержать материал, отличный от  $\text{O}_2$ , который подходит для обеспечения на месте реакционно-способного кислородосодержащего соединения.

Улучшенный окислитель может содержать материал, подходящий для формирования на месте гидроксильного или гидропероксильного радикала.

Улучшенный окислитель может содержать материал с восстановительным потенциалом, превышающим 0,96 вольт относительно нормального водородного электрода.

Улучшенный окислитель может быть выбран из группы, состоящей из пероксидов, супероксидов, озона, оксидов галогенов и их комбинаций.

Улучшенный окислитель может быть оксидом галогена, имеющим формулу  $\text{X}_z\text{O}_y$ , где:  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или  $\text{I}$ , и: если  $\text{X} = \text{Cl}$ , то  $z = 1$ , и  $y = 1, 2, 3$  или  $4$ ; если  $\text{X} = \text{Br}$ , то  $z = 1$ , и  $y = 1, 2, 3$  или  $4$ ; и если  $\text{X} = \text{I}$ , то  $z = 1$ , и  $y = 3$ .

Способ может включать рециркуляцию по меньшей мере части воды, выводимой из окислительного реактора, в источник воды.

Способ может включать анализ рециркулируемого потока для измерения концентрации одного или нескольких материалов в потоке продукта.

Способ может включать регулирование концентрации улучшенного окислителя, контактирующего с технологическим потоком, в соответствии с концентрацией одного или нескольких материалов, измеренной в потоке продукта.

5 В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения может обеспечиваться способ выработки энергии. Например, такой способ может включать: сжигание топлива с окислителем в присутствии  $\text{CO}_2$  под давлением для формирования технологического потока продуктов горения, содержащего один или более материалов; расширение в турбине технологического потока  
10 продуктов горения для выработки энергии с получением на выходе технологического выхлопного потока турбины; и охлаждение технологического выхлопного потока турбины в рекуперативном теплообменнике для обеспечения охлажденного технологического потока, причем способ выработки энергии объединяют со способом окисления одного или нескольких материалов в  
15 технологическом потоке, описанном в тексте заявки, так что технологический поток, содержащий один или несколько материалов, который пропускают через окислительный реактор, содержит охлажденный технологический поток, обеспечиваемый из рекуперативного теплообменника. Такой способ может быть определен в отношении одного или нескольких следующих признаков, которые  
20 могут быть объединены в любом количестве и в любом порядке.

Способ может включать фильтрацию одного или обоих из выхлопного потока турбины и охлажденного технологического потока, выходящего из рекуперативного теплообменника, для удаления одного или нескольких из твердых частиц, ртути, ванадия и металлического мышьяка.

25 Способ может включать повышение давления потока, содержащего  $\text{CO}_2$ , до величины, подходящей для подачи в камеру сгорания.

Способ может включать пропускание потока, содержащего  $\text{CO}_2$ , после повышения давления через рекуперативный теплообменник, так чтобы указанный поток нагревался технологическим выхлопным потоком турбины.

30 Краткое описание чертежей

На фиг. 1 - блок-схема системы выработки энергии, в которой поток продуктов горения обрабатывается для удаления одного или нескольких материалов по одному из вариантов осуществления изобретения;

На фиг. 2 - блок-схема системы, в которой технологический поток обрабатывается для удаления одного или нескольких материалов по одному из вариантов осуществления изобретения;

5 На фиг. 3 - блок-схема способа выработки энергии и обработки технологического потока для удаления одного или нескольких материалов по одному из вариантов осуществления изобретения.

#### Подробное описание осуществления изобретения

10 Некоторые аспекты настоящего изобретения будут описаны ниже более подробно со ссылками на прилагаемые чертежи, на которых показаны некоторые (не все) варианты осуществления изобретения. Однако различные варианты осуществления изобретения могут быть осуществлены во многих других формах, и изобретение не должно рассматриваться ограниченным нижеописанными вариантами, которые приводятся прежде всего для обеспечения полноты и наглядности описания и представления в полной мере 15 сущности и объема изобретения для специалистов в данной области техники. Формы единственного числа, использованные в описании и в прилагаемой формуле изобретения, не исключают множественного числа, если только в явной форме не указано иное.

20 В одном или в нескольких вариантах обеспечиваются способы и системы для удаления одного или нескольких видов из технологического потока. Термин "виды", как он используется в настоящем описании, охватывает любые примеси, загрязняющие компоненты или отходы, которые могут присутствовать в технологическом потоке и которые требуется удалить из этого потока. В частности, виды, подлежащие удалению, могут включать кислотные газы, оксид 25 углерода, несгоревшие углеводороды или другие несгоревшие топлива, другие горючие материалы, металлы и другие твердые частицы. Неограничивающие примеры видов, подходящих для удаления по одному или нескольким вариантам осуществления изобретения, включают  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ , углеводороды (напр., метан),  $\text{H}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , ртуть, ванадий, металлический мышьяк и сажу.

30 Предлагаемые в настоящем изобретении системы и способы особенно подходят для использования при удалении одного или нескольких видов из технологического потока в цикле выработки энергии. Более конкретно, цикл выработки энергии может быть циклом с рециркулируемой рабочей текучей

средой под высоким давлением (напр., циркулирующая рабочая текучая среда, содержащая  $\text{CO}_2$ , или другая циркулирующая рабочая текучая среда). Варианты систем и способов выработки энергии, в которых может быть использовано настоящее изобретение, раскрыты в патентах US 8596075, выдан Allam и др., US 8,776532, выдан Allam и др., US 8869889, выдан Palmer и др., US 8959887, выдан Allam и др., US 8986002, выдан Palmer и др., US 9410481, выдан Palmer и др., US 9523312, выдан Allam и др., US 9546814, выдан Allam и др., и в патентной заявке 2013/0118145, Palmer и др., содержание которых вводится ссылкой в настоящую заявку. В связи с этим системы и способы, раскрытые в настоящей заявке, могут включать любой один или несколько компонентов и/или режимов работы, описанных в вышеуказанных документах.

В одном или в нескольких вариантах системы и способа выработки энергии по настоящему изобретению рециркулируемую рабочую текучую среду вводят в камеру сгорания вместе с топливом и окислителем для получения потока текучей среды с высокой температурой и высоким давлением, содержащего  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и один или несколько других видов, указанных в других местах настоящего описания, причем поток текучей среды получают для расширения в приводимой турбине с формированием выхлопного потока турбины. В частности, эта смесь продуктов горения и циркулирующей рабочей текучей среды может включать кислотные газы, такие как  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$  и несгоревшее топливо (напр., метан). Хотя настоящее изобретение особенно подходит для использования в процессах горения, однако его можно будет применить в обработке любого технологического потока, содержащего одну или более примесей, в частности, один или более кислотных газов. Термин "технологический поток" используется в настоящей заявке для указания любого потока, получаемого в некотором процессе, так что этот поток содержит кислотный газ (или другие виды, указанные в других местах настоящей заявки), подлежащий удалению с использованием способов и систем, рассмотренных ниже в настоящей заявке. Таким образом, технологический поток, упоминаемый в настоящей заявке, может быть выходным потоком камеры сгорания или выхлопным потоком турбины системы выработки энергии. Хотя далее в настоящем описании могут рассматриваться способы и системы в отношении процесса сжигания топлива, однако это следует рассматривать как пример, для которого приведено полное

описание изобретения, и этот пример не следует рассматривать как  
исключающий или позволяющий отказаться от применения раскрытых способов  
и систем в отношении технологических потоков других процессов.

