



## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2020.08.14(22) Дата подачи заявки  
2018.11.09(51) Int. Cl. C10G 1/00 (2006.01)  
B01J 47/00 (2017.01)  
C10G 3/00 (2006.01)  
C10G 1/06 (2006.01)  
C10G 1/02 (2006.01)  
C10G 1/10 (2006.01)  
C10G 31/06 (2006.01)  
C10G 31/08 (2006.01)  
C02F 1/42 (2006.01)

## (54) СИСТЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

(31) PA201770844

(32) 2017.11.10

(33) DK

(86) PCT/EP2018/080747

(87) WO 2019/092173 2019.05.16

(71) Заявитель:

СТИПЕР ЭНЕРДЖИ АПС (DK)

(72) Изобретатель:

Иверсен Стен Бруммерстед (DK),  
Родригес Герреро Джули Катерине,  
Айронсайд Эндрю (CA)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу разделения и очистки продуктов из системы переработки высокого давления, предназначенной для переработки сырьевой смеси, содержащей углеродсодержащий материал (материалы) при давлении от примерно 150 бар (15 МПа) до примерно 400 бар (40 МПа) и температуре от примерно 300°C до примерно 430°C в присутствии гомогенных катализаторов в форме калия и/или натрия в концентрации по меньшей мере 0,5 мас.% и жидких органических соединений в концентрации от примерно 5 до примерно 40 мас.% в течение заранее определенного времени с образованием в результате конвертированной сырьевой смеси, где конвертированную сырьевую смесь охлаждают до температуры в диапазоне от 50 до 250°C, ее давление понижают до давления в диапазоне от 1-150 бар (0,1-15 МПа) и конвертированную сырьевую смесь разделяют на газовую фазу, содержащую диоксид углерода, водород и метан, масляную фазу, содержащую жидкие органические соединения масляной фазы, и водную фазу, содержащую жидкие органические соединения водной фазы, растворенные соли и необязательно суспендированные частицы, где жидкие органические соединения водной фазы и растворенные гомогенные катализаторы в форме калия и/или натрия, по меньшей мере частично, извлекаются из указанной водной фазы с образованием в результате первого потока водной фазы, обогащенного жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, и второго потока водной фазы, обедненного жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, и где первую водную фазу, по меньшей мере частично, рециркулируют в указанную сырьевую смесь для получения по меньшей мере части указанных жидких органических соединений и гомогенных катализаторов в сырьевой смеси и где дополнительно выпускной поток отводят из указанной водной фазы, обогащенной жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, перед рециркуляцией указанного первого рециркуляционного потока в сырьевую смесь.



## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-562863EA/061

### СИСТЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

#### Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области систем разделения для использования в системах непрерывной переработки в условиях высокого давления, в частности, к системам извлечения для извлечения жидких органических соединений и/или гомогенных катализаторов из отделенного продукта водной фазы систем непрерывной переработки высокого давления, предназначенных для конверсии углеродсодержащих материалов, таких как биомасса.

#### Уровень техники изобретения

Многочисленные применения непрерывных способов высокого давления существуют или находятся в стадии разработки, или на ранних стадиях коммерциализации. Примерами таких способов являются гидротермические и сольвотермические способы, например, для получения углеводов, таких как транспортные виды топлива, смазочные материалы или специализированные химреагенты и газы, из углеродсодержащих материалов, таких как биомасса.

Продукты способа конверсии высокого давления обычно содержат находящуюся под давлением смесь жидких углеводородных соединений; газовую фазу, содержащую диоксид углерода, монооксид углерода, водород, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> углеводороды; водную фазу, содержащую жидкие органические соединения водной фазы и растворенные соли, и необязательно суспендированные твердые вещества, такие как неорганические вещества и/или уголь, и/или неконвертированный углеродсодержащий материал, в зависимости от конкретного перерабатываемого углеродсодержащего материала и конкретных условий переработки.

В области производства нефти известны различные способы разделения. В области применения таких углеводородов, полученных из углеродсодержащего материала с использованием гидротермических или сольвотермических способов, информация о разделении ограничена. Углеводороды, полученные таким путем, будут иметь некоторые характеристики, сходные с ископаемыми углеводородами, но в дальнейшем будут отличаться в других областях. Полученные таким образом углеводороды, по сравнению с ископаемыми нефтями, обычно будут более поляризованными, будут иметь высокую вязкость из-за относительно высокого содержания кислорода и часто будут иметь плотность, близкую к плотности воды. Использование традиционных методов разделения, известных из применений для ископаемой нефти, на полученных таким образом углеводородах показало, что углеводороды после такого разделения содержат слишком много воды и/или слишком много неорганических веществ для многих применений.

Обычно давление потока продукта из процесса конверсии высокого давления сбрасывают до значений окружающей среды и охлаждают до температуры ниже

температуры кипения воды, чтобы обеспечить последующее разделение на отдельные фазы. Однако, хотя различные способы были в целом предложены для разделения отдельных фаз, включая сольвентную экстракцию (Downie (WO 2014/197928)), дистилляцию (Downie (WO 2014/197928)), циклоны, например, гидроциклоны (Iversen (US921,317), Humfreys (WO2008AU00429), Annee, (EP0204354), Van de Beld (EP1184443)), фильтрацию (Iversen (WO2015/092773), Iversen (US 921317B2), Annee (EP0204354), Downie (WO 2014/197928), Iversen (WO 2006/117002)), декантацию (Yokoyama (US 4935567), Modar (WO 81/00855)), центрифугирование (Iversen (WO2015/092773), Iversen (US 921 317), Iversen (WO2006/117002), Annee (EP0204354)), мембранное разделение (Modar (WO81/00855), Iversen (WO2006/117002)), в известном уровне техники были описаны только лишь ограниченные детали, касающиеся конструкции оборудования, условий разделения и эксплуатации.

Для непрерывной переработки вода должна извлекаться из способа в таком же количестве, в каком она добавляется в способ с углеродсодержащим материалом (материалами), катализаторами и т.д. Водная фаза, получающаяся в результате таких процессов разделения, обычно также содержит жидкие органические соединения водной фазы, а также растворенные соли, такие как гомогенные катализаторы в форме солей калия и/или натрия, и/или суспендированные твердые вещества, а также другие компоненты, и требует очистки для соответствия экологическим стандартам для сточных вод. Кроме проблем для окружающей среды, жидкие органические соединения водной фазы представляют собой потерю углерода, которая снижает выход жидких углеводородов масляной фазы. Elliott et al. (US 9755828) применяет комбинированную систему гидротермического сжижения и каталитической гидротермической газификации для повышения общего выхода углерода, в которой жидкие органические соединения водной фазы редуцируются путем гидротермической газификации и превращаются в газообразный продукт со средней БТЕ, который может использоваться для нагревания в способе. Дальнейшая очистка предлагается путем рециркуляции водной фазы и/или фракции твердого вещества на стадию роста, такую как производство водорослей. Однако, хотя способ Elliott et al. и увеличивает общий выход углерода, это достигается посредством побочного продукта, и выход целевого жидкого углеводородного продукта масляной фазы остается неизменным. Кроме того, в способе Elliott et al. ничего не говорится об извлечении гомогенных катализаторов в форме калия и натрия.

Желательно извлекать как жидкие органические соединения водной фазы, так и гомогенные катализаторы, такие как калий и натрий, из водной фазы по соображениям эффективности и экономической целесообразности, и в известном уровне техники присутствует очень мало информации о подходящих системах для такого извлечения и рециркуляции на стадию подготовки сырья.

Iversen (в заявке на патент США № 15/787393) описывает способ извлечения, в котором жидкие органические соединения водной фазы и/или гомогенные катализаторы извлекаются из водной фазы с использованием техники испарения и/или дистилляции.

Хотя это в некоторой степени и обеспечивает извлечение некоторых желательных компонентов, существуют и другие компоненты, которые могут требовать очистки, в частности, водная жидкая органическая фаза.

Общая проблема таких систем разделения известного уровня техники заключается в том, что отделенный масляный продукт часто содержит слишком высокие уровни воды и неорганических веществ, что ограничивает качество масла (углеводородов) и его дальнейшее использование, например, в процессах каталитического повышения качества в транспортные виды топлива, смазочные материалы или специализированные химические реагенты.

Общая проблема таких систем разделения известного уровня техники заключается в том, что водная фаза часто содержит слишком высокие уровни накапливающихся загрязнителей, таких как, например, хлориды, которые могут оказать негативное влияние на способ и технологическое оборудование, и как таковые, прямо или косвенно могут повлиять на выход, получаемый в способе, качество получаемого продукта и/или срок службы технологического оборудования.

Соответственно, желательны усовершенствованные и более эффективные схемы разделения для очистки/уменьшения содержания загрязнителей, таких как хлориды, из водной фазы.

#### Цель изобретения

Таким образом, целью настоящего изобретения является предложить усовершенствованную систему разделения и очистки, а также способ работы такой системы, которая, по меньшей мере, частично извлекает жидкие органические соединения водной фазы и гомогенные катализаторы в форме калия и/или натрия, перед их повторным введением на стадию подготовки сырьевой суспензии.

#### Описание изобретения

Согласно одному аспекту настоящего изобретения цель изобретения достигается с помощью способа разделения и очистки продуктов из системы переработки высокого давления, предназначенной для переработки сырьевой смеси, содержащей углеродсодержащий материал (материалы) при давлении от примерно 150 бар (15 МПа) до примерно 400 бар (40 МПа) и температуре от примерно 300°C до примерно 430°C в присутствии гомогенных катализаторов в форме калия и/или натрия в концентрации по меньшей мере 0,5% масс. и жидких органических соединений в концентрации от примерно 5% масс. до примерно 40% масс. в течение заранее определенного времени, с образованием в результате конвертированной сырьевой смеси, где конвертированную сырьевую смесь охлаждают до температуры в диапазоне от 50°C до 250°C и ее давление понижают до давления в диапазоне 1-150 бар (0,1-15 МПа), и где конвертированную сырьевую смесь разделяют на газовую фазу, содержащую диоксид углерода, водород и метан, масляную фазу, содержащую жидкие органические соединения масляной фазы, и водную фазу, содержащую жидкие органические соединения водной фазы, растворенные соли и необязательно суспендированные частицы, при этом жидкие органические

соединения водной фазы и растворенные гомогенные катализаторы в форме калия и/или натрия по меньшей мере частично извлекаются из указанной водной фазы, с образованием в результате первого потока водной фазы, обогащенного жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, и второго потока водной фазы, обедненного жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, и где первую водную фазу по меньшей мере частично рециркулируют в указанную сырьевую смесь для получения по меньшей мере части указанных жидких органических соединений и гомогенных катализаторов в сырьевой смеси, и где дополнительно выпускной поток отводят из указанной водной фазы, обогащенной жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, перед рециркуляцией указанного первого рециркуляционного потока в сырьевую смесь.

За счет отведения такого выпускного потока из первого потока водной фазы, обогащенного жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, удается избежать того, что примесные элементы, такие как хлорид, накапливаются в водной фазе в результате указанной рециркуляции. Хотя другие примесные элементы, такие как ионы поливалентных металлов, являются менее растворимыми в водной фазе и могут быть удалены из способа в виде твердых веществ, это не относится к хлоридам, которые имеют высокую растворимость в воде и дополнительно усиливают коррозию.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления жидкие органические соединения в сырьевой смеси также содержат рециркулируемые жидкие органические соединения масляной фазы.

Как правило, массовое отношение указанного выпускного потока, отводимого из первого потока водной фазы, обогащенного жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, к общему потоку водной фазы, подаваемому в указанную систему извлечения, находится в диапазоне 0,01-0,5, например, в диапазоне 0,02-0,4, предпочтительно массовое отношение указанного отводимого выпускного потока к общему потоку водной фазы находится в диапазоне 0,03-0,25, например, в диапазоне 0,04-0,15.

За счет отведения выпускного потока в указанных выше диапазонах массовых соотношений получается регулировать концентрацию хлоридов в водной фазе до приемлемых значений.

В предпочтительном варианте осуществления количество отводимого выпускного потока выбирают таким образом, чтобы получить концентрацию хлорида в сырьевой смеси менее 600 ч/млн по массе, например, менее 400 ч/млн по массе; предпочтительно менее 200 ч/млн по массе, например, менее 100 ч/млн по массе.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения выпускной поток дополнительно обрабатывают на одной или более стадий ионного обмена.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления одна или более

стадий ионного обмена содержат одну или более ионообменных смол, содержащихся в одном или более неподвижных слоях в параллельном расположении с запорными клапанами до и после каждого слоя, благодаря чему по меньшей мере один ионообменный слой является подключенным, и по меньшей мере один ионообменный слой находится в автономном режиме.

Преимущественно ионообменные смолы на указанной стадии ионного обмена включают хлоридселективную смолу.

Преимущественно концентрация хлорида в первой водной фазе составляет менее 250 ч/млн по массе, например, менее 200 ч/млн по массе; предпочтительно, концентрация хлорида в первой водной фазе составляет менее 150 ч/млн по массе, например, менее 100 ч/млн по массе.

Выпускной поток в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения может быть отфильтрован для удаления суспендированных частиц перед поступлением на указанную стадию (стадии) ионного обмена.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения ионообменный слой (слои) дополнительно снабжен клапанным механизмом, обеспечивающим регенерацию/очистку указанных ионообменных смол путем обеспечения обратного потока и/или обратной промывки очищающей текучей средой, находясь в автономном режиме.

В предпочтительном варианте осуществления очищающая текучая среда содержит деминерализованную воду.

Значение pH на входе ионообменной стадии (стадий) согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения поддерживается в диапазоне от 8 до 14, например, в диапазоне от 9 до 14, предпочтительно pH на входе ионообменника находится в диапазоне от 10 до 13,5.

Поддержание pH на входе может в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения осуществляться путем измерения pH выпускного потока перед входом на стадию (стадии) ионного обмена, и в конечном счете, добавлением основания, такого как гидроксид натрия, к выпускному потоку перед поступлением на стадию (стадии) ионного обмена или добавлением перед стадией обработки выпускного потока, например, добавлением основания, такого как гидроксид натрия, на стадии извлечения.

Водная фаза, поступающая в систему извлечения по настоящему изобретению, обычно содержит жидкие органические соединения водной фазы, имеющие температуру кипения меньше, чем у воды, и жидкие органические соединения водной фазы, имеющие температуру кипения больше, чем у воды.

Жидкие органические соединения водной фазы, извлекаемые и вводимые на стадию подготовки сырья по настоящему изобретению, обычно содержат один или более компонентов, выбранных из одной или более следующих групп:

а. Кетоны, такие как ацетон, пропаноны, бутаноны, пентаноны, пентеноны, циклопентаноны, такие как 2,5-диметилциклопентанон, циклопентеноны, гексаноны и

циклогексаноны, например, 3-метилгексанон, хиноны;

b. Спирты и полиспирты, такие как метанол, этанол, пропанола, бутанола, пентанола, гексанола, гептанола, октанола, такие как 2-бутил-1-октанол, гидрохиноны, бензолдиолы;

c. Фенолы, алкилированные фенолы, полифенолы, мономерные и олигомерные фенолы, креозол, тимол, алкоксифенолы, пара-кумарилловый спирт, кониферилловый спирт, синапиловый спирт, флавонолы, катехины;

d. Карбоновые кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, и фенольные кислоты, такие как железная кислота, бензойные кислоты, кумариновая кислота, коричная кислота, абиетиновая кислота, олеиновая кислота, линолевая кислота, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота;

e. Фураны, такие как тетрагидрофуран (THF);

f. Алканы, алкены, толуол, кумол;

Концентрация отдельных жидких органических соединений водной фазы, образующихся в процессе в водной фазе, поступающей в систему извлечения, часто составляет менее 2,0% масс., например, менее 1,0% масс.

Однако, в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения, например, когда в сырьевую смесь добавлены другие жидкие органические соединения водной фазы, такие как спирты или фенолы, концентрация отдельного жидкого органического соединения водной фазы, поступающей в систему извлечения, может составлять до 40% масс., например, до 30% масс., предпочтительно до 20% масс., например, в диапазоне 5-20% масс.

Жидкие органические соединения водной фазы могут в соответствии с настоящим изобретением также содержать эмульгированные капли масляной фазы.

Предпочтительно извлечение жидких органических соединений водной фазы и гомогенных катализаторов в форме калия и/или натрия из водной фазы включает один или более методов, выбранных из испарения, дистилляции/фракционирования, обратного осмоса, нанофильтрации, ультрафильтрации и первапорации.

Часто извлечение жидких органических соединений водной фазы и гомогенных катализаторов в форме калия и/или натрия из водной фазы включает одну или более стадии испарения и/или дистилляции, с образованием в результате первой водной фазы, обогащенной жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и/или натрия («концентрата»), и второго потока водной фазы, обедненного жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и/или натрия («дистиллята»), где количество образующейся второй водной фазы выбирают таким образом, чтобы оно соответствовало количеству воды, поступающей в систему переработки высокого давления, например, содержащемуся в одном или более углеродсодержащем сырье.

Водная фаза, поступающая в систему извлечения, может, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, быть отфильтрована для удаления

суспендированных твердых частиц перед поступлением в одну или более стадий испарения и/или дистилляции.

Часто система извлечения дополнительно включает одну или более стадий мгновенного испарения.

Величина рН водной фазы в системе извлечения предпочтительно поддерживается в щелочном диапазоне, например, в диапазоне рН 7-14, например, в диапазоне рН 9-14, предпочтительно рН поддерживается в диапазоне 10-14, например, в диапазоне 10-13. Указанное поддержание в щелочных условиях часто включает измерение и регулировку рН путем добавления гидроксида натрия в водную фазу.

