

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **043304**

(13) **B1**

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

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2023.05.12**

**(51)** Int. Cl. **C10K 1/00** (2006.01)  
**C12P 1/00** (2006.01)

**(21)** Номер заявки  
**202091883**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2019.02.12**

---

**(54) ИНТЕГРИРОВАННЫЙ ПРОЦЕСС ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ИЗ  
ГАЗОВОГО ПОТОКА**

---

**(31)** 62/629,160; 62/656,813

**(32)** 2018.02.12; 2018.04.12

**(33)** US

**(43)** 2020.10.21

**(86)** PCT/US2019/017694

**(87)** WO 2019/157519 2019.08.15

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**ЛАНЦАТЕК, ИНК. (US)**

**(56)** US-A1-20120046370

ZHOU FU-XUN et al., "Catalytic deoxygenating characteristics of oxygen-bearing coal mine methane in the fluidized bed reactor", Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, Volume 41, Issue 5, Pages 523-529 See abstract; and pages 524-528.

US-A1-20150376521

US-A1-20150275112

CN-A-101322942

**(72)** Изобретатель:  
**Розин Ричард, Грин Джейсон, Шульц  
Тейлор (US)**

**(74)** Представитель:  
**Хмара М.В., Новоселова С.В.,  
Липатова И.И., Пантелеев А.С.,  
Осипов К.В. (RU)**

---

**(57)** В изобретении предложен способ получения ферментируемого газового потока из источника газа, который содержит один или несколько компонентов, которые могут оказывать вредное воздействие на процесс ферментации. Для получения ферментируемого газового потока газовый поток пропускают через серию расположенных в определенном порядке модулей очистки. Модули очистки удаляют и/или преобразуют различные компоненты, обнаруженные в газовом потоке, которые могут оказывать вредное воздействие на расположенные ниже по потоку модули очистки и/или ингибирующее воздействие на расположенные ниже по потоку микроорганизмы, ферментирующие газ. Предпочтительно по меньшей мере часть ферментируемого газового потока можно направить в биореактор, который содержит микроорганизмы, ферментирующие газ, без ингибирования процесса ферментации.

---

**B1**

**043304**

**043304**

**B1**

### Перекрестная ссылка на родственную заявку

Заявка испрашивает приоритет по предварительным заявкам США №№ 62/629,160 и 62/656,813, поданным 12 февраля 2018 года и 12 апреля 2018 года, соответственно, содержание которых включено в настоящее описание посредством ссылки.

#### Область техники

Настоящее изобретение относится к системам и способам удаления компонентов из газового потока. В частности, изобретение относится к удалению компонентов из газового потока, которые могут оказывать вредное воздействие на последующие модули очистки и/или микроорганизмы, ферментирующие газ, на последующих стадиях процесса.

#### Уровень техники

Существует насущная необходимость значительно сократить выбросы, связанные с глобальным потреблением ископаемого топлива, чтобы уменьшить влияние на изменение климата. Однако материалы на основе углерода, химические вещества и транспортное топливо в основном производятся из ископаемых источников и в настоящее время альтернативного источника для адекватной их замены нет.

Ферментирующие газ микроорганизмы, связывающие диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ) и монооксид углерода ( $\text{CO}$ ), могут уменьшить эту зависимость, поскольку они могут преобразовывать газообразный углерод в полезные виды топлива и химические вещества.

Ферментирующие газ микроорганизмы могут использовать широкий спектр сырья, включая газифицированные органические вещества любого вида (например, твердые бытовые отходы, промышленные отходы, биомассу и остатки сельскохозяйственных отходов) или промышленные отходящие газы (например, от сталелитейных заводов или других перерабатывающих предприятий).

Широкий спектр предприятий промышленности, производящих эти газовые потоки, неизменно вводят примеси из-за особенностей технологического процесса и элементов, содержащихся в следовых количествах в технологическом сырье. Эти примеси могут влиять на следующих стадиях на конверсионную эффективность микроорганизмов, ферментирующих газ. Например, могут присутствовать моноазотистые вещества, такие как цианистый водород ( $\text{HCN}$ ), аммиак ( $\text{NH}_3$ ), оксид азота ( $\text{NO}_x$ ) и другие известные газы, ингибирующие ферменты, такие как ацетилен ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), этилен ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), этан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилол) и кислород ( $\text{O}_2$ ). Соединения серы в газе, такие как сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), карбонилсульфид ( $\text{COS}$ ), сероуглерод ( $\text{CS}_2$ ) могут, в свою очередь, отрицательно влиять на системы очистки на основе катализаторов.

Для многих из указанных выше соединений существуют коммерчески доступные системы удаления; однако эти системы не использовались для микробиологической ферментации газа. Микробиологическая ферментация газа, как последующий процесс, является относительно новой альтернативой традиционным технологиям каталитического преобразования и требует относительно специфических ограничений по примесям. Для обеспечения эффективной неингибированной ферментации газов очистка этих газов должна быть завершена.

Существует три основные проблемы, связанные с очисткой газа для ферментации газа, включая (1) чрезмерное потребление требуемых реагентов для микробиологической ферментации; (2) реакцию с образованием других нежелательных соединений, которые будут действовать как ингибиторы микроорганизмов; и (3) снижение количества ингибирующих соединений в потоке сырья до достаточно низких уровней для обеспечения эффективной неингибированной ферментации газа.

Соответственно, остается потребность в изобретении, которое стратегически очищает газовые потоки, полученные после промышленных или других процессов, чтобы обеспечить газ, пригодный для последующего процесса ферментации, в то же время избегая вышеупомянутых проблем.

#### Краткое описание изобретения

В изобретении предложен способ получения ферментируемого газового потока из входящего газового потока, содержащего  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2$ , или их комбинации, включающий подачу входящего газового потока в модуль гидролиза, в котором по меньшей мере один компонент газового потока удаляют и/или преобразуют для получения газового потока после гидролиза, пропускание газового потока, полученного после гидролиза, через модуль удаления кислого газа, где по меньшей мере один дополнительный компонент газового потока удаляют и/или преобразуют для получения газового потока с низким содержанием кислого газа, пропускание газового потока с низким содержанием кислого газа через модуль деоксигенации, где по меньшей мере один дополнительный компонент удаляют и/или преобразуют для получения ферментируемого газового потока. Порядок этих процессов удаления имеет решающее значение для успешного производства газового потока, пригодного для ферментации.

По меньшей мере в одном варианте реализации изобретения, по меньшей мере один удаленный компонент представляет собой ингибитор микроорганизмов и/или ингибитор катализатора.

В конкретных вариантах реализации изобретения по меньшей мере один или несколько компонентов, удаленных и/или преобразованных модулем гидролиза, представляют собой карбонилсульфид ( $\text{COS}$ ) и/или цианистый водород ( $\text{HCN}$ ).

Компоненты, удаленные и/или преобразованные модулем удаления кислого газа, могут быть выбраны из группы, состоящей из диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и цианистого водорода

(HCN).

В конкретных вариантах реализации изобретения, по меньшей мере, один или несколько компонентов, удаленных и/или преобразованных модулем деоксигенации, представляют собой кислород ( $O_2$ ) и/или ацетилен ( $C_2H_2$ ).

В определенных случаях входящий газовый поток подают в модуль удаления кислого газа минуя модуль гидролиза.

Процесс может дополнительно включать модуль каталитического гидрирования. В вариантах реализации изобретения, использующих модуль каталитического гидрирования, газовый поток с низким содержанием кислого газа пропускают через модуль каталитического гидрирования, прежде чем направить в модуль деоксигенации, где по меньшей мере один компонент из газового потока с низким содержанием кислого газа удаляют и/или преобразуют перед тем, как направить газовый поток в модуль деоксигенации. По меньшей мере один компонент, удаленный и/или преобразованный модулем каталитического гидрирования, представляет собой ацетилен ( $C_2H_2$ ).

Процесс может включать в себя, по меньшей мере, один дополнительный модуль, выбранный из группы, состоящей из: модуля удаления твердых частиц, модуля удаления хлоридов, модуля удаления смол, модуля удаления цианистого водорода, дополнительного модуля удаления кислого газа, модуля температуры и модуля давления.

В конкретных случаях дополнительный модуль удаления кислого газа представляет собой модуль адсорбции при переменном давлении (PSA).

В конкретных вариантах реализации изобретения способ включает в себя контрольные устройства для измерения уровня компонентов, присутствующих в газовом потоке. Одно или несколько контрольных устройств могут быть размещены до и/или после одного или нескольких модулей. В определенных случаях можно обойти один или несколько модулей в зависимости от уровня одного или нескольких компонентов в газовом потоке.

Способ может включать модуль удаления цианистого водорода, в который подается газовый поток после деоксигенации. Модуль удаления цианистого водорода может удалять по меньшей мере часть цианистого водорода из газового потока перед подачей газового потока в биореактор.

Предпочтительно, перед подачей в биореактор уровни содержания компонентов снижают до заданных уровней, что обеспечивает способность газового потока к ферментации. В конкретных вариантах реализации изобретения заданный уровень компонентов включает не более чем сто частей на миллион (100 ч./млн) кислорода ( $O_2$ ), одну часть на миллион (1 ч./млн) цианистого водорода (HCN) и одну часть на миллион (1 ч./млн) ацетилена ( $C_2H_2$ ). В определенных случаях заданный уровень составляющих включает не более ста частей на миллиард (100 ч./млрд) цианистого водорода (HCN).

Биореактор может содержать культуру, в состав которой входят ферментационный бульон и один или несколько микроорганизмов. В конкретных вариантах реализации изобретения один или более микроорганизмов является карбоксидотрофной бактерией.

Способ может допускать подачу потока очищенного газа в устройство улавливания углерода вместо или перед подачей потока очищенного газа в биореактор.

В конкретных вариантах реализации изобретения способ допускает получение потоков газа из одного или нескольких источников. По меньшей мере часть газового потока может быть получена из промышленного источника. Кроме того, по меньшей мере часть газового потока может быть синтетическим газом. Кроме того, по меньшей мере часть газового потока может представлять собой генераторный газ.

В конкретных вариантах реализации изобретения предложен способ получения ферментируемого газового потока, включающий очистку газового потока, содержащего  $CO$ ,  $CO_2$  или  $H_2$ , посредством обработки газа для удаления одного или нескольких нежелательных компонентов из газового потока, при этом стадия обработки газового потока включает пропускание газового потока через модуль гидролиза, где по меньшей мере один компонент газового потока преобразуют для получения потока после гидролиза, пропускание потока, полученного после гидролиза, через модуль удаления кислого газа, где по меньшей мере один дополнительный компонент потока удаляют для получения потока с низким содержанием кислого газа и пропускание потока с низким содержанием кислого газа через модуль деоксигенации, в котором по меньшей мере один дополнительный компонент преобразуют для получения ферментируемого газового потока.

Предпочтительно ферментируемый газовый поток содержит незначительные уровни кислорода ( $O_2$ ), цианистого водорода (HCN) и ацетилена ( $C_2H_2$ ) по сравнению с входящим газовым потоком до прохождения через процесс обработки.

В одном варианте реализации изобретения ферментируемый газообразный субстрат содержит менее ста частей на миллион (100 ч./млн) кислорода ( $O_2$ ).

В одном варианте реализации изобретения ферментируемый газообразный субстрат содержит менее одной части на миллион (1 ч./млн) цианистого водорода (HCN). Предпочтительно, ферментируемый газообразный субстрат содержит менее ста частей на миллиард (100 ч./млрд) цианистого водорода (HCN).

В одном варианте реализации изобретения ферментируемый газообразный субстрат содержит менее одной части на миллион (1 ч./млн) ацетилена ( $C_2H_2$ ).

В различных вариантах реализации изобретения в способе используют один или несколько специальных катализаторов для получения ферментируемого газового потока из входящего газового потока. Предпочтительно, для снижения содержания кислорода до уровня менее 100 ч./млн, ацетилена до уровня менее 1 ч./млн и цианистого водорода до уровня менее 1 ч./млн используют специальный катализатор. В определенных случаях специальный катализатор содержит восстановленную металлическую медь на катализаторе с большой площадью поверхности, таком как диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид титана, оксид церия, оксид лантана, алюмосиликат, углерод или многие другие материалы, известные специалистам в данной области техники. В некоторых случаях в качестве специального катализатора используют медь (I), нанесенную на оксид алюминия. В некоторых случаях специальный катализатор содержит сульфидированную медь (I), нанесенную на оксид алюминия, что обеспечивает устойчивость к сере. В некоторых случаях специализированный катализатор содержит медь (II), нанесенную на оксид алюминия. В некоторых случаях специальный катализатор содержит сульфидированную медь (II), нанесенную на оксид алюминия, что обеспечивает устойчивость к сере. Предпочтительно, специальный катализатор содержит сульфидированную медь, нанесенную на оксид алюминия, при очистке входящего газового потока с высоким содержанием серы.

В различных вариантах реализации изобретения способ принимает входящий поток, содержащий различные уровни различных компонентов. В некоторых случаях входящий газовый поток содержит кислород в количестве не более 7000 ч./млн, ацетилен в количестве не более 700 ч./млн и цианистый водород в количестве не более 60 ч./млн, которые могут представлять собой газ, полученный из сталелитейного завода. В некоторых случаях входящий поток содержит кислород в концентрации до 10000 ч./млн, ацетилен в концентрации до 1500 ч./млн и цианистый водород в концентрации до 500 ч./млн, которые могут представлять собой газовый поток, полученный в процессе газификации (биомассы или твердых бытовых отходов), или очищенный коксовый газ. Предпочтительно, способ потребляет менее 10% оксида углерода, содержащегося во входящем потоке газа. В некоторых случаях процесс может проводиться под давлением. Например, процесс может проводиться при давлении не менее 138 кПа (изб.).

По меньшей мере, часть ферментируемого газового потока можно направить в биореактор, содержащий культуру C1-фиксирующих микроорганизмов. Предпочтительно, C1-фиксирующий микроорганизм представляет собой карбоксидотрофную бактерию. Карбоксидотрофная бактерия может быть выбрана из группы, включающей Moorella, Clostridium, Ruminococcus, Acetobacterium, Eubacterium, Butyrivibrio, Oxobacter, Methanosarcina, и Desulfotomaculum.

Предпочтительно карбоксидотрофная бактерия представляет собой Clostridium autoethanogenum.

В некоторых случаях, промышленный источник выбран из группы, состоящей из: производства продукции черных металлов, например, сталелитейного производства, производства продукции из цветных металлов, переработки нефти, газификации угля, производства электроэнергии, производства чистого углерода, производства аммиака, производства метанола и производства кокса.

В некоторых случаях источник синтез-газа выбран из группы, состоящей из: газификации угля или остатков нефтеперерабатывающей промышленности, газификации биомассы или лигноцеллюлозного материала, риформинга природного газа и газификации твердых бытовых отходов или промышленных твердых отходов.

#### **Краткое описание фигур**

На фиг. 1 представлена технологическая схема интеграции процессов, на которой показана интеграция модуля гидролиза, модуля удаления кислого газа и модуля деоксигенации.