5 В одном или в нескольких вариантах технологический поток, из которого  
необходимо удалять один или несколько видов, предпочтительно находится под  
давлением. Например, технологический поток может быть под давлением  
примерно 1,5 бара или более, примерно 2 бара или более, примерно 5 бар или  
более, примерно 10 бар или более, примерно 20 бар или более, или примерно 50  
10 бар или более (напр., под давлением, которое создается в современных  
технических устройствах, например, до 300 бар, 400 бар или 500 бар). В  
различных вариантах технологический поток может быть под давлением от  
примерно 1,5 бара до примерно 500 бар, от примерно 2 бар до примерно 400 бар,  
от примерно 5 бар до примерно 300 бар, или от примерно 10 бар до примерно  
15 100 бар. Способность обеспечения окисления для удаления одного или  
нескольких видов может быть особенно полезной в соответствии с настоящим  
изобретением при работе в условиях повышенного давления, поскольку следует  
понимать, что различные реакции могут протекать с разными скоростями,  
зависящими от давления. Например, работа в условиях повышенного давления  
может ускорять реакцию, когда активность реакции зависит от давления в  
20 третьей степени. Таким образом, настоящее изобретение может быть особенно  
полезным для обеспечения нелинейных улучшений химических реакций ввиду  
возможности работы в условиях повышенного давления.

Технологический поток перед удалением одного или нескольких видов  
предпочтительно существенно охлаждают до температуры, превышающей  
25 температуру окружающей среды, с использованием рекуперации или других  
процессов. В вариантах, относящихся к циклу выработки энергии, после  
охлаждения технологического потока по меньшей мере его часть должна быть  
выпущена в атмосферу для поддержания баланса массы с поступающим  
топливом и окислителем, в то время как остальная часть будет возвращена  
30 (рециркулирована) в систему. Поэтому желательно удалить воду и загрязняющие  
соединения в форме кислотных газов, прежде всего  $SO_x$  и  $NO_x$ , а также оксид  
углерода, возникающие в результате сжигания топлива, и любые несгоревшие

углеводороды из рабочей текучей среды перед осуществлением рециркуляции и/или выпуска в атмосферу.

В некоторых вариантах может быть выгодно охлаждать технологический поток перед введением улучшенного окислителя. Например, технологический поток, в который вводят улучшенный окислитель, может иметь температуру менее чем примерно 500°C, менее чем примерно 400°C, менее чем примерно 300°C, менее чем примерно 200°C, или менее чем примерно 100°C (напр., может иметь температуру, близкую к температуре окружающей среды). Однако реакции окисления могут осуществляться при разных температурах. Таким образом, в различных вариантах улучшенный окислитель может быть введен в поток, имеющий температуру в одном из нижеуказанных диапазонов: от примерно 1000°C до примерно 50°C; от примерно 1000°C до примерно 100°C; от примерно 1000°C до примерно 200°C; от примерно 500°C до примерно 30°C; от примерно 400°C до примерно 50°C; от примерно 300°C до примерно 100°C; от примерно 200°C до примерно 30°C; от примерно 150°C до примерно 20°C; от примерно 150°C до примерно 30°C; от примерно 100°C до примерно 20°C; от примерно 90°C до примерно 30°C; от примерно 70°C до примерно 35°C.

В одном или в нескольких вариантах осуществления изобретения после опционального охлаждения технологического потока его направляют в окислительный реактор.

Окислительный реактор может быть любым устройством, выполненным для охлаждения технологического потока посредством прямого контакта. Он может быть скруббером, смесителем, инжектором или другим подобным компонентом, выполненным для осуществления контакта газов с водным материалом для регулирования температуры. В частности, один или несколько потоков охлажденной воды, содержащих опционально захваченный улучшенный окислитель, вводят в окислительный реактор в одной или в нескольких точках. Окислительный реактор предпочтительно может быть выполнен для осуществления следующих функций: 1) охлаждение технологического потока до температуры, близкой к температуре окружающей среды; 2) отделение воды от технологического потока; и 3) удаление нежелательных видов (напр., SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO и несгоревшие углеводороды) из технологического потока.

В некоторых вариантах предлагаемые системы и способы могут включать одну или несколько фильтрующих установок. Фильтрующая установка предпочтительно содержит адсорбент, такой как, например, гранулированный активированный уголь, и такая установка может быть расположена в одной или в нескольких местах системы, как это указано в настоящем описании, где улавливание тяжелых металлов (напр., ртути, ванадия, металлического мышьяка и т.п.) может осуществляться в парообразной фазе перед введением улучшенного окислителя. Установка фильтрации может быть расположена выше или ниже по потоку места, в котором осуществляется охлаждение технологического потока до точки росы по воде, однако установку фильтрации предпочтительно размещают выше по потоку точки, в которой может быть введен улучшенный окислитель, чтобы предотвратить дезактивацию каких-либо активных фильтрующих компонентов.

В настоящем описании термины "газ" и "пар" являются взаимозаменяемыми. Хотя обычно понимается, что термин "газ" относится ко всем материалам, находящимся в газообразной фазе при комнатной температуре, а термин "пар" относится к двухфазному материалу, содержащему смесь газа и жидких фаз при комнатной температуре, однако для целей настоящего изобретения использование термина "газ" не должно рассматриваться как исключаящее присутствие какой-либо жидкой фазы материала, а использование термина "пар" не должно рассматриваться, как указывающее на присутствие по меньшей мере некоторой жидкой фазы материала. Таким образом, при использовании терминов "газ" и "пар" понимается, что часть материала может быть, а может не быть в жидкой фазе, если в описании специально не указано иное.

Перед поступлением в окислительный реактор часть любого соединения  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$ , образовавшегося в результате сгорания топлива, будет преобразовываться в  $\text{SO}_3$  и  $\text{NO}_2$  посредством реакций в газовой фазе  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{SO}_2$ . По мере того как технологический поток поступает в окислительный реактор и продолжает охлаждаться в присутствии промывающей воды (без окислителя),  $\text{SO}_3$  и  $\text{NO}_2$  будут растворяться в жидкофазной воде.  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$  будут продолжать окисляться в парообразной фазе, по мере того как технологический поток проходит через окислительный реактор. При продолжающемся охлаждении

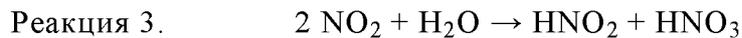
любая парофазная вода будет конденсироваться. Это будет также содействовать формированию и удалению  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  в жидкой фазе. Любые соединения  $SO_x/NO_x/CO$  и углеводороды, которые еще не были удалены, будут удаляться улучшенными окислителями в окислительном реакторе. Предлагаемые системы и способы могут использовать уникальные режимы системы и механизм реакций  $NO_x/SO_x/O_2/H_2O$  для снижения расхода улучшенных окислителей, и, соответственно, уменьшения эксплуатационных расходов системы удаления ненужных материалов.