Преимущественно испарившийся пар вводят в контакт с абсорбентом в абсорбере до указанных стадий конденсации. Указанный абсорбер может содержать щелочной абсорбент, такой как гидроксид натрия. Гидроксид натрия, добавляемый в указанный абсорбер, может представлять собой гидроксид натрия, добавляемый к водной фазе, чтобы поддерживать рН в желаемых диапазонах рН на стадии извлечения и/или на стадии обработки выпускного потока, описанной выше.

За счет поддержания рН в системе извлечения и/или на стадии абсорбера в указанных выше диапазонах, получают, что концентрация фенолов во фракции дистиллята снижается.

В предпочтительном варианте осуществления система извлечения содержит, по меньшей мере, один испаритель, такой как испаритель с падающей пленкой. Предпочтительно испарившийся пар на указанной стадии испарения конденсируют по меньшей мере на двух стадиях конденсации, имеющих понижающуюся температуру. Часто испарившийся пар проходит через каплеотбойник и/или коалесцер перед указанной стадией (стадиями) конденсации.

Система извлечения согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения может содержать одну или более дистилляционную колонну (колонны), содержащую десорбционную и ректификационную секцию.

Одно или более углеродсодержащее сырье выбирают из следующего: биомасса, такая как древесная биомасса и отходы, такие как древесная щепа, древесные опилки, лесоматериалы, заготовленные при рубках ухода, прокладке дорог, кора, ветки, садовые и парковые отходы и сорняки, энергетические культуры, такие как поросль, ивняк, мискантус и тростниковый арундо; сельскохозяйственные остатки и побочные продукты, такие как злаковые травы, солома, стебли, шелуха, стержни кукурузных початков и оболочка, например, пшеницы, ржи, кукурузы, риса, подсолнечника; пустые пучки от плодов, образующиеся при производстве пальмового масла, стоки производства пальмового масла (POME), остатки от производства сахара, такие как багасса, барда, патока, отходы теплиц; энергетические культуры, такие как мискантус, просо, сорго, ятрофа; водная биомасса, такая как макроводоросли, микроводоросли, цианобактерии; подстилки для скота и компост, например, волокнистая фракция производства кормов; потоки муниципальных и промышленных отходов, например, черный шлок, бумажные

шламы, некондиционные волокна целлюлозно-бумажного производства; остатки и побочные продукты от производства продуктов питания, такого как производство соков или вин, производство растительного масла, отсортированные муниципальные твердые отходы, отсортированные бытовые отходы, отходы ресторанов, отходы мясопереработки, осадки сточных вод, пластмассы, и комбинации этого.

За счет применения такого способа разделения по сравнению с известными ранее способами, можно избежать накопления нежелательных компонентов в системе, что приводит к нежелательным воздействиям на способ и технологическую систему.

Следует отметить, что способ определяется как включающий разделение смеси продуктов на газовую фазу, масляную фазу (жидкий углеводород) и водную фазу, содержащую жидкие органические соединения водной фазы, растворенные соли и необязательно суспендированные частицы. Это означает, что фазы содержат главным образом газ, жидкий углеводород и воду, но также и другие компоненты, при этом последующий процесс разделения служит для дальнейшей очистки, в частности, жидкой углеводородной фазы.

#### Краткое описание чертежей

Далее изобретение будет описано со ссылкой на один вариант осуществления, показанный на чертежах, где:

на фиг.1 приводится принципиальная схема варианта осуществления непрерывного способа высокого давления для превращения углеродсодержащих материалов в жидкие органические соединения возобновляемой масляной фазы;

на фиг.2 приводится принципиальная схема первого варианта осуществления непрерывного способа высокого давления для превращения углеродсодержащих материалов в жидкие органические соединения возобновляемой масляной фазы, включающая систему для извлечения жидких органических соединений водной фазы и гомогенных катализаторов в форме калия и натрия по изобретению;

на фиг.3 приводится принципиальная схема еще одного варианта осуществления непрерывного способа высокого давления для превращения углеродсодержащих материалов в жидкие органические соединения возобновляемой масляной фазы, включающая систему для извлечения жидких органических соединений водной фазы и гомогенных катализаторов в форме калия и натрия, и дополнительно включающая отведение выпускного потока из водной фазы, обогащенной жидкими органическими соединениями водной фазы по изобретению;

на фиг.4 показана принципиальная схема варианта осуществления системы разделения по изобретению;

на фиг.5 показан схематический чертеж предпочтительного варианта осуществления 3-фазного сепаратора по изобретению;

на фиг.6 показана принципиальная схема другого варианта осуществления системы разделения по изобретению, дополнительно содержащая сепаратор мгновенного испарения для извлечения низкокипящих соединений и воды из масляной фазы после

второго фазового сепаратора;

на фиг.7 показана принципиальная схема предпочтительного варианта осуществления системы разделения по изобретению, дополнительно содержащая сепаратор мгновенного испарения для отделения газа от конвертированной сырьевой смеси перед поступлением в первый фазовый сепаратор;

на фиг.8 показана принципиальная схема предпочтительного варианта осуществления системы разделения по изобретению, включающая рециркуляцию извлеченных легких фракций, полученных в результате мгновенного испарения, и рециркуляцию промывочного агента на стадию промывки;

на фиг.9 представлена принципиальная схема предпочтительного варианта осуществления способа высокого давления, предназначенного для переработки сырьевого потока, содержащего углеродсодержащий материал; схема включает предпочтительную систему разделения, включающую в себя систему извлечения для извлечения жидких органических соединений водной фазы и гомогенных катализаторов в форме калия и натрия;

на фиг.10 показана принципиальная схема предпочтительного варианта осуществления системы извлечения по настоящему изобретению, включающая способ испарения;

на фиг.11 показана принципиальная схема другого варианта осуществления системы извлечения, содержащая две дистилляционные колонны для разделения потока технологической воды;

на фиг.12 показана схема предпочтительного варианта осуществления блока извлечения, содержащая испаритель и две дистилляционные колонны;

на фиг.13 показана принципиальная схема предпочтительной системы обработки выпускного потока, содержащая блок отделения соли, содержащий первый фильтр и два неподвижных слоя с хлоридселективной ионообменной смолой;

на фиг.14 показана принципиальная схема другого предпочтительного варианта осуществления системы извлечения, содержащая блок отделения соли, содержащий первый фильтр и два неподвижных слоя с хлоридселективной ионообменной смолой, и где дополнительный выпускной поток отводится из обедненного хлоридом потока воды, выходящего из блока отделения соли.

#### Описание предпочтительного варианта осуществления

На фиг.1 показан вариант осуществления непрерывного способа производства высокого давления для осуществления конверсии углеродсодержащих материалов, таких как биомасса, в возобновляемое масло, включающий:

1. Стадию подготовки сырьевой смеси
2. Стадию конверсии, включающую стадии
  - a. повышения давления
  - b. нагревания
  - c. реакции

3. Охлаждение & понижение давления
4. Разделение
5. Повышение качества

### **1. Подготовка сырья**

Первая стадия (1) способа заключается в подготовке сырьевой смеси в виде поддающейся перекачиванию суспензии углеродсодержащего материала. Она обычно включает средства для уменьшения размеров и суспендирования, например, диспергирование органического материала с другими ингредиентами, такими как вода, катализаторы и другие добавки, такие как органические соединения в сырьевой смеси.

Углеродсодержащий материал по настоящему изобретению может находиться в твердом виде или же может иметь внешний вид твердого вещества, но также может быть в виде шлама или жидкости. Кроме того, углеродсодержащий материал (материалы) может содержаться в одном или более входящих потоков.

Неограничивающие примеры углеродсодержащего сырья по настоящему изобретению включают следующее: биомасса, такая как древесная биомасса и отходы, такие как древесная щепа, древесные опилки, лесоматериалы, заготовленные при рубках ухода, прокладке дорог, кора, ветки, садовые и парковые отходы и сорняки, энергетические культуры, такие как поросль, ивняк, мискантус и тростниковый арундо; сельскохозяйственные остатки и побочные продукты, такие как злаковые травы, солома, стебли, шелуха, стержни кукурузных початков и оболочка, например, пшеницы, ржи, кукурузы, риса, подсолнечника; пустые пучки от плодов, образующиеся при производстве пальмового масла, стоки производства пальмового масла (POME), остатки от производства сахара, такие как багасса, барда, патока, отходы теплиц; энергетические культуры, такие как мискантус, просо, сорго, ятрофа; водная биомасса, такая как макроводоросли, микроводоросли, цианобактерии; подстилки для скота и компост, например, волокнистая фракция производства кормов; потоки муниципальных и промышленных отходов, например, черный щелок, бумажные шламы, некондиционные волокна производства бумаги; остатки и побочные продукты от производства продуктов питания, такого как производство соков или вин; производство растительного масла, отсортированные муниципальные твердые отходы, отсортированные бытовые отходы, отходы ресторанов, отходы мясопереработки, осадки сточных вод, и сочетания этого.

Многие углеродсодержащие материалы по настоящему изобретению относятся к лигноцеллюлозным материалам, таким как древесная биомасса и сельскохозяйственные остатки. Такие углеродсодержащие материалы обычно содержат лигнин, целлюлозу и гемицеллюлозу.

Вариант осуществления настоящего изобретения включает углеродсодержащий материал, имеющий содержание лигнина в диапазоне 1,0-60% масс., например, содержание лигнина в диапазоне 10-55% масс. Предпочтительно содержание лигнина в углеродсодержащем материале находится в диапазоне 15-40% масс., например, 20-40% масс.

Содержание целлюлозы в углеродсодержащем материале предпочтительно находится в диапазоне 10-60% масс., например, содержание целлюлозы находится в диапазоне 15-45% масс. Предпочтительно содержание целлюлозы в углеродсодержащем материале находится в диапазоне 20-40% масс., например, 30-40% масс.

Содержание гемицеллюлозы в углеродсодержащем материале предпочтительно находится в диапазоне 10-60% масс., например, содержание гемицеллюлозы находится в диапазоне 15-45% масс. Предпочтительно содержание целлюлозы в углеродсодержащем материале находится в диапазоне 20-40% масс., например, 30-40% масс.

В зависимости от конкретного органического вещества, подлежащего трансформации, и способа его получения, уменьшение размера может осуществляться в одну или более стадий, например, углеродсодержащий материал может быть переработан как есть и впоследствии смешан с другими ингредиентами на той же стадии, или же он может быть предварительно измельчен до размера, подходящего для дальнейшей переработки и уменьшения размера на стадии смешивания. Часто углеродсодержащий материал измельчают до размера частиц менее 15 мм, например, до размера частиц менее 10 мм на стадии предварительного измельчения; предпочтительно до размера частиц менее 5 мм, например, менее 3 мм.

Предварительное измельчение в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может осуществляться с использованием шредера, режущей мельницы, молотковой мельницы, бегунковой мельницы, измельчителя с импеллером или их комбинации.

Предпочтительно, стадия предварительного измельчения может дополнительно включать средства для удаления примесей, таких как металлы, камни, грязь наподобие песка, и/или для отделения некондиционных волокон от углеродсодержащего материала с указанным максимальным размером частиц. Такие средства могут включать магнитную сепарацию, промывку, разделение по плотности, например флотацию, вибрационные столы, акустические сепараторы, просеивание и комбинации этого. Указанные средства могут присутствовать до стадии предварительного измельчения и/или после стадии предварительного измельчения.

Углеродсодержащий материал впоследствии смешивают с другими ингредиентами сырьевой смеси. Другие ингредиенты могут включать следующее:

1. Рецикловое масло (углеводороды), полученное в способе, или фракция масла (углеводород, полученный в способе) предпочтительно в массовом отношении к сухому беззольному органическому веществу в диапазоне от 0,5 до 1,5, например, в отношении от 0,8 до 1,2; Рецикловое масло может содержать фенолы, алкилированные фенолы, полифенолы, мономерные и олигомерные фенолы, креозол, тимол, алкоксифенолы, паракумарилловый спирт, кониферилловый спирт, синапиловый спирт, флавонолы, катехины.

2. Рециркулированный концентрат водной фазы из способа, содержащий извлеченный гомогенный катализатор и водорастворимые органические вещества, например, один или более компонентов, выбранных из следующего:

a. Кетоны, такие как ацетон, пропаноны, бутаноны, пентаноны, пентеноны, циклопентаноны, такие как 2,5-диметилциклопентанон, циклопентеноны, гексаноны и циклогексаноны, например, 3-метилгексанон, хиноны и т.д.;

b. Спирты и полиспирты, такие как метанол, этанол, пропанола (включая изопропанол), бутанола, пентанола, гексанола, гептанола, октанола, такие как 2-бутил-1-октанол, гидрохиноны, бензолдиолы, и т.д.;

c. Фенолы, алкилированные фенолы, полифенолы, мономерные и олигомерные фенолы, креозол, тимол, алкоксифенолы, пара-кумарилловый спирт, кониферилловый спирт, синапиловый спирт, флавонолы, катехины;

d. Карбоновые кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, и фенольные кислоты, такие как железная кислота, бензойные кислоты, кумариновая кислота, коричная кислота, абиетиновая кислота, олеиновая кислота, линолевая кислота, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота;

e. Фураны, такие как THF и т.д.;

f. Алканы, алкены, толуол, кумол, ксилол и т.д.;

и сочетания этого.

Как правило, водорастворимые органические соединения образуют сложную смесь из указанных выше компонентов, и сырьевая смесь может содержать такие водорастворимые органические соединения в концентрации от примерно 1% масс. до примерно 10% масс., например, в диапазоне от примерно 2% масс. до примерно 5% масс.

3. Добавочный гомогенный катализатор в форме карбоната калия и/или гидроксида калия, и/или ацетата калия; предпочтительно добавляемый в виде водного раствора и добавляемый в таком количестве, чтобы общая концентрация калия в полученной сырьевой смеси составляла по меньшей мере 0,5% масс., как например, концентрация в сырьевой смеси по меньшей мере 1,0% масс.; предпочтительно концентрация калия составляет по меньшей мере 1,5% масс., например, по меньшей мере 2,0% масс.;

4. Добавочное основание для регулирования pH. Предпочтительно, гидроксид натрия добавляют в сырьевую смесь в таком количестве, чтобы pH, измеренный в рециркулирующей водной фазе, был выше 7 и предпочтительно находился в диапазоне от 8,0 до 12,0, например, в диапазоне от 8,0 до 10,0.

Все ингредиенты п.п.1-4 предпочтительно находятся в жидкой форме и могут преимущественно быть предварительно смешаны и необязательно предварительно нагреты перед смешиванием с органическим веществом для получения указанной сырьевой смеси. Предварительное смешивание и/или предварительный нагрев могут сократить время загрузки и время нагревания, требуемые в смесителе.

Углеродсодержащий материал и другие ингредиенты смешивают таким образом, чтобы сформировалась гомогенная суспензия или паста. Указанный смеситель может представлять собой сосуд с мешалкой, оборудованный средствами для эффективного смешивания, диспергирования и гомогенизации вязких материалов, как например, планетарный смеситель, месильная машина или смеситель Бэнбери.

Смеситель предпочтительно дополнительно снабжен средством для предварительного нагрева указанной сырьевой смеси до температуры в диапазоне от примерно 80°C до примерно 250°C, предпочтительно в диапазоне от примерно 130°C до примерно 220°C и более предпочтительно в диапазоне от примерно 150°C до примерно 200°C, например, в диапазоне от примерно 160°C до примерно 180°C, при давлении, достаточном для предотвращения кипения, например, давлении в диапазоне 1-30 бар (0,1-3 МПа), предпочтительно в диапазоне 4-20 бар (0,4-2 МПа), например, в диапазоне 5-10 бар (0,5-1,0 МПа).

Нагревание исходной смеси до температур в указанных выше диапазонах приводит к размягчению и/или по меньшей мере частичному растворению углеродсодержащих веществ, что облегчает измельчение и гомогенизацию сырьевой смеси. Предпочтительные средства для нагревания указанной сырьевой смеси во время подготовки по настоящему изобретению включают нагревательную рубашку. В предпочтительном варианте осуществления тепло для предварительного нагревания указанной сырьевой смеси получают в результате охлаждения конвертированного углеродсодержащего материала, содержащего жидкий углеводородный продукт. Благодаря этому можно дополнительно повысить энергоэффективность способа. Смеситель можно дополнительно оборудовать контуром рециркуляции, при этом материал отводится из указанного смесителя и по меньшей мере частично рециркулирует во внутреннем или внешнем контуре, и повторно вводится в указанный смеситель, чтобы регулировать характеристики сырьевой смеси, например, реологические свойства, такие как вязкость и/или размер частиц, к предварительно определенному уровню. Внешний контур может дополнительно содержать одно или более устройств уменьшения размера и/или гомогенизации, таких как мацератор и/или коллоидная мельница, и/или конусная мельница, или комбинация этого, в последовательном и/или параллельном расположении.

Предпочтительно, чтобы углеродсодержащий материал подавался в смеситель постепенно, а не сразу, чтобы регулировать вязкость сырьевой смеси, и чтобы эта сырьевая смесь оставалась перекачиваемой при уменьшении размера и гомогенизации. Регулирование вязкости может осуществляться с помощью измерения энергопотребления смесителя и/или коллоидной мельницы, и с помощью добавления органического вещества к сырьевой смеси в соответствии с заранее заданным энергопотреблением. Кроме того, предпочтительно не опорожнять смеситель полностью между партиями, поскольку приготовленная сырьевая смесь выступает в качестве текстурирующего агента для следующей партии и тем самым помогает гомогенизировать следующую партию, делая ее более перекачиваемой и, тем самым, углеродсодержащий материал может быть добавлен быстрее.

Другие предпочтительные средства для тщательного перемешивания и гомогенизации ингредиентов в сырьевой смеси включают встроенные смесители. Такие встроенные смесители также позволяют осуществлять резание и/или отсечение, и/или самоочищающее действие. Предпочтительный вариант осуществления такого встроенного

устройства включает один или более экструдеров.