На фиг. 2 представлена технологическая схема интеграции процессов, на которой показан обход модуля гидролиза, в соответствии с одним аспектом изобретения.

На фиг. 3 показана технологическая схема интеграции процессов, дополнительно включающая модуль каталитического гидрирования и функции обхода, в соответствии с одним аспектом изобретения.

На фиг. 4 показана технологическая схема интеграции процессов, дополнительно включающая в себя один или несколько дополнительных модулей и функции обхода, в соответствии с одним аспектом изобретения.

#### **Подробное описание изобретения**

Изобретатели определили, что при интеграции ряда модулей очистки из газа могут быть удалены некоторые компоненты, которые будут ингибировать работу расположенных ниже по потоку модулей очистки и/или последующий процесс ферментации. В частности, авторы изобретения определили критический порядок расположения модулей очистки для обеспечения успешного производства газового потока, пригодного для ферментации. Кроме того, авторы изобретения обнаружили, что эти модули были эффективными при удалении ингибирующих компонентов без потребления значительных количеств требуемых соединений или получения нежелательных соединений.

#### **Определения**

Если не указано иное, следующие термины, используемые в данном описании, имеют приведенные ниже значения.

Термин "газификация" и тому подобное следует толковать как процесс, который преобразует органические или ископаемые топлива на основе углеродистых материалов в угарный газ (CO), водород (H<sub>2</sub>)

и углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ).

Термин "синтез-газ" следует толковать как обозначающий газовый поток, обычно используемый при синтетическом производстве химических веществ.

Термин "генераторный газ" следует толковать как означающий газовый поток, обычно используемый в качестве источника энергии для выработки тепла и/или энергии.

Термины "повышение эффективности", "повышенная эффективность" и тому подобное, когда они используются в отношении процесса ферментации, включают, но не ограничиваются ими, увеличение одной или нескольких скоростей роста микроорганизмов, катализирующих ферментацию, рост и/или скорость производства продукта при повышенных концентрациях продукта, объем требуемого продукта, произведенного на объем потребляемого субстрата, скорость производства или уровень производства требуемого продукта и относительное содержание требуемого продукта, произведенного по сравнению с другими побочными продуктами ферментации.

"Газообразные субстраты, содержащие монооксид углерода", "газовый поток, содержащий монооксид углерода" и тому подобное, при использовании в настоящем документе, включают любой газ, который содержит монооксид углерода. Газовый поток обычно содержит значительную долю  $\text{CO}$ , предпочтительно, по меньшей мере от около 5% до около 100%  $\text{CO}$  по объему. Несмотря на то, что субстрат не обязательно содержит водород, наличие  $\text{H}_2$  не должно оказывать неблагоприятное воздействие на образование продукта в соответствии со способами настоящего изобретения. В конкретных вариантах реализации изобретения наличие водорода приводит к улучшению общей эффективности выработки спирта. Так, например, в конкретных вариантах реализации изобретения газовый поток может содержать  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в соотношении около 2:1, или 1:1, или 1:2. В одном варианте реализации изобретения газовый поток содержит около 30% или менее  $\text{H}_2$  по объему, около 20% или менее  $\text{H}_2$  по объему, около 15% или менее  $\text{H}_2$  по объему или около 10% или менее  $\text{H}_2$  по объему. В других вариантах реализации изобретения газовый поток содержит низкие концентрации  $\text{H}_2$ , например менее 5%, или менее 4%, или менее 3%, или менее 2%, или менее 1%, или практически не содержит водорода. Газовый поток также может содержать некоторое количество  $\text{CO}_2$ , например от около 1% до около 80 %  $\text{CO}_2$  по объему или от 1% до около 30 %  $\text{CO}_2$  по объему. В одном варианте реализации изобретения газовый поток содержит меньше или около 20%  $\text{CO}_2$  по объему. В конкретных вариантах реализации изобретения газовый поток содержит меньше или около 15%  $\text{CO}_2$  по объему, меньше или около 10%  $\text{CO}_2$  по объему, меньше или около 5%  $\text{CO}_2$  по объему или практически не содержит  $\text{CO}_2$ .

"Газовый поток" относится к любому потоку субстрата, который можно подать, например, из одного модуля в другой, из одного модуля в биореактор, и/или из одного модуля в устройство улавливания углерода.

"Реагент" в данном контексте относится к веществу, которое принимает участие и подвергается изменению во время химической реакции. В конкретных вариантах реализации изобретения реагенты включают, но не ограничиваются ими,  $\text{CO}$  и/или  $\text{H}_2$ .

"Ингибиторы микроорганизмов" в данном контексте относятся к одному или более компонентам, которые замедляют или препятствуют конкретной химической реакции или иному процессу, включая микробиологическую ферментацию. В конкретных вариантах реализации изобретения ингибиторы микроорганизмов включают, но не ограничиваются ими, кислород ( $\text{O}_2$ ), цианистый водород ( $\text{HCN}$ ), ацетилен ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) и БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилол).

"Ингибитор катализатора", "ингибитор адсорбента" и т.п. в данном контексте относятся к одному или более веществам, которые снижают скорость или препятствуют требуемой химической реакции. В конкретных вариантах реализации изобретения ингибиторы катализаторов и/или адсорбентов могут включать, но не ограничиваются ими, сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и карбонилсульфид ( $\text{COS}$ ).

"Модуль удаления", "модуль очистки", "модуль обработки" и тому подобное включают технологии, которые способны преобразовывать и/или удалять ингибиторы микроорганизмов и/или ингибиторы катализатора из газового потока.

Термины "компоненты", "примеси" и т.п. в данном контексте относятся к ингибиторам микроорганизмов и/или ингибиторам катализатора, которые могут находиться в газовом потоке.

Термин "очищенный газ" относится к потоку газа, пропущенному через по меньшей мере один модуль очистки и из которого удален и/или в котором преобразован один или более компонентов.

Термины "заданный уровень", "заданный уровень компонентов" и тому подобное, используемые в данном контексте, относятся к количеству одного или нескольких компонентов, которые считаются приемлемыми в газовом потоке. Предварительно определенные уровни, указанные здесь, были идентифицированы путем проведения экспериментов по толерантности микроорганизмов.

Термины "ферментируемый газообразный субстрат", "ферментируемый газовый поток" и тому подобное в данном контексте относятся к газовому потоку, который содержит предварительно заданный уровень компонентов и может использоваться в качестве источника углерода  $\text{C1}$ -фиксирующими микроорганизмами.

Термин "улавливание углерода" в данном контексте относится к улавливанию соединений углерода, включая  $\text{CO}_2$  и/или  $\text{CO}$ , из потока, содержащего  $\text{CO}_2$  и/или  $\text{CO}$ , и либо:

преобразованию CO<sub>2</sub> и/или CO в продукты; либо преобразованию CO<sub>2</sub> и/или CO в вещества, пригодные для долгосрочного хранения; либо улавливанию CO<sub>2</sub> и/или CO в веществах, пригодных для долгосрочного хранения; или комбинации этих процессов.

Термин "биореактор" включает устройство для ферментации, состоящее из одной или более емкостей и/или башен, или трубопроводов, которые включают смесительный реактор непрерывного действия (CSTR), реактор с иммобилизованными клетками (ICR), реактор с орошаемым слоем (TBR), барботажную колонну, газлифтный ферментер, статический смеситель, циркуляционный петлевой реактор, мембранный реактор, такой как полуволоконный мембранный биореактор (HFMBR), или другую емкость или другое устройство, пригодное для контакта газа с жидкостью. Реактор, предпочтительно, приспособлен для получения ферментируемого газового потока, содержащего CO или CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub> или их смеси. Реактор может содержать несколько реакторов (ступеней), расположенных параллельно или последовательно. Например, реактор может содержать первый реактор выращивания, в котором выращивают бактерии, и второй реактор ферментации, в который можно подать ферментационный бульон из реактора выращивания, и в котором можно получать основную часть продуктов ферментации.

"Питательные среды" или "питательная среда" используется для описания среды бактериального роста. Как правило, этот термин относится к среде, содержащей питательные вещества и другие компоненты, подходящие для роста культуры микроорганизмов. Термин "питательное вещество" включает в себя любое вещество, которое может быть использовано в метаболическом пути микроорганизма. Типичные питательные вещества включают калий, витамины группы B, следы металлов и аминокислоты.

Термин "ферментационный бульон" или "бульон" охватывает смесь компонентов, включая питательную среду и культуру или один или несколько микроорганизмов. Следует отметить, что термин микроорганизм и термин бактерии используются взаимозаменяемо по всему документу.

Термин "кислота" в данном контексте включает в себя как карбоновые кислоты, так и связанный с ними карбоксилат-анион, такой как смесь свободной уксусной кислоты и ацетата, присутствующая в ферментационном бульоне, как описано в этом документе. Соотношение молекулярной кислоты и карбоксилата в ферментационном бульоне зависит от pH системы. Кроме того, термин "ацетат" включает как соль уксусной кислоты, так и смесь молекулярной или свободной уксусной кислоты и соли уксусной кислоты, такую как смесь соли уксусной кислоты и свободной уксусной кислоты, присутствующую в ферментационном бульоне, как описано в этом документе.

Термин "кислый газ" в данном контексте представляет собой классификацию газа, который содержит смеси компонентов в количествах, делающих газ кислым. Кислый газ может содержать большие доли сероводорода (H<sub>2</sub>S) и/или диоксида углерода (CO<sub>2</sub>). Кроме того, кислый газ может содержать некоторое количество карбонилсульфида (COS), хлористого водорода (HCl), фтористого водорода (HF) и/или цианистого водорода (HCN).

Термин "требуемый состав" используется для обозначения требуемого уровня и типа компонентов в веществе, таком как, например, газовый поток. В частности, считают, что газ имеет "требуемый состав", если он содержит определенный компонент (например, CO и/или CO<sub>2</sub>) и/или содержит определенный компонент в определенном количестве, и/или не содержит определенный компонент (например, примесь, вредную для микроорганизмов), и/или не содержит определенный компонент в определенном количестве. Можно учитывать более одного компонента при определении того, имеет ли газовый поток требуемый состав. Предпочтительно, газовый поток, направляемый в биореактор, является ферментируемым, т.е. имеет требуемый состав.

Если из контекста не следует иное, выражения "ферментация", "процесс ферментации" или "реакция ферментации" и т.п. в данном контексте включают как фазу выращивания, так и фазу биосинтеза газообразного субстрата.

"Микроорганизм" представляет собой микроскопический организм, в частности, бактерию, архею, вирус или грибок. Микроорганизм согласно настоящему изобретению обычно представляет собой бактерию. В контексте данного изобретения следует считать, что термин "микроорганизм" включает в себя термин "бактерия".

"Родительский микроорганизм" представляет собой микроорганизм, используемый для получения микроорганизма согласно настоящему изобретению. Родительский микроорганизм может быть встречающимся в природе микроорганизмом (т.е. микроорганизмом дикого типа) или микроорганизмом, который был предварительно модифицирован (т.е. мутантным или рекомбинантным микроорганизмом). Микроорганизм согласно данному изобретению может быть модифицирован с целью экспрессии или сверхэкспрессии одного или большего количества ферментов, не экспрессируемых или сверхэкспрессируемых в родительском микроорганизме. Подобным образом микроорганизм согласно изобретению может быть модифицирован, чтобы содержать один или большее количество генов, которые не содержались в родительском микроорганизме. Микроорганизм согласно изобретению также может быть модифицирован, чтобы не экспрессировать или экспрессировать более низкие количества одного или нескольких ферментов, которые были экспрессированы в родительском микроорганизме. В одном варианте реализации изобретения родительский микроорганизм представляет собой *Clostridium autoethanogenum*,

*Clostridium ljungdahlii* или *Clostridium ragsdalei*. В предпочтительном варианте реализации изобретения родительским микроорганизмом является *Clostridium autoethanogenum* LZ1561, депонированный 7 июня 2010 г. в Немецком банке микроорганизмов и клеточных культур (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, DSMZ), расположенном по адресу: Иноффенштрассе 7B, D-38124 Брауншвейг, Германия, в соответствии с условиями Будапештского договора и с присвоением учетного номера DSM23693. Этот штамм описан в международной заявке на патент № PCT/NZ 2011/000144, опубликованной как WO 2012/015317.

Термин "происходит от" означает, что нуклеиновая кислота, белок или микроорганизм модифицированы или адаптированы из другой (т.е. родительской или дикого типа) нуклеиновой кислоты, белка или микроорганизма с образованием новой нуклеиновой кислоты, белка или микроорганизма. Такие модификации или адаптации обычно включают в себя вставку, делецию, мутацию или замену нуклеиновых кислот или генов. Как правило, микроорганизм согласно данному изобретению происходит от родительского микроорганизма. В одном варианте реализации изобретения микроорганизм согласно настоящему изобретению происходит от *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii* или *Clostridium ragsdalei*. В предпочтительном варианте реализации изобретения микроорганизм согласно настоящему изобретению происходит от *Clostridium autoethanogenum* LZ1561, который депонирован под регистрационным номером DSMZ DSM23693.

"Вуд-Льонгдал" относится к описанному пути углеродной фиксации Вуда-Льонгдала, как, например, Ragsdale, *Biochim Biophys Acta*, 1784: 1873-1898, 2008. "Микроорганизмы Вуда-Льонгдала", как и ожидалось, относятся к микроорганизмам, содержащим путь Вуда-Льонгдала. Как правило, микроорганизм согласно настоящему изобретению содержит нативный путь Вуда-Льонгдала. В данном контексте каскад Вуда-Льонгдала может быть нативным, немодифицированным каскадом Вуда-Льонгдала, или он может быть каскадом Вуда-Льонгдала с определенной степенью генетической модификации (т.е. сверхэкспрессии, гетерологичной экспрессии, нокаута и т.д.), при условии, что он все еще действует для преобразования CO, CO<sub>2</sub> и/или H<sub>2</sub> в ацетил-КоА. "C1" относится к молекуле, содержащей один атом углерода, например CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> или CH<sub>3</sub>OH. "C1-оксигенат" относится к одноуглеродной молекуле, которая также содержит, по меньшей мере, один атом кислорода, например CO, CO<sub>2</sub> или CH<sub>3</sub>OH. "Источник C1-углерода" относится к одноуглеродной молекуле, которая служит частичным или единственным источником углерода для микроорганизма согласно данному изобретению. Например, источник C1-углерода может содержать одно или более соединений, выбранных из: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH или CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Источник C1-углерода предпочтительно содержит одно или более соединений, выбранных из: CO и CO<sub>2</sub>. "C1-фиксирующий микроорганизм" представляет собой микроорганизм, способный продуцировать один или более продуктов из источника C1-углерода. Как правило, микроорганизм согласно настоящему изобретению представляет собой C1-фиксирующую бактерию.

"Анаэроб" представляет собой микроорганизм, не требующий кислорода для роста. Анаэроб может отрицательно реагировать или даже погибнуть в присутствии кислорода выше определенного порогового значения. Однако некоторые анаэробы способны переносить низкие уровни кислорода (например, 0,000001-5% кислорода). Как правило, микроорганизм согласно настоящему изобретению представляет собой анаэроб.