В одном или в нескольких вариантах улучшенный окислитель может обеспечиваться в одном или в нескольких местах технологического потока и с одной или с несколькими температурами. Как уже указывалось, улучшенный окислитель может подаваться непосредственно в окислительный реактор. Вместо этого или в дополнение к этому, этот же или другой улучшенный окислитель может обеспечиваться выше по потоку от окислительного реактора, где технологический поток может иметь более высокую температуру. В этом случае может обеспечиваться возможность селективного удаления любых соединений из  $NO_x$ ,  $SO_x$  и  $CO$ . В этой связи следует понимать, что использование термина "окислительный реактор" не должно рассматриваться как ограничение местонахождения реакций окисления внутри системы. Хотя окисление предпочтительно осуществляется внутри окислительного реактора, следует понимать, что по меньшей мере часть реакций окисления могут осуществляться выше по потоку от окислительного реактора в зависимости от места введения улучшенных окислителей. Таким образом, окислительный реактор может в некоторых вариантах работать прежде всего как устройство разделения для удаления одного или нескольких продуктов реакции окисления.

В тех вариантах, в которых технологический поток представляет собой выхлопной поток цикла выработки энергии, работу системы выработки энергии осуществляют предпочтительно в условиях высокого давления с избытком кислорода. Технологический поток, выходящий из турбины, находится под давлением, превышающим 10 бар, с концентрацией кислорода, превышающей 0,1 молярн.%. Газообразные продукты горения, выходящие из турбины, направляются в теплообменник, где они существенно охлаждаются до температуры, превышающей температуру окружающей среды, перед подачей в

окислительный реактор. На нижнем конце теплообменника происходит конденсация воды из этого потока. В этой зоне, как это уже указывалось, часть  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$  преобразуется в  $\text{SO}_3$  и  $\text{NO}_2$  посредством реакций в газовой фазе  $\text{NO}/\text{O}_2/\text{SO}_2$ . После этого  $\text{SO}_3$  и  $\text{NO}_2$  растворяются в воде, сконденсировавшейся из выхлопного потока, для формирования  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  в теплообменнике.

Механизм реакций описывается ниже следующими формулами:



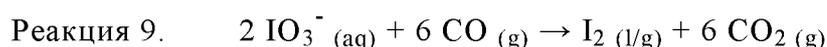
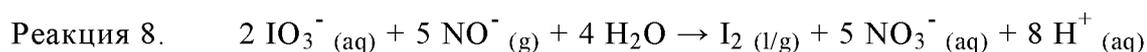
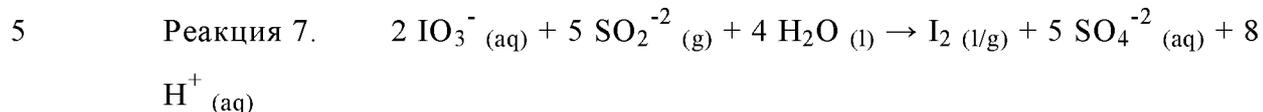
Как это уже указывалось, присутствие  $\text{O}_2$  в технологическом потоке, обрабатываемом в соответствии с настоящим изобретением, (присутствующего избыточно в результате сгорания топлива или добавленного в технологический поток) может быть полезным для снижения количества улучшенных окислителей, которые должны быть добавлены. Таким образом, должно быть понятно, что  $\text{O}_2$  может быть добавленным окислителем, то есть, улучшенный окислитель может быть добавлен в дополнение к  $\text{O}_2$ , и отношение  $\text{O}_2$  к этому окислителю, который добавляют к потоку продуктов горения, может варьироваться. В силу этого в настоящем изобретении может определенно исключаться присутствие и/или добавление  $\text{O}_2$  в технологический поток в качестве улучшенного окислителя. В некоторых вариантах  $\text{O}_2$  может присутствовать в технологическом потоке в количестве до 0,1 молярн.%, 0,2 молярн.%, 0,5 молярн.%, 1 молярн.% или 2 молярн.%, причем он не рассматривается как часть улучшенного окислителя, который добавляют в соответствии с настоящим изобретением. Предпочтительно технологический поток вообще не содержит  $\text{O}_2$  или содержит  $\text{O}_2$  в концентрации от примерно 0,01 молярн.% до примерно 2 молярн.%, от примерно 0,05 молярн.% до примерно 1,5 молярн.%, или от примерно 0,1 молярн.% до примерно 1 молярн.%.

Хотя в некоторых вариантах, как это уже указывалось, может быть предпочтительной система высокого давления, в которой используется избыточный кислород, однако настоящее изобретение также охватывает и системы низкого давления, включая системы, в которых избыточный кислород отсутствует. Система "низкого давления" в некоторых вариантах может быть определена как система, работающая с выхлопным потоком под давлением, не превышающим 2 бара. Следует понимать, что в таких системах низкого давления может быть необходимо вводить больше улучшенных окислителей для обеспечения оптимального удаления  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  и/или  $\text{CO}$ .

Для целей настоящего изобретения могут подходить самые разные улучшенные окислители. В некоторых вариантах термин "улучшенный окислитель" может относиться к любому материалу, который считается подходящим для использования в усовершенствованных процессах окисления. В некоторых вариантах термин "улучшенный окислитель" может относиться к любому материалу, отличному от  $\text{O}_2$ , который обеспечивает на месте реакционно-способные кислородосодержащие соединения. В некоторых вариантах термин "улучшенный окислитель" может относиться к любому материалу, выполненному для формирования на месте гидроксильного радикала. В некоторых вариантах термин "улучшенный окислитель" может относиться к любым молекулам, соединениям или их комбинациям, в форме газов, жидкостей, водных солей, или растворенных твердых материалов (то есть, растворенных твердых материалов, формирующих суспензию), или растворенных газов с восстановительным потенциалом, превышающим 0,96 В, относительно стандартного водородного электрода. Восстановительный потенциал может быть измерен непосредственно, например, с использованием трехэлектродного потенциостата или аналогичного устройства. В некоторых вариантах термин "улучшенный окислитель" может относиться к одному материалу или к любой комбинации материалов, которые указаны в настоящей заявке в явной форме.

Например, улучшенные окислители, подходящие для использования в целях настоящего изобретения, могут включать одно или комбинацию из пероксида, супероксида, озона или оксида галогена. Оксид галогена может быть соединением, имеющим формулу  $\text{X}_z\text{O}_y$ , где:  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или  $\text{I}$ ; если  $\text{X} = \text{Cl}$ , то  $z = 1$ , и  $y = 1, 2, 3$  или  $4$ ; если  $\text{X} = \text{Br}$ , то  $z = 1$ , и  $y = 1, 2, 3$  или  $4$ ; если  $\text{X} = \text{I}$ , то  $z = 1$ ,

и  $y = 3$ . Подходящие противоположно заряженные ионы для оксидов галогенов включают щелочные или щелочноземельные металлы. В качестве примеров ниже приведены реакции 7-9 между йодатом ( $\text{IO}_3^-$ ) и  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$ , соответственно.