Сырьевая смесь со стадии смешивания сырьевой смеси может подаваться в накопительный резервуар перед тем, как поступать на стадию повышения давления способа. Указанный смесительный резервуар может быть снабжен средствами для перемешивания указанной сырьевой смеси в накопительном резервуаре и/или средством циркуляции для циркуляции указанной сырьевой смеси вокруг указанного накопительного резервуара, при этом сырьевая смесь поддерживается в разжиженном при сдвиге и более легко перекачиваемом состоянии. Необязательно, сырьевая смесь может быть расширена перед входом в накопительный резервуар, в результате чего сырьевая смесь может быть еще больше измельчена и гомогенизирована.

Как правило, содержание сухой массы углеродсодержащего материала в сырьевой смеси по настоящему изобретению находится в диапазоне 10-40% масс., предпочтительно в диапазоне 15-35% масс., и более предпочтительно в диапазоне 20-35% масс.

Способ согласно настоящему изобретению требует присутствия воды в указанной сырьевой смеси. Как правило, содержание воды в указанной сырьевой смеси составляет по меньшей мере 30% масс., находится в диапазоне 30-80% масс. и предпочтительно в диапазоне 40-60% масс.

## **2. Конверсия**

Вторая стадия, конверсия, включает стадию (2а) повышения давления, на которой давление сырьевой смеси повышают с помощью насосного средства до давления от по меньшей мере 150 бар (15 МПа) до примерно 450 бар (45 МПа), например, от давления по меньшей мере 180 бар (18 МПа) до 400 бар (40 МПа); предпочтительно давление сырьевой смеси повышают с помощью насосного средства до давления выше критической точки воды, такого как давление, равное по меньшей мере 250 бар (25 МПа); более предпочтительно давление сырьевой смеси повышают с помощью насосного средства до давления по меньшей мере 300 бар (30 МПа), как например, по меньшей мере 320 бар (32 МПа). Особенно предпочтительный вариант осуществления по настоящему изобретению представляет собой вариант, в котором давление сырьевой смеси после насосного средства составляет 320-380 бар (32-38 МПа). Согласно настоящему изобретению, указанное повышение давления до желаемого давления реакции по существу осуществляют перед нагреванием от температуры на входе стадии подготовки сырьевой смеси до температуры реакции.

Многие варианты осуществления по настоящему изобретению относятся к переработке сырьевых смесей с высоким содержанием углеродсодержащего материала, как описано выше. Такие сырьевые смеси обычно имеют плотность в диапазоне 1050-1200 кг/м<sup>3</sup> и обычно ведут себя как однородная псевдопластичная паста, а не как суспензия дискретных частиц (жидкость). Вязкость таких паст может широко варьировать в зависимости от скорости сдвига из-за псевдопластического поведения (разжижения при сдвиге) и может составлять от 10<sup>3</sup> до 10<sup>7</sup> сП (1-10000 Па·с) в зависимости от конкретной скорости сдвига и перерабатываемого углеродсодержащего материала.

Один из аспектов настоящего изобретения относится к системе повышения давления для создания давления в таких высоковязких псевдопластичных сырьевых смесях. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения система повышения давления содержит два или более усилителя давления, каждый из которых содержит цилиндры с поршнем, снабженным приводными средствами для приложения и/или приема усилия на поршень. Предпочтительные приводные средства для поршней в цилиндрах по настоящему изобретению включают гидравлические приводные средства.

Устройство снижения давления по настоящему изобретению обычно предназначено для низких скоростей рабочего хода (большого рабочего объема), что позволяет использовать для наполнения и опорожнения цилиндров приводные клапаны, а не обратные клапаны. Предпочтительными приводными клапанами по настоящему изобретению являются задвижки и шаровые клапаны или их сочетание.

Скорость хода поршней в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может составлять от примерно 1 хода в минуту до примерно 150 ходов в минуту, например, от примерно 5 ходов в минуту до примерно 100 ходов в минуту. Предпочтительно, скорость хода поршней составляет от примерно 10 до примерно 80 ходов в минуту, например, скорость хода поршней находится в диапазоне от примерно 20 до примерно 60 ходов в минуту. Кроме возможности использования приводных клапанов низкая скорость хода поршня снижает износ поршней, уплотнений и седел клапанов.

Температура на впуске при повышении давления обычно находится в диапазоне от примерно 10°C до примерно 250°C, например, от примерно 20°C до примерно 220°C; предпочтительно температура на впуске в усиливающие давление цилиндры обычно находится в диапазоне от примерно 50°C до примерно 210°C, например, от примерно 80°C до примерно 200°C; еще более предпочтительно температура на впуске в усиливающие давление цилиндры обычно находится в диапазоне от примерно 100°C до примерно 180°C, например, от примерно 120°C до примерно 170°C.

Для применений по настоящему изобретению, где температура превышает примерно 120°C, например, примерно 140°C, цилиндры могут быть дополнительно оснащены средствами для охлаждения уплотнений поршня, чтобы выдерживать условия эксплуатации.

В предпочтительном варианте осуществления энергию давления утилизируют на стадии снижения давления, описанной ниже как стадия б. Происходит снижение давления и передача в накопитель энергии, где энергия, поглощенная устройством снижения давления, передается в накопитель для последующего использования, например, на стадии повышения давления. В результате, получается очень энергоэффективный способ высокого давления.

Находящуюся под давлением сырьевую смесь далее нагревают (2b) до температуры реакции в диапазоне от примерно 300°C до примерно 450°C, например, до температуры в диапазоне от примерно 330°C до примерно 430°C; предпочтительно

находящуюся под давлением сырьевую смесь далее нагревают до температуры реакции в диапазоне от примерно 350°C до примерно 425°C, например, до температуры в диапазоне от примерно 390°C до примерно 420°C, например, в диапазоне от 400°C до 415°C.

В соответствии с одним аспектом настоящего изобретения нагревание сырьевой смеси осуществляется путем косвенного теплообмена с водой высокого давления в качестве теплопередающей среды между стадией охлаждения и нагревания. За счет использования такой теплопередающей среды получается, что и сырьевая смесь, и смесь продуктов могут течь внутри труб, что позволяет облегчить очистку.

За счет указанной рекуперации тепла добиваются того, что способ становится весьма энергоэффективным, поскольку большая часть необходимого тепла рекуперирована. Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения по меньшей мере 40% энергии, необходимой для нагревания сырьевой смеси до желаемой температуры реакции, рекуперирована, например, по меньшей мере 50% энергии, необходимой для нагревания сырьевой смеси до желаемой температуры реакции, рекуперирована. Предпочтительно, по меньшей мере, 60% энергии, необходимой для нагревания сырьевой смеси до желаемой температуры реакции, рекуперирована, например, по меньшей мере 70% требуемой энергии рекуперирована.

После нагревания до температуры реакции указанную находящуюся под давлением и нагретую сырьевую смесь выдерживают при требуемом давлении и температуре в реакционной зоне (2с) в течение заданного времени для конверсии углеродсодержащего материала (материалов). Характеристики сырья и/или комбинация давления и температуры по настоящему изобретению в целом обеспечивают более короткие времена реакции и/или большее количество прореагировавшего жидкого углеводородного продукта, чем в известном уровне техники, при сохранении выхода и/или качества целевого продукта. Заданное время пребывания в указанной реакционной зоне в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 1-60 мин, например, 2-45 мин, предпочтительно указанное заданное время пребывания в указанной реакционной зоне находится в диапазоне 3-30 мин, например, в диапазоне 3-25 мин, более предпочтительно в диапазоне 4-20 мин, например, 5-15 мин.

### **3. Охлаждение и расширение**

Смесь продуктов, содержащую жидкий углеводородный продукт, воду с жидкими органическими соединениями водной фазы и растворенными солями, газ, содержащий диоксид углерода, водород и метан, а также суспендированные частицы из указанного конвертированного углеродсодержащего материала, далее охлаждают (3) до температуры в диапазоне от 70°C до 250°C, например, в диапазоне от 120°C до 220°C; предпочтительно до температуры в диапазоне от 130°C до 200°C, например, в диапазоне от 140°C до 180°C.

Предпочтительный вариант осуществления стадии охлаждения по настоящему изобретению заключается в том, что указанный теплообмен осуществляется путем косвенной теплопередачи с помощью воды высокого давления в качестве теплопередающей среды, как описано в разделе про конверсию. Благодаря использованию

такой косвенной теплопередачи через теплопередающую среду получается, что как сырьевая смесь, так и смесь продуктов могут течь внутри труб, тем самым обеспечивая более легкую очистку. Теплопередающая среда необязательно может быть дополнительно нагрета и/или дополнительно охлаждена для обеспечения дополнительной управляемости и гибкости нагревания и охлаждения. Указанная теплопередающая среда может также использоваться для переноса тепла в/из других технологических операций способа, таких как, например, подготовка сырья (1) и/или участок повышения качества способа по настоящему изобретению.

Затем охлажденная смесь продуктов поступает в устройство для снижения давления (3), где давление снижается от давления конверсии до давления менее 200 бар (20 МПа), например, до давления менее 120 бар (12 МПа). Предпочтительно давление снижается до менее 90 бар (9 МПа), например, менее 80 бар (8 МПа). Более предпочтительно, давление снижается до менее 50 бар (5 МПа), например, до давления в диапазоне от 10-40 бар (1-4 МПа).

Подходящие устройства снижения давления включают устройства снижения давления, содержащие ряд трубчатых элементов в последовательном и/или параллельном расположении с длиной и внутренним поперечным сечением, приспособленными для понижения давления до желаемого уровня, и устройства снижения давления, содержащие редуцирующие насосные агрегаты.

В предпочтительном варианте осуществления охлажденная смесь продуктов поступает в устройство для снижения давления, причем блок снижения давления содержит по меньшей мере один вход и выход, блок снижения давления выполнен с возможностью приема текучей среды под давлением на уровне технологического давления на входе, выполнен с возможностью изолировать полученную текучую среду под давлением от расположенного выше по потоку процесса и от выхода, и выполнен с возможностью уменьшения давления текучей среды до более низкого заданного уровня, а также выполнен с возможностью отведения текучей среды через выход, при сохранении изоляции по отношению к процессу, расположенному выше по потоку.

Как правило, блок снижения давления содержит приводной клапан на входе и приводной клапан на выходе, а между впускным клапаном и выпускным клапаном - устройство повышения давления. Кроме того, блок снижения давления в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения содержит средство для измерения давления перед впускным клапаном, между впускным клапаном и выпускным клапаном, и после выпускного клапана.

Блок снижения давления по настоящему изобретению может также содержать насосный агрегат, имеющий цилиндр и поршень, а также средство для приведения поршня в движение внутри цилиндра. Предпочтительно блок снижения давления также содержит индикатор положения, указывающий положение цикла устройства снижения давления и выполненный с возможностью подачи управляющего сигнала для открытия или закрытия по меньшей мере одного клапана в системе снижения давления.

Предпочтительный вариант осуществления устройства снижения давления по настоящему изобретению заключается в том, что насос для снижения давления соединен с дополнительным насосом, который управляет повышением давления накопителя энергии. Например, устройство снижения давления дополнительно содержит накопитель энергии, при этом нагнетательный насос функционально связан с накопителем, и энергия, поглощенная насосом, преобразуется и передается в нагнетательный насос.

В предпочтительном варианте осуществления накопитель энергии приводит в действие нагнетательный насос, выполненный с возможностью повышения давления сырьевой смеси на стадии повышения давления (стадия 2 выше) способа высокого давления. В одном варианте осуществления настоящего изобретения это осуществляется турбиной низкого давления, соединенной с генератором, вырабатывающим электроэнергию, и выработанное электричество уменьшает энергию, необходимую для приведения в действие нагнетательного насоса на стадии повышения давления.

Устройство снижения давления по настоящему изобретению обычно предназначено для низких скоростей рабочего хода (большого рабочего объема), что позволяет использовать для наполнения и опорожнения цилиндров приводные клапаны, а не обратные клапаны. Предпочтительными приводными клапанами по настоящему изобретению являются задвижки и шаровые клапаны или их сочетание.

Скорость хода поршней в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может составлять от примерно 1 хода в минуту до примерно 150 ходов в минуту, например, от примерно 5 ходов в минуту до примерно 100 ходов в минуту. Предпочтительно, скорость хода поршней составляет от примерно 10 до примерно 80 ходов в минуту, например, скорость хода поршней находится в диапазоне от примерно 20 до примерно 60 ходов в минуту. Кроме возможности использования приводных клапанов низкая скорость хода поршня снижает износ поршней, уплотнений и седел клапанов.

Температура на впуске в устройство снижения давления обычно находится в диапазоне от примерно 10°C до примерно 250°C, например, от примерно 20°C до примерно 220°C; предпочтительно температура на впуске в усиливающие давление цилиндры обычно находится в диапазоне от примерно 50°C до примерно 210°C, например, от примерно 80°C до примерно 200°C; еще более предпочтительно температура на впуске в усиливающие давление цилиндры обычно находится в диапазоне от примерно 100°C до примерно 180°C, например, от примерно 120°C до примерно 170°C.

Для применений по настоящему изобретению, где температура превышает примерно 120°C, например, примерно 140°C, цилиндры могут быть дополнительно оснащены средствами для охлаждения уплотнений поршня, чтобы выдерживать условия эксплуатации.

#### **4. Разделение**

Конвертированную сырьевую смесь далее разделяют (4) на по меньшей мере газовую фазу, содержащую диоксид углерода, водород, монооксид углерода, метан и другие короткоцепочечные углеводороды (C2-C4), спирты и кетоны, фазу неочищенного

масла, водную фазу с жидкими органическими соединениями водной фазы, а также с растворенными солями и, в ряде случаев, суспендированными частицами, такими как неорганические вещества и/или уголь, и/или неконвертированный углеродсодержащий материал, в зависимости от конкретного перерабатываемого углеродсодержащего материала и конкретных условий переработки. Растворенные соли и неорганические вещества могут включать металл или щелочные или щелочноземельные металлы, такие как калий, натрий, хлориды, сульфат, карбонат и бикарбонат, алюминий, кальций, магний, натрий и калий, диоксид кремния, железо, кобальт, никель, фосфор. Неорганические вещества образуются из углеродсодержащих сырьевых материалов, таких как биомасса, и/или из гомогенного катализатора (катализаторов), применяемых в способе производства высокого давления, и/или в результате загрязнения в способе производства высокого давления.

Для некоторых углеродсодержащих материалов, имеющих высокое содержание неорганических веществ, поток продукта, частично охлажденный и с частично пониженным давлением, может быть отфильтрован для удаления суспендированных твердых частиц перед поступлением на дальнейшее разделение (4).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления разделение осуществляется путем первоначального разделения отдельных фаз в фазовом сепараторе, таком как 3-фазный сепаратор, и последующей очистки отделенной масляной фазы, такой как снижение концентрации загрязнителей, таких как вода и/или неорганические вещества, например, путем добавления одного или более промывочных агентов и/или понизителей вязкости, и/или снижающих плотность агентов, и путем отделения масляной фазы от одного или более промывочных агентов и/или понизителей вязкости, и/или снижающих плотность агентов в 3-фазном сепараторе.

Водная фаза из первого сепаратора обычно содержит гомогенный катализатор (катализаторы), такой как калий и натрий, а также жидкие органические соединения водной фазы.

## **5. Повышение качества**

Возобновляемое неочищенное масло может быть далее направлено в процесс (5) повышения качества, где оно подвергается повышению давления до давления в диапазоне от примерно 20 бар до примерно 200 бар (2-20 МПа), например, до давления в диапазоне 50-120 бар (5-12 МПа) перед нагреванием до температуры в диапазоне 300-400 °С в одну или несколько стадий и контактированию с водородом и гетерогенным катализатором (катализаторами), содержащимися в одной или более реакционных зонах, и в конечном счете разделяется на фракции с различной температурой кипения.

На фиг.2 приводится принципиальная схема варианта осуществления непрерывного способа высокого давления для превращения углеродсодержащих материалов в жидкие органические соединения возобновляемой масляной фазы, дополнительно включающая систему для извлечения жидких органических соединений водной фазы и гомогенных катализаторов в форме калия и натрия.

Жидкие органические соединения водной фазы часто содержат сложную смесь и обычно содержат одно или более соединений, выбранных из одной или более следующих групп:

a. Кетоны, такие как ацетон, пропаноны, бутаноны, пентаноны, пентеноны, циклопентаноны, такие как 2,5-диметилциклопентанон, циклопентеноны, гексаноны и циклогексаноны, например, 3-метилгексанон, хиноны;

b. Спирты и полиспирты, такие как метанол, этанол, пропанолы, бутанолы, пентанолы, гексанолы, гептанолы, октанолы, такие как 2-бутил-1-октанол, гидрохиноны, бензолдиолы;

c. Фенолы, алкилированные фенолы, полифенолы, мономерные и олигомерные фенолы, креозол, тимол, алкоксифенолы, пара-кумарильный спирт, кониферильный спирт, синапильный спирт, флавонолы, катехины;

d. Карбоновые кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, и фенольные кислоты, такие как железная кислота, бензойные кислоты, кумариновая кислота, коричная кислота, абиеиновая кислота, олеиновая кислота, линолевая кислота, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота;

e. Фураны, такие как тетрагидрофуран (THF);

f. Алканы, алкены, бензол, толуол, кумол, ксилол.

Водную фазу со стадии (4) разделения согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения подают в систему извлечения для извлечения жидких органических соединений водной фазы и/или гомогенных катализаторов в форме солей калия и натрия.