"Ацетогены" представляют собой облигатно-анаэробные бактерии, использующие путь Вуда-Льонгдала в качестве их основного механизма для сохранения энергии и синтеза ацетил-КоА и продуктов, полученных из ацетил-КоА, таких как ацетат (Ragsdale, *Biochim Biophys Acta*, 1784: 1873-1898, 2008). В частности, ацетогены используют путь Вуда-Льонгдала в качестве (1) механизма для восстановительного синтеза ацетил-КоА из CO<sub>2</sub>, (2) терминального электроноакцепторного, энергосберегающего процесса, (3) механизма для фиксации (ассимиляции) CO<sub>2</sub> при синтезе клеточного углерода (Drake, *Acetogenic Prokaryotes*, In: *The Prokaryotes*, 3<sup>rd</sup> edition, p. 354, New York, NY, 2006). Все встречающиеся в природе ацетогены являются C1-фиксирующими, анаэробными, автотрофными и неметанотрофными организмами. Как правило, микроорганизм согласно настоящему изобретению представляет собой ацетоген.

"Этанологен" представляет собой микроорганизм, который продуцирует или способен продуцировать этанол. Как правило, микроорганизм согласно настоящему изобретению представляет собой этанологен.

"Автотроф" представляет собой микроорганизм, способный расти в отсутствие органического углерода. Вместо этого автотрофы используют неорганические источники углерода, такие как CO и/или CO<sub>2</sub>. Как правило, микроорганизм согласно настоящему изобретению представляет собой автотроф.

"Карбоксидотроф" представляет собой микроорганизм, способный использовать CO в качестве единственного источника углерода и энергии. Как правило, микроорганизм согласно настоящему изобретению представляет собой карбоксидотроф.

"Метанотроф" представляет собой микроорганизм, способный использовать метан в качестве единственного источника углерода и энергии. Согласно определенным вариантам реализации изобретения, микроорганизм согласно данному изобретению представляет собой метанотроф, или происходит от метанотрофа. Согласно другим вариантам реализации изобретения, микроорганизм согласно данному изобретению не является метанотрофом или не происходит от метанотрофа.

"Субстрат" относится к источнику углерода и/или энергии для микроорганизма согласно данному

изобретению. Обычно субстрат является газообразным и содержит источник C1-углерода, например CO, CO<sub>2</sub> и/или CH<sub>4</sub>. Субстрат предпочтительно содержит источник C1-углерода в виде CO или CO + CO<sub>2</sub>. Субстрат может дополнительно содержать другие неуглеродные компоненты, например H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> или электроны.

Термин "со-субстрат" относится к веществу, которое, хотя и не обязательно является первичным источником энергией и материала для синтеза продукта, может быть использовано для синтеза продукта при добавлении к другому субстрату, такому как первичный субстрат.

Субстрат и/или источник C1-углерода может представлять собой отработанный газ, полученный в виде побочного продукта промышленного процесса или из какого-либо другого источника, такого как выхлопные газы автомобилей или газификация биомассы. Согласно определенным вариантам реализации промышленный процесс выбран из группы, состоящей из: производства продуктов черных металлов, таких как сталелитейное производство, производства продуктов из цветных металлов, переработки нефти, газификации угля, производства электроэнергии, производства технического углерода, производства аммиака, производства метанола и производства кокса. Согласно таким вариантам реализации субстрат и/или источник C1-углерода можно извлечь из промышленного процесса перед его выбросом в атмосферу с применением любого удобного способа.

Субстрат и/или источник C1-углерода могут быть получены из нескольких источников, например из промышленных процессов, включая газ, выделяющийся при ферментации углеводов, ферментации газа, газ, выделяющийся при производстве цемента, производстве целлюлозы и бумаги, производстве стали, переработке нефти и связанных процессах, производстве нефтехимических продуктов, производстве кокса, анаэробном или аэробном сбраживании, синтез-газ (полученный из источников, включая, но не ограничиваясь ими, биомассу, потоки жидких отходов, потоки твердых отходов, муниципальные потоки, ископаемые ресурсы, включая природный газ, уголь и нефть), добыче природного газа, добыче нефти, металлургических процессах, производстве и/или очистке алюминия, меди и/или ферросплавов, из геологических коллекторов и каталитических процессов (полученные из источников пара, включая, но не ограничиваясь ими, паровую конверсию метана, паровую конверсию нефти, газификацию нефтяного кокса, регенерацию катализатора - крекинг жидкого катализатора, регенерацию катализатора - риформинг нефти, и сухой риформинг метана). В определенных случаях субстрат и/или источник C1-углерода могут быть получены из комбинации двух или более источников.

Состав субстрата может оказывать значительное влияние на эффективность и/или стоимость реакции. Например, присутствие кислорода (O<sub>2</sub>) может понизить эффективность процесса анаэробной ферментации. В зависимости от композиции субстрата может быть желательным обработать, очистить или отфильтровать субстрат для удаления любых нежелательных примесей, например токсинов, нежелательных компонентов, ингибиторов микроорганизмов или частиц пыли, и/или для увеличения концентрации желаемых компонентов.

В некоторых вариантах реализации изобретения ферментацию выполняют при отсутствии углеводов субстратов, например сахара, крахмала, лигнина, целлюлозы или гемицеллюлозы.

Микроорганизм согласно настоящему изобретению можно культивировать с потоком газа для получения одного или нескольких продуктов. Так, например, микроорганизм согласно данному изобретению может продуцировать или может быть генетически сконструирован для продукции этанола (WO 2007/117157), ацетата (WO 2007/117157), бутанола (WO 2008/115080 и WO 2012/053905), бутирата (WO 2008/115080), 2,3-бутандиола (WO 2009/151342 и WO 2016/094334), лактата (WO 2011/112103), бутена (WO 2012/024522), бутадиена (WO 2012/024522), метилэтилкетона (2-бутанона) (WO 2012/024522 и WO 2013/185123), этилена (WO 2012/026833), ацетона (WO 2012/115527), изопропанола (WO 2012/115527), липидов (WO 2013/036147), 3-гидроксипропионата (3-HP) (WO 2013/180581), изопрена (WO 2013/180584), жирных кислот (WO 2013/191567), 2-бутанола (WO 2013/185123), 1,2-пропандиола (WO 2014/036152), 1-пропанола (WO 2014/0369152), продуктов, полученных из хоризмата (WO 2016/191625), 3-гидроксипропанола (WO 2017/066498) и 1,3-бутандиола (WO 2017/0066498). В дополнение к одному или большему количеству целевых продуктов микроорганизм согласно настоящему изобретению также может продуцировать этанол, ацетат и/или 2,3-бутандиол. В некоторых вариантах реализации изобретения, саму микробную биомассу можно рассматривать как продукт. Один или более продуктов могут быть дополнительно преобразованы для производства по меньшей мере одного компонента дизельного топлива, реактивного топлива и/или бензина.

"Нативный продукт" представляет собой продукт, вырабатываемый генетически немодифицированным микроорганизмом. Так, например, этанол, ацетат и 2,3-бутандиол являются нативными продуктами *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii* и *Clostridium ragsdalei*. "Ненативный продукт" представляет собой продукт, продуцируемый генетически модифицированным микроорганизмом, но не продуцируемый генетически немодифицированным микроорганизмом, от которого происходит генетически модифицированный микроорганизм.

"Селективность" относится к отношению получения целевого продукта к получению всех продуктов ферментации, продуцируемых микроорганизмом. Микроорганизм по изобретению может быть сконструирован для продуцирования продуктов с определенной селективностью или с минимальной селективностью. В одном варианте реализации изобретения целевой продукт составляет по меньшей мере



около 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 50% или 75% от всех продуктов ферментации, продуцируемых микроорганизмом согласно настоящему изобретению. В одном варианте реализации изобретения целевой продукт составляет по меньшей мере 10% от всех продуктов ферментации, продуцируемых микроорганизмом согласно настоящему изобретению, таким образом, микроорганизм согласно настоящему изобретению обладает селективностью по отношению к целевому продукту, составляющей по меньшей мере 10%. В еще одном варианте реализации изобретения целевой продукт составляет по меньшей мере 30% от всех продуктов ферментации, продуцируемых микроорганизмом согласно настоящему изобретению, так что микроорганизм согласно настоящему изобретению обладает по меньшей мере 30% селективностью по отношению к целевому продукту.

Как правило, культивирование проводят в биореакторе. Термин "биореактор" включает в себя устройство для культивирования/ферментации, состоящее из одного или большего количества сосудов, колонн или трубопроводных обвязок, например реактор непрерывного действия с механическим перемешиванием (CSTR), реактор на основе иммобилизованных клеток (ICR), реактор с орошаемым слоем (TBR), барботажную колонку, газлифтный ферментёр, статический смеситель, или другой сосуд или другое устройство, пригодное для приведения в контакт газа с жидкостью. В некоторых вариантах реализации изобретения, биореактор может содержать первый реактор для выращивания и второй реактор для культивирования/ферментации. Субстрат можно подать в один или оба таких реактора. В настоящем документе термины "культивирование" и "ферментация" используют взаимозаменяемо. Указанные термины охватывают как фазу роста, так и фазу биосинтеза продукта в процессе культивирования/ферментации.

Культивирование обычно поддерживают в водной культуральной среде, содержащей питательные вещества, витамины и/или минералы, достаточные для обеспечения роста микроорганизма. Водная культуральная среда предпочтительно представляет собой среду для анаэробного микробного роста, такую как минимальная среда для анаэробного микробного роста. Подходящие среды хорошо известны в данной области техники.

Для получения целевого продукта культивирование/ферментацию желательно выполнять в соответствующих условиях. Как правило, культивирование/ферментацию выполняют в анаэробных условиях. Условия реакции, которые следует учитывать, включают давление (или парциальное давление), температуру, скорость потока газа, скорость потока жидкости, pH среды, редокс-потенциал среды, скорость перемешивания (при использовании реактора непрерывного действия с механическим перемешиванием), уровень инокулята, максимальные концентрации газообразного субстрата, чтобы содержание газа в жидкой фазе не стало лимитирующим, и максимальные концентрации продукта во избежание ингибирования выработки. В частности, можно контролировать скорость введения субстрата для обеспечения того, что концентрация газа в жидкой фазе не станет лимитирующим фактором, поскольку в условиях лимитирования по газу культура может потреблять продукты.

Эксплуатация биореактора при повышенных давлениях позволяет повысить скорость массопереноса газа из газовой фазы в жидкую фазу. Соответственно, в общем случае предпочтительно осуществлять выращивание/ферментацию при давлении выше атмосферного давления. Кроме того, поскольку данная скорость преобразования газа отчасти зависит от времени удерживания субстрата, а время удерживания определяет требуемый объем биореактора, то применение систем под давлением может значительно уменьшить требуемый объем биореактора и, следовательно, капитальные затраты на оборудование для культивирования/ферментации. Это, в свою очередь, означает, что время пребывания, определяемое как объем жидкости в биореакторе, деленный на скорость подачи потока газа, может быть сокращено, если в биореакторах поддерживают повышенное давление, а не атмосферное давление. Оптимальные условия реакции будут частично зависеть от конкретного используемого микроорганизма. Однако, в общем случае предпочтительно проводить ферментацию при давлении выше атмосферного давления. Кроме того, поскольку заданная скорость преобразования газа частично зависит от времени удерживания субстрата, а достижение желаемого времени удерживания, в свою очередь, диктует необходимый объем биореактора, использование систем под давлением может значительно уменьшить требуемый объем биореактора и, следовательно, капитальные затраты на оборудование для культивирования/ферментации.

Целевые продукты можно отделять или очищать от ферментационной среды любым способом или комбинацией способов, известных в данной области техники, включая, например, фракционную перегонку, выпаривание, испарение через полупроницаемую мембрану, отдувку газом, разделение фаз и экстракционную ферментацию, включая, например, жидкость-жидкостную экстракцию. В некоторых вариантах реализации изобретения целевые продукты выделяют из ферментационной среды путем непрерывного частичного удаления среды из биореактора, отделения клеток микроорганизмов от среды (обычно фильтрованием) и выделения одного или более целевых продуктов из среды. Спирты и/или ацетон можно выделять, например, перегонкой. Кислоты можно выделять, например, адсорбцией на активированном древесном угле. Отделенные клетки микроорганизмов предпочтительно возвращают в биореактор. Бесклеточный пермеат, оставшийся после удаления целевых продуктов, также предпочтительно возвращают в биореактор. В фильтрат, не содержащий клеток, можно добавлять дополнительные питательные вещества (такие как витамины B) для пополнения среды перед ее возвратом в биореактор.

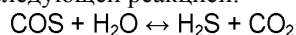
### Описание

Авторы изобретения обнаружили, что, объединяя различные модули вместе в определенном порядке, различные компоненты газа могут быть поэтапно преобразованы и/или удалены из газового потока, при этом, если компоненты могут оказывать вредное воздействие на последующие модули, их удаляют и/или преобразуют выше по потоку от этих модулей, что позволяет на следующих стадиях удалить другие компоненты газа и затем обеспечить подачу ферментируемого газового потока в биореактор, где газ может быть обработан ферментирующими газ микроорганизмами для создания полезных продуктов. Преобразование и/или удаление этих компонентов достигается без потребления требуемых соединений и без создания других нежелательных соединений. В конкретных вариантах реализации изобретения ферментируемый газовый поток можно подать в устройство улавливания углерода для хранения.

В конкретных вариантах реализации изобретения газовый поток последовательно подают в следующие модули для обработки: (1) гидролиза; (2) удаления кислого газа; (3) каталитического гидрирования; и (4) деоксигенации. Порядок прохождения газа имеет решающее значение для успешного производства ферментируемого газового потока. Каждый модуль используют для удаления и/или преобразования одного или нескольких компонентов в газовом потоке.

#### Модуль гидролиза

Цианистый водород (HCN) и карбонилсульфид (COS) - это два предполагаемых компонента, которые сначала необходимо привести в контакт с водой, прежде чем они будут эффективно удалены из газового потока. Авторы изобретения обнаружили, что в применениях, где используется газовый поток с высоким содержанием серы, может быть необходимо преобразование COS в сероводород (H<sub>2</sub>S), поскольку многие коммерческие процессы не могут эффективно удалять серу в форме COS. Это преобразование происходит в соответствии со следующей реакцией:



Это преобразование может быть достигнуто с использованием любой технологии, способной преобразовать COS в H<sub>2</sub>S. В различных вариантах реализации изобретения в модуле гидролиза используют металлооксидный катализатор для выполнения преобразования. В конкретных вариантах реализации изобретения для выполнения преобразования используют оксид алюминия.

В конкретных вариантах реализации изобретения стадия гидролиза может включать многослойный подход для преобразования COS и удаления H<sub>2</sub>S. В конкретных вариантах реализации изобретения первый слой представляет собой преобразующий слой, посредством которого COS преобразуют в H<sub>2</sub>S. Примером такого преобразующего слоя является BASF SELEXSORB™ COS. В конкретных вариантах реализации изобретения второй слой представляет собой адсорбент на основе железа, например неопасное гранулированное вещество с большой площадью адсорбции, продаваемое под торговым наименованием "АхТар 4001", который удаляет H<sub>2</sub>S.