              Улучшенный окислитель может быть добавлен в технологический поток в  
10            одном или в нескольких местах в системе для достижения необходимого уровня окисления. Количество улучшенного окислителя, который добавляют в технологический поток, может варьироваться в зависимости от типа материалов в потоке, которые необходимо удалять, от концентрации одного или нескольких таких материалов и от кинетики реакций, которые могут зависеть давления в  
15            разных режимах работы. В одном или в нескольких вариантах суммарная концентрация добавляемого улучшенного окислителя может быть в диапазоне от примерно 0,1 молярн.% до примерно 20 молярн.% от общего состава технологического потока (включая улучшенный окислитель).

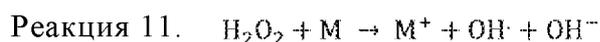
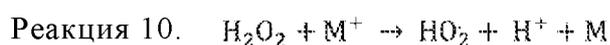
              В одном или в нескольких вариантах один или несколько улучшенных  
20            окислителей в газообразной, жидкой или твердой форме могут быть введены в окислительный реактор. Улучшенный окислитель может обеспечиваться в водном растворе и, в частности, может быть введен в поток воды, поступающей в окислительный реактор. Предпочтительно улучшенный окислитель поступает в верхнюю секцию окислительного реактора. Вместо этого или дополнительно к  
25            этому, один или несколько газообразных улучшенных окислителей могут быть введены в нижнюю часть окислительного реактора противотоком по отношению к поступающему технологическому потоку. Использование схемы противотока может создавать турбулентность текучей среды для улучшения смешивания технологического потока с улучшенными окислителями. Расход улучшенных  
30            окислителей может регулироваться в соответствии с концентрацией одного или нескольких материалов, подлежащих удалению, которые имеются на выходе из окислительного реактора. В связи с этим система может содержать, в частности,

один или несколько датчиков газов, жидкостей и/или массы. В некоторых вариантах датчики могут включать один несколько газовых хроматографов, масс-спектрометров, газовых хроматографов/масс-спектрометров, жидкостных хроматографов с высокими характеристиками и т.п. Такой датчик может указываться в настоящем описании также как анализатор.

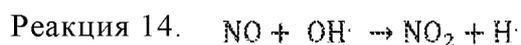
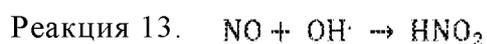
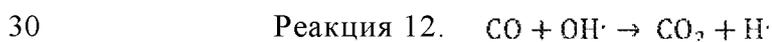
Улучшенные окислители могут быть опционально подвергнуты разложению для получения промежуточных продуктов с высокой реакционной способностью, таких как гидроксильные ( $\text{OH}\cdot$ ) и гидропероксильные радикалы ( $\cdot\text{HO}_2$ ), перед введением в окислительный реактор. В этом случае эффективно повышается способность по удалению целевых материалов, и, соответственно, снижается расход улучшенных окислителей. Это может быть осуществлено разными способами, такими как каталитическое окисление  $\text{H}_2\text{O}_2$ , окисление в присутствии озона с катализатором или комбинация указанных способов.

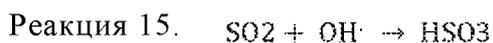
В одном из иллюстративных вариантов для разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  ее пропускают опционально через слой катализатора перед смешиванием  $\text{H}_2\text{O}_2$  с водой.

Катализаторами разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  могут быть по существу чистые металлы, такие как железо, серебро, медь, марганец и никель, или их оксиды, такие как различные оксиды железа (III). При разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  формируются промежуточные продукты с очень высокой реакционной способностью, такие как гидроксильные и гидропероксильные радикалы, которые повышают интенсивность окисления  $\text{SO}_x/\text{NO}_x/\text{CO}$ . Другие улучшенные окислители могут быть обработаны аналогичным образом для разложения, в результате которого формируются химически активные промежуточные продукты. Разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  может происходить на поверхности металла в соответствии с реакциями, формулы которых приведены ниже.



Окисление  $\text{SO}_x/\text{NO}_x/\text{CO}$  с помощью радикала  $\text{OH}\cdot$  может происходить в соответствии с реакциями, формулы которых приведены ниже.





Один или несколько вариантов могут быть сконфигурированы, в частности, для окисления СО. Например, выше по потоку от окислительного реактора может быть расположен дополнительный слой катализатора. Смесь

5  $\text{CO}_2$ /технологический поток вместе с озоном (избыток возникает при введении воды, которая поступает в парообразную фазу) проходит через дополнительный слой катализатора, в котором происходит окисление СО в  $\text{CO}_2$ . В одном из неограничивающих вариантов в качестве катализатора может использоваться металл группы платины, такой как палладий или платина, или оксид или сплав

10 кобальта, такой как  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , или смесь оксидов Fe-Co. Использование дополнительного слоя катализатора может быть особенно полезным для осуществления селективного окисления СО в  $\text{CO}_2$  при следующих условиях: 1) существенно более низкая температура; 2) меньшая концентрация окисляющего компонента; и 3) более короткое время пребывания, в результате чего

15 уменьшается объем, в котором осуществляется окисление.

В качестве примера осуществления настоящего изобретения на фиг. 1 иллюстрируется цикл выработки энергии. Как показано на фиг. 1, цикл 100 выработки энергии включает камеру 105 сгорания, в которой подаваемое углеродосодержащее топливо 107 и подаваемый окислитель 109 сжигаются в

20 присутствии потока 151 рециркулируемого  $\text{CO}_2$ , в результате чего формируется высокотемпературный поток 111 продуктов горения высокого давления, который расширяется в турбине 115 для выработки энергии в генераторе 117. Выхлопной поток 119 (то есть, технологический поток, указываемый в настоящем описании) турбины 115, имеющий высокую температуру, охлаждается в рекуперативном

25 теплообменнике 120 для получения охлажденного выхлопного потока 121 турбины, который обычно может содержать воду,  $\text{CO}_2$  и один или несколько материалов, подлежащих удалению, таких как  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  и СО. Опционально между турбиной 115 и теплообменником 120 может быть расположено фильтрующее устройство 155. В одном из альтернативных вариантов

30 фильтрующее устройство 155 может быть расположено между камерой 105 сгорания и турбиной 115 для фильтрации потока 111 продуктов горения. В одном из альтернативных вариантов фильтрующее устройство 155 может быть

