



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103842299 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201280048542. 5

(22) 申请日 2012. 07. 26

(30) 优先权数据

13/196645 2011. 08. 02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/048345 2012. 07. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/019558 EN 2013. 02. 07

(73) 专利权人 瓦斯技术研究所

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 T. L. 马克 L. G. 菲利克斯

M. B. 林克 M. J. 罗伯茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 徐晶 梁谋

(51) Int. Cl.

C02F 1/20(2006. 01)

C02F 1/72(2006. 01)

C10G 1/06(2006. 01)

C10K 1/00(2006. 01)

C01C 1/247(2006. 01)

C01B 17/16(2006. 01)

C01C 1/02(2006. 01)

C01C 1/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 87104309 A, 1988. 03. 02, 说明书第15
页第3段.

EP 0623554 A1, 1994. 11. 09, 实施例1-2.

US 4415431 A, 1983. 11. 15, 实施例1-3.

US 4765873 A, 1988. 08. 23, 说明书摘要
及附图.

审查员 邹卫兵

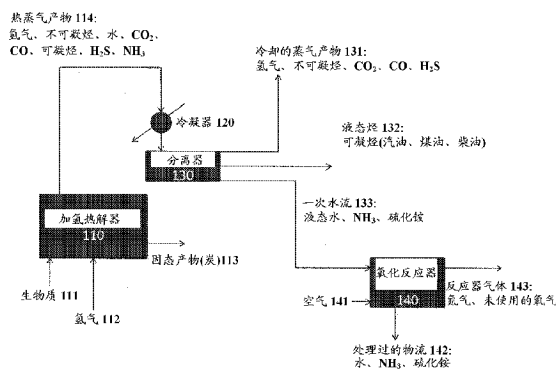
权利要求书2页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

从加氢热解产物蒸气中以硫酸铵形式除去硫化氢

(57) 摘要

本发明涉及将生物质加工成烃燃料的系统和
方法,其包括在加氢热解反应器中加工生物质产
生烃燃料和工艺蒸气流和将所述工艺蒸气流冷却
到产生水流的冷凝温度。将所述水流送到催化反
应器,在其中将其氧化以获得含有氨和硫酸铵的
产物流。所得冷却的产物蒸气流包括包含 H_2 、 CH_4 、
 CO 、 CO_2 、氨和硫化氢的不可凝工艺蒸气。



1. 将生物质加工成烃燃料的方法,其包括:
在加氢热解反应器中加工生物质以产生烃燃料、炭和工艺蒸气流;
将所述工艺蒸气流冷却到产生水流的冷凝温度;
将所述水流送到催化反应器;
将空气注入所述催化反应器中以获得含有氨和硫酸铵的含水产物流;和
获得含有包含 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、氨和硫化氢的不可凝工艺蒸气的冷却的产物蒸气流。
2. 权利要求 1 的方法,其还包括:
维持所述水流处于 9-12 的 pH 和对于在所述水流中送到所述催化反应器的每个硫原子具有 5 个氧原子的比率下。
3. 权利要求 1 的方法,其还包括:
从所述冷却的产物蒸气流中除去硫化氢。
4. 权利要求 3 的方法,其还包括:
将所述硫化氢与所述水流一起送到所述催化反应器以与在所述水流中存在的氨反应,从而形成硫化铵且随后形成硫酸铵;和
回收所述冷却的产物蒸气流产生硫化氢到硫酸铵的高总体转化率。
5. 权利要求 1 的方法,其还包括:
用酸水汽提器处理离开所述催化反应器的水流,产生主要包含氨的气流和主要包含水和硫酸铵的水流。
6. 权利要求 5 的方法,其中所述酸水汽提器安置在所述催化反应器上游。
7. 权利要求 1 的方法,其还包括:
用酸水汽提器处理所述水流,产生纯化的液态水流和主要包含氨和硫化氢的气流;
将所述纯化的液态水与所述氨和硫化氢重新组合,以便在所述催化反应器中随后处理并转化。
8. 权利要求 1 的方法,其还包括:
用安置在所述催化反应器上游的酸水汽提器处理所述水流;
从所述水流中除去所述硫化氢,产生几乎不含至不含硫化氢的冷却的工艺蒸气流,和纯化的水流。
9. 权利要求 1 的方法,其还包括:
组合由所述生物质的加氢热解生成的炭与回收的硫酸铵以产生也为土壤改良剂的用于木质纤维素生物质的营养素。
10. 权利要求 9 的方法,其还包括:
将炭和回收的硫酸铵的混合物粒化以产生也为土壤改良剂的用于木质纤维素生物质的强化营养素。
11. 权利要求 9 的方法,其还包括:
将炭、回收的硫酸铵和农业肥料的混合物粒化以产生也为土壤改良剂的用于滋养木质纤维素生物质的强化营养素。
12. 从生物质转化产物中除去硫的方法,其包括:
在加氢热解反应器中加工所述生物质,产生炭和含有氢气、水蒸气、可凝烃蒸气、不可凝烃蒸气、一氧化碳和二氧化碳的加热的工艺蒸气流;