В конкретных вариантах реализации изобретения газовый поток подают в модуль гидролиза для преобразования и/или удаления одного или нескольких компонентов из газового потока. В некоторых случаях в газовом потоке после гидролиза значительно уменьшается содержание по меньшей мере одного компонента, выбранного из группы, включающей: COS и/или HCN.

#### Модуль удаления кислого газа

Удаление кислого газа относится к процессу, посредством которого сероводород (H<sub>2</sub>S) и/или диоксид углерода (CO<sub>2</sub>), а также другие кислые газы отделяются от газового потока.

В некоторых случаях в модуле удаления кислого газа используют катализатор на основе оксида цинка (ZnO) для удаления сероводорода (H<sub>2</sub>S) из газового потока.

В конкретных вариантах реализации изобретения в качестве модуля удаления кислого газа используют адсорбцию при переменном давлении (PSA). В конкретных вариантах реализации изобретения адсорбция при переменном давлении не приведет к снижению уровня каждого компонента до требуемых уровней, и, следовательно, могут потребоваться последующие этапы. В конкретных вариантах реализации изобретения слой удаления углеводородов используют перед адсорбцией при переменном давлении для удаления одного или нескольких компонентов, включая БТЭК.

Адсорбция при переменном давлении является адиабатическим процессом, который можно использовать для очистки газов от сопутствующих примесей путем адсорбции на подходящих адсорбентах в неподвижных слоях, содержащихся в сосудах под высоким давлением. Регенерацию адсорбентов осуществляют путем противоточного сброса давления и продувки при низком давлении ранее восстановленным очищенным газом. Для получения непрерывного потока продукта предпочтительно предусматривают, по меньшей мере, два адсорбера, при этом, по меньшей мере, один адсорбер принимает, очищает и направляет поток очищенного газа в дополнительные модули очистки и, по меньшей мере, один адсорбер используют для выполнения регенерации одного или нескольких адсорберов, которые направляют поток очищенного газа в дополнительные модули очистки. Обычные адсорбенты могут быть легко выбраны специалистом в данной области в зависимости от типа примеси, которую требуется адсорбировать и удалить. Подходящие адсорбенты включают цеолитные молекулярные сита, активированный уголь, силикагель или активированный оксид алюминия. Комбинации адсорбирующих слоев могут быть использованы друг над другом, тем самым разделяя содержимое адсорбера на несколько отдельных зон.

Адсорбция при переменном давлении включает колебательное изменение параметров, таких как давление, температура, поток и состав газообразной и адсорбированной фаз. Очистка или разделение газов с использованием PSA обычно происходит при температурах, близких к температуре среды подаваемого газа, в результате чего удаляемые компоненты селективно адсорбируются. Адсорбция в идеале должна быть в достаточной степени обратимой, чтобы обеспечить регенерацию адсорбентов при аналогичной температуре окружающей среды. Кроме того, адсорбцию, предпочтительно, следует проводить таким образом, чтобы предотвратить или, по крайней мере, свести к минимуму образование нежелательных соединений.

В вариантах реализации изобретения, в которых для удаления кислого газа используют последующие этапы, модуль адсорбции диоксида углерода или дополнительный модуль удаления кислого газа можно использовать после модуля PSA. Модуль адсорбции диоксида углерода используют для удаления диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) из потока очищенного газа, чтобы привести уровни диоксида углерода в требуемый диапазон. В этих вариантах реализации изобретения очищенный газ из модуля PSA может быть направлен в модуль адсорбции диоксида углерода перед подачей в модуль каталитического гидрирования. В вариантах реализации изобретения, в которых осуществляется обход модуля каталитического гидрирования, или в вариантах реализации изобретения, которые не содержат модуль каталитического гидрирования, очищенный газ из модуля PSA может быть направлен непосредственно в модуль деоксигенации.

В конкретных вариантах реализации изобретения газовый поток подают в модуль удаления кислого газа, чтобы преобразовать и/или удалить один или несколько компонентов из газового потока. В некоторых случаях из потока с низким содержанием кислого газа удаляют по меньшей мере один компонент, выбранный из группы, включающей: диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и цианистый водород ( $\text{HCN}$ ).

#### Модуль каталитического гидрирования

Ацетилен ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) действует как ингибитор микроорганизмов. Для удаления ацетилена можно использовать модуль каталитического гидрирования. Каталитическое гидрирование - это обработка водородом в присутствии катализатора, такого как, но не ограничиваясь этим, никель, палладий или платина. Не существует одного универсального катализатора, подходящего для гидрирования ацетилена. Выбор катализатора в значительной степени зависит от состава газа и условий эксплуатации. В конкретных вариантах реализации изобретения в качестве катализатора используют палладий. В конкретных вариантах реализации изобретения в качестве катализатора используют палладий на оксиде алюминия ( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Примером таких катализаторов является BASF™ R 0-20/47.

Ингибиторы снижают активность палладия. Соединения серы представляют собой потенциальные ингибиторы палладия. Соединения, такие как сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ) или карбонилсульфид ( $\text{COS}$ ) адсорбируются на палладии и могут изменить места реакции. В конкретных вариантах реализации изобретения известные ингибиторы палладия удаляют и/или преобразуют до стадии каталитического гидрирования.

В конкретных вариантах реализации изобретения модуль каталитического гидрирования может не требоваться для удаления ацетилена. В дополнение к удалению модулем каталитического гидрирования, ацетилен может быть удален из газового потока некоторыми модулями деоксигенации. В конкретных вариантах реализации изобретения, в которых модуль каталитического гидрирования является ненужным, можно осуществить обход модуля каталитического гидрирования и/или не включать его в процесс. Пример того, когда модуль каталитического гидрирования не требуется, если уровни ацетилена достаточно низкие, чтобы его можно было эффективно удалить с помощью других модулей. В конкретных вариантах реализации изобретения, где уровни ацетилена достаточно низкие, газовый поток можно подать из модуля удаления кислого газа в модуль деоксигенации, минуя модуль каталитического гидрирования.

В конкретных вариантах реализации изобретения газовый поток подают в модуль каталитического гидрирования, чтобы преобразовать и/или удалить один или несколько компонентов из газового потока. В некоторых случаях поток после гидрирования имеет низкое содержание по меньшей мере ацетилена ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ).

#### Модуль деоксигенации

Кислород ( $\text{O}_2$ ) является ингибитором микроорганизмов. Следовательно, кислород в газовом потоке должен быть уменьшен до приемлемых уровней. Для снижения уровня кислорода в газовом потоке может быть использован модуль деоксигенации. Снижение уровня кислорода может быть достигнуто с помощью любых подходящих средств. В конкретных вариантах реализации изобретения модуль деоксигенации использует каталитический процесс, посредством которого кислород ( $\text{O}_2$ ) восстанавливается либо до диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), либо до воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ). В конкретных вариантах реализации изобретения катализатор, используемый в модуле деоксигенации, содержит медь. Примером такого катализатора является BASF PURISTAR™ R 3.15 или BASF CU 0226S.

В конкретных вариантах реализации изобретения модуль деоксигенации можно использовать для эффективного снижения уровня ацетилена в газовом потоке, что позволяет обойти стадию каталитического гидрирования. Одним существенным отличием между удалением ацетилена модулем каталитического гидрирования и модулем деоксигенации является производство этана ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). При удалении ацети-

лена модулем деоксигенации производится большее количество этана, чем при удалении ацетилена модулем каталитического гидрирования. Однако из-за сильной природной резистентности микроорганизма, используемого в процессе ферментации газа, изобретатели обнаружили, что уровень этана, образовавшегося в модуле деоксигенации, не оказывал вредного воздействия на микроорганизм, и, таким образом, в конкретных вариантах реализации изобретения модуль каталитического гидрирования можно было обойти.

Другим существенным отличием между модулем каталитического гидрирования и модулем деоксигенации является производство метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Метанол может быть получен при использовании любого модуля деоксигенации на основе меди. В тех случаях, когда для удаления ацетилена используется модуль деоксигенации на основе меди, в процессе очистки образуется большее количество метанола по сравнению с процессом очистки с использованием модуля каталитического гидрирования. Однако из-за сильной природной резистентности микроорганизма, используемого в последующем процессе ферментации газа, авторы изобретения обнаружили, что уровень метанола, образовавшегося в модуле деоксигенации, не оказывал вредного воздействия на микроорганизм, и, таким образом, в конкретных вариантах реализации изобретения модуль каталитического гидрирования можно было обойти.

В дополнение к вышеупомянутым компонентам, некоторые модули деоксигенации могут быть использованы для эффективного удаления ртути (Hg). Не все газовые потоки будут содержать ртуть (Hg). Однако процесс очистки предназначен для эффективной очистки потоков газа из ряда источников, некоторые из которых могут содержать ртуть (Hg). Следовательно, в некоторых случаях, когда газовый поток содержит ртуть (Hg), модуль деоксигенации может быть использован для эффективного удаления ртути (Hg) из газового потока. Если ртуть (Hg) удаляют из газового потока с помощью модуля деоксигенации, поток после деоксигенации может не содержать ртути (Hg).

В конкретных вариантах реализации изобретения газовый поток подают в модуль деоксигенации для преобразования и/или удаления одного или нескольких компонентов из газового потока. В некоторых случаях поток после деоксигенации имеет низкое содержание по меньшей мере кислорода ( $\text{O}_2$ ) и/или ацетилена ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). В различных случаях поток после деоксигенации имеет низкое содержание ртути (Hg) в дополнение к кислороду ( $\text{O}_2$ ) и/или ацетилену ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ).

#### Система отбора и анализа проб газа

Для управления, поддержания и оптимизации процесса может потребоваться надежная технология аналитического контроля и управления. Такие инструменты могут включать, но не ограничиваются ими, систему отбора проб газа и программные средства для регистрации/отчетности.

Анализ состава газового потока является важнейшим элементом подготовки газа.

Анализ газового потока требуется для измерения содержания и определения компонентов, которые должны быть преобразованы и/или удалены из газового потока. Чтобы гарантировать, что газовый поток имеет требуемый состав, может потребоваться измерение компонентов в газовом потоке в многочисленных точках. Эти измерения могут быть осуществлены с помощью любого подходящего средства, которое может включать в себя систему автоматического онлайн-контроля, и могут быть выполнены непрерывным и/или периодическим способом. В конкретных вариантах реализации изобретения измерение газового потока может быть осуществлено до и/или после его подачи в различные модули очистки.

В конкретных вариантах реализации изобретения газовый поток измеряют до его подачи в один или несколько модулей очистки. В некоторых случаях измерение содержания компонентов, присутствующих в газовом потоке до его подачи в один или несколько модулей очистки, определяет, какие модули очистки будут использоваться. В конкретных вариантах реализации изобретения определение того, использовать ли модуль гидролиза или нет, зависит, по меньшей мере частично, от измерения содержания карбонилсульфида (COS), присутствующего в газовом потоке. В конкретных вариантах реализации изобретения определение того, использовать ли модуль каталитического гидрирования или нет, зависит, по меньшей мере, частично, от измерения содержания ацетилена ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) в газовом потоке. В конкретных вариантах реализации изобретения определение того, следует ли использовать модуль удаления цианистого водорода, зависит, по меньшей мере частично, от измерения содержания цианистого водорода (HCN), присутствующего в газовом потоке.

Содержание компонентов в газовом потоке может варьироваться в зависимости от множества факторов. В некоторых вариантах реализации изобретения содержание компонентов в газовом потоке изменяется в зависимости от источника, из которого получен газовый поток. Например, потоки газов, полученные из процесса газификации, могут иметь различные уровни компонентов в зависимости от вещества, подаваемого в газификатор. В определенных вариантах реализации изобретения содержание компонентов в газовом потоке изменяется в зависимости от технологических операций в газификаторе. Например, потоки газов, полученные из процессов газификации, могут иметь разные уровни компонентов в случае образования закупорки в газификаторе.

В конкретных случаях газовый поток получают в результате смешивания потоков из двух или более источников. В различных вариантах реализации изобретения состав газового потока может быть измерен до, во время и/или после смешивания потоков из источников.

В конкретных случаях газовый поток может быть очищен до, во время и/или после смешивания по-

токов из источников. В определенных случаях состав газового потока измеряют для того, чтобы проанализировать и определить, какие модули очистки необходимы. Это определение может основываться, по меньшей мере частично, на одном или нескольких компонентах, присутствующих в газовом потоке. По крайней мере, в одном случае состав этих газов может изменяться со временем, что приводит к различному содержанию компонентов. Эти колебания могут повлиять на производительность процесса очистки. Таким образом, может потребоваться корректировка процесса очистки в качестве реакции на изменение состава. В различных случаях эта корректировка процесса очистки включает в себя удаление, обход и/или добавление одного или нескольких модулей очистки. Выбор того, какой модуль очистки следует удалить, обойти и/или добавить, может быть обусловлен, по меньшей мере частично, наличием конкретного компонента. В определенных случаях один или несколько компонентов, ранее не присутствовавших или присутствующих, но в количествах ниже уровней обнаружения, могут быть измерены позже, что может затем потребовать добавления одного или нескольких модулей очистки. В некоторых случаях при увеличении содержания карбонилсульфида (COS) и/или цианистого водорода (HCN) может потребоваться добавление модуля гидролиза, в то время как при уменьшении содержания карбонилсульфида (COS) и/или цианистого водорода (HCN) можно будет удалить модуль гидролиза. В некоторых случаях при увеличении содержания диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), сероводорода (H<sub>2</sub>S) и/или цианистого водорода (HCN) может потребоваться добавление модуля удаления кислого газа, в то время как при уменьшении содержания диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), сероводорода (H<sub>2</sub>S) и/или цианистого водорода (HCN) можно будет удалить модуль удаления кислого газа. В некоторых случаях при увеличении содержания ацетилена (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) может потребоваться добавление модуля каталитического гидрирования, в то время как при уменьшении содержания ацетилена (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) можно будет удалить модуль каталитического гидрирования. В некоторых случаях при увеличении содержания кислорода (O<sub>2</sub>) и/или ацетилена (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) может потребоваться добавление модуля деоксигенации, в то время как при уменьшении содержания кислорода (O<sub>2</sub>) и/или ацетилена (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) можно будет удалить модуль деоксигенации.

Для оперативного измерения каждая точка измерения может быть соединена со стальной трубой, чтобы облегчить передачу газового потока через контрольное устройство. В конкретных вариантах реализации изобретения газовый поток регулируют насосным устройством для подачи газового потока под давлением в измерительное устройство. В конкретных вариантах реализации изобретения газовый поток находится под давлением от двадцати до тридцати фунтов на квадратный дюйм (138-207 кПа). В конкретных вариантах реализации изобретения разные измерительные устройства используются для измерения содержания разных компонентов.

В конкретных вариантах реализации изобретения уровни C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и HCN в газовом потоке контролируют спектрометром. В некоторых случаях спектрометр будет контролировать уровень одного или нескольких компонентов (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> и/или H<sub>2</sub>S) в дополнение к C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и/или HCN. В конкретных вариантах реализации изобретения спектрометр сконфигурирован для измерения в различных точках отбора проб с периодическими приращениями.