встроено в линию, проходящую через теплообменник 120, так что фильтрация осуществляется после частичного охлаждения потока 119, но до того как будет происходить конденсация водяных паров в потоке 119. Весь поток 121 может поступать в окислительный реактор 125, в который поступает также поток 127 5 улучшенного окислителя и опционально поток 129 воды. Вода может быть отделена в окислительном реакторе 125 и выведена в форме потока 131. Поток 133 по существу чистого  $\text{CO}_2$  может быть выведен для захоронения и/или для вторичного использования, такого как, например, повышение нефтеотдачи пласта. Рециркулируемый поток 137 может содержать по существу чистый  $\text{CO}_2$ , 10 и давление этого потока может быть повышено с помощью компрессора 140 для формирования потока 147 рециркулируемого  $\text{CO}_2$  высокого давления. Рециркулируемый поток 137 может рассматриваться как поток продукта в том смысле, что  $\text{CO}_2$  может быть продуктом системы очистки. В некоторых 15 вариантах охлажденный выхлопной поток 121 турбины может быть разделен на первую часть в форме потока 123, подаваемого в окислительный реактор 125, и вторую часть в форме потока 124, который направляется в обход окислительного реактора и соединяется с рециркулируемым потоком 137. Если это будет необходимо, в один или более из потока 119, потока 121, потока 123 и потока 124 может быть введено дополнительное количество улучшенного окислителя. 20 Поток 147 рециркулируемого  $\text{CO}_2$  высокого давления направляется в рекуперативный теплообменник 120, где он нагревается охлаждающимся выхлопным потоком 119 турбины и выходит в форме потока 151 для подачи в камеру 105 сгорания. Таким образом, вышеописанная система, иллюстрируемая на фиг. 1, представляет собой пример удаления одной или нескольких примесей 25 или загрязняющих компонентов из технологического потока, который не ограничивается потоком продуктов горения.

В одном или в нескольких вариантах интенсивность, с которой улучшенный окислитель подается в технологический поток (непосредственно, в добавляемый водный поток, или в окислительный реактор), может варьироваться 30 в зависимости от анализа химического состава выходящего потока. В связи с дополнительными расходами на улучшенные окислители способность обеспечивать точное регулирование стехиометрического состава, связанного с

подачей улучшенных окислителей, является насущной потребностью. Таким образом, настоящее изобретение может охватывать варианты, в которых осуществляется анализ химического состава одного или более выходных потоков, и интенсивность добавления улучшенных окислителей регулируется в соответствии с концентрацией одного или более материалов в одном или более выходных потоках.

На фиг. 2 приведена блок-схема системы и способа регулирования подачи улучшенного окислителя в технологический поток. Как показано на фиг. 2, технологический поток поступает в линию 221 из производственной системы 201. Производственная система 201 может быть циклом выработки энергии, таким как цикл 100 выработки энергии, блок-схема которого приведена на фиг. 1, однако система 201 может быть любой системой, из которой выходит технологический поток, и в которой технологический поток содержит один или несколько материалов, которые подходят для окисления, как это уже описывалось.

Технологический поток 221 поступает по линии 221 на вход окислительного реактора 225, описываемого в настоящем описании. Улучшенный окислитель из источника 260 улучшенного окислителя подается на вход окислительного реактора 225 по линии 229. Вместо этого или дополнительно к этому, улучшенный окислитель может подаваться по линии 229 в линию 227 воды для смешивания с водой из источника 270 воды перед подачей в окислительный реактор 225. Хотя это и не показано на блок-схеме, следует понимать, что улучшенный окислитель из источника 260 улучшенного окислителя (один или в сочетании с водой из источника 270 воды) может вводиться непосредственно в линию 221 выше по потоку от окислительного реактора 225. Это может осуществляться вместо или в дополнение к подаче непосредственно в окислительный реактор 225.

Вода выходит из окислительного реактора 225 по линии 231, и рециркулируемый поток выходит по линии 237. Рециркулируемый поток может рассматриваться как поток продукта. Рециркулируемый поток обычно может содержать  $\text{CO}_2$  как продукт реакции окисления и/или как рециркулируемый продукт из технологического потока (напр., когда  $\text{CO}_2$  используется в качестве рабочей текучей среды в цикле выработки энергии). Рециркулируемый поток в

линии 237 может быть потоком по существу чистого CO<sub>2</sub>. В других вариантах рециркулируемый поток в линии 237 может содержать некоторое количество одного или нескольких материалов, подлежащих удалению. Режим работы может быть таким, чтобы некоторое количество одного или нескольких

5 материалов, подлежащих удалению, могло быть приемлемым или ожидаемым. Это может указывать на то, что добавление улучшенного окислителя находится на требуемом уровне, или что улучшенный окислитель не нужен. Концентрация одного или нескольких таких материалов может быть измерена анализатором

10 280 или другим измерительным устройством (таким как газовый хроматограф, масс-спектрометр, газовый хроматограф/масс-спектрометр, жидкостной хроматограф с улучшенными характеристиками и т.п.). Анализатор 280 может обмениваться информацией с блоком 290 управления с использованием входа

15 281 управления, через который измеренная величина передается из анализатора 280 в блок 290 управления. Блок 290 управления может выполнять один или несколько заданных алгоритмов, которые обеспечивают анализ полученных входных величин, включая массовый поток в системе, содержание кислорода в

20 одной или в нескольких линиях, стехиометрия реакции в системе 201, и содержание одного или нескольких материалов в линии 237. Затем блок 290 управления может обеспечивать по меньшей мере один выходной управляющий сигнал 291 для одного или нескольких из источника 270 воды, источника 260

25 улучшенного окислителя, линии 229 улучшенного окислителя и линии 227 воды. Например, выходной управляющий сигнал 291a может включать насос (не показан) в источнике 260 улучшенного окислителя, и/или управляющий сигнал 291b может включать насос (не показан) в источнике 270 воды. Вместо этого или

30 дополнительно к этому, выходной управляющий сигнал 291a может включать трубопроводную арматуру (не показана) в линии 229 улучшенного окислителя, и/или управляющий сигнал 291b может включать трубопроводную арматуру (не показана) в линии 227 воды. Выходной управляющий сигнал может вызывать доставку большего или меньшего количества улучшенного окислителя по линии

229 и/или воды по линии 227 воды в окислительный реактор 225. Может быть предварительно установлен конкретный диапазон допустимых концентраций для одной или нескольких примесей, загрязняющих материалов или отходов, и когда концентрация какого-либо из одного или нескольких материалов, подлежащих

удалению, превышает заданный диапазон, анализатор 280, измеряющий концентрацию этих материалов, может передавать выходной сигнал в блок управления, который, в свою очередь, может передавать управляющий сигнал для соответствующей подачи улучшенного окислителя в систему. Подача

5 улучшенного окислителя может продолжаться, пока анализатор 280 не зафиксирует возврат в диапазон допустимых концентраций одного или нескольких материалов, и в этот момент подача улучшенного окислителя может быть уменьшена или вообще приостановлена. Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает экономичное решение, эффективное в отношении

10 капитальных и эксплуатационных расходов, в части регулирования вредных выбросов с одновременным использованием окислительных реакций с нежелательными материалами и каталитического взаимодействия в условиях высокого давления.