- 将所述工艺蒸汽流冷却到冷凝温度,产生冷却并冷凝的产物流 ;
将所述冷却并冷凝的产物流分离成气态组分和液态组分 ;
获得液态烃流 ;
获得含有水、氨和硫化铵的水流 ;
获得含有包含 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、氨和硫化氢的不可凝工艺蒸汽的冷却的产物蒸汽流 ;
将所述水流送到催化反应器 ;
将空气注入所述催化反应器中,由此经催化剂氧化硫化铵,产生硫酸铵 ;
获得含有水、氨和硫酸铵的含水产物流 ;
从含有硫酸铵的所述含水产物流中蒸发过量的水,产生蒸汽和硫酸铵浓缩物 ;
冷却所述硫酸铵浓缩物以沉淀出作为结晶的硫酸铵的所述硫酸铵 ;和
滤出所述结晶的硫酸铵。
13. 权利要求 12 的方法,其还包括以下步骤 :
从含有水、氨和硫酸铵的所述水流汽提氨以产生气态氨的单独的纯化流。
14. 权利要求 13 的方法,其还包括以下步骤 :
将含有硫酸铵的所述水流引入锅炉中以将硫酸铵转化成结晶的硫酸铵和蒸汽。
15. 权利要求 12 的方法,其还包括以下步骤 :
将来自所述蒸发步骤的蒸汽送过保护床以从所述蒸汽中除去痕量的 H_2S 。
16. 权利要求 15 的方法,其还包括以下步骤 :
将通过所述保护床的所述蒸汽送到蒸汽重整器。
17. 权利要求 14 的方法,其还包括以下步骤 :
将由所述锅炉产生的蒸汽送过保护床以从所述蒸汽中除去痕量的 H_2S 。
18. 权利要求 17 的方法,其还包括以下步骤 :
将穿过所述保护床的所述蒸汽送到蒸汽重整器。
19. 权利要求 12 的方法,其中所述催化剂为单磺化酞菁钴。

从加氢热解产物蒸气中以硫酸铵形式除去硫化氢

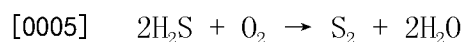
发明领域

[0001] 本发明涉及经由与氨 (NH₃) 反应以形成硫化铵而从离开加氢热解反应器的产物蒸气中除去 (H₂S) 的方法。另外,所述方法将硫化氢转化成硫酸铵。

[0002] 相关技术描述

[0003] 本发明的方法涉及从离开加氢热解反应器的排出蒸气中除去 H₂S。加氢热解反应器在本领域中已知。

[0004] 在商业上,H₂S 一般在克劳斯成套设备 (Claus plant) 中经由克劳斯法从蒸气流中除去。在克劳斯法中,将 H₂S 氧化以形成二氧化硫 (SO₂) 且随后使二氧化硫与更多的 H₂S 反应以生成水 (H₂O) 和元素硫。总反应为:



[0006] 该方法是公知的,且已经广泛用于石油产品的炼制和重整之中。然而,该方法复杂且常包括多个反应步骤。此外,以分子计,该方法可最有效地施用到含有 25% 或更多的 H₂S 的物流。如果在克劳斯成套设备中加工含有氨以及 H₂S 的物流,则该氨与该 H₂S 一起被氧化。这并不是期望的,因为氨是该加氢热解过程的潜在有价值的反应产物。

[0007] 来自加氢热解反应器的显著部分的产物蒸气流包含水蒸气和在大气压力下具有低于 70 华氏度的沸点的烃。来自加氢热解反应器的产物蒸气必须冷却到周围温度以使得液态烃作为单独的产物流回收。当产物蒸气流冷却时,在产物蒸气流中的水蒸气冷凝以形成液态水,且在产物蒸气流中显著分数的任何 H₂S 和任何 NH₃ 溶解在该液态水中。所得水溶液因而含有氨和硫化物化合物。

[0008] 可使水溶性硫化物化合物与氧气催化反应以形成稳定的硫酸盐化合物的方法公开在 Mannangeli 等的美国专利 5,207,927、Gillespie 的美国专利 5,470,486 中。Mannangeli 等教导的方法包括使含有硫化物化合物和氧气二者的水流在其中该溶液的 pH 为 9-12 且维持氧与硫的比率大于约 5 的条件下通过适当的氧化催化剂。Gillespie 教导的方法需要维持大于 12 的 pH 和大于约 4 的氧与硫的比率。两种方法都优选金属酞菁,Gillespie 优选使用碳载体。因此获得基本不含硫化物化合物的产物流,因为所有的硫化物化合物都已经转化成硫酸盐化合物。

[0009] 发明概述

[0010] 在本发明方法的加氢热解反应器中,生物质原料转化成含有以下物质的物流:

- [0011] 1. 去氧的可凝烃(性质与汽油、柴油和煤油的性质相应);
- [0012] 2. 不可凝烃蒸气(诸如甲烷、乙烷、丙烷和丁烷);
- [0013] 3. 其他不可凝蒸气(CO₂、CO 和氢气);
- [0014] 4. 水和可溶于液态水的物质如氨(NH₃)和硫化氢(H₂S)。