Многие предпочтительные варианты осуществления непрерывной переработки высокого давления углеродсодержащего материала в углеводороды по настоящему изобретению включают стадию извлечения для извлечения гомогенного катализатора (катализаторов) и/или жидких органических соединений водной фазы из водной фазы со стадии (4) разделения. В результате образуются водная фаза, обедненная жидкими органическими соединениями и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, и водная фаза, обогащенная жидкими органическими соединениями и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия. Жидкую фазу, обогащенную жидкими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, в предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере частично рециркулируют и вводят на стадию подготовки сырья, как показано на фигуре. Таким образом, общий выход масла и энергетическая эффективность способа повышаются, и экономичность способа значительно улучшается за счет указанного извлечения и рециркуляции гомогенных катализаторов.

В предпочтительном варианте осуществления по настоящему изобретению система извлечения включает один или более способов, выбранных из испарения, дистилляции/фракционирования, обратного осмоса, нанофильтрации, ультрафильтрации, первапорации, использования активированного угля, стадии очистки биологических

сточных вод и сочетания перечисленного.

В предпочтительном варианте осуществления система (6) извлечения включает стадию испарения и/или одну или более стадий дистилляции, где тепло для испарения и/или дистилляции по меньшей мере частично обеспечивается путем передачи тепла от охладителя воды высокого давления через теплопередающую среду, такую как горячее масло или водяной пар, при этом общая рекуперация тепла и энергоэффективность повышаются.

Жидкие органические соединения масляной фазы в предпочтительном варианте осуществления также рециркулируют и вводят на стадию подготовки сырья, как также показано на фиг.2.

На фиг.3 приводится принципиальная схема предпочтительного варианта осуществления непрерывного способа высокого давления для превращения углеродсодержащих материалов в жидкие органические соединения возобновляемой масляной фазы, включающая систему для извлечения жидких органических соединений водной фазы и гомогенных катализаторов в форме калия и натрия, и дополнительно включающая отведение выпускного потока из водной фазы, обогащенной жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами, содержащими калий и/или натрий перед введением на стадию подготовки сырья.

Водная фаза из системы разделения содержит жидкие органические соединения водной фазы и растворенный гомогенный катализатор, и также может содержать суспендированные частицы и другие растворенные соли. Водная фаза в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения может быть отфильтрована перед поступлением в блок извлечения для уменьшения количества суспендированных частиц. Таким образом, загрязнение системы извлечения может быть уменьшено, и интервалы очистки и обслуживания увеличены, что повышает общую доступность способа.

Добавочное основание, такое как гидроксид натрия, может быть добавлено в технологическую воду перед входом в систему извлечения, для поддержания значения pH технологической воды в системе извлечения в диапазоне от 7 до 14, например, в диапазоне от 8,5 до 14; предпочтительно в диапазоне от 9 до 14, например, в диапазоне от 10 до 14; еще более предпочтительно, чтобы значение pH технологической воды, поступающей в систему извлечения, поддерживалось в диапазоне 10-13 путем измерения pH и добавления основания в технологическую воду перед поступлением в систему извлечения. В результате, летучесть жидких органических соединений водной фазы, таких как фенолы, снижается и, тем самым, в большей степени сохраняется в водной фазе, обогащенной жидкими органическими соединениями водной фазы (концентрат), когда применяются методы испарения и/или дистилляции по настоящему изобретению. Тем самым, дальнейшая обработка обедненной водной фазы упрощается и может быть даже исключена в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения, например, водная фаза, обедненная жидкими органическими соединениями водной фазы, может

быть в достаточной степени очищена для непосредственного сброса.

Однако, в то время как примесные элементы, такие как большинство двухвалентных ионов, таких как кальций и металлы, имеют ограниченную растворимость в водной фазе и будут удалены в виде суспендированных твердых частиц в системе (системах) разделения и фильтрации, было обнаружено, что растворенные соли, такие как хлорид, будут накапливаться без отведения выпускного потока. Следовательно, согласно предпочтительному варианту осуществления, выпускной поток отводится из водной фазы, обогащенной жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами, как показано на фиг.3.

Минимальная величина требуемого выпускного потока определяется концентрацией хлорида в углеродсодержащем материале, т.е. количество хлорида, подаваемого с углеродсодержащим материалом, должно равняться количеству хлорида, отводимого с выпускным потоком.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, массовое отношение выпускного потока, отводимого из потока водной фазы, обогащенного жидкими органическими соединениями и гомогенным катализатором, к общему потоку водной фазы, подаваемому в указанную систему извлечения, находится в диапазоне от 0,01 до 0,5, например, в диапазоне от 0,02 до 0,4; предпочтительно массовое отношение указанного отводимого выпускного потока к общему потоку водной фазы, поступающему в систему извлечения, находится в диапазоне 0,03-0,25, например, в диапазоне 0,04-0,15.

На фиг.4 показана принципиальная схема первого варианта осуществления системы разделения по настоящему изобретению. Продукт конверсии охлаждается до температуры в диапазоне от 50°C до 250°C, например, до температуры в диапазоне от 60°C до 220°C, предпочтительно до температуры в диапазоне от 120°C до 180°C, и наиболее предпочтительно до температуры в диапазоне от 130°C до 170°C, и подвергается снижению давления до давления в диапазоне 10-150 бар (1-15 МПа), например, до давления в диапазоне 10-100 бар (1-10 МПа), предпочтительно продукт конверсии подвергается снижению давления до давления в диапазоне 10-74 бар (1-7,4 МПа), например, до давления в диапазоне 15-50 бар (1,5-5 МПа), еще более предпочтительно до давления в диапазоне 20-50 бар (2-5 МПа).

Поток продукта, частично охлажденный и с частично пониженным давлением, со стадии конверсии подается в первый фазовый сепаратор, где продукт конверсии разделяется под давлением на газовую фазу, масляную фазу и водную фазу и, необязательно, твердую фазу, в зависимости от конкретного конвертированного углеродсодержащего материала и конкретных рабочих условий процесса конверсии.

В соответствии со многими вариантами осуществления настоящего изобретения первый сепаратор представляет собой гравиметрический фазовый сепаратор, как далее показано на фиг.5. Фазовый сепаратор может в соответствии с настоящим изобретением быть расположен горизонтально или вертикально, однако во многих предпочтительных

применениях согласно настоящему изобретению первый трехфазный сепаратор расположен горизонтально. При горизонтальном расположении фазового сепаратора получают большую поверхность раздела между газом и жидкостью, благодаря чему достигается минимальное столкновение пузырьков газа, движущихся вверх, и капель жидкости, движущихся вниз. Тем самым достигается более эффективное разделение, например, эффективность разделения может быть увеличена и/или может использоваться более короткое время пребывания.

Первый фазовый сепаратор содержит впуск для ввода указанной смеси продуктов и выпуск для отведения газовой фазы, масляной фазы (жидкого углеводорода), водной фазы и, необязательно, твердой фазы.

Рабочую температуру первого фазового сепаратора в предпочтительном варианте осуществления выбирают таким образом, чтобы получить динамическую вязкость жидкого углеводородного продукта в диапазоне от примерно 0,1 сП до примерно 30 сП (0,001-0,03 Па·с) во время указанного дополнительного разделения, например, в диапазоне от примерно 1 сП до примерно 20 сП (0,001-0,020 Па·с) во время указанного дополнительного разделения, предпочтительно температуру разделения выбирают таким образом, чтобы получить динамическую вязкость в диапазоне от примерно 1 сП до примерно 20 сП (0,001-0,02 Па·с), например, в диапазоне 5-15 сП (0,005-0,015 Па·с).

Рабочая температура первого фазового сепаратора может в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения находиться в диапазоне от 50°C до 250°C, например, в диапазоне от 80°C до 200°C, предпочтительно рабочая температура в первом фазовом сепараторе находится в диапазоне от 120°C до 180°C, например, в диапазоне от 130°C до 170°C. За счет поддержания рабочей температуры первого сепаратора в указанном диапазоне, получают, что динамическая вязкость жидкого углеводородного продукта (масляной фазы) поддерживается в указанном выше диапазоне, тем самым повышается эффективность разделения воды и/или частиц, содержащихся в масляной фазе.

Кроме того, было обнаружено, что масляная фаза может содержать большое количество органических соединений, которые имеют температуру плавления в диапазоне от примерно 100°C до 120°C. Такие органические соединения могут содержать высокомолекулярные соединения, такие как органические смолы и/или асфальтеноподобные соединения, которые могут затвердевать на неорганических частицах в масле и/или стабилизировать капли воды в масляной фазе. Такая стабилизация может возникать в результате межфазной пленки, состоящей из поверхностно-активных высокомолекулярных полярных твердых частиц, покрывающих маленькие капли воды, и эта межфазная пленка обеспечивает барьер для слияния капель при слишком низкой температуре. За счет поддержания рабочей температуры сепаратора достаточно высокой (например, выше температуры плавления таких соединений) эффективность разделения может быть повышена с помощью настоящего изобретения.

Рабочее давление первого фазового сепаратора в соответствии с настоящим

изобретением обычно выбирается выше давления кипения жидкой фазы, так что жидкие фазы по существу поддерживаются в своем жидком состоянии при преобладающей температуре разделения. Следовательно, во многих вариантах осуществления настоящего изобретения рабочее давление первого фазового сепаратора составляет по меньшей мере 5 бар (0,5 МПа), например, рабочее давление составляет по меньшей мере 10 бар (1 МПа).

Однако, было обнаружено, что работа при более высоком давлении улучшает разделение, как будет дополнительно проиллюстрировано на примерах разделения. Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения рабочее давление указанного первого фазового сепаратора находится в диапазоне 10-150 бар (1-15 МПа), например, в диапазоне 10-100 бар (1-10 МПа), предпочтительно давление в первом сепараторе находится в диапазоне 10-74 бар (1-7,4 МПа), например, в диапазоне 15-50 бар (1,5-5 МПа), и еще более предпочтительно в диапазоне 20-40 бар (2-4 МПа).

Многие аспекты настоящего изобретения относятся к использованию одного или нескольких фазовых сепараторов, при этом время пребывания в каждом из фазовых сепараторов находится в диапазоне 1-60 мин, например, в диапазоне 1-30 мин, предпочтительно время пребывания в каждом из фазовых сепараторов находится в диапазоне 2-20 мин.

В соответствии с настоящим изобретением частично обезвоженная и частично обеззоленная масляная фаза отводится из первого сепаратора и подвергается дальнейшему процессу очистки, как показано на фигуре.

В аспекте настоящего изобретения часть масляной фазы из первого сепаратора отбирают перед дополнительной очисткой и рециркулируют на стадию подготовки сырьевой смеси способа высокого давления. Тем самым, размеры второго фазового сепаратора уменьшаются.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления настоящего изобретения процесс очистки масла включает смешивание масляной фазы с одним или более промывочных агентов и последующую подачу смешанной масляной фазы и промывочного агента во второй фазовый сепаратор, где она разделяется на фазу, содержащую, по меньшей мере, один промывочный агент и имеющую повышенное содержание воды и/или неорганических веществ, и масляную фазу, имеющую пониженное содержание неорганических веществ и/или воды, и необязательно газовую фазу.

Рабочее давление второго сепаратора в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения находится в диапазоне 5-100 бар (0,5-10 МПа), предпочтительно давление во втором сепараторе находится в диапазоне 10-74 бар (1-7,4 МПа), например, в диапазоне 15-50 бар (1,5-5 МПа), и еще более предпочтительно в диапазоне 20-40 бар (2-4 МПа).

Рабочая температура второго фазового сепаратора может в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения находиться в диапазоне от 50°C до 250°C, например, в диапазоне от 80°C до 200°C, предпочтительно второй фазовый

сепаратор работает при температуре в диапазоне от 120°C до 180°C, например, в диапазоне от 130°C до 170°C. За счет поддержания рабочей температуры разделения в указанном диапазоне, получают, что динамическая вязкость жидкого углеводородного продукта (масляной фазы) поддерживается в указанном выше диапазоне, тем самым повышается эффективность разделения воды и/или частиц, содержащихся в масляной фазе.

Во многих аспектах настоящего изобретения промывочный агент может содержать понизитель вязкости и/или плотности. Понизитель вязкости и/или плотности может представлять собой органический растворитель, имеющий температуру кипения ниже 150°C, например, ниже 140°C, предпочтительно ниже 130°C, например, ниже 100°C.

Подходящие понизители вязкости и/или плотности в соответствии с настоящим изобретением часто содержат по меньшей мере один кетон, выбранный из такого как метилэтилкетон (МЕК, 2-бутанон), ацетон, пропаноны, бутаноны, пентаноны, пентеноны, циклопентаноны, такие как 2,5-диметилциклопентанон, циклопентеноны, гексаноны, циклогексаноны, такие как 3-метилгексаноны, 2-гептанон и/или их сочетание. Особенно предпочтительными понизителями вязкости по настоящему изобретению являются метилэтилкетоны и/или низкокипящая фракция масла из конвертированной сырьевой смеси, содержащей углеродсодержащий материал.

Массовое отношение понизителя вязкости и/или плотности, добавляемого к определенному количеству масла, может находиться в диапазоне 0,01-2, например, в диапазоне 0,2-1, например, в диапазоне от 0,2 до 0,5.

Понизитель вязкости снижает вязкость масляной фазы, а также может снижать плотность масляной фазы. Кроме того, понизитель вязкости может улучшить растворение органических частиц и/или улучшить гидрофобность масляной фазы. Тем самым, эффективность разделения повышается и/или требуемое время разделения может быть уменьшено.

В аспекте настоящего изобретения один или более промывочных агентов могут содержать один или более деэмульгаторов, выбранных из ксилолов, фенолформальдегидной смолы, н-пропанола, тяжелой и легкой ароматической нефти, этилбензола, 1,2,4-триметилбензола, 1,3,5-триметилбензола, 1,2,3-триметилбензола, глутаральдегида, воды, толуола, 2-бутанона, этилацетата, 1-пропилацетата или их сочетания.

Деэмульгатор и/или их смесь требуют концентрации в диапазоне 10-50000 ч/млн по массе, например, в диапазоне 100-20000 ч/млн по массе, предпочтительно в диапазоне 800-15000 ч/млн, например, в диапазоне 1000-10000 ч/млн.

Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один из промывочных агентов содержит воду. В еще одном предпочтительном варианте осуществления по настоящему изобретению по меньшей мере один подкисляющий агент добавляют к по меньшей мере одному промывочному агенту, содержащему воду. Подходящие подкисляющие агенты по настоящему изобретению включают уксусную

кислоту и/или лимонную кислоту. Обычно указанный подкисляющий агент добавляют в таком количестве, чтобы значение рН отделенного промывочного агента под давлением из второго сепаратора находилось в диапазоне от примерно 2 до примерно 7, например, в диапазоне от примерно 2,5 до примерно 6,5; предпочтительно значение рН отделенного промывочного агента находится в диапазоне от примерно 3 до примерно 6, например, в диапазоне от примерно 3 до примерно 5. При снижении рН до указанных диапазонов согласно настоящему изобретению получается, что такие соединения, как калий и натрий, которые могут быть связаны с кислотными группами масла, такими как мыла, растворяются. Кроме того, растворимость металлов также увеличивается за счет снижения рН. Кроме того, при слишком низком рН было обнаружено, что могут образовываться стабильные эмульсии.

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения подкисляющий агент содержит сжатый газ, полученный в процессе конверсии углеродсодержащего материала. Технологический газ обычно содержит диоксид углерода, а также некоторые легкие углеводородные газы, такие как метан, этан, этен, пропан, пропен, бутан, бутен, пентан, как дополнительно показано в примере 1. Как правило, указанный технологический газ отводится из первого сепаратора, как показано на фигуре, и смешивается с промывочным агентом (агентами) во встроенном смесителе, таком как статический смеситель, перед введением во второй фазовый сепаратор. При рабочих давлениях второго фазового сепаратора по настоящему изобретению  $\text{CO}_2$  растворяется в водной фазе и образует угольную кислоту, в результате чего вода подкисляется до рН в диапазоне от 2,5 до 4. Кроме того, в рабочих условиях легкие углеводородные газы, указанные выше, могут быть растворены в масляной фазе, в результате чего достигается пониженная вязкость масла и/или пониженная плотность масляной фазы и/или улучшенная гидрофобность масляной фазы. Тем самым, эффективность разделения повышается, как это далее показано на примерах. Еще одно преимущество использования технологического газа в качестве подкисляющего агента заключается в том, что он легко отделяется от масляного продукта и/или промывочного агента при снижении давления до значений окружающей среды, что облегчает дальнейшую обработку этих потоков.

На фиг.5 показан схематический чертеж предпочтительного варианта осуществления 3-фазного сепаратора по изобретению. Смесь продуктов предпочтительно поступает в фазовый сепаратор через выпуск (1) для продукта, расположенный в свободном пространстве над уровнем жидкости на одном конце сепаратора. Выпуск для смеси продуктов предпочтительно снабжен отклонителем потока или распределителем (2), таким как диффузор, для уменьшения импульса текучей среды и отделения газа от жидкостей, в результате чего достигается более эффективное разделение газа и жидкости. В других аспектах настоящего изобретения выпуск для продукта может содержать или дополнительно содержать циклоны или группы циклонов (2).

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления сепаратор может включать сепаратор мгновенного испарения/дегазатор, где газ отделяется от смеси

продуктов, и жидкая смесь продуктов вводится в сепаратор через погружной отвод ниже уровня водной фазы (не показано на фигуре).

Во многих предпочтительных вариантах осуществления трехфазный сепаратор дополнительно оснащен средствами распределения потока, устройствами для разрушения волны и пены, такими как перфорированные перегородки (3), ламеллярные пластины (4) или сетка для стабилизации потока, как показано на фигуре. Трехфазный сепаратор в соответствии с настоящим изобретением может в дополнительных аспектах также включать коалесцирующие устройства (5), такие как сетка, ламеллярные пластины и/или электрокоалесцирующие устройства для ускорения процесса коалесценции, тем самым достигается более эффективное разделение фаз.