Таким образом, как можно понять из вышеизложенного, настоящее

15 изобретение обеспечивает систему для окисления одного или нескольких материалов в технологическом потоке. Система в разных вариантах может включать комбинации следующих компонентов: линии для прохождения технологического потока между одним или несколькими другими компонентами системы; по меньшей мере один окислительный реактор (напр., скрубберная

20 колонна с насадочной секцией, влагоотделитель или другой компонент, выполненный для непосредственного перемешивания технологического потока по меньшей мере с водой, которая опционально содержит улучшенный окислитель); одна или несколько линий для прохождения улучшенного окислителя; одна или несколько линий для прохождения воды; один или

25 несколько насосов для перемещения улучшенного окислителя; один или несколько насосов для перемещения воды; одно или несколько смесительных устройств для соединения улучшенного окислителя с водой; одна или несколько трубопроводных арматур для управления потоком улучшенного окислителя по линии улучшенного окислителя; одна или несколько трубопроводных арматур

30 для управления потоком воды по линии воды; одна или несколько линий для удаления продукта (напр., рециркулируемого потока, такого как поток, содержащий  $\text{CO}_2$ ) из окислительного реактора; один или несколько анализаторов для измерения или определения концентрации материалов, проходящих по

линии; один или более блоков управления, выполненных для приема входного сигнала и передачи выходного сигнала; и одна или более линий управления, выполненных для передачи входного и/или выходного сигналов. В конкретных вариантах система окисления одного или нескольких материалов может

5 включать такие компоненты, что вся система представляет собой систему выработки энергии. В этом случае система может включать, в дополнение к любой комбинации вышеуказанных компонентов, следующие компоненты: камеру сгорания, выполненную для сжигания углеводородного топлива в окислителе в присутствии рабочей текучей среды и получения на выходе

10 технологического потока продуктов горения; турбину, выполненную для приема технологического потока продуктов горения, расширения технологического потока продуктов горения для выработки энергии с получением на выходе технологического выхлопного потока турбины; рекуперативный теплообменник, выполненный для приема технологического выхлопного потока турбины и

15 передачи тепла от технологического выхлопного потока турбины рециркулируемому потоку; компрессор и/или насос, выполненный для приема рециркулируемого потока и повышения его давления; и линии для прохождения технологических потоков между камерой сгорания, турбиной, рекуперативным теплообменником, компрессором и/или насосом, и любыми другими

20 вышеуказанными компонентами. Следует понимать, что любой из вышеуказанных компонентов может иметь по меньшей мере один вход, выполненный для приема технологического потока, и/или по меньшей мере один выход, выполненный для подачи технологического потока.

В настоящем изобретении предлагается также способ окисления одного или

25 нескольких материалов в технологическом потоке. Такой способ может быть определен со ссылками на блок-схему фиг. 3, описание которой приведено ниже. На стадии 305 углеводородное топливо сжигают в кислороде в присутствии  $\text{CO}_2$  под давлением в камере сгорания для получения на выходе технологического потока продуктов горения. На стадии 310 технологический поток продуктов

30 горения расширяют в турбине для выработки энергии с получением на выходе технологического выхлопного потока турбины. На стадии 315 технологический выхлопной поток турбины охлаждают в рекуперативном теплообменнике для получения охлажденного технологического потока. Следует понимать, что

стадии 305, 310 и 315 могут выполняться в тех вариантах, в которых способ окисления осуществляется в комбинации со способом выработки энергии. Соответственно, стадии 305, 310 и 315 могут быть заменены другими стадиями, которые обеспечивают охлажденный технологический поток. На стадии 320

5 охлажденный технологический поток пропускают через окислительный реактор для удаления из охлажденного технологического потока одного или более материалов. На стадии 325 из окислительного реактора выводят воду и опционально по меньшей мере часть воды возвращают в источник воды. На стадии 330 из окислительного реактора выводят рециркулируемый поток,

10 содержащий  $\text{CO}_2$ . Рециркулируемый поток может рассматриваться как поток продукта в том смысле, что  $\text{CO}_2$  может быть продуктом. На стадии 335 повышают давление части рециркулируемого потока до величины, подходящей для ее подачи в камеру сгорания. На стадии 340 рециркулируемый поток после повышения давления пропускают через рекуперативный теплообменник для

15 нагрева технологическим выхлопным потоком турбины. На стадии 345 повторно нагретый рециркулируемый поток подают в камеру сгорания в качестве  $\text{CO}_2$  под давлением для использования на стадии 305 сжигания топлива. Снова следует понимать, что стадии 335, 340 и 345 могут выполняться в тех вариантах, в которых способ окисления осуществляется в комбинации со способом

20 выработки энергии. Соответственно, стадии 335, 340 и 345 могут быть исключены или заменены другими стадиями. На стадии 316, выполняемой перед стадией 320 или одновременно с ней, в охлажденный технологический поток вводят улучшенный окислитель (непосредственно или в окислительный реактор) для окисления одного или нескольких материалов. На стадии 331

25 рециркулируемый поток анализируют для определения концентрации одного или нескольких материалов, подлежащих удалению. На стадии 332 концентрацию вводимого улучшенного окислителя регулируют в соответствии с концентрациями материалов, измеряемыми в рециркулируемом потоке. На стадии 333 по меньшей мере часть рециркулируемого потока выпускают, что

30 может включать удаление для захоронения или полезное использование.

Специалисты в области техники, к которой относится настоящее изобретение, после ознакомления с существом изобретения, изложенным в вышеприведенном описании со ссылками на прилагаемые чертежи, могут

предложить различные модификации рассмотренных в описании вариантов, а также другие варианты осуществления изобретения. Поэтому должно быть ясно, что объем изобретения не ограничивается конкретными рассмотренными примерами, и что их модификации, а также и другие варианты охватываются 5 объемом прилагаемой формулы изобретения. Хотя в настоящем описании используются специальные термины, они используются только в целях описания и никоим образом не ограничивают объем изобретения.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Система для окисления одного или более материалов в технологическом потоке, содержащая:

5           линию технологического потока, выполненную для прохождения технологического потока, содержащего один или несколько материалов; окислительный реактор, выполненный с возможностью приема технологического потока;

10           линию подачи воды, выполненную для прохождения воды в окислительный реактор;

          линию улучшенного окислителя, выполненную для прохождения улучшенного окислителя в одно или более из линии технологического потока, линии воды и окислительного реактора;

15           линию выпуска воды, выполненную для удаления воды из окислительного реактора; и

          линию продукта, выполненную для удаления продукта из окислительного реактора.

20           2. Система по п. 1, в которой один или несколько материалов в технологическом потоке включает одно или более из кислотного газа, оксида углерода и углеводорода.

25           3. Система по п. 1, в которой один или несколько материалов в технологическом потоке включает одно или более из  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ , углеводорода,  $\text{H}_2$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

          4. Система по п. 1, в которой окислительный реактор представляет собой скрубберную колонну с насадочной секцией или влагоотделитель.

30           5. Система по п. 1, в которой окислительный реактор выполнен с возможностью приема воды и технологического потока по схеме противотока.