[0015] 由于在所述生物质原料中存在氮而使得 NH₃ 存在于所述加氢热解产物流中。由于在所述生物质原料中存在硫而使得 H₂S 存在于所述加氢热解产物流中。在所述原料中的氮和硫在所述加氢热解反应器中与氢气反应分别形成 NH₃ 和 H₂S。

[0016] 本发明的一个目的在于提供可从由生物质的加氢热解生成的产物蒸气流中除去

硫化氢的方法。在使生物质去氧并转化成包括烃的产物的过程中,氢热解实验已经显示离开所述加氢热解器的蒸气流含有按比例的水蒸气、 NH_3 和 H_2S ,这使得该产物独特地适合其中所述 H_2S 与在水溶液中的 NH_3 结合且随后氧化以形成硫酸铵的工艺。这些实验是原始的(original),且在所述蒸气流中氮化合物和硫化合物的浓度出乎意料且令人惊奇。这些实验在下文提供的实施例中详细描述。

[0017] 为了在与本发明相关的加氢热解反应器中进行加氢热解,可将来自所述反应器的某些部分的加氢热解产物流送到蒸汽重整器,且使它们在那里与蒸汽反应以生成氢气。通常,将期望将一些或全部的诸如甲烷、乙烷、丁烷等的不可凝烃蒸气送到所述重整器。随后可将这样获得的氢气引回所述加氢热解反应器,使得加氢热解可继续进行。因此可以降低或消除在与本发明相关的加氢热解过程以外对于氢气源的需要。应注意,每当在原料中存在硫时, H_2S 将存在于来自所述加氢热解过程的产物蒸气流中,且所述 H_2S 的存在产生几个问题。

[0018] 在产物蒸气流中的 H_2S 对人类具有高毒性。另外, H_2S 可使来自加氢热解反应器的产物蒸气的蒸汽重整中所涉及的催化剂中毒。此外, H_2S 可与 NH_3 反应以生成硫化铵 $((\text{NH}_4)_2\text{S})$,且随后氧化以生成硫酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$,硫酸铵是具有作为肥料的显著商业价值的产物。

[0019] 本发明公开了允许在来自生物质的加氢热解的产物蒸气中所包含的 H_2S 和 NH_3 捕集在水流中的方法。生物质加氢热解实验已经证明与本发明相关的加氢热解方法生成含有水蒸气、 H_2S 和 NH_3 的产物流,它们的量尤其使得可以获得经由转化成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 而去除 H_2S 的必要条件。在该水流中捕集的基本上全部 H_2S 都与 NH_3 反应以形成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 。另外,提供剩余的未反应的 NH_3 并将其溶解在该水流中,以根据需要将水流的pH增加到约12或更高或更低以便随后将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 转化成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。随后可使该物流在热非催化转化区中与氧气反应以将溶解的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 基本转化成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和硫代硫酸盐。根据在Gillespie的美国专利5,470,486中公开的方法,可使该物流与氧气和氧化催化剂进一步接触,或者,根据在美国专利5,207,927 (Marinangeli等)中公开的方法,可使引入的水流在存在适当催化剂的情况下与氧气反应。通过采用任一技术,在这些专利中教导的pH、氧硫摩尔比、压力、温度和液体每小时空速的范围内,由此获得含有 NH_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的水流,且随后可将这些化合物回收并作为肥料出售。用于从含有亚硫酸铵和溶解氨的水流获得硫酸铵的各种方法当前处于使用中,且上文提到的实例用来说明实现该转化现有的已确立的技术。

[0020] 可回收并作为肥料出售的这些氨衍生化合物可与通过该方法生成的炭混合并粒化以生成用以提供肥料并改进土壤的产品。同样,可被回收并作为肥料出售的通过该方法生成的这些氨衍生化合物可与炭和其他必要土壤养分及矿物混合并粒化以生成用以改善、肥化和改进土壤的产品。本领域技术人员还将显而易见,掺入炭及其他必要土壤养分和矿物的这些氨衍生化合物可制备成随时间释放的制剂以避免在农业装置中重复施用。

[0021] 还获得已经自其中除去了基本上所有的 H_2S 的产物蒸气流。该蒸气流因此可以多种方式处理,包括作为燃料使用以产生蒸汽或将其引导到蒸汽重整器中。

[0022] 附图简述

[0023] 自结合附图采用的以下详述将更好地理解本发明的这些及其他目的和特点:

[0024] 图1示出了根据本发明的一个优选的实施方案的工艺流程图,其中 H_2S 捕集在含

有 NH_3 的一次水流中并在反应器中氧化以形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

[0025] 图 2 示出了根据本发明的一个优选的实施方案的工艺流程图,其中仍然保留在冷却的蒸气产物流中的 H_2S 捕集在吸附床中;

[0026] 图 3 示出了根据本发明的一个优选的实施方案的工艺流程图,其中将保留在冷却的蒸气产物流中的 H_2S 捕集并与所述一次水流一起送到氧化反应器中,促进 H_2S 更完全地总体转化成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