В конкретных вариантах реализации изобретения содержание углеводородов, БТЭК, нафталина и оксигенатов диметилового эфира, диэтилового эфира, ацетальдегида, тетрагидрофурана, метилэтилкетона, ацетона, метанола и этанола измеряют газовым хроматографом. В конкретных вариантах реализации изобретения хроматограф сконфигурирован для измерения в различных точках отбора проб с периодическими приращениями.

В конкретных вариантах реализации изобретения содержание азота и серы в газовом потоке измеряют устройством, которое включает технологию окислительного пиролиза с ультрафиолетовой флуоресценцией (UVF) и хемилюминесцентную технологию. В конкретных вариантах реализации изобретения устройство сконфигурировано для измерения в различных точках отбора проб с периодическими приращениями.

В конкретных вариантах реализации изобретения большие и/или следовые количества компонентов в газовом потоке измеряют газовым хроматографом. Компоненты, содержащиеся в больших и/или следовых количествах, включают но не ограничиваются ими, водород, азот, кислород, метан, монооксид углерода, диоксид углерода и сероводород. В конкретных вариантах реализации изобретения устройство сконфигурировано для измерения в различных точках отбора проб с периодическими приращениями.

В конкретных вариантах реализации изобретения различные измерительные устройства могут быть подключены к программному приложению, посредством которого данные, собранные измерительными устройствами, интерпретируют и сохраняют в базе данных. В конкретных вариантах реализации изобретения данные преобразуют в легко интерпретируемый формат, например электронную таблицу.

#### Специальный катализатор

Авторы изобретения обнаружили, что при использовании только специализированного катализатора, содержащего медь, нанесенную на оксид алюминия, ферментируемый газовый поток может быть успешно получен из различных источников газа. Такой газ может быть получен полностью или частично из комбинации газа из одного или нескольких промышленных процессов, синтез-газа и/или генераторного газа. В частности, было обнаружено, что этот специальный катализатор способен восстанавливать кислород, ацетилен и цианистый водород, при этом кислород составляет менее 100 ч./млн, ацетилен ме-

нее 1 ч./млн и цианистый водород составляет менее 1 ч./млн в ферментируемом газовом потоке. В различных случаях в качестве катализатора используют медь (I). В различных случаях медь, используемая для этого катализатора, была восстановленной медью.

При очистке исходного газа с высоким содержанием серы изобретатели обнаружили, что ферментируемый газовый поток был успешно получен с использованием сульфидированной версии специализированного катализатора. Это сульфидирование было осуществлено путем пропускания газа, содержащего сульфидирующий реагент через восстановленную версию катализатора. Такое восстановление и сульфидирование можно проводить в соответствии с предшествующим уровнем техники. В одном варианте реализации изобретения сульфидирование приводит к образованию сульфидированной меди (I) на катализаторе с носителем из оксида алюминия. В одном варианте реализации изобретения сульфидирование приводит к образованию сульфидированной меди (II) на катализаторе с носителем из оксида алюминия. Сульфидированный медный катализатор может быть особенно полезен для снижения уровня ртути (Hg), если она присутствует в газовом потоке, так как известно, что сульфид меди является эффективным адсорбентом ртути.

#### Общие сведения

В конкретных вариантах реализации изобретения ферментируемый газовый поток подают в биореактор, содержащий C1-фиксирующие микроорганизмы. Эти C1-фиксирующие микроорганизмы способны преобразовывать поток C1-содержащего газа в полезные химические вещества и продукты путем газовой ферментации. Чтобы обеспечить неингибирующий ферментируемый газовый поток в биореактор, газовый поток должен содержать заранее заданный уровень компонентов. В конкретных вариантах реализации изобретения представляющие интерес компоненты включают кислород (O<sub>2</sub>), цианистый водород (HCN), ацетилен (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилол) и соединения серы (H<sub>2</sub>S и COS). В различных вариантах реализации изобретения уровень кислорода (O<sub>2</sub>) должен составлять менее ста частей на миллион (100 ч./млн), чтобы быть на заданном уровне. В различных вариантах реализации изобретения уровень цианистого водорода (HCN) должен составлять менее одной части на миллион (1 ч./млн), чтобы быть на заданном уровне. Предпочтительно уровень цианистого водорода (HCN) должен составлять менее ста частей на миллиард (100 ч./млрд), чтобы быть на заданном уровне. В различных вариантах реализации изобретения уровень ацетилен (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) должен составлять менее одной части на миллион (1 ч./млн), чтобы быть на заданном уровне. В различных вариантах реализации изобретения уровень БТЭК должен составлять менее тридцати частей на миллион (30 частей на миллион), чтобы быть на заданном уровне. В различных вариантах реализации изобретения уровень соединений серы (H<sub>2</sub>S и COS) должен составлять менее одной части на миллион (1 ч./млн), чтобы быть на заданном уровне. В конкретных вариантах реализации изобретения количества всех компонентов должны находиться на своих заранее заданных уровнях, чтобы составлять заранее заданный уровень компонентов.

Система может включать дополнительные модули как до модуля гидролиза, так и после модуля деоксигенации. Эти дополнительные модули могут включать, но не ограничиваются ими, модуль удаления твердых частиц, модуль удаления хлоридов, модуль удаления смол, модуль удаления цианистого водорода и дополнительный модуль удаления кислого газа, который может удалять органические соединения. В определенных случаях модуль, содержащий активированный уголь, используют для удаления нежелательных органических соединений. Эти органические соединения могут, в определенных случаях, продуцироваться одним или несколькими модулями очистки. В конкретных вариантах реализации изобретения газ подают в систему к модулям в следующей последовательности: (1) модуль удаления твердых частиц, (2) модуль удаления хлоридов, (3) модуль удаления смол, (4) модуль гидролиза, (5) модуль удаления кислого газа, (5) модуль каталитического гидрирования, (6) модуль деоксигенации, (7) модуль удаления цианистого водорода и (8) дополнительный модуль удаления кислого газа.

Модуль удаления твердых частиц может содержать любой подходящий модуль, способный удалять твердые частицы из газового потока. Твердые частицы обычно имеют отношение к закупорке линии. Чтобы предотвратить закупорку линии, можно использовать модуль удаления твердых частиц. В конкретных вариантах реализации изобретения модуль удаления твердых частиц представляет собой рукавный фильтр. Рукавный фильтр может быть любого подходящего типа, включая, но не ограничиваясь этим, с механическим встряхиванием, с импульсной продувкой, с обратной продувкой. В определенных вариантах реализации изобретения модуль удаления твердых частиц используют перед другими модулями.

Модуль удаления хлоридов может содержать любой подходящий модуль, способный удалять хлориды из газового потока. Хлориды обычно имеют отношение к коррозии в процессах очистки газа. Чтобы предотвратить коррозию, можно использовать модуль удаления хлоридов. В конкретных вариантах реализации изобретения модуль удаления хлоридов представляет собой щелочной скруббер, способный удалять хлористый водород (HCl). В конкретных вариантах реализации изобретения модуль удаления хлоридов представляет собой циклон, способный удалять хлорид аммония (NH<sub>4</sub>Cl).

Модуль удаления смол может содержать любой подходящий модуль, способный удалять смолы из газового потока. Смолы могут включать, но не ограничиваются им, тяжелый углеводород, такой как нафталин, который обычно имеет отношение к закупорке линии. Чтобы избежать закупорки линии, можно использовать модуль удаления смол. В конкретных вариантах реализации изобретения модуль удаления

смола представляет собой адсорбционное устройство. В определенных случаях адсорбционное устройство содержит активированный уголь.

Модуль удаления цианистого водорода может содержать любой подходящий модуль, способный удалять цианистый водород из газового потока. Цианистый водород обычно имеет отношение к ингибированию микроорганизмов. Чтобы предотвратить ингибирование микроорганизмов, можно использовать модуль удаления цианистого водорода. В конкретных вариантах реализации изобретения модуль удаления цианистого водорода представляет собой устройство с активированным углем, обработанным медью.

Дополнительный модуль удаления кислого газа может содержать любой подходящий модуль, способный удалять диоксид углерода из газового потока. Высокие уровни углекислого газа могут разбавлять газовый поток, вследствие чего требуются большие биореакторы и/или дополнительные линии ферментации. Чтобы предотвратить разбавление газового потока диоксидом углерода, можно использовать дополнительный модуль удаления кислого газа. В конкретных вариантах реализации изобретения дополнительный модуль удаления кислого газа представляет собой модуль PSA, в котором может использоваться гидроксид кальция.

Система может включать в себя один или несколько температурных модулей для увеличения или уменьшения температуры газового потока. Эти температурные модули можно размещать до и/или после других модулей, чтобы увеличить или уменьшить температуру газового потока между модулями. Температурные модули могут содержать любой подходящий модуль, способный увеличивать или уменьшать температуру газового потока. В конкретных вариантах реализации изобретения температурные модули представляют собой кожухотрубные теплообменники. Кожухотрубный теплообменник состоит из камеры с пучком труб внутри кожуха. Кожухотрубный теплообменник способен регулировать температуру газового потока, пропуская жидкость, например воду, через камеру, одновременно пропуская газовый поток через пучок труб. Тепло от газового потока к жидкости передается через стенки трубок.

Система может включать модули давления для увеличения или уменьшения давления газового потока. Эти модули давления могут быть размещены до и/или после других модулей. Модули давления могут содержать любой подходящий модуль, способный увеличивать или уменьшать давление газового потока. В конкретных вариантах реализации изобретения модуль давления представляет собой компрессор. Компрессор способен увеличивать давление газового потока до значения, которое подходит для переноса газового потока. В конкретных вариантах реализации изобретения модуль давления представляет собой клапан. Клапан способен снижать давление газового потока до значения, которое подходит для переноса газового потока.

На фиг. 1 показана система для выборочной фильтрации компонентов из газового потока, при этом система содержит модуль гидролиза 120, модуль удаления кислого газа 130, модуль деоксигенации 140 и биореактор 150. Газовый поток может быть получен из любого источника промышленного, реакторного и/или синтез-газа 110. Газовый поток подают из источника промышленного, реакторного и/или синтез-газа 110 по трубопроводу 112 в модуль гидролиза 120 для преобразования по меньшей мере одного компонента в газовом потоке для получения газового потока после гидролиза. Газовый поток после гидролиза поступает по трубопроводу 122 в модуль удаления кислого газа 130. Модуль удаления кислого газа 130 удаляет, по меньшей мере, один компонент 134 из газового потока, полученного после гидролиза, для получения газового потока с низким содержанием кислого газа. Поток с низким содержанием кислого газа поступает по трубопроводу 132 в модуль деоксигенации 140. Модуль деоксигенации 140 удаляет по меньшей мере один компонент 144 из газового потока с низким содержанием кислого газа для получения газового потока после деоксигенации. По меньшей мере часть газового потока после деоксигенации можно подать по трубопроводу 142 в биореактор 150 для ферментации. Предпочтительно, биореактор содержит C1-фиксирующие микроорганизмы, способные продуцировать из газового потока продукты 154 и газообразный субстрат после ферментации.

По меньшей мере часть газообразного субстрата после ферментации можно вернуть в один или больше модулей очистки. В некоторых случаях газообразный субстрат после ферментации подают по трубопроводу 152 в модуль гидролиза 120 для преобразования одного или нескольких компонентов в газообразном субстрате после ферментации. В некоторых случаях газообразный субстрат после ферментации можно хранить в устройстве улавливания углерода.

Авторы изобретения обнаружили, что при конфигурации различных модулей в определенной последовательности, газовый поток, подаваемый в биореактор 150, содержит заданный уровень компонентов, подлежащих ферментации C1-фиксирующими микроорганизмами, без значительного потребления требуемых соединений и без получения дополнительных ингибирующих соединений. Было обнаружено, что модуль гидролиза 120 способен преобразовывать по меньшей мере часть карбонилсульфида (COS), присутствующего в газовом потоке, в сероводород ( $H_2S$ ). Также было обнаружено, что по меньшей мере один или несколько компонентов, удаленных модулем удаления кислого газа 130, включают в себя диоксид углерода ( $CO_2$ ) и сероводород ( $H_2S$ ). При установке модуля гидролиза 120 перед модулем удаления кислого газа 130 по меньшей мере часть карбонилсульфида (COS), преобразованного в сероводород ( $H_2S$ ), может быть удалена из газового потока модулем удаления кислого газа 130.

Кроме того, было обнаружено, что различные модули могут не понадобиться из-за уровня компо-

нентов, присутствующих в газовом потоке. На фиг. 2 представлена система для выборочной фильтрации компонентов из газового потока, при этом газовый поток можно направить, минуя модуль гидролиза 220. В конкретных вариантах реализации изобретения уровень компонентов может быть эффективно снижен без прохождения через конкретные модули. В некоторых случаях модуль гидролиза 220 исключают из процесса. В случае обхода модуля гидролиза 220, газовый поток из источника промышленного, генераторного и/или синтетического газа 210 подают по трубопроводу 212 в модуль удаления кислого газа 230. Модуль удаления кислого газа 230 удаляет, по меньшей мере, один компонент 234 из газового потока с получением потока с низким содержанием кислого газа. Поток с низким содержанием кислого газа поступает по трубопроводу 232 в модуль деоксигенации 240. Модуль деоксигенации 240 удаляет по меньшей мере один компонент 244 из потока с низким содержанием кислого газа с получением газового потока после деоксигенации. По меньшей мере часть газового потока после деоксигенации можно подать по трубопроводу 242 в биореактор 250 для ферментации. Предпочтительно, биореактор содержит C1-фиксирующие микроорганизмы, способные продуцировать из газового потока продукты 254 и газообразный субстрат после ферментации.

По меньшей мере часть газообразного субстрата после ферментации можно вернуть в один или больше модулей очистки. В некоторых случаях газообразный субстрат после ферментации подают по трубопроводу 252 в модуль гидролиза 220 для преобразования одного или нескольких компонентов в газообразном субстрате после ферментации. В вариантах реализации изобретения, в которых осуществляется обход модуля гидролиза 220, газообразный субстрат после ферментации можно подать по трубопроводу 252 в модуль удаления кислого газа 230 для удаления по меньшей мере одного компонента 234 из газообразного субстрата после ферментации. В некоторых случаях газообразный субстрат после ферментации можно хранить в устройстве улавливания углерода.

Определенные потоки газа имеют уровни компонентов, при которых могут потребоваться дополнительные модули. На фиг. 3 показана система для выборочной фильтрации компонентов из газового потока, дополнительно включающая в себя модуль каталитического гидрирования 360 перед модулем деоксигенации 340. Если система включает в себя модуль каталитического гидрирования 360, газовый поток из источника промышленного, реакторного и/или синтез-газа 310 подают по трубопроводу 312 в модуль гидролиза 320 для преобразования по меньшей мере одного компонента в газовом потоке для получения газового потока после гидролиза. Газовый поток после гидролиза поступает по трубопроводу 322 в модуль удаления кислого газа 330. Модуль удаления кислого газа 330 удаляет по меньшей мере один компонент 334 из потока, полученного после гидролиза, с получением потока с низким содержанием кислого газа. Поток с низким содержанием кислого газа поступает по трубопроводу 332 в модуль каталитического гидрирования 360. Модуль каталитического гидрирования 360 удаляет по меньшей мере один компонент 364 из потока с низким содержанием кислого газа. Поток с низким содержанием кислого газа подают из модуля каталитического гидрирования 360 в модуль деоксигенации 340 по трубопроводу 362. Модуль деоксигенации удаляет 340, по меньшей мере, один компонент 344 из газового потока для получения газового потока после гидрирования. По меньшей мере, часть газового потока после гидрирования можно подать по трубопроводу 342 в биореактор 350 для ферментации. Предпочтительно, биореактор содержит C1-фиксирующие микроорганизмы, способные продуцировать из газового потока продукты 354 и газообразный субстрат после ферментации.