6. Система по п. 1, в которой улучшенный окислитель содержит материал, отличный от  $O_2$ , который подходит для обеспечения на месте реакционно-способного кислородосодержащего соединения.

5 7. Система по п. 6, в которой улучшенный окислитель содержит материал, подходящий для формирования на месте гидроксильного или гидропероксильного радикала.

10 8. Система по п. 6, в которой улучшенный окислитель содержит материал с восстановительным потенциалом, превышающим 0,96 вольт относительно нормального водородного электрода.

15 9. Система по п. 1, в которой улучшенный окислитель выбран из группы, состоящей из пероксидов, супероксидов, озона, оксидов галогенов и их комбинаций.

10. Система по п. 9, в которой улучшенный окислитель представляет собой оксид галогена с формулой  $X_zO_y$ , где: X = Cl, Br или I, и:

20 если X = Cl, то  $z = 1$ , и  $y = 1, 2, 3$  или 4;  
если X = Br, то  $z = 1$ , и  $y = 1, 2, 3$  или 4; и  
если X = I, то  $z = 1$ , и  $y = 3$ .

25 11. Система по п. 1, содержащая фильтрующее устройство выше по потоку от окислительного реактора.

12. Система по п. 1, дополнительно содержащая анализатор в схеме с линией продукта, выполненный с возможностью измерения концентрации одного или нескольких материалов в линии продукта.

30 13. Система по п. 12, дополнительно содержащая блок управления, работающий вместе с анализатором и выполненный с возможностью управления прохождением улучшенного окислителя по линии улучшенного окислителя.

14. Система для выработки энергии, содержащая:

камеру сгорания, выполненную с возможностью приема углеводородного топлива, окислителя и потока, содержащего  $\text{CO}_2$  под давлением, и получения на выходе технологического потока продуктов горения;

5 турбину, выполненную для расширения технологического потока продуктов горения для выработки энергии с получением на выходе технологического выхлопного потока турбины;

теплообменник для охлаждения технологического выхлопного потока турбины с получением на выходе охлажденного технологического потока; и

10 компрессор, выполненный с возможностью приема рециркулируемого потока,

причем система для выработки энергии объединена с системой по п. 1 для окисления одного или нескольких материалов в технологическом потоке, так что окислительный реактор расположен ниже по потоку от теплообменника и выше по потоку от компрессора.

15. Способ окисления одного или более материалов в технологическом потоке, включающий:

20 обеспечение технологического потока, содержащего один или несколько материалов;

пропускание технологического потока, содержащего один или несколько материалов, через окислительный реактор, так что указанный технологический поток смешивается с водным потоком;

25 осуществление контакта технологического потока, содержащего один или несколько материалов, с улучшенным окислителем внутри окислительного реактора и/или выше по потоку от окислительного реактора;

вывод воды из окислительного реактора; и

вывод потока продукта из окислительного реактора,

30 причем по меньшей мере часть одного или нескольких материалов окисляется улучшенным окислителем.

16. Способ по п. 15, в котором один или несколько материалов в технологическом потоке включает одно или более из кислотного газа, оксида углерода и углеводорода.

5 17. Способ по п. 15, в котором один или несколько материалов в технологическом потоке включает одно или более из  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ , углеводорода,  $\text{H}_2$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

10 18. Способ по п. 15, в котором окислительный реактор представляет собой скрубберную колонну с насадочной секцией или влагоотделитель.

19. Способ по п. 15, в котором окислительный реактор выполнен для приема воды и технологического потока по схеме противотока.

15 20. Способ по п. 15, в котором улучшенный окислитель содержит материал, отличный от  $\text{O}_2$ , который подходит для обеспечения на месте реакционно-способного кислородосодержащего соединения.

20 21. Способ по п. 20, в котором улучшенный окислитель содержит материал, подходящий для формирования на месте гидроксильного или гидропероксильного радикала.

25 22. Способ по п. 20, в котором улучшенный окислитель содержит материал с восстановительным потенциалом, превышающим 0,96 вольт относительно нормального водородного электрода.

30 23. Способ по п. 15, в котором улучшенный окислитель выбирают из группы, состоящей из пероксидов, супероксидов, озона, оксидов галогенов и их комбинаций.

24. Способ по п. 23, в котором улучшенный окислитель представляет собой оксид галогена с формулой  $\text{X}_z\text{O}_y$ , где:  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или  $\text{I}$ , и:

если  $\text{X} = \text{Cl}$ , то  $z = 1$ , и  $y = 1, 2, 3$  или  $4$ ;

если  $X = \text{Br}$ , то  $z = 1$ , и  $y = 1, 2, 3$  или  $4$ ; и

если  $X = \text{I}$ , то  $z = 1$ , и  $y = 3$ .

5 25. Способ по п. 15, включающий рециркуляцию по меньшей мере части воды, выводимой из окислительного реактора, в источник воды.

26. Способ по п. 15, включающий анализ рециркулируемого потока для измерения концентрации одного или нескольких материалов в потоке продукта.

10 27. Способ по п. 26, включающий регулирование концентрации улучшенного окислителя, контактирующего с технологическим потоком, в соответствии с концентрацией одного или нескольких материалов, измеренной в потоке продукта.

15 28. Способ выработки энергии, включающий:  
сжигание топлива с окислителем в присутствии  $\text{CO}_2$  под давлением для формирования технологического потока продуктов горения, содержащего один или более материалов;

20 расширение в турбине технологического потока продуктов горения для выработки энергии с получением на выходе технологического выхлопного потока турбины; и

охлаждение технологического выхлопного потока турбины в рекуперативном теплообменнике для обеспечения охлажденного технологического потока,

25 причем способ выработки энергии объединяют со способом окисления одного или нескольких материалов в технологическом потоке по п. 15, так что технологический поток, содержащий один или несколько материалов, пропускаемый через окислительный реактор, содержит охлажденный технологический поток, обеспечиваемый из рекуперативного теплообменника.

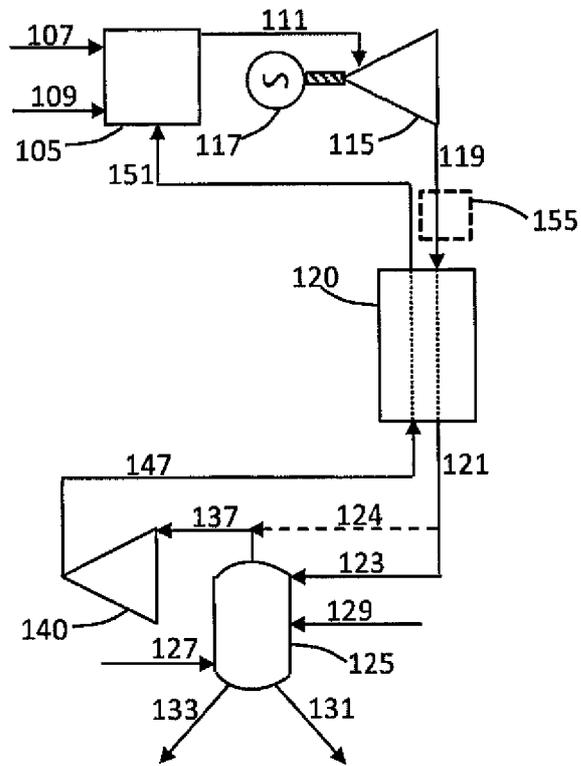
30 29. Способ по п. 28, дополнительно включающий фильтрацию одного или обоих из выхлопного потока турбины и охлажденного технологического потока,

выходящего из рекуперативного теплообменника, для удаления одного или более из твердых частиц, ртути, ванадия и металлического мышьяка.