[0027] 图 4 示出了根据本发明的一个优选的实施方案的工艺流程图,其中含有水、 NH_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的处理过的含水产物流在酸性气体汽提器中处理;

[0028] 图 5 示出了根据本发明的一个优选的实施方案的工艺流程图,其中在将一次水流引入氧化反应器之前酸-水汽提器从该一次水流中除去 NH_3 和 H_2S ;

[0029] 图 6 示出了根据本发明的一个优选的实施方案的工艺流程图,其合并了与冷却的蒸气产物流相关的 H_2S 去除单元和在氧化反应器上游的酸-水汽提器。

[0030] 本发明优选实施方案的详细描述

[0031] 图 1-6 示出了本发明的各种优选的实施方案。图 1 示出了说明本发明方法的最简单的实施方案的工艺流程图,其中 H_2S 捕集在含有 NH_3 的一次水流中并在反应器中氧化以形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。在该实施方案中的产物流包括主要包含工艺蒸气且含有一些 H_2S 的冷却的蒸气流、主要包含冷凝的烃的液流、主要包含氮气和氧气的第二蒸气流和主要包含水、 NH_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的处理过的水流。

[0032] 图 1 示出了本发明方法的第一且最基本的实施方案。将生物质 111 和氢气 112 引入加氢热解器 110,其生成固态碳质产物 113(称为炭)和产物蒸气流 114。固态产物 113 主要包含在生物质原料 111 加氢热解之后剩余的碳质残余物。产物蒸气流 114 在代表所述加氢热解过程的特征、至少足够高以维持所有成分处于气态的温度下离开加氢热解器 110(其可包括单个反应器或串联的多个反应器)。然而,作为所述加氢热解转化过程的特征,该温度也可比该最小值显著更高。产物蒸气流 114 主要包含:

[0033] 1. 去氧可凝烃(性质与汽油、柴油和煤油的性质相应);

[0034] 2. 不可凝烃蒸气(诸如甲烷、乙烷、丙烷和丁烷);

[0035] 3. 其他不可凝蒸气(CO_2 、 CO 和 H_2);

[0036] 4. 水和可溶于液态水的物质如氨(NH_3)和硫化氢(H_2S)。

[0037] 该蒸气流穿过冷凝器 120 或其他装置或其他装置组,其中该蒸气流温度降低到基本上所有可凝烃都可作为液流回收的点。此时,产生三个相:冷却的气相、烃相和水相。将含有所有三相的冷却的产物流送到分离器 130,其中这三相可分成三个单独的物流。

[0038] 可凝烃产物流 132 优选在此回收。最初在热产物蒸气流 114 中的 H_2S 现在被分开,一些在冷却的蒸气流 131 中离开该分离器,且一些在一次水流 133 中。在液态烃流 132 中还可存在痕量的 H_2S ,但极性 H_2S 分子在该液态烃流中的溶解性最小。

[0039] 离开该分离器的冷却的蒸气产物流 131 主要包含 H_2 、不可凝烃、 CO_2 、 CO 和 H_2S 。

[0040] 离开该分离器的一次水流 133 主要包含水、 NH_3 和硫化铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)。在该物流中的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 在来自该蒸气流中的 H_2S 进入该水流并与 NH_3 反应时生成,其也溶解于该水流中。本发明的一个目的在于以使得一次水流 133 的 pH 为约 12 的方式控制本发明的方法,意思是在该水流中 NH_3 (作为 NH_4OH) 的浓度足够大以生成强碱性溶液。这是有帮助的,在某种程

度上有助于稳定 H_2S 且增加其在水流中的溶解性。它对于氧化反应器 140 的操作也是一个优选的条件,在氧化反应器 140 中将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 氧化以生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

[0041] 随后将来自分离器 130 的一次水流 133 引入在本文中也称作催化反应器的氧化反应器 140。还将空气流 141 引入该氧化反应器,其量足以对于每摩尔硫供应约 5 摩尔的氧气。在适当温度和压力下在存在适当催化剂的情况下反应且历时足够的停留时间之后,在一次水流 133 中的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 基本完全氧化。

[0042] 根据本发明方法的该第一实施方案,处理过的含水产物流 142 优选自该氧化反应器获得,其包含 NH_3 、液态水和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。另外,反应器气体产物流 143 自该氧化反应器获得,主要包含氮气和未使用的氧气且含有痕量的 NH_3 和水蒸气。应该注意到,在该第一实施方案中,显著浓度的 H_2S 仍然存在于离开分离器单元 130 的冷却的产物蒸气流 131 中。

[0043] 图 2 为图示本发明方法的一个实施方案的工艺流程图,其中仍然存在于冷却的蒸气产物流中的 H_2S 捕集在吸附床中。在这种情况下,基本完成了保留在冷却的产物蒸气流中的 H_2S 的去除。