Трехфазный сепаратор в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения обычно также содержит одну или более отбивных решеток (6) для разделения жидких фаз. Часто наблюдается перелив масляной фазы, как показано на фигуре.

Газ, как правило, отводится из выпуска (10) на противоположном конце от впуска и часто проходит через каплеотбойник или туманоуловитель (9) для удаления капель перед их отведением из сепаратора, как показано на фигуре. Предпочтительные каплеотбойные устройства (9) по настоящему изобретению включают сетки, змеевидные лопатки и циклоны.

Фазовый сепаратор по настоящему изобретению обычно также оснащен средствами измерения и контроля уровня (7) водной фазы и уровня (8) масляной фазы.

Водная фаза отводится через выпуск (11) для воды, а масляная фаза - через выпуск (12) для масляных продуктов. Оба выпуска обычно оснащены воронкогасителями, чтобы исключить образование воронок при открытии клапанов. Вихревая воронка может потенциально засосать некоторое количество газа из парового пространства и вновь втянуть его в выпуск для жидкости.

На фиг.6 показана принципиальная схема другого варианта осуществления системы разделения по изобретению, дополнительно содержащая сепаратор мгновенного испарения для извлечения низкокипящих соединений и воды из масляной фазы после второго фазового сепаратора; Как правило, сепаратор мгновенного испарения работает при температуре в диапазоне от 80°C до 150°C, например, в диапазоне от 100°C до 130°C. Давление масляного продукта обычно снижается до близкого к окружающей среде перед поступлением в указанный сепаратор мгновенного испарения, в результате чего масляный продукт разделяется на: 1. газовую фазу, содержащую технологический газ, низкокипящие соединения масла («легкие фракции»), воду и, в ряде случаев, понизители вязкости и/или плотности; 2. масляную фазу, содержащую обезвоженный и обеззоленный масляный продукт. Газ из сепаратора мгновенного испарения охлаждают для конденсации конденсируемой части газовой фазы, такой как вода, низкокипящая фракция масла и/или понизители вязкости и/или плотности, и далее отделяют от неконденсируемой части газа. Конденсируемая часть газа может быть дополнительно разделена на водную фазу и органическую/легкую фазу с помощью гравиметрического разделения фаз. Как водная

фаза, так и органическая фаза могут в соответствии с настоящим изобретением быть рециркулированы в качестве промывочных агентов, как дополнительно показано на фиг.8. Дополнительная часть органической (легкой) фазы может в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения быть повторно смешана с масляным продуктом, как дополнительно показано на фиг.8. Следовательно, с помощью мгновенного разделения по настоящему изобретению получается, что промывочные агенты могут быть извлечены и/или содержание воды в масле может быть дополнительно снижено, тем самым получают более экономичную и эффективную систему разделения.

На фиг.7 показана принципиальная схема предпочтительного варианта осуществления системы разделения по изобретению, дополнительно содержащая сепаратор мгновенного испарения или дегазатор для отделения газа от конвертированной сырьевой смеси перед поступлением в первый фазовый сепаратор. Сепаратор мгновенного испарения или дегазатор по настоящему изобретению могут работать при более высоком давлении, чем последующие фазовые сепараторы, например, при давлении в диапазоне 50-150 бар (5-15 МПа), при этом по меньшей мере часть технологического газа может быть извлечена при более высоком давлении, чем в фазовых сепараторах, расположенных ниже по потоку, в результате чего обеспечивается более легкое извлечение диоксида углерода и/или водорода из указанного газового потока. Кроме того, при работе указанного сепаратора мгновенного испарения/дегазатора при более высоком давлении, чем в расположенных ниже по потоку фазовых сепараторах, стоимость фазовых сепараторов может быть снижена.

На фиг.8 показана принципиальная схема предпочтительного варианта осуществления системы разделения по изобретению. Система разделения содержит первый фазовый сепаратор для разделения потока продуктов на газовую фазу, масляную фазу и водную фазу, содержащую растворенные соли и жидкие органические соединения водной фазы. Масляную фазу из первого сепаратора далее очищают путем смешивания ее с одним или более промывочными агентами перед поступлением во второй фазовый сепаратор. Как показано на фигуре, предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения может дополнительно включать по меньшей мере частичную рециркуляцию и смешивание отделенного промывочного агента из второго фазового сепаратора и/или извлеченных «легких фракций» из сепаратора мгновенного испарения с маслом. Легкие фракции могут представлять собой один или более понизителей вязкости и/или плотности, как описано выше. Дополнительные добавки, такие как добавочный промывочный агент (агенты) и/или деэмульгаторы, могут быть добавлены и смешаны с масляной фазой, как показано на чертеже.

На фиг.9 представлена принципиальная схема предпочтительного варианта осуществления способа высокого давления, предназначенного для переработки сырьевого потока, содержащего углеродсодержащий материал; схема включает предпочтительную систему разделения, включающую в себя систему извлечения для извлечения жидких органических соединений водной фазы и гомогенных катализаторов в форме калия и

натрия. Водная фаза из первого сепаратора и необязательно вода, отделенная на стадии мгновенного испарения, и/или водный промывочный агент (агенты) подаются на стадию (б) извлечения, где технологическая вода разделяется на водный поток, обедненный жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенным катализатором (катализаторами) в форме калия и натрия, и водный поток, обогащенный жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия. Водный поток после разделения может быть направлен на стадию фильтрации перед поступлением в систему (б) извлечения. Кроме того, рН водного потока после разделения предпочтительно поддерживают в диапазоне 8-14, например, в диапазоне 9-14, предпочтительно в диапазоне 10-14, например, в диапазоне 10-13, и в соответствии с настоящим изобретением это может быть выполнено путем добавления гидроксида натрия в водный поток после разделения перед поступлением в блок извлечения, как показано на фигуре. Выпускной поток дополнительно отводится из водного потока, обогащенного жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, как показано на фигуре. Оставшуюся водную фазу, обогащенную жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами, в соответствии с изобретением рециркулируют на стадию подготовки сырья. Блок (б) извлечения может в соответствии с настоящим изобретением включать один или более способов, выбранных из группы испарения, дистилляции, обратного осмоса, нанофильтрации, ультрафильтрации, первапорации и использования неподвижных слоев активированного угля.

На фиг.10 показана принципиальная схема предпочтительного варианта осуществления системы извлечения по настоящему изобретению, включающая способ испарения. Технологическая вода после разделения подается в испаритель, такой как испаритель с падающей пленкой, где фракция, соответствующая количеству воды, поступающей в систему высокого давления с сырьем и добавками, испаряется. Как правило, отношение концентрата к объединенным водным фазам, поступающим в блок извлечения, находится в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 0,9, например, в диапазоне 0,2-0,8. Часто отношение концентрата к объединенным водным фазам, входящим в блок извлечения, находится в диапазоне от примерно 0,25 до примерно 0,7, например, в диапазоне 0,3-0,6. В других вариантах осуществления настоящего изобретения отношение концентрата к объединенным водным фазам (потoku технологической воды), входящим в блок извлечения, обычно находится в диапазоне от примерно 0,25 до примерно 0,6, например, в диапазоне 0,3-0,6. Поток технологической воды после разделения может расширяться на одной или более стадий мгновенного испарения перед поступлением на стадию испарения. Технологическая вода (объединенная водная фаза) может в соответствии с аспектом настоящего изобретения быть дополнительно отфильтрована (не показано на фигуре) перед поступлением в испаритель для удаления в ряде случаев суспендированных твердых частиц, чтобы уменьшить загрязнение испарителя и увеличить интервалы очистки. Фильтрация может

предпочтительно быть выполнена с возможностью удаления твердых частиц крупнее 500 мкм, например, фильтрующее устройство может быть выполнено с возможностью удаления частиц крупнее 250 мкм; предпочтительно фильтрующее устройство выполнено с возможностью удаления частиц крупнее 100 мкм, например, частиц крупнее 50 мкм. Кроме того, величина рН объединенной водной фазы, поступающей на извлечение, по настоящему изобретению предпочтительно поддерживается в щелочном диапазоне, например, в диапазоне 7-14, например, в диапазоне рН 8-14, предпочтительно рН водной фазы в блоке извлечения поддерживается в диапазоне 9-14, например, в диапазоне 10-13. В аспекте настоящего изобретения указанное поддержание рН в указанном диапазоне осуществляют путем измерения рН и добавления гидроксида натрия к объединенной водной фазе, поступающей в блок извлечения. Поддержание рН в указанном диапазоне в блоке извлечения дает преимущество, заключающееся в снижении количества фенольных смол в дистилляте. Испарившаяся фракция («дистиллят») может проходить через туманоуловитель/устройство разрушения пены, расположенное в верхней части испарителя, и во многих применениях настоящего изобретения давление испарившейся фракции несколько повышается, например, путем механической рекомпрессии пара (как показано на фигуре) или термической рекомпрессии пара за счет нагнетания пара в эжектор. Степень сжатия может в соответствии со многими вариантами осуществления настоящего изобретения достигать 2, например, степень сжатия до 1,6 бар (0,16 МПа); предпочтительно степень сжатия компрессора составляет до 1,3, например, до 1,2. За счет увеличения давления испаряемой фракции температура конденсации пара увеличивается, благодаря чему можно использовать тот же пар для подачи тепла, требуемого в процессе испарения, что делает процесс испарения очень энергоэффективным. Необязательно, повторно сжатый пар может контактировать с основанием, таким как гидроксид натрия, в абсорбере перед возвращением в испаритель на другой стороне испарительной поверхности. Таким образом, общее содержание органического углерода в дистилляте, например, фенольных смол, снижается. Щелочной раствор абсорбента из абсорбера предпочтительно вводится в концентрат в испарителе и может по меньшей мере частично заменять основание, используемое для поддержания рН в испарителе. Конденсированный дистиллят может необязательно проходить стадию коалесценции для дальнейшего уменьшения содержания неполярных соединений перед сбросом. В некоторых случаях практического применения настоящего изобретения конденсированный дистиллят может быть дополнительно охлажден и может проходить через дополнительную стадию конечной обработки, такую как фильтр с активированным углем или мембранная фильтрация, например, стадия обратного осмоса или биореактор, например, стадия аэробной очистки сточных вод, перед сбросом. Таким образом получают водную фазу, обедненную жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенным катализатором в форме калия и натрия. Как показано на фигуре, несконденсированные пары могут быть отведены со стороны конденсации испарителя. Несконденсированные пары могут во многих применениях настоящего изобретения содержать соединения,

имеющие температуру конденсации ниже, чем у воды, такие как метанол, этанол и ацетон, а также неконденсирующийся газ. Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения неконденсированные пары могут проходить через дополнительный конденсатор, работающий при более низкой температуре, чем температура конденсации в испарителе, где происходит дальнейшая конденсация легких соединений и воды, как показано на фигуре. Газ отделяется от дополнительно сконденсированных соединений в сепараторе и удаляется. Дополнительно сконденсированные соединения предпочтительно рециркулируют на стадию (1) подготовки сырья, предпочтительно, путем смешивания их с концентратом, выходящим из испарителя, как показано на фиг.10. Концентрат предпочтительно непрерывно отводят из испарителя и разделяют на поток концентрата, выходящий из испарителя, и поток рециркулирующего концентрата в испаритель. Выпускной поток в соответствии с настоящим изобретением отводится из потока концентрата, как показано на фигуре, и оставшийся поток концентрата, обогащенный жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенным катализатором (катализаторами) в форме калия и/или натрия, рециркулируют на стадию (1) подготовки сырья. Выпускной поток может быть дополнительно обработан, например, как показано на фиг.13 и фиг.14, или же он может сжигаться или совместно сжигаться.

На фиг.11 показана принципиальная схема другого варианта осуществления системы извлечения, содержащая две дистилляционные колонны для разделения потока технологической воды на первый поток, обогащенный жидкими органическими соединениями водной фазы, имеющими температуру кипения ниже, чем у воды, такими как метанол, этанол и ацетон и вода, второй поток, содержащий очищенную воду для отведения, и третий поток, содержащий концентрат органических соединений водной фазы, имеющих температуру кипения выше, чем у воды, такими как фенольные соединения, вода и гомогенный катализатор в форме калия и натрия. Основание, такое как гидроксид натрия, может быть добавлено в технологическую воду перед поступлением в первую колонну дистилляции, чтобы поддерживать pH технологической воды в заранее определенном диапазоне, чтобы регулировать летучесть фенольных соединений во время дистилляции.

На фиг.12 показана схема предпочтительного варианта осуществления блока извлечения, содержащая испаритель и две дистилляционные колонны. Основание, такое как гидроксид натрия, может быть добавлено в технологическую воду перед поступлением в испаритель, чтобы поддерживать pH технологической воды в заранее определенном диапазоне, чтобы регулировать летучесть фенольных соединений в испарителе. В качестве альтернативы, значение pH в испарителе можно по меньшей мере частично регулировать путем контакта испарившейся фракции с основанием, таким как гидроксид натрия, в абсорбере перед конденсацией и смешиванием указанного щелочного абсорбента из абсорбера с технологической водой перед поступлением в испаритель и/или в испарителе. Водный поток (концентрат), обогащенный жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенным катализатором в форме калия и натрия,

отводится из испарителя и рециркулирует на стадию подготовки сырья после отведения выпускного потока для предотвращения нежелательного накопления хлоридов и других соединений вследствие указанной рециркуляции. Испарившаяся фракция из испарителя предпочтительно конденсируется перед поступлением в первую дистилляционную колонну, чтобы регулировать поток газа в первой дистилляционной колонне. Испарившаяся фракция из испарителя содержит более легкие соединения, чем вода, такие как метанол, этанол и ацетон, вода, а также небольшие концентрации более тяжелых соединений, имеющих температуру кипения выше, чем у воды. В первой колонне легкая фракция концентрируется и выходит из колонны в верхней части с некоторым количеством воды. Легкая фракция в соответствии с настоящим изобретением может быть рециркулирована на стадию подготовки сырья, необязательно, путем смешивания ее с концентратом после испарения, после отведения выпускного потока. Кубовый продукт первой дистилляционной колонны полностью обеднен жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами, но обогащен тяжелыми соединениями, имеющими температуру кипения выше чем у воды, по сравнению с испарившейся фракцией из испарителя, и часто требует дополнительной обработки для соответствия экологическим требованиям для сброса. Соответственно, кубовая фракция из первой дистилляционной колонны обычно подвергается дополнительной обработке. Эта обработка в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения может выполняться путем подачи ее во вторую дистилляционную колонну для разделения на очищенный водный продукт и водный раствор, обогащенный тяжелыми органическими соединениями с температурой кипения выше, чем у воды, как показано на фигуре. Кубовый продукт может быть рециркулирован и введен на стадию испарения или, в качестве альтернативы, может быть рециркулирован на стадию подготовки сырья. Головной продукт содержит поток очищенной воды, который может быть сброшен. В альтернативном предпочтительном варианте осуществления по настоящему изобретению кубовый продукт из первой дистилляционной колонны может быть направлен на стадию конечной обработки перед сбросом, такую как фильтр с активированным углем или мембранный способ, например, стадия обратного осмоса или нанофильтрации, или стадия первапорации, или обработка в биореакторе, например, стадия аэробной очистки сточных вод, вместо второй дистилляционной колонны. Количество очищенного водного продукта, подлежащего сбросу, равно количеству воды, поступающей в способ вместе с сырьем и другими добавками. Как правило, это соответствует коэффициенту концентрирования от примерно 1,1 до примерно 5, например, коэффициенту концентрирования в диапазоне от 1,5 до 4. Кроме того, технологическая вода обычно содержит большое количество электролитов, таких как гомогенный катализатор, что может привести к проблемам осаждения и загрязнения, а также к более частой очистке и техническому обслуживанию; это может быть трудно контролировать в системе на фиг.11. Комбинированный вариант осуществления с испарителем и дистилляцией является более надежным и контролируемым. Таким образом, система извлечения,

содержащая испаритель с поддержанием рН в заданном диапазоне, образующий водный поток, обогащенный жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами, из которого отводится выпускной поток, и по меньшей мере одну дистилляционную колонну для дополнительной обработки испарившейся фракции из испарителя, представляет собой предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения.