В конкретных вариантах реализации изобретения модуль гидролиза 320, модуль каталитического гидрирования 360 или оба могут быть обойдены. В случае обхода модуля гидролиза 320 и модуля каталитического гидрирования 360, газовый поток из источника промышленного, генераторного и/или синтез-газа 310 подают по трубопроводу 312 в модуль удаления кислого газа 330. Модуль удаления кислого газа 330 удаляет, по меньшей мере, один компонент 334 из газового потока для получения потока с низким содержанием кислого газа. Поток с низким содержанием кислого газа поступает по трубопроводу 332 в модуль деоксигенации 340. Модуль деоксигенации 340 удаляет по меньшей мере один компонент 344 из потока с низким содержанием кислого газа для получения газового потока после деоксигенации. По меньшей мере, часть газового потока после деоксигенации можно подать по трубопроводу 342 в биореактор 350 для ферментации. В конкретных вариантах реализации изобретения модуль каталитического гидрирования 360 обходят, в то время как модуль гидролиза 320 используют. В определенных случаях модуль каталитического гидрирования 360 используют, в то время как модуль гидролиза 320 обходят.

По меньшей мере часть газообразного субстрата после ферментации можно вернуть в один или больше модулей очистки. В определенных случаях газообразный субстрат после ферментации подают по трубопроводу 352 в модуль гидролиза 320 для преобразования одного или нескольких компонентов в газообразном субстрате после ферментации. В вариантах реализации изобретения, в которых осуществляется обход модуля гидролиза 320, газообразный субстрат после ферментации можно подать по трубопроводу 352 в модуль удаления кислого газа 330 для удаления по меньшей мере одного компонента 334 из газообразного субстрата после ферментации. В некоторых случаях газообразный субстрат после ферментации можно хранить в устройстве улавливания углерода.

Система может иметь дополнительные модули, выбранные из группы, включающей: модуль удаления твердых частиц, модуль удаления хлоридов, модуль удаления смол, модуль удаления цианистого



водорода, дополнительный модуль удаления кислого газа, модуль температуры и модуль давления. Эти модули могут быть необходимы для кондиционирования газового потока между модулями и/или эффективного снижения уровней компонентов до приемлемых уровней.

На фиг. 4 показана система для выборочной фильтрации компонентов из газового потока, включающая дополнительные модули в системе. В конкретных вариантах реализации изобретения один или несколько модулей могут быть установлены после модуля деоксигенации 440. Если система включает в себя один или несколько модулей после модуля деоксигенации 440, газовый поток подают из источника промышленного, реакторного и/или синтез-газа 410 по трубопроводу 412 в модуль гидролиза 420 для преобразования по меньшей мере одного компонента в газовом потоке для получения газового потока после гидролиза. Газовый поток после гидролиза подают по трубопроводу 422 в модуль удаления кислого газа 430. Модуль удаления кислого газа 430 удаляет по меньшей мере один компонент 434 из газового потока после гидролиза для получения потока с низким содержанием кислого газа. Поток с низким содержанием кислого газа подают по трубопроводу 432 в модуль каталитического гидрирования 460 для удаления по меньшей мере одного компонента 464 из газового потока. Газовый поток затем подают по трубопроводу 462 из модуля каталитического гидрирования 460 в модуль деоксигенации 440. Модуль деоксигенации 440 удаляет, по меньшей мере, один компонент 444 из газового потока. Газовый поток подают по трубопроводу 442 из модуля деоксигенации 440 в один или несколько дополнительных модулей 470. Один или больше дополнительных модулей 470 удаляют и/или преобразуют по меньшей мере один компонент 474 в газовом потоке. По меньшей мере, часть газового потока из одного или больше дополнительных модулей 470 можно подать по трубопроводу 472 в биореактор 450 для ферментации. Предпочтительно, биореактор содержит C1-фиксирующие микроорганизмы, способные продуцировать из газового потока продукты 454 и газообразный субстрат после ферментации. В конкретных вариантах реализации изобретения один или больше дополнительных модулей 470 представляют собой модуль удаления цианистого водорода и/или дополнительный модуль удаления кислого газа.

В конкретных вариантах реализации изобретения один или больше дополнительных модулей 480 может быть установлено перед модулем гидролиза 420. Если система включает в себя один или больше модулей перед модулем гидролиза 420, газовый поток подают из источника промышленного, реакторного и/или синтез-газа 410 по трубопроводу 412 в один или больше дополнительных модулей 480. Один или больше дополнительных модулей 480 удаляют и/или преобразуют по меньшей мере один компонент 484 в газовом потоке. Затем газовый поток подают по трубопроводу 482 в модуль гидролиза 420 для дальнейшей обработки. В вариантах реализации изобретения, в которых осуществляется обход модуля гидролиза 420, газовый поток можно подать по трубопроводу 482 в модуль удаления кислого газа 430. В конкретных вариантах реализации изобретения система может включать один или больше дополнительных модулей 480 перед модулем гидролиза 420 и один или больше дополнительных модулей 470 после модуля деоксигенации 440.

По меньшей мере часть газообразного субстрата после ферментации можно вернуть в один или больше модулей очистки. В некоторых случаях газообразный субстрат после ферментации подают по трубопроводу 452 в модуль 420 гидролиза для преобразования одного или нескольких компонентов в газообразном субстрате после ферментации. В вариантах реализации изобретения, в которых осуществляется обход модуля гидролиза 420, газообразный субстрат после ферментации можно подать по трубопроводу 452 в модуль удаления кислого газа 430 для удаления по меньшей мере одного компонента 434 из газообразного субстрата после ферментации. В вариантах реализации изобретения, включающих один или несколько модулей перед модулем гидролиза 420, газообразный субстрат после ферментации можно подать по трубопроводу 452 в один или несколько дополнительных модулей 480. В некоторых случаях газообразный субстрат после ферментации можно хранить в устройстве улавливания углерода.

Предпочтительно газовый поток способен ферментироваться одним или несколькими C1-фиксирующими микроорганизмами. C1-фиксирующий микроорганизм в биореакторе, как правило, представляет собой карбоксидотрофную бактерию. В конкретных вариантах реализации изобретения карбоксидотрофные бактерии выбраны из группы, включающей *Moorella*, *Clostridium*, *Ruminococcus*, *Acetobacterium*, *Eubacterium*, *Butyrivacterium*, *Oxobacter*, *Methanosarcina*, *Methanosarcina* и *Desulfotomaculum*. В различных вариантах реализации изобретения карбоксидотрофные бактерии представляют собой *Clostridium autoethanogenum*.

Следующие примеры изложены в качестве типичных для настоящего изобретения. Эти примеры не должны рассматриваться как ограничивающие объем изобретения, так как эти и другие эквивалентные варианты реализации изобретения будут очевидны с учетом настоящего раскрытия и прилагаемой формулы изобретения.

#### Пример 1.

Система очистки газа была сконфигурирована для приема смешанного газового потока. Смешанный газовый поток предназначен для представления потока, полученного от сталелитейного завода. Система очистки газа включает следующие модули в следующем порядке: (i) модуль гидролиза, (ii) модуль удаления кислого газа, (iii) модуль каталитического гидрирования и (iv) модуль деоксигенации. Модуль гидролиза содержит слой адсорбента гамма-оксида алюминия (BASF F-200). Модуль удаления кислого

газа содержит слой адсорбента оксида цинка (RCI ZOP-116). Модуль каталитического гидрирования содержит палладий на оксиде алюминия (BASF R0-20/47). Модуль деоксигенации содержит медный катализатор (BASF CU0226S).

Перед испытанием субстрата катализатор гидрирования был восстановлен в 1% H<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> при 120°C в течение не менее 12 ч. Катализатор деоксигенации был восстановлен в 1% H<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> при 250°C в течение не менее 12 ч.

Состав смешанного газового потока, подаваемого в систему очистки газа, иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |            |
|-------------------|------------|
| Водород           | 6,8%       |
| Моноксид углерода | 30,6%      |
| Углекислый газ    | 18,4%      |
| Азот              | 43,0%      |
| Вода              | 4500 ч/млн |
| Кислород          | 6700 ч/млн |
| Ацетилен          | 500 ч/млн  |
| Цианистый водород | 60 ч/млн   |

В дополнение к вышеуказанным соединениям в смешанном потоке были обнаружены следовые количества метана и диметилового эфира. Эти соединения являются примесями в подаваемом газе.

Скорости, с которыми подавался газовый поток, и температура на входе каждого модуля иллюстрируются приведенной ниже таблицей. Давление каждого слоя составляло 345 кПа (изб.).

| Модуль                        | Часовая объемная скорость газа (GHSV), час <sup>-1</sup> | Температура на входе в модуль, °C |
|-------------------------------|--|-----------------------------------|
| Гидролиз                      | 2000   | 200                               |
| Удаление кислого газа         | 370  | 20                                |
| Каталитическая гидрогенизация | 5500   | 120                               |
| Деоксигенация                 | 4000   | 200                               |

В этой конфигурации был успешно получен ферментируемый газовый поток. Цель по удалению загрязнений была достигнута. Состав ферментируемого газового потока иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |              |
|-------------------|--------------|
| Кислород          | 0,50 ч/млн   |
| Ацетилен          | 0,062 ч/млн  |
| Цианистый водород | <0,010 ч/млн |

В ферментируемом газовом потоке были обнаружены следовые количества метана. Однако количество метана в выходящем потоке было аналогично количеству метана, обнаруженному во входящем потоке, таким образом, образования метана не было обнаружено. Были обнаружены следы этана и этилена. Этан и этилен являются продуктами удаления ацетилена и не являются ингибиторами микроорганизмов. Других примесей не было обнаружено в выходящем потоке при использовании этой конфигурации. При использовании этой конфигурации не было образовано каких-либо ингибиторов микроорганизмов.

Концентрация CO на выходе составляла 30,1%. Эта выходная концентрация соответствует потреблению 2,6% входящего CO, что значительно ниже предпочтительного максимального потребления в 10%.

Пример 2.

Система очистки газа, подобная примеру 1, была сконфигурирована для приема смешанного газового потока. Смешанный газовый поток предназначен для представления потока, полученного от сталелитейного завода. Система очистки газа включает следующие модули в следующем порядке: (i) модуль гидролиза, (ii) модуль удаления кислого газа и (iii) модуль деоксигенации. Модуль гидролиза содержит слой адсорбента гамма-оксида алюминия (BASF F-200). Модуль удаления кислого газа содержит слой адсорбента оксида цинка (RCI ZOP-116). Модуль деоксигенации содержит медный катализатор (BASF CU0226S).

Состав смешанного газового потока, подаваемого в систему очистки газа, иллюстрируется приве-

денной ниже таблицей.

| Соединение        |            |
|-------------------|------------|
| Водород           | 6,8%       |
| Моноксид углерода | 30,6%      |
| Углекислый газ    | 18,4%      |
| Азот              | 43,0%      |
| Вода              | 4500 ч/млн |
| Кислород          | 6700 ч/млн |
| Ацетилен          | 500 ч/млн  |
| Цианистый водород | 60 ч/млн   |

В дополнение к вышеуказанным соединениям в смешанном потоке были обнаружены следовые количества метана. Эти соединения являются примесями в подаваемом газе.

Скорости, с которыми подавался газовый поток, и температура на входе каждого модуля иллюстрируются приведенной ниже таблицей. Давление каждого слоя составляло 345 кПа (изб.).

| Модуль                | Часовая объемная скорость газа (GHSV), час <sup>-1</sup> | Температура на входе в модуль, °С |
|-----------------------|--|-----------------------------------|
| Гидролиз              | 2000   | 200                               |
| Удаление кислого газа | 370  | 20                                |
| Деоксигенация         | 4000   | 200                               |

В этой конфигурации был успешно получен ферментируемый газовый поток. Цель по удалению загрязнений была достигнута. Состав ферментируемого газового потока иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |              |
|-------------------|--------------|
| Кислород          | 0,45 ч/млн   |
| Ацетилен          | 0,065 ч/млн  |
| Цианистый водород | <0,010 ч/млн |

В ферментируемом газовом потоке были обнаружены следовые количества метана. Однако количество метана в выходящем потоке было аналогично количеству метана, обнаруженному во входящем потоке, таким образом, образования метана не было обнаружено. Были обнаружены следы этана и этилена. Этан и этилен являются продуктами удаления ацетилена. Были обнаружены следовые количества диметилового эфира и ацетальдегида. Диметиловый эфир и ацетальдегид не являются ингибиторами микроорганизмов. При использовании этой конфигурации не было образовано каких-либо ингибиторов микроорганизмов.

Следовые количества диметилового эфира и ацетальдегида были удалены путем пропускания ферментируемого газового потока через модуль удаления органических соединений. Скорость подачи газового потока в модуль удаления органических соединений была такой, что часовая объемная скорость газа составляла 370 ч<sup>-1</sup>.

Выходная концентрация CO составляла 29,8%. Эта выходная концентрация соответствует потреблению 4,0% входящего CO, что значительно ниже предпочтительного максимального потребления в 10%.

В дополнение к работе системы очистки газа при 345 кПа (изб.), используя эту конфигурацию и этот состав газа, изобретатели увеличили давление так, чтобы давление каждого слоя составляло 690 кПа (изб.), чтобы оценить, как давление может повлиять на систему.

Было обнаружено, что при повышенном давлении (690 кПа (изб.) для каждого слоя) в этой конфигурации был успешно получен ферментируемый газовый поток. Цель по удалению загрязнений была достигнута. Состав ферментируемого газового потока иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |              |
|-------------------|--------------|
| Кислород          | 0,41 ч/млн   |
| Ацетилен          | 0,076 ч/млн  |
| Цианистый водород | <0,010 ч/млн |

В ферментируемом газовом потоке были обнаружены следовые количества метана. Однако количество метана в выходящем потоке было аналогично количеству метана, обнаруженному во входящем потоке, таким образом, образования метана не было обнаружено. Были обнаружены следы этана и этилена. Этан и этилен являются продуктами удаления ацетилена и не являются ингибиторами микроорганизмов. Были обнаружены следовые количества диметилового эфира и ацетальдегида. Диметиловый эфир и ацетальдегид не являются ингибиторами микроорганизмов. При использовании этой конфигурации не было обнаружено каких-либо примесей в выходящем потоке.

Следовые количества диметилового эфира и ацетальдегида были удалены путем пропускания ферментируемого газового потока через модуль удаления органических соединений. Скорость подачи газового потока в модуль удаления органических соединений была такой, что часовая объемная скорость газа составляла 370 ч<sup>-1</sup>.