[0044] 图 2 图示本发明方法的第二实施方案。在该第二实施方案中,在分离器 230 的下游增加了 H_2S 去除单元 250。一次冷却的蒸气产物流 231 通过 H_2S 去除单元 250 (其可包括吸附床、液体洗涤或其他类似设备)。在一次冷却的蒸气产物流 231 中的 H_2S 自一次冷却的蒸气产物流 231 基本完全除去,且获得主要包含 H_2 、 CO 、 CO_2 和不可凝烃蒸气的二次冷却的蒸气产物流 251。在该实施方案中,该 H_2S 并未回收,且例如将在 H_2S 去除单元 250 在含 H_2S 的废物适当丢弃的情况下再生时被抛掉。

[0045] 图 3 图示本发明方法的第三实施方案。在该第三实施方案中,如上文在第二实施方案中所述,在分离器 330 的下游增加了 H_2S 去除单元 350。一次冷却的蒸气产物流 331 通过 H_2S 去除单元 350 (其可包括可重复使用的吸附床、胺涤气器或某些类似设备)。在一次冷却的蒸气产物流 331 中的 H_2S 被基本完全除去,且获得主要包含 H_2 、 CO 、 CO_2 和不可凝烃蒸气的二次冷却的蒸气产物流 351。然而,在该第三实施方案中, H_2S 从 H_2S 去除单元 350 在主要包含气态 H_2S 的物流 352 中回收且与一次水流 333 一起送到氧化反应器 340。在该氧化反应器中,气态 H_2S 物流 352 与一次水流 333 和适当的催化剂接触并形成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$,随后将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 氧化以形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。以此方式,获得仅含有痕量的 H_2S 且主要包含 H_2 、不可凝烃、 CO_2 和 CO 的二次冷却的产物蒸气流 351。另外, H_2S 的总体转化率增加,且其比在上文所述的本发明方法的第一实施方案中高。

[0046] 图 4 图示本发明方法的第四实施方案。氨 (NH_3) 是潜在有价值的产物,且在本发明方法的第四实施方案中在酸-水汽提器 460 中将其从离开氧化反应器 440 的一次处理过的水流 442 中分离。该方法允许回收主要包含 NH_3 的气流 461,而水和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 自酸-水汽提器在二次处理过的水流 462 中单独地回收。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为高度水溶性的,且 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的水溶液具有作为农业肥料的潜在价值。如果需要,则该溶液可通过进一步加热二次处理过的水流 462 来浓缩,这可馏出在该物流中的一些或所有水。

[0047] 图 5 图示本发明方法的第五实施方案。该实施方案以在氧化反应器 540 上游的酸-水汽提器 560 为特点,酸-水汽提器 560 从分离器接受一次水流 533。水、 NH_3 和 H_2S 及通过 NH_3 与 H_2S 的反应形成的任何 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 在酸-水汽提器 560 中除去且作为气流 562 离开酸-水汽提器。由此生成纯化的液态水流 561。该纯化的水流 561 随后作为产物流得到。

如果需要,则可使该纯化的水流 561 的一部分与来自酸-水汽提器的 NH_3 及 H_2S 的气流 562 接触。在这种情况下,该 NH_3 和 H_2S 返回溶解在该部分液态水流 561 中,形成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$,且随后将该溶液引入氧化反应器 540,以便转化成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。然而,优选不使该纯化的水流与气流 562 返回接触且优选根据需要将物流 562 冷却,以使得在该物流中的水冷凝且在该物流中的 NH_3 和 H_2S 回到溶液中,形成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$,且随后将该溶液引入氧化反应器 540 中,以便转化成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。该方法使得可以得到纯化的水流 561 且在氧化反应器 540 的出口处产生水、 NH_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的浓缩的处理流 542。

[0048] 图 6 图示本发明方法的第六实施方案。该实施方案以在氧化反应器 640 上游的酸-水汽提器 660 为特点,其从分离器 630 接受一次水流 633。该实施方案还以在分离器 630 下游的 H_2S 去除单元 650 为特点,如在上文所述的第三实施方案中。一次冷却的蒸气产物流 631 通过 H_2S 去除单元 650 (其可包括吸附床、胺涤气器或某些类似设备)。在一次冷却的蒸气产物流 631 中的 H_2S 被基本完全除去,且获得主要包含 H_2 、 CO 、 CO_2 和不可凝烃蒸气的二次冷却的产物蒸气物流 651。如在第三实施方案中,将 H_2S 回收在主要包含气态 H_2S 的物流 652 中且将其送到氧化反应器 640。

[0049] 如上文在第五实施方案的描述中所述,在酸-水汽提器 660 中将溶解的 NH_3 和 H_2S 及通过 NH_3 与 H_2S 的反应形成的任何 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 驱逐出一次水流 633。水、 NH_3 和 H_2S 及通过 NH_3 与 H_2S 的反应形成的任何 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 在酸-水汽提器 660 中除去且作为气流 662 离开该酸-水汽提器。由此生成纯化的水流 661。该纯化的水流 661 随后作为产物流得到。如果需要,则可使该纯化的水流 661 的一部分与来自该酸-水汽提器的 NH_3 及 H_2S 的气流 662 返回接触。在这种情况下,该 NH_3 和 H_2S 返回溶解在该部分液态水流 661 中,形成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$,且随后将该溶液引入氧化反应器 640,以便转化成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。然而,优选不使该纯化的水流与气流 662 返回接触且优选根据需要将物流 662 冷却,以使得在该物流中的水冷凝且在该物流中的 NH_3 和 H_2S 回到溶液中,形成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$,且随后将该溶液引入氧化反应器 640 中,以便转化成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。该方法使得可以得到纯化的水流 661 且在氧化反应器 540 的出口处产生水、 NH_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的浓缩的处理流 642。也将来自 H_2S 去除单元的回收的 H_2S 的物流 652 引入该氧化反应器中。