На фиг.13 показана принципиальная схема предпочтительной системы обработки выпускного потока, содержащая блок отделения соли, содержащий первый фильтр и два неподвижных слоя с хлоридселективной ионообменной смолой. Выпускной поток, отводимый из водного потока, обогащенного жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия (концентрат), из испарителя сначала фильтруется в фильтре для удаления суспендированных частиц и затем подается на стадию хлоридселективного ионного обмена, включающую по меньшей мере два неподвижных слоя, заполненных хлоридселективной ионообменной смолой, расположенных параллельно. Клапанный механизм из запорных клапанов позволяет переводить слой в автономный режим для очистки/регенерации с помощью обратного потока или обратной промывки очищающей текучей средой, находясь в автономном режиме. Часто очищающая текучая среда содержит деионизированную воду. Таким образом, обеспечивается непрерывная работа, и удаление хлоридов может продолжаться в подключенном ионообменном слое (слоях), тогда как ионообменный слой (слои), находящийся в автономном режиме, может быть очищен. При этом образуется водный поток концентрата с низким содержанием хлоридов и выходящий водный поток, обогащенный хлоридами. Количество удаляемых хлоридов в соответствии с настоящим изобретением адаптировано для обеспечения удаления хлоридов, соответствующего количеству хлоридов, поступающих в способ с углеродсодержащим сырьем. Как правило, удаление хлорида на указанной стадии ионного обмена согласно настоящему изобретению составляет по меньшей мере 50% хлоридов в концентрированной водной фазе, поступающей на указанную стадию ионного обмена, например, удаление хлорида составляет по меньшей мере 60%. Во многих вариантах осуществления согласно настоящему изобретению удаление хлорида на указанной стадии ионного обмена согласно настоящему изобретению составляет по меньшей мере 70% хлоридов в концентрированной водной фазе, поступающей на указанную стадию ионного обмена, например, по меньшей мере 80%. Обогащенный хлоридами поток из указанной стадии ионного обмена хлоридов по настоящему изобретению предпочтительно рециркулируют на стадию 1 подготовки сырьевой смеси, например, путем смешивания его с оставшимся потоком концентрата из испарителя. Обогащенный хлоридами водный поток в конечном счете сбрасывается после дополнительной очистки. Во многих вариантах осуществления согласно настоящему изобретению количество гомогенного катализатора (катализаторов) в форме калия и/или натрия, такого как остающееся в указанном обедненном хлоридами выходящем потоке указанной стадии ионного обмена хлоридов, составляет по меньшей

мере 70% масс. количества, поступающего на указанную стадию ионного обмена хлоридов, например, по меньшей мере, 80% масс. Предпочтительно количество гомогенного катализатора (катализаторов) в форме калия и/или натрия, такого как остающееся в указанном обедненном хлоридами выходящем потоке указанной стадии ионного обмена хлоридов, составляет по меньшей мере 85% масс. количества, поступающего на указанную стадию ионного обмена хлоридов, например, по меньшей мере, 90% масс. В связи с этим, на стадии 1 предварительной подготовки требуется добавлять меньшее количество добавочного гомогенного катализатора, и обеспечивается в целом более эффективный и экономичный способ, как далее проиллюстрировано на примерах.

На фиг.14 показана принципиальная схема другого предпочтительного варианта осуществления системы извлечения, включающая обработку концентрата выпускного потока в блоке отделения соли, включающую фильтрацию для удаления частиц и по меньшей мере два неподвижных ионообменных слоя, расположенных параллельно, включающие хлоридселективную ионообменную смолу, и клапанный механизм, позволяющий переводить в автономный режим ионообменный слой для очистки с помощью очищающей текучей среды, предпочтительно являющейся деионизированной водой. Как показано на фигуре, обработка концентрата выпускного потока дополнительно включает второй выпускной поток, отобранный из обедненного хлоридами потока концентрата после блока отделения соли. Второй выпускной поток отводится для предотвращения накопления натрия в системе.

#### Пример 1

##### Получение водного концентрата

Топливную древесину (смесь главным образом из скандинавской ели, сосны, березы, включая кору) с содержанием влаги 36,6% масс. и содержанием хлоридов 74 мг/кг измельчали в молотковой мельнице для получения максимального размера частиц 1 мм и смешивали в смесителе с высокой скоростью сдвига с рециркулируемым водным концентратом, включающим жидкие органические соединения водной фазы и гомогенные катализаторы в форме калия и натрия, с рециркулируемыми жидкими органическими соединениями масляной фазы, добавочным катализатором в виде карбоната калия и гидроксидом натрия для получения сырьевой смеси, содержащей:

<b>Компонент</b>	<b>% масс.</b>
Измельченная топливная древесина (на сухую массу)	23,0
Рециркулируемые жидкие органические соединения масляной фазы	23,0
Вода	48,0
Жидкие органические соединения водной фазы	4,44
Калий	0,91
Натрий	0,65
Хлорид	0,006

Сырьевую смесь конвертировали в установке непрерывного действия путем повышения ее давления до 334 бар (3,34 МПа) и нагревания ее до температуры 402°C, и

выдерживания сырьевой смеси в условиях конверсии в течение приблизительно 12 мин перед ее охлаждением до 97°C, фильтрации ее через 500 мкм фильтр из нержавеющей стали, расширения и дальнейшего охлаждения конвертированной сырьевой смеси до давления окружающей среды и температуры 63°C через систему снижения давления, содержащую ряд трубчатых элементов и дополнительный охладитель, и отделения газа из продукта в дегазаторе. Жидкие фазы вручную разделяли на масляную фазу, содержащую жидкие органические соединения масляной фазы, и водную фазу, содержащую жидкие органические соединения водной фазы и гомогенные катализаторы в водной фазе, содержащей жидкие органические соединения водной фазы.

Водную фазу подвергали процессу извлечения, как показано на фиг.10, где коэффициент концентрирования составлял приблизительно 2,2. Система извлечения работала в четырех различных конфигурациях, как показано ниже в таблице 1. Показанный концентрат представляет собой комбинированный концентрат для всех четырех конфигураций.

Таблица 1.

Режим работы/Параметр	Технологическая вода	Водный концентрат	Выходящий поток воды	Выходящий поток воды	Выходящий поток воды	Выходящий поток воды
Испаритель			X	X	X	X
Абсорбер			X	X	X	
Коалесцер				X	X	
АС-фильтр					X	X
pH	8,8	10,2	8,7	9,2	8,2	7,8
Na, г/л	16	34	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
K, г/л	22	48	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Cl, мг/л	155	340	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
pH	8,8	10,2	8,7	9,2	8,2	7,8
ТОС, г/л	56	134	1,9	2,3	0,0019	0,0012
Метанол, г/л	6,2	0,75	1,7	2	<0,2	0,0058
Этанол, г/л	3,6	0,2	1,2	0,72	<0,2	0,0011
Ацетон, мг/л	370	6,7	39	20	0,78	0,79
Фенолы, мг/л	>20	>8,5	>25	<0,42	<0,0001	<0,0001

Как видно из таблицы 2, получено практически полное извлечение калия и натрия из конденсата в испарителе. Кроме того, видно, что большая часть ТОС остается в концентрате (98,5%). Однако большинство более легких компонентов, таких как метанол, этанол и ацетон, попадают в испарившуюся фракцию, как видно из таблицы, и извлекаются только в конфигурациях, содержащих фильтр с активированным углем. Невозможно было измерить концентрацию как в технологической воде, так и в концентрате. Однако, как видно из таблицы, количество фенолов значительно

уменьшается щелочным абсорбером и уменьшается ниже предела обнаружения для конфигураций, содержащих фильтр с активированным углем.

### Пример 2

Удаление хлоридов из водного концентрата

Концентрат водной фазы в примере 1 направляли в систему обработки выпускного потока, как показано на фиг.13, с результатами, представленными в таблице 2.

Таблица 2.

<b>Технологическая вода</b>	<b>Концентрат</b>	<b>Очищающая вода</b>	<b>Обедненный хлоридами поток</b>	<b>Обогащенный хлоридами поток</b>
Поток, %	100	120	100	120
Na, г/л	72,0	0	67,6	3,8
K, г/л	48,0	0	44,7	2,8
Cl, г/л	340	0	67	227
pH	10,2	не опр.	не опр.	не опр.

Как видно из таблицы, удаление хлоридов составляет примерно 80%, а извлечение калия и натрия составляет 93,2% и 93,3% соответственно. Распределение ТОС в различных потоках не измеряли. Следует отметить, что хотя система обработки выпускного потока может регулировать концентрацию хлоридов, другие соединения, такие как натрий, могут накапливаться, если способ выполнен так, как показано на фиг.13, без дополнительного отведения выпускного потока, как показано на фиг.14 и дополнительно проиллюстрировано ниже в примере 3.

### Пример 3

Потребность в выпускном потоке

В таблице 3 сравниваются потребности в выпускном потоке для предотвращения накопления примесных элементов, а также степень добавления калия и натрия на основе данных в примерах 1 и 2 и порогового значения хлоридов 400 мг/л в концентрате для отведения выпускного потока без обработки хлоридселективным ионным обменом и с такой обработкой в соответствии с фиг.14.

Таблица 3

	<b>Без обработки выпускного потока</b>	<b>С обработкой выпускного потока</b>
Требуемое количество промывки конц. воды, %	15,0	5,9
Конц. хлоридов в конц. водном потоке, ч/млн	400	377
Количество добавочного катализатора, %	15,0	5,9
Количество добавочного основания, %	15,0	5,9

Как видно из таблицы 3, потребности в выпускном потоке и, следовательно, также потребности в добавлении калия и основания значительно снижаются за счет проведения

обработки выпускного потока. Это представляет эксплуатационные затраты для основных добавляемых потоков. Кроме того, по мере того, как снижается потребность в выпускном потоке, также увеличивается количество жидких органических соединений водной фазы, рециркулируемых на стадию подготовки сырья, и, соответственно, увеличивается общий выход масла.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ разделения и очистки продуктов из системы переработки высокого давления, предназначенной для переработки сырьевой смеси, содержащей углеродсодержащий материал (материалы) при давлении от примерно 150 бар (15 МПа) до примерно 400 бар (40 МПа) и температуре от примерно 300°C до примерно 430°C в присутствии гомогенных катализаторов в форме калия и/или натрия в концентрации по меньшей мере 0,5% масс. и жидких органических соединений в концентрации от примерно 5% масс. до примерно 40% масс. в течение заранее определенного времени, с образованием в результате конвертированной сырьевой смеси, где конвертированную сырьевую смесь охлаждают до температуры в диапазоне от 50°C до 250°C и ее давление понижают до давления в диапазоне 1-150 бар (0,1-15 МПа), и где конвертированную сырьевую смесь разделяют на газовую фазу, содержащую диоксид углерода, водород и метан, масляную фазу, содержащую жидкие органические соединения масляной фазы, и водную фазу, содержащую жидкие органические соединения водной фазы, растворенные соли и необязательно суспендированные частицы, где жидкие органические соединения водной фазы и растворенные гомогенные катализаторы в форме калия и/или натрия по меньшей мере частично извлекаются из указанной водной фазы, с образованием в результате первого потока водной фазы, обогащенного жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, и второго потока водной фазы, обедненного жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, и где первую водную фазу по меньшей мере частично рециркулируют в указанную сырьевую смесь для получения по меньшей мере части указанных жидких органических соединений и гомогенных катализаторов в сырьевой смеси, и где дополнительно выпускной поток отводят из указанной водной фазы, обогащенной жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и натрия, перед рециркуляцией указанного первого рециркуляционного потока в сырьевую смесь.

2. Способ по п.1, в котором количество отводимого выпускного потока выбирают таким образом, чтобы получить концентрацию хлорида в сырьевой смеси менее 600 ч/млн по массе, например, менее 400 ч/млн по массе; предпочтительно менее 200 ч/млн по массе, например, менее 100 ч/млн по массе.

3. Способ по любому из п.п.1-2, в котором концентрация хлорида в первой водной фазе составляет менее 250 ч/млн по массе, например, менее 200 ч/млн по массе; предпочтительно концентрация хлорида в первой водной фазе составляет менее 150 ч/млн по массе, например, менее 100 ч/млн по массе.

4. Способ по любому из п.п.1-3, в котором массовое отношение указанного отводимого выпускного потока к первому потоку водной фазы находится в диапазоне 0,01-0,4, например, в диапазоне 0,02-0,25, предпочтительно массовое отношение указанного отводимого выпускного потока к первому потоку водной фазы находится в диапазоне 0,03-0,2, например, в диапазоне 0,04-0,15.

5. Способ по любому из п.п.1-4, в котором выпускной поток дополнительно обрабатывают на одной или более стадий ионного обмена.

6. Способ по п.5, в котором указанная одна или более стадий ионного обмена содержат одну или более ионообменных смол, содержащихся в одном или более неподвижных слоях в параллельном расположении с запорными клапанами до и после каждого слоя, благодаря чему по меньшей мере один ионообменный слой является подключенным и один или более ионообменных слоев могут быть переведены по меньшей мере в автономный режим для очистки, тем самым обеспечивая возможность непрерывной работы.

7. Способ по п.6, в котором ионообменная смола включают хлоридселективную смолу.

8. Способ по п.7, в котором ионообменный слой (слои) дополнительно снабжен клапанным механизмом, обеспечивающим регенерацию/очистку указанных ионообменных смол путем обеспечения обратного потока и/или обратной промывки очищающей текучей средой, находясь в автономном режиме.

9. Способ по п.8, в котором очищающая текучая среда содержит деминерализованную воду.

10. Способ по любому из п.п.5-9, в котором выпускной поток фильтруется для удаления суспендированных частиц перед поступлением на указанную стадию (стадии) ионного обмена.

11. Способ по любому из п.п.5-10, в котором значение pH на входе ионообменника поддерживается в диапазоне от 8 до 14; предпочтительно в диапазоне 9-14, и еще более предпочтительно в диапазоне 10-14.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкие органические соединения в указанной сырьевой смеси содержат рециркулируемые жидкие органические соединения масляной фазы.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором давление конвертированной сырьевой смеси снижают до величины в диапазоне 10-50 бар (1-5 МПа) перед указанным разделением.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором водная фаза, поступающая в систему извлечения, содержит жидкие органические соединения водной фазы, имеющие температуру кипения меньше, чем у воды, и жидкие органические соединения водной фазы, имеющие температуру кипения больше, чем у воды.

15. Способ по п.14, в котором жидкие органические соединения водной фазы содержат один или более компонентов, выбранных из одной или более следующих групп:

а. Кетоны, такие как ацетон, пропаноны, бутаноны, пентаноны, пентеноны, циклопентаноны, такие как 2,5-диметилциклопентанон, циклопентеноны, гексаноны и циклогексаноны, например, 3-метилгексанон, хиноны;

б. Спирты и полиспирты, такие как метанол, этанол, пропанолы, бутанолы, пентанолы, гексанолы, гептанолы, октанолы, такие как 2-бутил-1-октанол, гидрохиноны,

бензолдиолы;

с. Фенолы, алкилированные фенолы, полифенолы, мономерные и олигомерные фенолы, креозол, тимол, алкоксифенолы, пара-кумариловый спирт, конифериловый спирт, синапиловый спирт, флавонолы, катехины;

d. Карбоновые кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, и фенольные кислоты, такие как железная кислота, бензойные кислоты, кумариновая кислота, коричная кислота, абиетиновая кислота, олеиновая кислота, линолевая кислота, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота;

e. Фураны, такие как тетрагидрофуран (THF);

f. Алканы, алкены, толуол, кумол.

16. Способ по п.15, в котором концентрация отдельных жидких органических соединений водной фазы в водной фазе, поступающей в систему извлечения, составляет менее 2,0% масс., например, менее 1,0% масс.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкие органические соединения водной фазы содержат эмульгированные капли масляной фазы.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором извлечение жидких органических соединений водной фазы и гомогенных катализаторов в форме калия и/или натрия из водной фазы включает один или более методов, выбранных из испарения, дистилляции/фракционирования, обратного осмоса, наночистоты, ультрафильтрации и перапарации.

19. Способ по п.18, в котором извлечение жидких органических соединений водной фазы и гомогенных катализаторов в форме калия и/или натрия из водной фазы включает одну или более стадии испарения и/или дистилляции, с образованием в результате первой водной фазы, обогащенной жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и/или натрия («концентрата»), и второго потока водной фазы, обедненного жидкими органическими соединениями водной фазы и гомогенными катализаторами в форме калия и/или натрия («дистиллята»), где количество образующейся второй водной фазы выбирают таким образом, чтобы оно соответствовало количеству воды, поступающей в систему переработки высокого давления, например, содержащемуся в одном или более углеродсодержащем сырье.

20. Способ по п.19, в котором водная фаза, поступающая в указанную систему извлечения, отфильтровывается для удаления суспендированных твердых частиц перед поступлением в указанную одну или более стадий испарения и/или дистилляции.

21. Способ по любому из п.п.19-20, в котором система извлечения содержит одну или более стадий мгновенного испарения.

22. Способ по любому из п.п.19-21, в котором величина pH водной фазы в системе извлечения поддерживается в щелочном диапазоне, например, в диапазоне pH 7-14, предпочтительно pH поддерживается в диапазоне 9-14, например, в диапазоне 10-13.

23. Способ по п.22, в котором указанное поддержание в щелочных условиях включает измерение и регулировку pH путем добавления гидроксида натрия в водную

фазу.

24. Способ по любому из п.п.21-23, в котором система извлечения содержит по меньшей мере один испаритель, такой как испаритель с падающей пленкой.

25. Способ по любому из п.п.19-24, в котором испарившийся пар указанной стадии испарения конденсируют по меньшей мере на двух стадиях конденсации, имеющих понижающуюся температуру.

26. Способ по п.25, в котором испарившийся пар проходит через каплеотбойник и/или коалесцер перед указанной стадией конденсации.

27. Способ по п.п.25-26, в котором испарившийся пар приводится в контакт с абсорбентом в абсорбере перед указанными стадиями конденсации.

28. Способ по п.27, в котором абсорбент включает щелочной абсорбент.

29. Способ по п.28, в котором абсорбент включает гидроксид натрия.

30. Способ по любому из п.п.18-29, в котором система извлечения содержит одну или более дистилляционную колонну (колонны), каждая из которых оснащена десорбционной и ректификационной секцией.

31. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором разделение конвертированной сырьевой смеси осуществляется в первом фазовом сепараторе, работающем при температуре от 50°C до 250°C, при этом масляную фазу из первого фазового сепаратора далее очищают путем смешивания ее с одним или более промывочными агентами, и при этом масляную фазу отделяют от одного или более промывочных агентов во втором фазовом сепараторе, работающем при температуре от 50°C до примерно 250°C.

32. Способ по п.31, в котором первый и/или второй фазовый сепаратор работает при давлении в диапазоне 10-100 бар (1-10 МПа).

33. Способ по любому из п.п.31-32, в котором разделение масла и промывочного агента (агентов) также включает одну или более стадий мгновенной дистилляции масляной фазы и/или отделенных промывочных агентов, расположенных ниже по потоку от второго фазового сепаратора.