Выходная концентрация CO составляла 29,8%. Эта выходная концентрация соответствует потреблению 3,3% входящего CO, что значительно ниже предпочтительного максимального потребления в 10%.

Пример 3.

Система очистки газа была сконфигурирована для приема смешанного газового потока. Смешанный газовый поток предназначен для представления потока, полученного от сталелитейного завода. Система очистки газа включает следующие модули в следующем порядке: (i) модуль гидролиза, (ii) модуль удаления кислого газа, (iii) модуль каталитического гидрирования, (iv) модуль деоксигенации и (v) модуль удаления органических соединений. Модуль гидролиза содержит слой адсорбента гамма-оксида алюминия (BASF F-200). Модуль удаления кислого газа содержит слой адсорбента оксида цинка (RCI ZOP-116). Модуль каталитического гидрирования содержит палладий на оксиде алюминия (BASF R0-20/47). Модуль деоксигенации содержит медный катализатор (BASF Cu0226S).

Перед испытанием субстрата катализатор гидрирования был восстановлен в 1% H<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> при 120°C в течение не менее 12 часов. Катализатор деоксигенации был восстановлен в 1% H<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> при 250°C в течение не менее 12 часов.

Состав смешанного газового потока, подаваемого в систему очистки газа, иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение         |            |
|--------------------|------------|
| Водород            | 6,2%       |
| Монооксид углерода | 27,6%      |
| Углекислый газ     | 16,2%      |
| Азот               | 49,1%      |
| Вода               | 2400 ч/млн |
| Сульфид водорода   | 40,0 ч/млн |
| Карбонилсульфид    | 4,0 ч/млн  |
| Кислород           | 6000 ч/млн |
| Ацетилен           | 550 ч/млн  |
| Цианистый водород  | 20 ч/млн   |

В дополнение к вышеуказанным соединениям в смешанном потоке были обнаружены следовые количества метана. Эти соединения являются примесями в подаваемом газе.

Скорости, с которыми подавался газовый поток, и температура на входе каждого модуля иллюстрируются приведенной ниже таблицей. Давление каждого слоя было 690 кПа (изб.).

| Модуль                                 | Часовая<br>объемная<br>скорость<br>газа (GHSV),<br>час <sup>-1</sup> | Температура<br>на входе в<br>модуль, °С |
|--|--|---|
| Гидролиз                               | 2000   | 200                                     |
| Удаление<br>кислого газа               | 370  | 20                                      |
| Каталитическая<br>гидрогенизация       | 5500   | 120                                     |
| Деоксигенация                          | 4000   | 200                                     |
| Удаление<br>органических<br>соединений | 370  | 20                                      |

В этой конфигурации был успешно получен ферментируемый газовый поток. Цель по удалению загрязнений была достигнута. Состав ферментируемого газового потока иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |              |
|-------------------|--------------|
| Кислород          | 0,38 ч/млн   |
| Ацетилен          | 0,168 ч/млн  |
| Цианистый водород | <0,030 ч/млн |

В ферментируемом газовом потоке были обнаружены следовые количества метана. Однако количество метана в выходящем потоке было аналогично количеству метана, определяемому как примесь во входящем потоке, таким образом, образования метана не было обнаружено. Были обнаружены следы этана и этилена. Этан и этилен являются продуктами удаления ацетилена и не являются ингибиторами микроорганизмов. Других примесей не было обнаружено в выходящем потоке при использовании этой конфигурации. При использовании этой конфигурации модулей не было образовано каких-либо ингибиторов микроорганизмов.

Выходная концентрация CO составляла 26,6%. Эта выходная концентрация соответствует потреблению 3,8% входящего CO, что значительно ниже предпочтительного максимального потребления в 10%.

Пример 4.

Система очистки газа была сконфигурирована аналогично Примеру 3 для получения смешанного газового потока. Смешанный газовый поток предназначен для представления потока, полученного от сталелитейного завода. Система очистки газа включает следующие модули в следующем порядке: (i) модуль гидролиза, (ii) модуль удаления кислого газа, (iii) модуль деоксигенации и (iv) модуль удаления органических соединений. Модуль гидролиза содержит слой адсорбента гамма-оксида алюминия (BASF F-200). Модуль удаления кислого газа содержит слой адсорбента оксида цинка (RCI ZOP-116). Модуль деоксигенации содержит медный катализатор (BASF Cu0226S).

Состав смешанного газового потока, подаваемого в систему очистки газа, иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение         |            |
|--------------------|------------|
| Водород            | 6,2%       |
| Монооксид углерода | 27,6%      |
| Углекислый газ     | 16,2%      |
| Азот               | 49,1%      |
| Вода               | 2400 ч/млн |
| Сульфид водорода   | 40,0 ч/млн |
| Карбонилсульфид    | 4,0 ч/млн  |
| Кислород           | 6000 ч/млн |
| Ацетилен           | 550 ч/млн  |
| Цианистый водород  | 20 ч/млн   |

В дополнение к вышеуказанным соединениям в смешанном потоке были обнаружены следовые количества метана. Эти соединения являются примесями в подаваемом газе.

Скорости, с которыми подавался газовый поток, и температура на входе каждого модуля иллюстрируются приведенной ниже таблицей. Давление каждого слоя было 690 кПа (изб.).

| Модуль                           | Часовая объемная скорость газа (GHSV), час <sup>-1</sup> | Температура на входе в модуль, °С |
|----------------------------------|--|-----------------------------------|
| Гидролиз                         | 2000   | 200                               |
| Удаление кислого газа            | 370  | 20                                |
| Деоксигенация                    | 4000   | 200                               |
| Удаление органических соединений | 370  | 20                                |

В этой конфигурации был успешно получен ферментируемый газовый поток. Цель по удалению загрязнений была достигнута. Состав ферментируемого газового потока иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |              |
|-------------------|--------------|
| Кислород          | 0,34 ч/млн   |
| Ацетилен          | 0,073 ч/млн  |
| Цианистый водород | <0,010 ч/млн |

В ферментируемом газовом потоке были обнаружены следовые количества метана. Однако количество метана в выходящем потоке было аналогично количеству метана, определяемому как примесь во входящем потоке, таким образом, образования метана не было обнаружено. Были обнаружены следы этана и этилена. Этан и этилен являются продуктами удаления ацетилена и не являются ингибиторами микроорганизмов. Других примесей не было обнаружено в выходящем потоке при использовании этой конфигурации. При использовании этой конфигурации модулей не было образовано каких-либо ингибиторов микроорганизмов.

Выходная концентрация CO составляла 26,2%. Эта выходная концентрация соответствует потреблению 4,9% входящего CO, что значительно ниже предпочтительного максимального потребления в 10%.

Пример 5.

Система очистки газа, аналогичная примеру 2, была сконфигурирована для приема смешанного газового потока. Смешанный газовый поток имеет более высокие концентрации ингибиторов микроорганизмов. Концентрации находятся в диапазоне, который ожидается от газификации биомассы или твердых бытовых отходов или очищенного коксового газа. Система очистки газа включает следующие модули в следующем порядке: (i) модуль гидролиза, (ii) модуль удаления кислого газа, (iii) модуль деоксигенации и (iv) модуль удаления органических соединений. Модуль гидролиза содержит слой адсорбента гамма-оксида алюминия (BASF F-200). Модуль удаления кислого газа содержит слой адсорбента оксида цинка (RCI ZOP-116). Модуль деоксигенации содержит медный катализатор (BASF Cu0226S).

Перед испытанием субстрата катализатор деоксигенации был восстановлен в 1% H<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> при 250°C в течение не менее 12 ч.

Состав смешанного газового потока, подаваемого в систему очистки газа, иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение         |            |
|--------------------|------------|
| Водород            | 4,1%       |
| Монооксид углерода | 17,8%      |
| Углекислый газ     | 10,7%      |
| Азот               | 66,3%      |
| Вода               | 2000 ч/млн |
| Кислород           | 7600 ч/млн |
| Ацетилен           | 860 ч/млн  |
| Цианистый водород  | 280 ч/млн  |

В дополнение к вышеуказанным соединениям в смешанном потоке были обнаружены следовые количества метана. Это соединение является примесью в подаваемом газе.

Скорости, с которыми подавался газовый поток, и температура на входе каждого модуля иллюстрируются приведенной ниже таблицей. Давление каждого слоя было 690 кПа (изб.).

| Модуль                                 | Часовая<br>объемная<br>скорость<br>газа<br>(GHSV),<br>час <sup>-1</sup> | Температура<br>на входе в<br>модуль, °С |
|--|---|---|
| Гидролиз                               | 2000  | 200                                     |
| Удаление<br>кислого газа               | 370   | 20                                      |
| Деоксигенация                          | 4000  | 200                                     |
| Удаление<br>органических<br>соединений | 370   | 20                                      |

В этой конфигурации был успешно получен ферментируемый газовый поток. Цель по удалению загрязнений была достигнута. Состав ферментируемого газового потока иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |              |
|-------------------|--------------|
| Кислород          | 0,46 ч/млн   |
| Ацетилен          | 0,040 ч/млн  |
| Цианистый водород | <0,010 ч/млн |

В ферментируемом газовом потоке были обнаружены следовые количества метана. Однако количество метана в выходящем потоке было аналогично количеству метана, определяемому как примесь во входящем потоке, таким образом, образования метана не было обнаружено. Были обнаружены следы этана и этилена. Этан и этилен являются продуктами удаления ацетилена и не являются ингибиторами микроорганизмов. Других примесей не было обнаружено в выходящем потоке при использовании этой конфигурации. При использовании этой конфигурации модулей не было образовано каких-либо ингибиторов микроорганизмов.

Выходная концентрация CO составляла 16,6%. Эта выходная концентрация соответствует потреблению 6,8% входящего CO, что значительно ниже предпочтительного максимального потребления в 10%.

Пример 6.

Система очистки газа была сконфигурирована для приема смешанного газового потока. Смешанный газовый поток предназначен для представления потока, полученного от сталелитейного завода. Система очистки газа включает в себя только один модуль. Модуль содержал медный катализатор (BASF Cu0226S).

Перед испытанием субстрата катализатор деоксигенации был восстановлен в 1% H<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> при 250°C в течение не менее 12 ч.

Состав смешанного газового потока, подаваемого в систему очистки газа, иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |            |
|-------------------|------------|
| Водород           | 7,0%       |
| Моноксид углерода | 31,6%      |
| Углекислый газ    | 18,5%      |
| Азот              | 41,9%      |
| Вода              | 4500 ч/млн |
| Кислород          | 5900 ч/млн |
| Ацетилен          | 490 ч/млн  |
| Цианистый водород | 20 ч/млн   |

В дополнение к вышеуказанным соединениям в смешанном потоке были обнаружены следовые количества метана. Это соединение является примесью в подаваемом газе.

Скорость подачи газового потока соответствует часовой объемной скорости газа 4000 час<sup>-1</sup>. Температура на входе модуля составляла 200°C. Давление в модуле было 690 кПа (изб.).

В этом модуле был успешно получен ферментируемый газовый поток. Цель по удалению загрязнений была достигнута. Состав ферментируемого газового потока иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |              |
|-------------------|--------------|
| Кислород          | 0,41 ч/млн   |
| Ацетилен          | 0,060 ч/млн  |
| Цианистый водород | <0,010 ч/млн |

В ферментируемом газовом потоке были обнаружены следовые количества метана. Однако количество метана в выходящем потоке было аналогично количеству метана, определяемому как примесь во входящем потоке, таким образом, образования метана не было обнаружено. Были обнаружены следы этана и этилена. Этан и этилен являются продуктами удаления ацетилена и не являются ингибиторами микроорганизмов. В ферментируемом газовом потоке был обнаружен метанол. Метанол не является ингибитором микроорганизмов. Других примесей не было обнаружено в выходящем потоке при использовании этой конфигурации. При использовании этой конфигурации модулей не было образовано каких-либо ингибиторов микроорганизмов.

Выходная концентрация CO составляла 30,2%. Эта выходная концентрация соответствует потреблению 4,2% входящего CO, что значительно ниже предпочтительного максимального потребления в 10%.

Пример 7.

Система очистки газа была сконфигурирована для приема смешанного газового потока. Смешанный газовый поток предназначен для представления потока, полученного от сталелитейного завода. Система очистки газа включает в себя только один модуль. Модуль содержал медный катализатор (BASF Cu0226S).

Перед испытанием субстрата катализатор был восстановлен в 1% H<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> при 250°C в течение не менее 12 ч. После восстановления катализатор был сульфидирован с использованием газового потока, содержащего 1% H<sub>2</sub>S, 5% H<sub>2</sub> в N<sub>2</sub>. Сульфидирование катализатора проводили при 220°C в течение 18 ч.

Состав смешанного газового потока, подаваемого в систему очистки газа, иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |            |
|-------------------|------------|
| Водород           | 6,1%       |
| Моноксид углерода | 27,2%      |
| Углекислый газ    | 16,0%      |
| Азот              | 49,8%      |
| Вода              | 2400 ч/млн |
| Сульфид водорода  | 39 ч/млн   |
| Карбонилсульфид   | 4,0 ч/млн  |
| Кислород          | 6200 ч/млн |
| Ацетилен          | 550 ч/млн  |
| Цианистый водород | 19 ч/млн   |

В дополнение к вышеуказанным соединениям в смешанном потоке были обнаружены следовые количества метана. Это соединение является примесью в подаваемом газе.

Скорость подачи газового потока соответствует часовой объемной скорости газа 2000 час<sup>-1</sup>. Температура на входе модуля составляла 280°C. Давление в модуле было 690 кПа (изб.).

В этом модуле был успешно получен ферментируемый газовый поток. Цель по удалению загрязнений была достигнута. Состав ферментируемого газового потока иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |             |
|-------------------|-------------|
| Кислород          | 0,42 ч/млн  |
| Ацетилен          | 0,581 ч/млн |
| Цианистый водород | 0,011 ч/млн |

В ферментируемом газовом потоке были обнаружены следовые количества метана. Однако количество метана в выходящем потоке было аналогично количеству метана, определяемому как примесь во входящем потоке, таким образом, образования метана не было обнаружено. Были обнаружены следы этана и этилена. Этан и этилен являются продуктами удаления ацетилена и не являются ингибиторами микроорганизмов. В ферментируемом газовом потоке был обнаружен ацетальдегид. Ацетальдегид не



является ингибитором микроорганизмов. Других примесей не было обнаружено в выходящем потоке при использовании этой конфигурации. При использовании этой конфигурации модулей не было образовано каких-либо ингибиторов микроорганизмов.

Выходная концентрация CO составляла 26,9%. Эта выходная концентрация соответствует потреблению 1,0% входящего CO, что значительно ниже предпочтительного максимального потребления в 10%.

Пример 8.

Система очистки газа, аналогичная примеру 7, была сконфигурирована для приема смешанного газового потока. Смешанный газовый поток содержал более высокие концентрации ингибиторов микроорганизмов. Концентрации находятся в диапазоне, ожидаемом от газификации биомассы или твердых бытовых отходов или очищенного коксового газа. Система очистки газа включает в себя только один модуль. Модуль содержал медный катализатор (BASF Cu0226S).