[0050] 本发明方法的该第六实施方案使得可以得到纯化的水流 661 且在氧化反应器 640 的出口处产生水、 NH_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的浓缩的处理流 642。其还提供冷却的蒸气产物的二次流 651,二次流 651 可含有小浓度的 H_2S 且促进 H_2S 至 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 产物的高度总体转化。

[0051] 已经发现由生物质(水陆基生物质、来自利用这些材料的工艺的废物)以及得自生物质或石油的塑料的加氢热解生成的炭是基本惰性的碳质材料,其不含对人类或植物有害的烃污染物。本发明的一个意图在于组合由生物质或塑料的加氢热解生成的炭与自该工艺回收的硫酸铵以生成作为粉末、颗粒状或粒化材料的农业肥料产物,该农业肥料产物可改善作为农业基材使用的土壤的品质以及提供用于供养木质纤维素生物质的施肥组分。

实施例

[0052] 使具有代表大多数木材物类的性质的木材样品进行加氢热解。该木材的元素组成提供在下表 A 中。该组成在总体基础(包括在原料中的水分和灰分)和在无水无灰(MAF)的基础上提供。如在表 A 中可看出,在木材中存在少但显著量的氮和硫。

[0053] 在离开实验性加氢热解器的蒸气流中获得的加氢热解产物的产率在表 B 中给出。在来自加氢热解器的蒸气流中最终并没有见到最初在该木材中存在的所有氮和硫。一些硫和一些氮在来自加氢热解器的固态产物（包括炭和灰分）的物流中以化学方式结合在一起。然而，该实验证明，在 MAF 基础上，在一次产物蒸气流中 NH_3 的产量占原料质量的 0.18%。在 MAF 基础上， H_2S 的产量构成原料质量的 0.05%。应该注意到在表 B 中的总质量合计达 104.83%。这是由于在加氢热解过程中给定量的无水无灰的木材与氢气反应，且所得产物具有比反应的木材更大的总质量。

[0054] 例如，可以假定 1 千克的无水无灰的木材进行加氢热解。在这种情况下，蒸气流含有 1.8 克 NH_3 和 0.5 克 H_2S 。由于 NH_3 和 H_2S 的不同摩尔质量，这等同于 0.106 摩尔的 NH_3 和 0.014 摩尔的 H_2S 。 NH_3 与 H_2S 的摩尔比因此为 7.4:1。为了在水溶液中形成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，对于每摩尔 H_2S 需要两摩尔 NH_3 。在离开加氢热解反应器的蒸气流中 NH_3 和 H_2S 的相对量大于使在该物流中的所有 H_2S 与 NH_3 反应的量，且生成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的水溶液。

[0055] 另外，在加氢热解过程中与氢气的相互作用将在干燥无灰木材中的显著分数的氧转化成在离开加氢热解过程的蒸气流中的水蒸气。即使原料是完全干燥的，在木材原料的加氢热解期间仍然存在显著的水形成，且所生成的水的量足以将在加氢热解产物蒸气流中存在的所有 NH_3 和 H_2S 实质上且完全溶解。

[0056] 虽然离开加氢热解反应器的所有或几乎所有的 NH_3 最后都溶解于一次水流中，但 H_2S 在水溶液中的溶解性取决于多种因素，诸如温度、压力和溶液的 pH。 NH_3 溶解于一次水流中将使溶液呈碱性，且这将显著增加 H_2S 在该碱性水溶液中的溶解性。 H_2S 和 NH_3 在水溶液中自发地反应以形成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，尽管该硫化物可能以离解形式存在。然而，当将工艺蒸气冷却时，在产物蒸气流中的 H_2S 不可能全部进入一次水流中。在实践中仍然不可能产生含有显著浓度的 H_2S 的冷却的蒸气流。上述的本发明方法的各种实施方案提供该剩余浓度的 H_2S 可从冷却的蒸气流中除去且最终与 NH_3 和氧气反应以形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的方法。

[0057] 在实际实践中，传送到加氢该加氢热解器的生物质原料还将含有一定的水分，因此在来自该加氢热解器的加热的蒸气流中的实际量的水蒸气将比如果原料干燥的情况含有显著更多的水。该现象有助于从冷却的蒸气流中除去 H_2S ，因为在一次水流中 NH_3 和 H_2S 的浓度将比如果原料完全干燥时它们的浓度更低，意思是更多的 H_2S 可在如上所述本发明方法的实施方案的冷凝器和分离器中从冷却的蒸气流中汽提。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 在水中的溶解性非常高，且含有高达 52 质量 % 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液似乎是市售可得的。