34. Способ по п.33, в котором разделение также включает в себя вторую стадию промывки, на которой отделенная масляная фаза из второго фазового сепаратора смешивается с одним или более дополнительными промывочными агентами и отделяется от одного или более дополнительных промывочных агентов в третьем сепараторе, расположенном между вторым фазовым сепаратором и стадией мгновенной дистилляции.

35. Способ по любому из п.п.31-34, в котором один или более потоков, содержащих воду, отводятся из второго фазового сепаратора и/или третьего сепаратора и/или стадии мгновенной дистилляции и смешиваются с отделенной водой из первого сепаратора перед поступлением в систему извлечения и/или внутри системы извлечения.

36. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором один или более углеродсодержащих материалов выбран из следующего: биомасса, такая как древесная биомасса и отходы, такие как древесная щепа, древесные опилки, лесоматериалы,

заготовленные при рубках ухода, прокладке дорог, кора, ветки, садовые и парковые отходы и сорняки, энергетические культуры, такие как поросль, ивняк, мискантус и тростниковый арундо; сельскохозяйственные остатки и побочные продукты, такие как злаковые травы, солома, стебли, шелуха, стержни кукурузных початков и оболочка, например, пшеницы, ржи, кукурузы, риса, подсолнечника; пустые пучки от плодов, образующиеся при производстве пальмового масла, стоки производства пальмового масла (РОМЕ), остатки от производства сахара, такие как багасса, барда, патока, отходы теплиц; энергетические культуры, такие как мискантус, просо, сорго, ятрофа; водная биомасса, такая как макроводоросли, микроводоросли, цианобактерии; подстилки для скота и компост, например, волокнистая фракция производства кормов; потоки муниципальных и промышленных отходов, например, черный шлоко, бумажные шламы, некондиционные волокна целлюлозно-бумажного производства; остатки и побочные продукты от производства продуктов питания, такого как производство соков или вин, производство растительного масла, отсортированные муниципальные твердые отходы, отсортированные бытовые отходы, отходы ресторанов, отходы мясопереработки, осадки сточных вод, пластмассы, и комбинации этого.

По доверенности



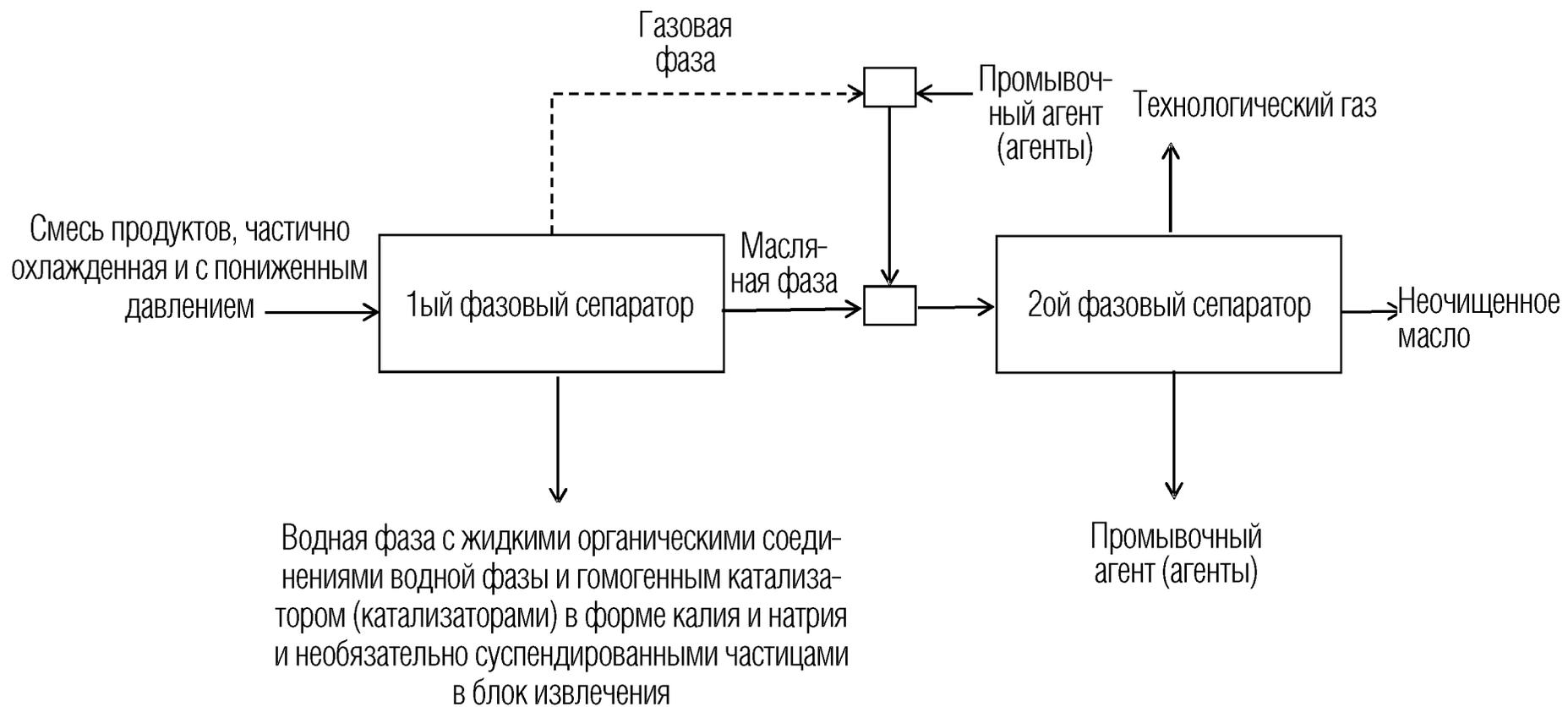
ФИГ. 1



ФИГ. 2

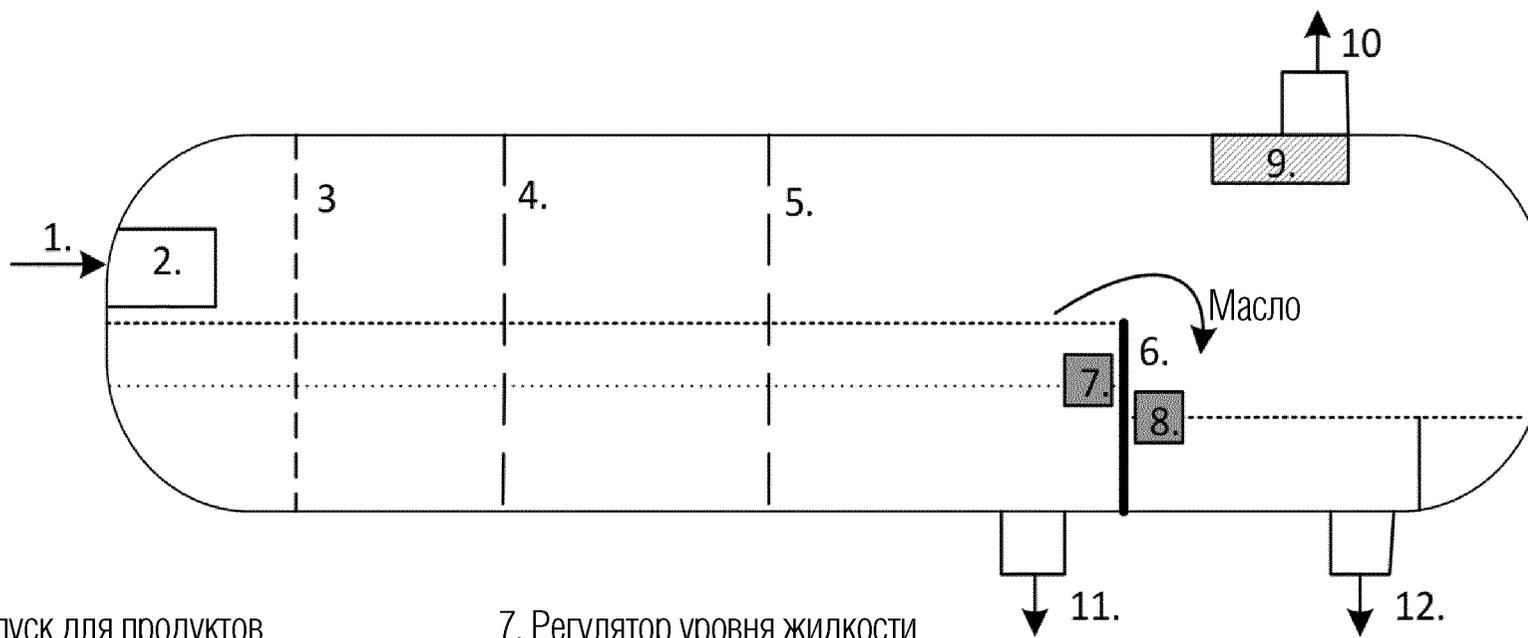


ФИГ. 3



4/14

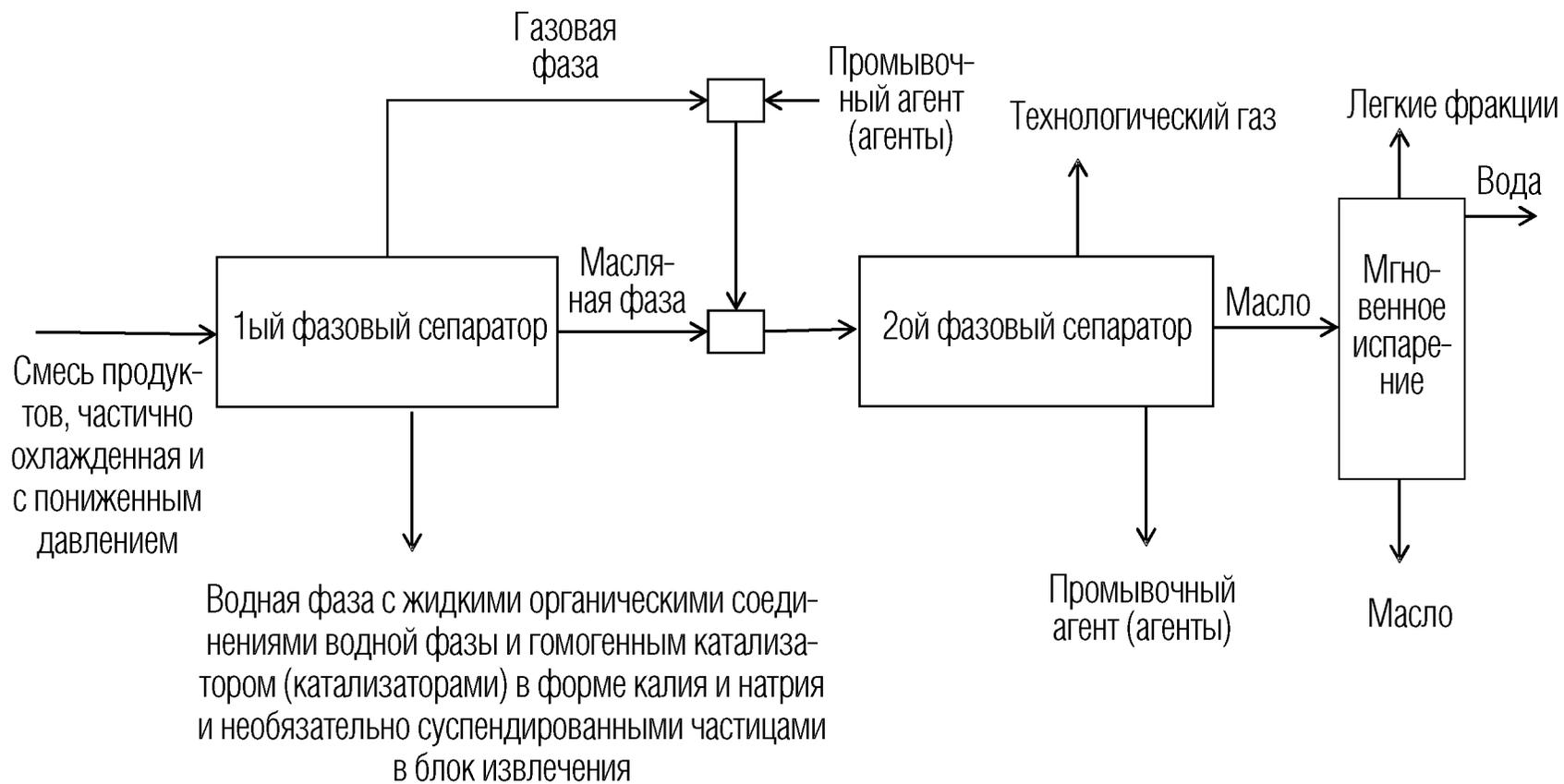
ФИГ. 4



- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Впуск для продуктов                       | 7. Регулятор уровня жидкости |
| 2. Распределитель потока продуктов           | 8. Регулятор уровня масла    |
| 3. Стабилизирующая отражательная перегородка | 9. Туманоуловитель           |
| 4. Волно- и пеногаситель                     | 10. Выпуск для газа          |
| 5. Пластина коалесцера                       | 11. Выпуск для воды          |
| 6. Отбивная решетка/<br>Сплошная пластина    | 12. Выпуск для масла         |