Состав смешанного газового потока, подаваемого в систему очистки газа, иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |            |
|-------------------|------------|
| Водород           | 3,8%       |
| Моноксид углерода | 16,4%      |
| Углекислый газ    | 9,1%       |
| Азот              | 69,6%      |
| Вода              | 2200 ч/млн |
| Сульфид водорода  | 40 ч/млн   |
| Карбонилсульфид   | 4 ч/млн    |
| Кислород          | 6600 ч/млн |
| Ацетилен          | 1060 ч/млн |
| Цианистый водород | 400 ч/млн  |

В дополнение к вышеуказанным соединениям в смешанном потоке были обнаружены следовые количества метана. Это соединение является примесью в подаваемом газе.

Скорость подачи газового потока соответствует часовой объемной скорости газа 1000 час<sup>-1</sup>. Температура на входе модуля составляла 300°C. Давление в модуле было 690 кПа (изб.).

В этом модуле был успешно получен ферментируемый газовый поток. Цель по удалению загрязнений была достигнута. Состав ферментируемого газового потока иллюстрируется приведенной ниже таблицей.

| Соединение        |             |
|-------------------|-------------|
| Кислород          | 3,1 ч/млн   |
| Ацетилен          | 0,960 ч/млн |
| Цианистый водород | 0,280 ч/млн |

В ферментируемом газовом потоке были обнаружены следовые количества метана. Однако количество метана в выходящем потоке было аналогично количеству метана, определяемому как примесь во входящем потоке, таким образом, образования метана не было обнаружено. Были обнаружены следы этана и этилена. Этан и этилен являются продуктами удаления ацетилена и не являются ингибиторами микроорганизмов. В ферментируемом газовом потоке был обнаружен ацетальдегид. Ацетальдегид не является ингибитором микроорганизмов. Других примесей не было обнаружено в выходящем потоке при использовании этой конфигурации. При использовании этой конфигурации модулей не было образовано каких-либо ингибиторов микроорганизмов.

Выходная концентрация CO составляла 15,9%. Эта выходная концентрация соответствует потреблению 3,0% входящего CO, что значительно ниже предпочтительного максимального потребления в 10%.

Все ссылки, в том числе публикации, патентные заявки и патенты, приведенные в данном документе, включены в данный документ посредством ссылки в той же степени, как если бы каждая ссылка была отдельно и конкретно указана для включения посредством ссылки и изложена в данном документе в полном объеме. В настоящем описании ссылка на любой известный уровень техники не является и не должна рассматриваться как признание того, что такой известный уровень техники является частью общедоступных известных знаний в области деятельности в любой стране.

Следует считать, что применение терминов в единственном числе и аналогичных ссылок в контексте описания настоящего изобретения (особенно в контексте следующей формулы изобретения) включа-

ет как единственное, так и множественное число, если только в настоящем документе не указано иное или это явно не противоречит контексту. Термины "содержащий", "имеющий", "включающий" и "охватывающий" следует рассматривать как неограничивающие термины (т.е. означающие "включая, но не ограничиваясь лишь этими"), если не указано иное. Термин "по существу состоящий из" ограничивает объем композиции, процесса или способа указанными материалами или стадиями, или тем, что не оказывает существенного влияния на основные и новые характеристики композиции, процесса или способа. Использование альтернативы (т.е. "или") следует понимать как обозначение одного, обоих или любой комбинации предложенных вариантов. В контексте данного документа термин "около" означает  $\pm 20\%$  от указанного диапазона, значения или структуры, если не указано иное.

Перечисление диапазонов значений в данном документе просто предназначено для использования в качестве сокращенного способа индивидуальной ссылки на каждое отдельное значение, попадающее в этот диапазон, если в данном документе не указано иное, при этом каждое отдельное значение включено в описание, как если бы оно было отдельно приведено в данном документе. Например, любой диапазон концентраций, диапазон процентов, диапазон соотношений, диапазон целых чисел, диапазон размеров или диапазон толщины следует понимать как включающий значение любого целого числа в указанном диапазоне и, если это уместно, его долей (например, одной десятой и одной сотой целого числа), если не указано иное.

Все способы, описанные в данном документе, могут быть выполнены в любом подходящем порядке, если в данном документе не указано иное или иное явно не противоречит контексту. Применение любого или всех примеров или иллюстративной формулировки (т.е. "такой как"), представленных в настоящем документе, предназначено только для лучшего освещения настоящего изобретения и не ориентировано на ограничение рамок настоящего изобретения, если не заявлено иное. Ни одно выражение, приведенное в данном описании, не следует понимать как указание на какой-либо незаявленный элемент как необходимый для практического осуществления данного изобретения.

В данном документе описаны предпочтительные варианты реализации изобретения данного изобретения. Вариации этих предпочтительных вариантов реализации изобретения станут очевидными для специалистов в данной области при прочтении представленного выше описания. Авторы изобретения ожидают, что квалифицированные специалисты будут использовать такие вариации при необходимости, и авторы изобретения предполагают, что данное изобретение будет осуществляться на практике иначе, чем конкретно описано в данном документе. Соответственно, данное изобретение включает в себя все модификации и эквиваленты объекта изобретения, приведенные в прилагаемой формуле изобретения, как это установлено действующим законодательством. Кроме того, любая комбинация описанных выше элементов во всех возможных их вариациях охватывается данным изобретением до тех пор, пока в данном документе не указано иное, или иное явно не противоречит контексту.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения ферментируемого газового потока из входящего газового потока, при этом входящий газовый поток содержит  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2$  или их комбинацию, включающий следующие стадии:

а) пропускание потока входящего газа через модуль гидролиза, в котором по меньшей мере один компонент газового потока удаляют и/или превращают для получения газового потока после гидролиза;

б) пропускание газового потока, полученного после гидролиза, через модуль удаления кислого газа, в котором по меньшей мере один дополнительный компонент газового потока удаляют и/или преобразуют для получения газового потока с низким содержанием кислого газа;

в) пропускание потока с низким содержанием кислого газа, перед тем как направить его в модуль деоксигенации, через модуль каталитического гидрирования, где по меньшей мере один компонент из газового потока с низким содержанием кислого газа удаляют и/или преобразуют до направления в модуль деоксигенации;

г) пропускание газового потока с низким содержанием кислого газа через модуль деоксигенации, в котором по меньшей мере один дополнительный компонент удаляют и/или преобразуют для получения ферментируемого газового потока; и

е) пропускание по меньшей мере части ферментируемого газового потока через биореактор, где биореактор содержит культуру, включающую ферментационный бульон и один или несколько микроорганизмов.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере один удаленный и/или преобразованный компонент представляет собой ингибитор микроорганизмов и/или ингибитор катализатора.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере один или несколько компонентов, удаленных и/или преобразованных модулем гидролиза, представляют собой карбонилсульфид ( $\text{COS}$ ) и/или цианистый водород ( $\text{HCN}$ ).

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере один или несколько компонентов, удаленных и/или преобразованных модулем удаления кислого газа, выбраны из группы, состоящей из диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и цианистого водорода ( $\text{HCN}$ ).

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере один или несколько компонентов, удаленных и/или преобразованных модулем деоксигенации, представляют собой кислород ( $O_2$ ) и/или ацетилен ( $C_2H_2$ ).

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что часть потока входящего газа в обход модуля гидролиза подают в модуль удаления кислого газа.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере один компонент, удаленный и/или преобразованный модулем каталитического гидрирования, представляет собой ацетилен ( $C_2H_2$ ).

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что способ дополнительно включает одно или несколько контрольных устройств, размещенных до и/или после каждого модуля, для измерения уровня компонентов в газовом потоке.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что способ позволяет обойти один или несколько модулей в зависимости от концентрации одного или нескольких компонентов в газовом потоке.

10. Способ по п.8, отличающийся тем, что способ включает подачу ферментируемого газового потока в модуль удаления цианистого водорода для удаления по меньшей мере части цианистого водорода из ферментируемого газового потока перед его подачей в биореактор.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что ферментируемый газовый поток содержит не более чем сто частей на миллион (100 ч./млн) кислорода ( $O_2$ ), одну часть на миллион (1 ч./млн) цианистого водорода (HCN) и одну часть на миллион (1 ч./млн) ацетилена ( $C_2H_2$ ).

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере часть потока входящего газа представляет собой синтез-газ и/или генераторный газ.

13. Способ по п.1, в котором в ферментируемом газовом потоке содержание кислорода снижают до уровня менее 100 ч./млн, содержание ацетилена снижают до уровня менее 1 ч./млн и содержание цианида водорода снижают до уровня менее 1 ч./млн путем приведения в контакт входящего газового потока с катализатором, где указанный катализатор содержит медь, нанесенную на оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид титана, диоксид церия, лантан, углерод, диоксид кремния-оксид алюминия или цеолиты.

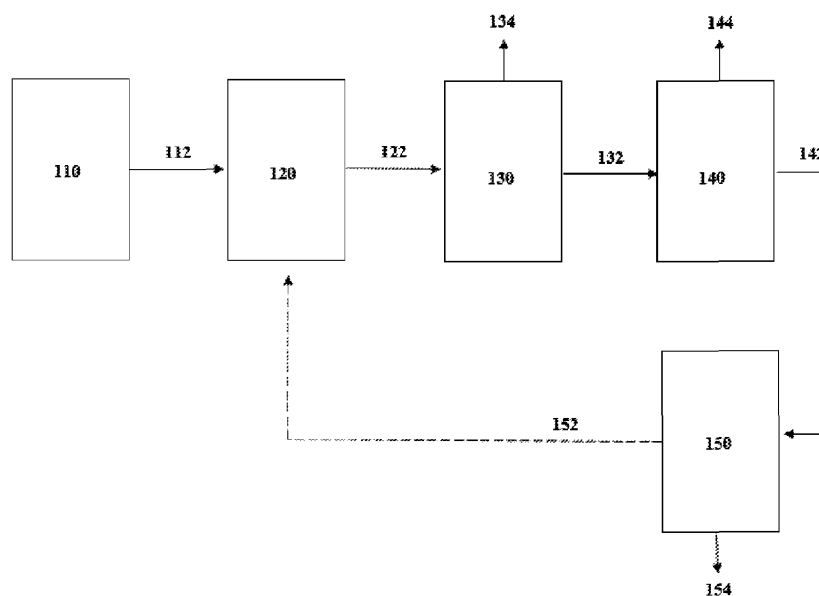
14. Способ по п.13, отличающийся тем, что входящий газовый поток содержит кислород в количестве не более 7000 ч./млн, ацетилен в количестве не более 700 ч./млн и цианистый водород в количестве не более 60 ч./млн.

15. Способ по п.13, отличающийся тем, что входящий газовый поток содержит кислород в количестве не более 10000 ч./млн, ацетилен в количестве не более 1500 ч./млн и цианистый водород в количестве не более 500 ч./млн.

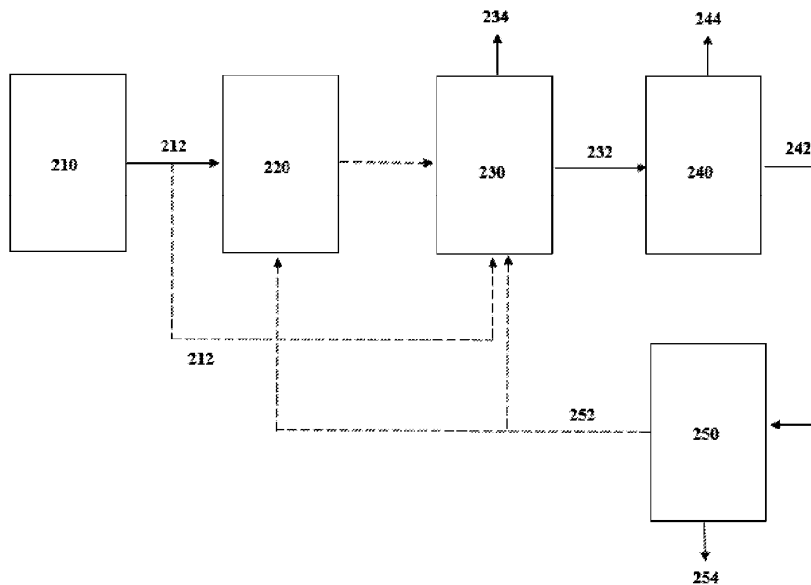
16. Способ по п.13, отличающийся тем, что способ потребляет менее 10% монооксида углерода, содержащегося во входящем газовом потоке.

17. Способ по п.13, отличающийся тем, что способ осуществляют при давлении по меньшей мере 138 кПа (изб.).

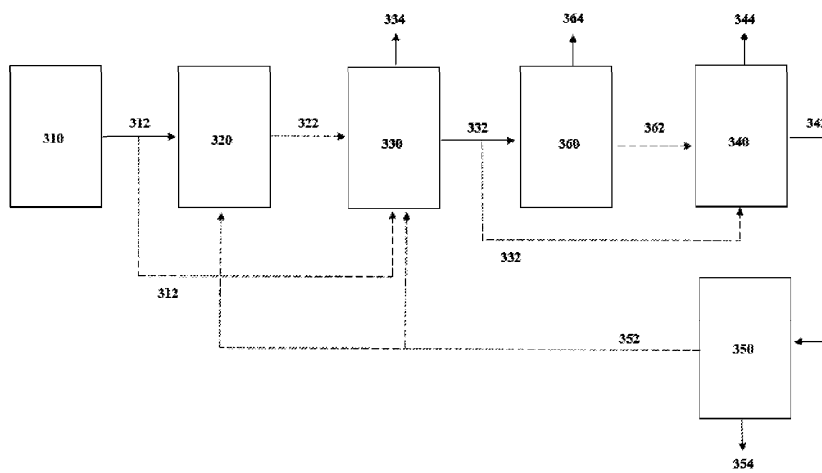
18. Способ по п.13, отличающийся тем, что катализатор сульфидирован.



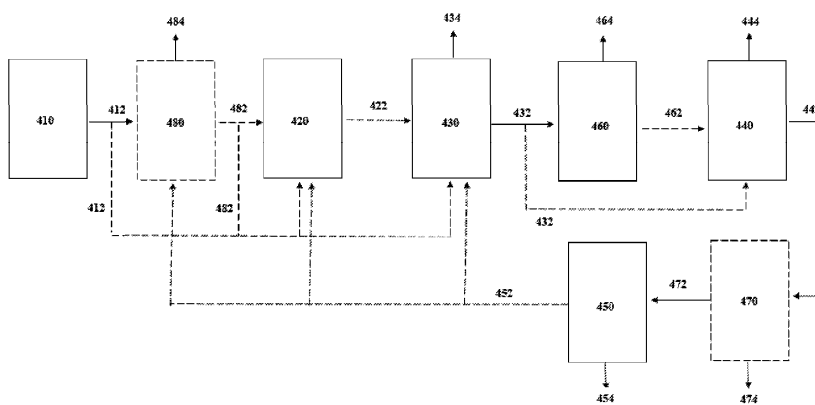
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4