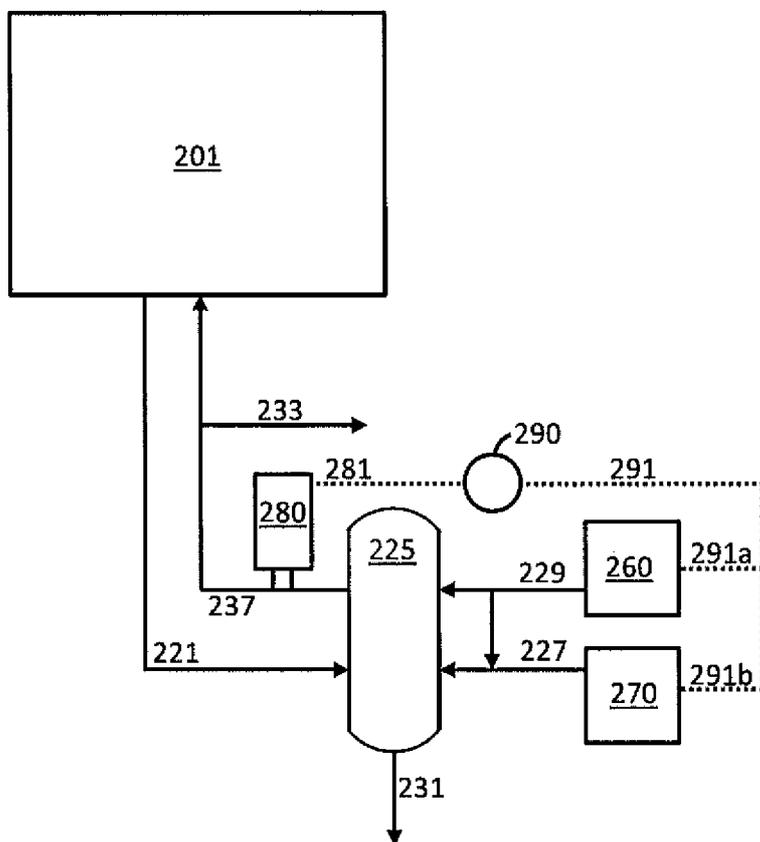
5 30. Способ по п. 28, включающий повышение давления потока, содержащего  $\text{CO}_2$ , до величины, подходящей для подачи в камеру сгорания.

31. Способ по п. 30, включающий пропускание потока, содержащего  $\text{CO}_2$ , после повышения давления, через рекуперативный теплообменник, так чтобы указанный поток нагревался технологическим выхлопным потоком турбины.

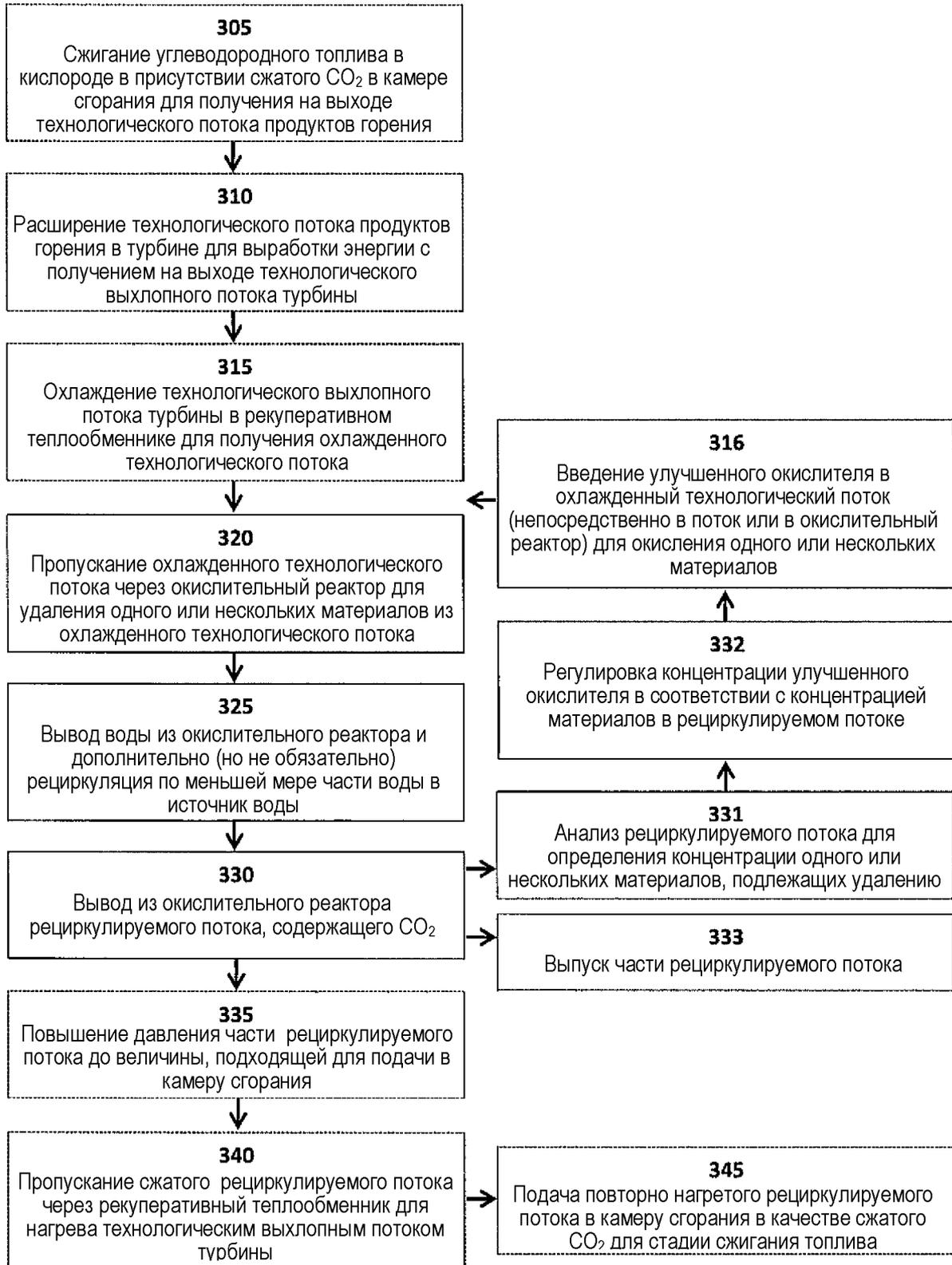
100



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3