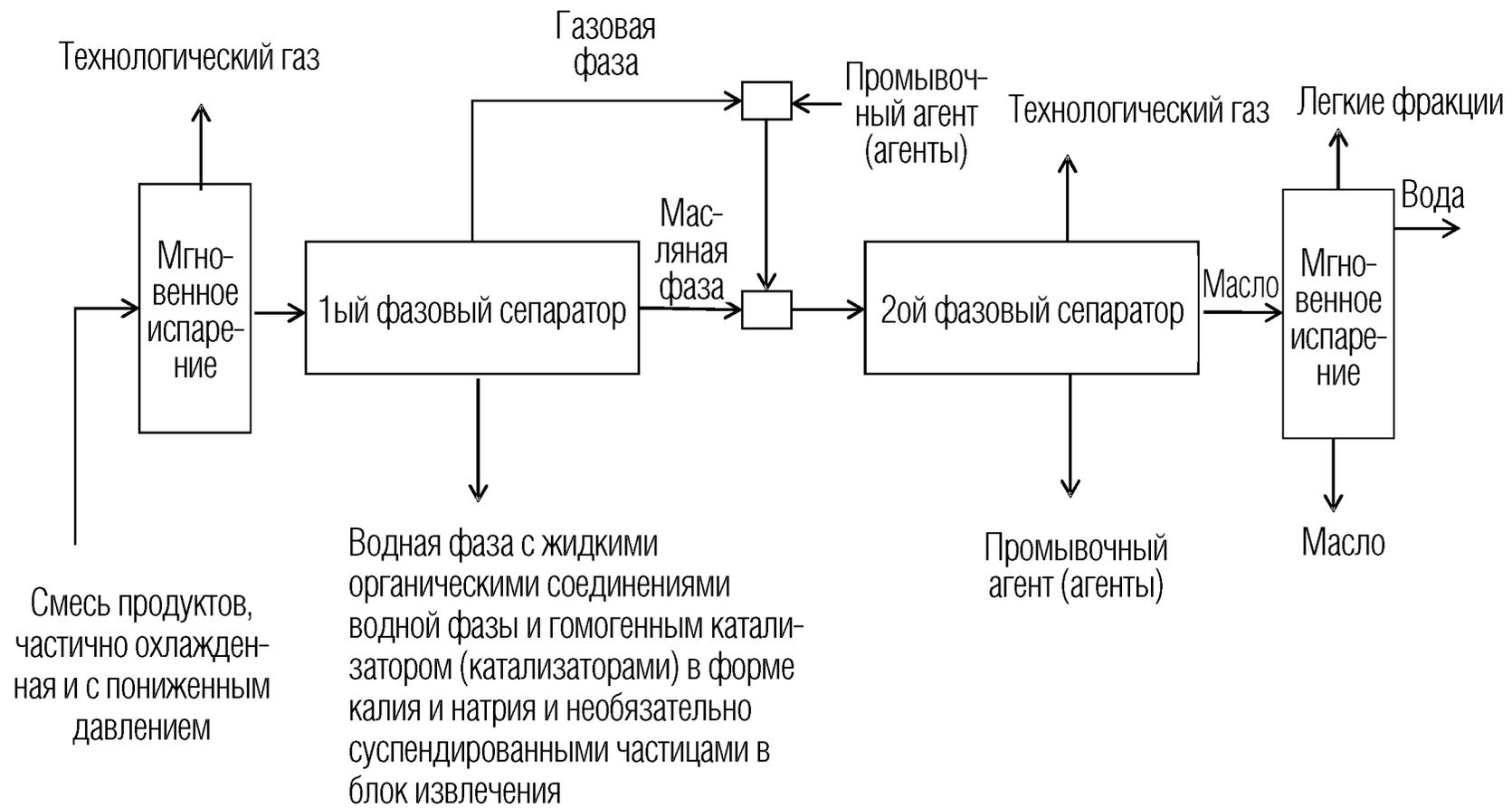
5/14

ФИГ. 5



6/14

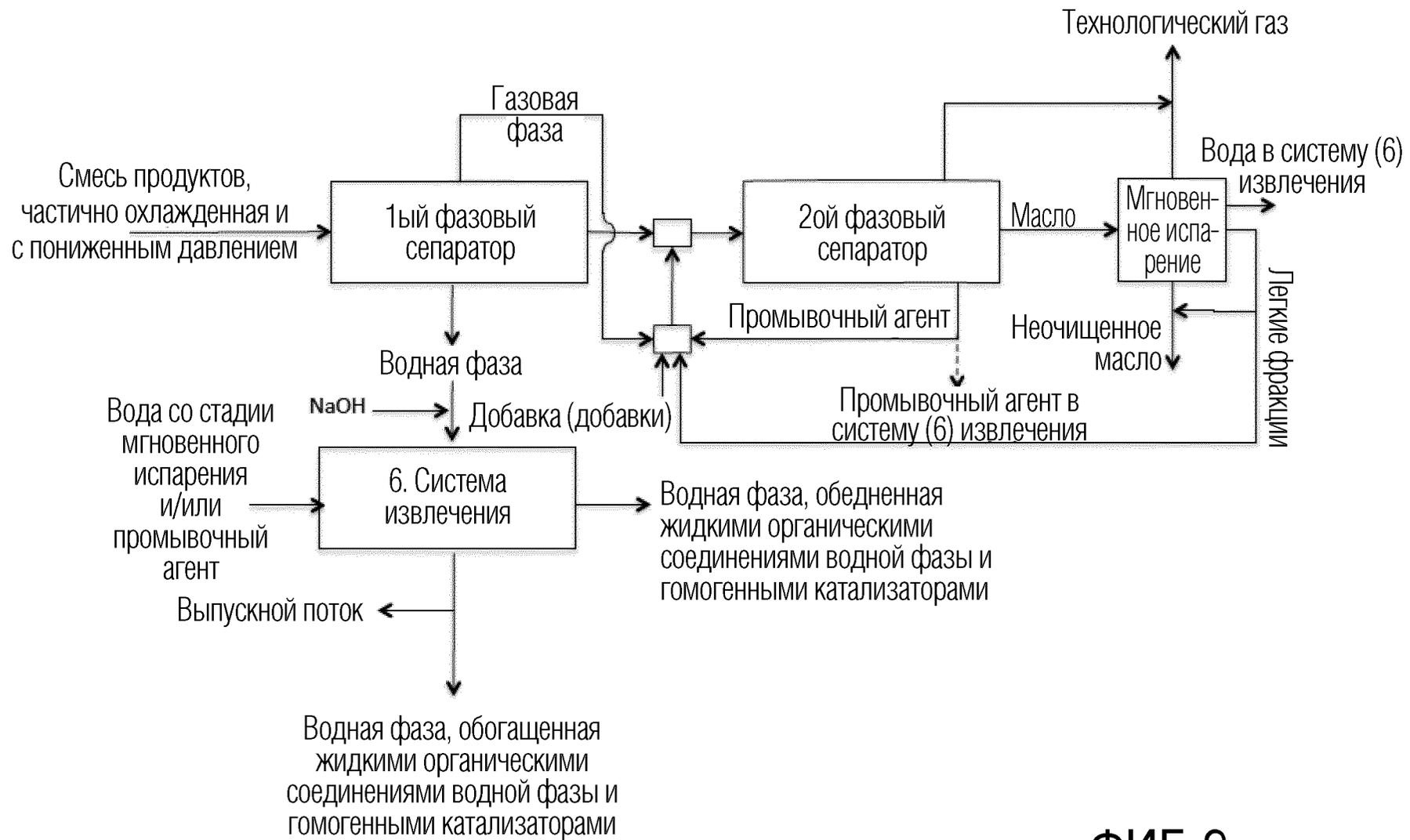
ФИГ. 6



7/14

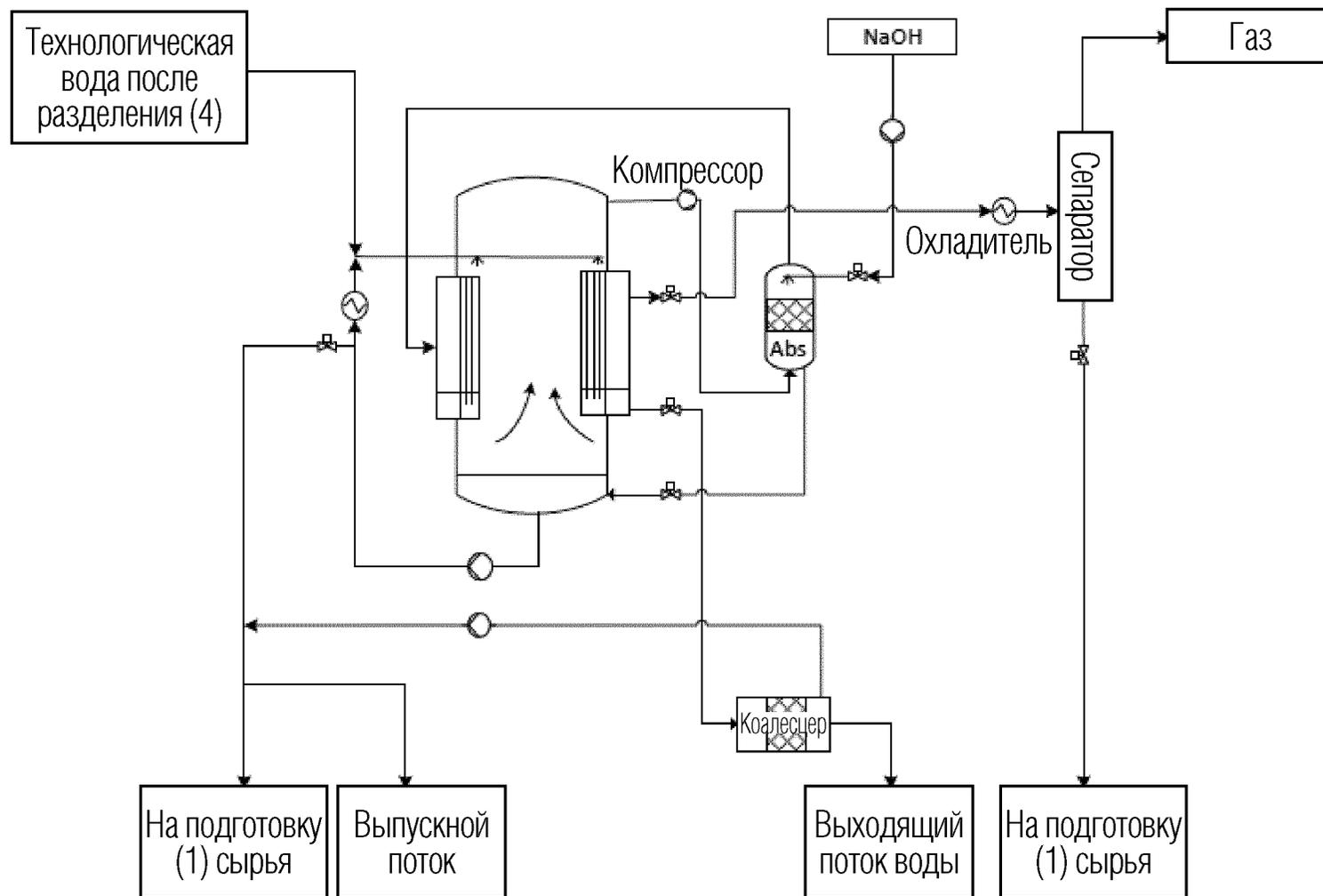
ФИГ. 7



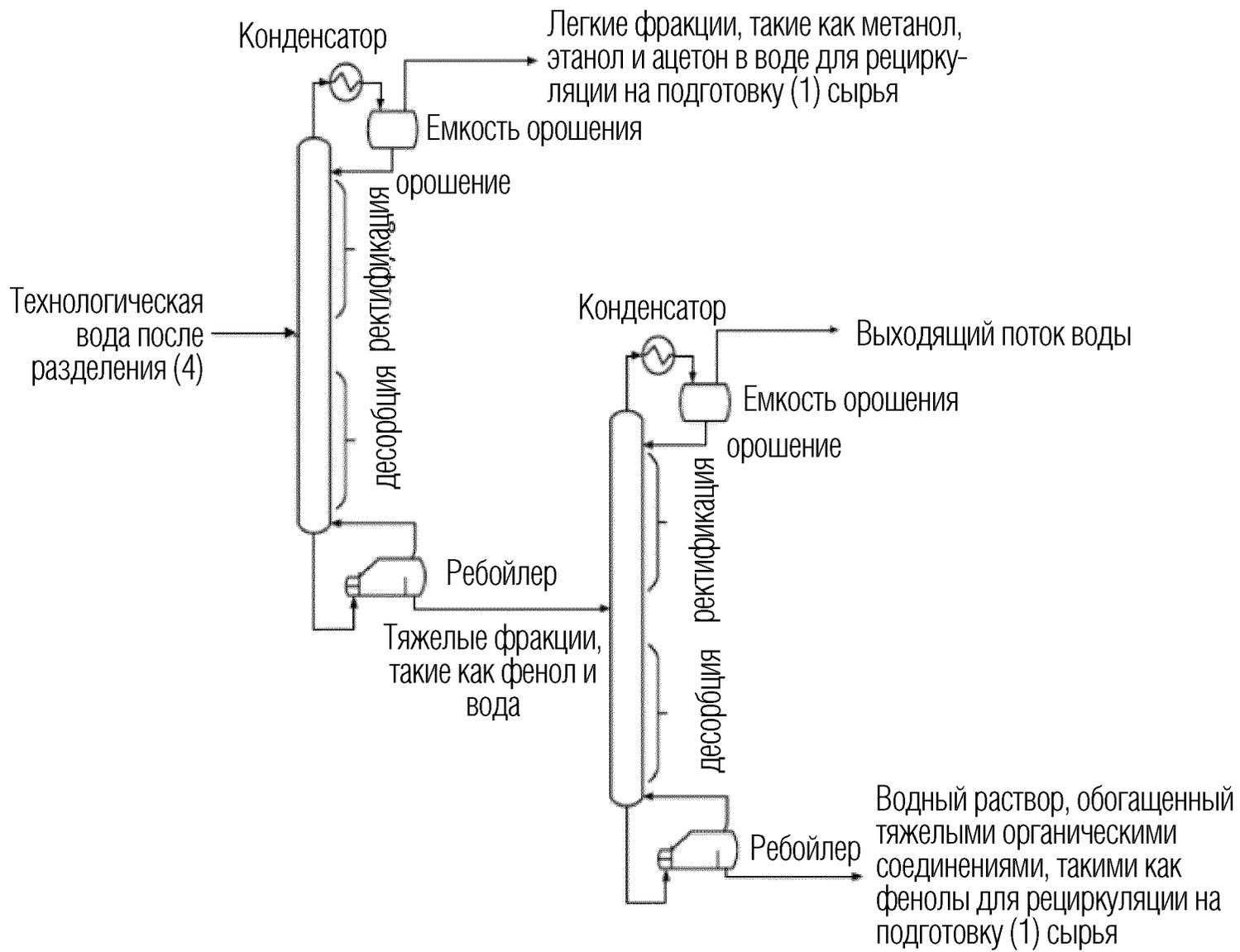


9/14

ФИГ. 9



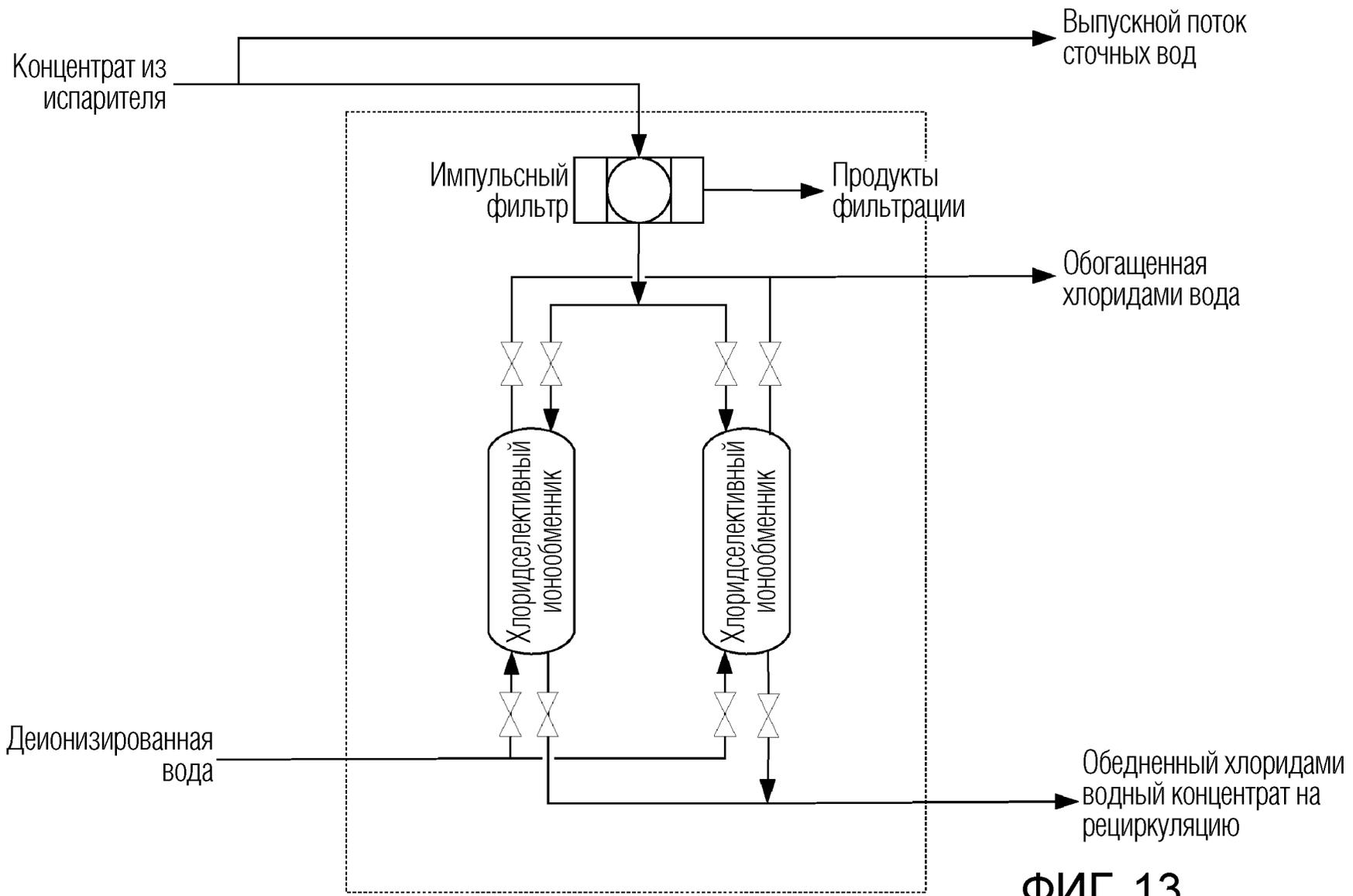
ФИГ. 10



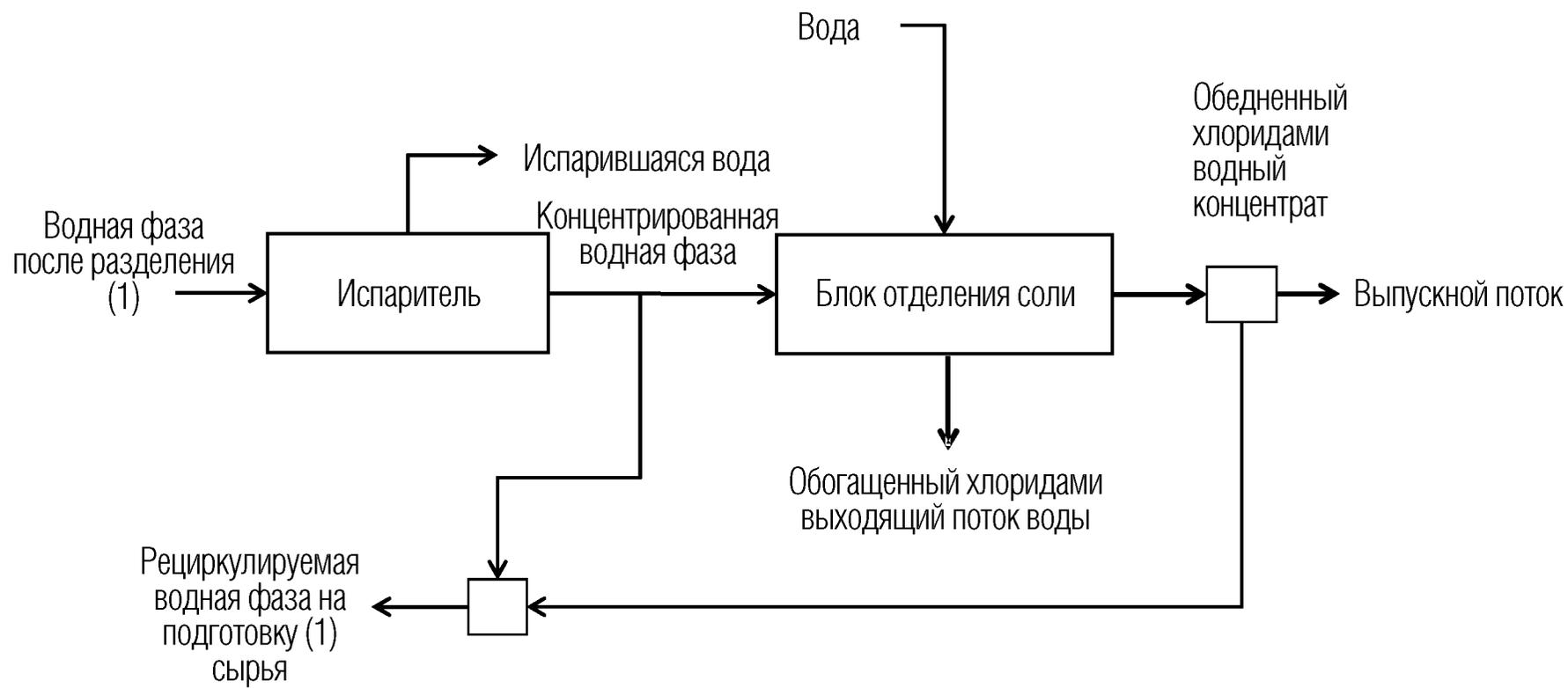
ФИГ. 11



ФИГ. 12



ФИГ. 13



14/14

ФИГ. 14