[0058] 表 A. 木材原料的组成

[0059]

木材	初始组成	初始组成, MAF 基础
% C (MF)	47.6	50.2
% H (MF)	5.7	6.0
% O (MF)	41.2	43.5
% N (MF)	0.2	0.2
% S (MF)	0.1	0.1
% 灰分 (MF)	1.1	
% 水分	4.3	

[0060] 表 B. 来自木材的加氢热解的热蒸气产物的在无水无灰 (MAF) 基础上产率

[0061]

木材加氢热解热蒸气产物产率 (MAF 基础) :	重量 %
汽油	16
柴油	10
炭	13
水	36
CO	8.4
CO ₂	8.4
C ₁ -C ₃	12.8
H ₂ S	0.05
NH ₃	0.18

[0062] 并不是所有的生物质都相同, 且还试验了在机械性质、生长周期和组成方面与木材显著不同的第二原料。该原料为玉米秸。玉米秸包括在已经收获了植物的营养部分之后留下的玉米杆和皮的残余物。所检验的样品代表在收获玉米期间产生的大多数类型的玉米秸。玉米秸样品的组成在表 C 中在总体基础 (包括在原料中的水分和灰分) 上和在水无灰 (MAF) 基础上提供。如在表 C 中可看出, 正如木材原料的情况一样, 在玉米秸中存在少但显著量的氮和硫。如从该表中可看出, 玉米秸样品含有比木材样品多很多的灰分和多很多的水分。

[0063] 与木材原料一样, 在离开玉米秸加氢热解过程的热产物蒸气中硫化氢与氨的比率非常重要。在 MAP 基础上, 发现玉米秸的加氢热解产物蒸气组成与木材的加氢热解产物蒸气组成非常类似。相关值示于表 D 中。在表 B 与表 D 之间的一个显著不同与在产物蒸气中的 NH₃ 和 H₂S 的浓度有关。在玉米秸的情况下, 在产物蒸气中 NH₃ 与 H₂S 的摩尔比为 15.2。此外, 存在更加充足的 NH₃ 以与在产物蒸气中的 H₂S 反应并形成硫化铵。正如木材的情况, 在玉米秸的加氢热解期间存在更加充足的所形成的水以将任何硫化铵完全溶解, 且经过本发明的方法将载在溶液中。应该注意到在表 D 中的总质量合计达 106%。这是由于在加氢热解过程中给定量的无水无灰的玉米秸与氢气反应, 且所得产物具有比反应的原料更大的总质量。

[0064] 表 C. 典型玉米秸样品的组成

[0065]

玉米秸	初始组成	初始组成, MAF 基础
% C (MF)	38.0	50.7
% H (MF)	4.8	6.4
% O (MF)	31.2	41.6
% N (MF)	0.9	1.2
% S (MF)	0.1	0.2
% 灰分 (MF)	8.3	
% 水分	20.0	

[0066] 表 D. 在 MAF 基础上典型玉米秸的加氢热解的流出蒸气的组成

[0067]

玉米秸加氢热解热蒸气产物产率 (MAF 基础)	重量 %
汽油	15
柴油	9
炭	15
水	36
CO	8.4
CO ₂	8.4

C ₁ -C ₃	13.8
H ₂ S	0.12
NH ₃	0.92

[0068] 虽然在上述说明书中已经关于某些优选的实施方案描述了本发明,且许多细节是出于说明的目的而陈述,但本发明的技术人员将显而易见本发明对另外的实施方案敏感且在本文中描述的某些细节可在不脱离本发明的基本原则的情况下显著改变。

热蒸气产物 114:

氢气、不可凝烃、水、 CO_2 、

CO 、可凝烃、 H_2S 、 NH_3

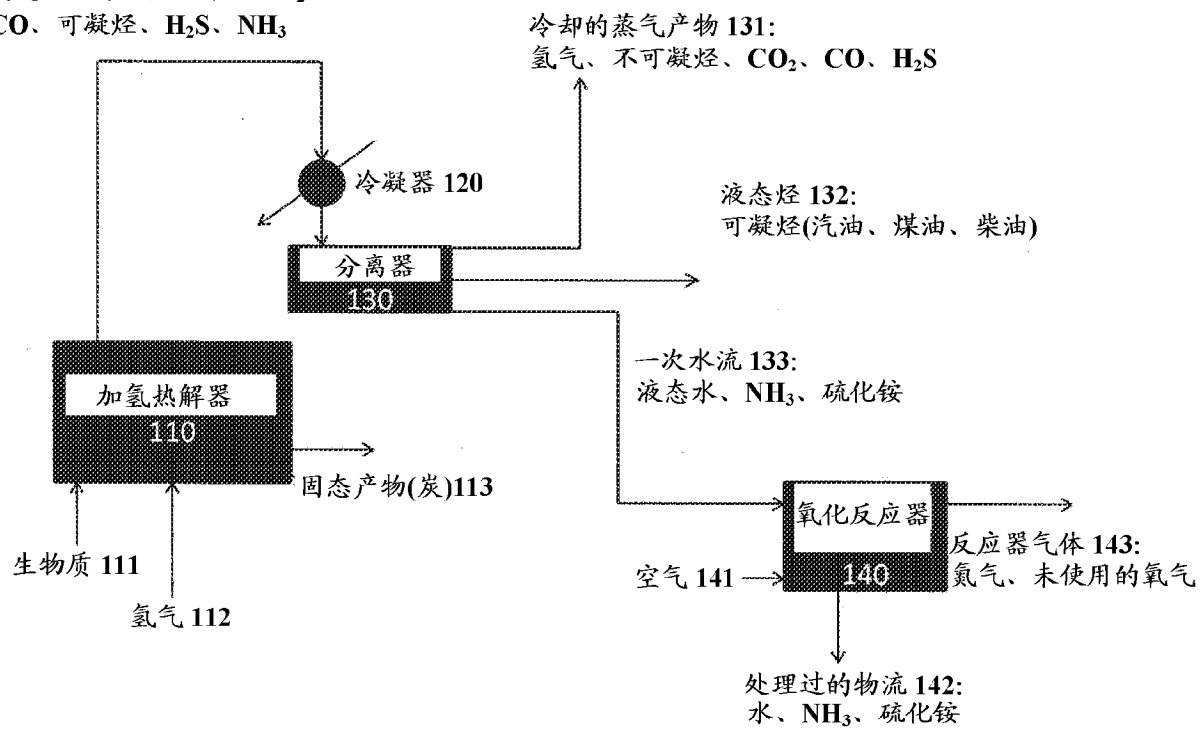


图 1

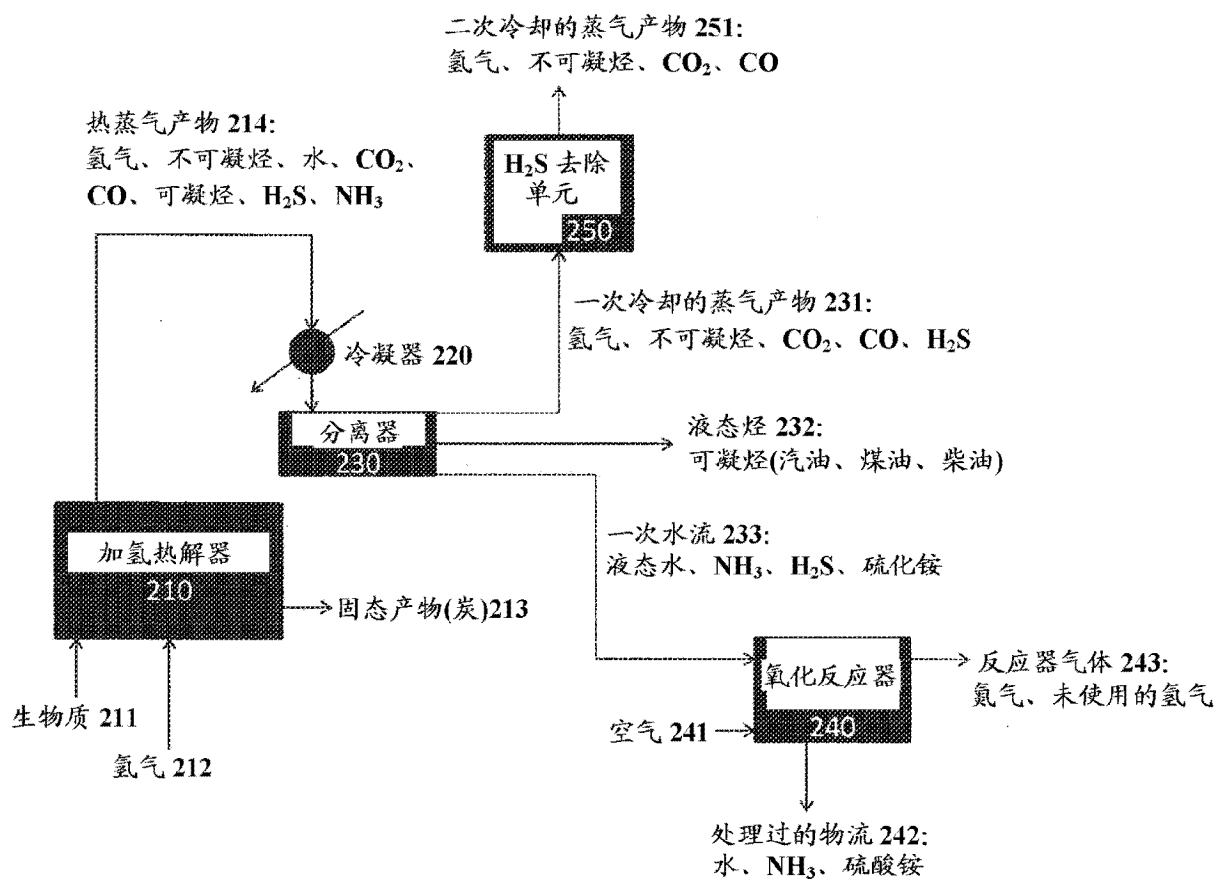


图 2

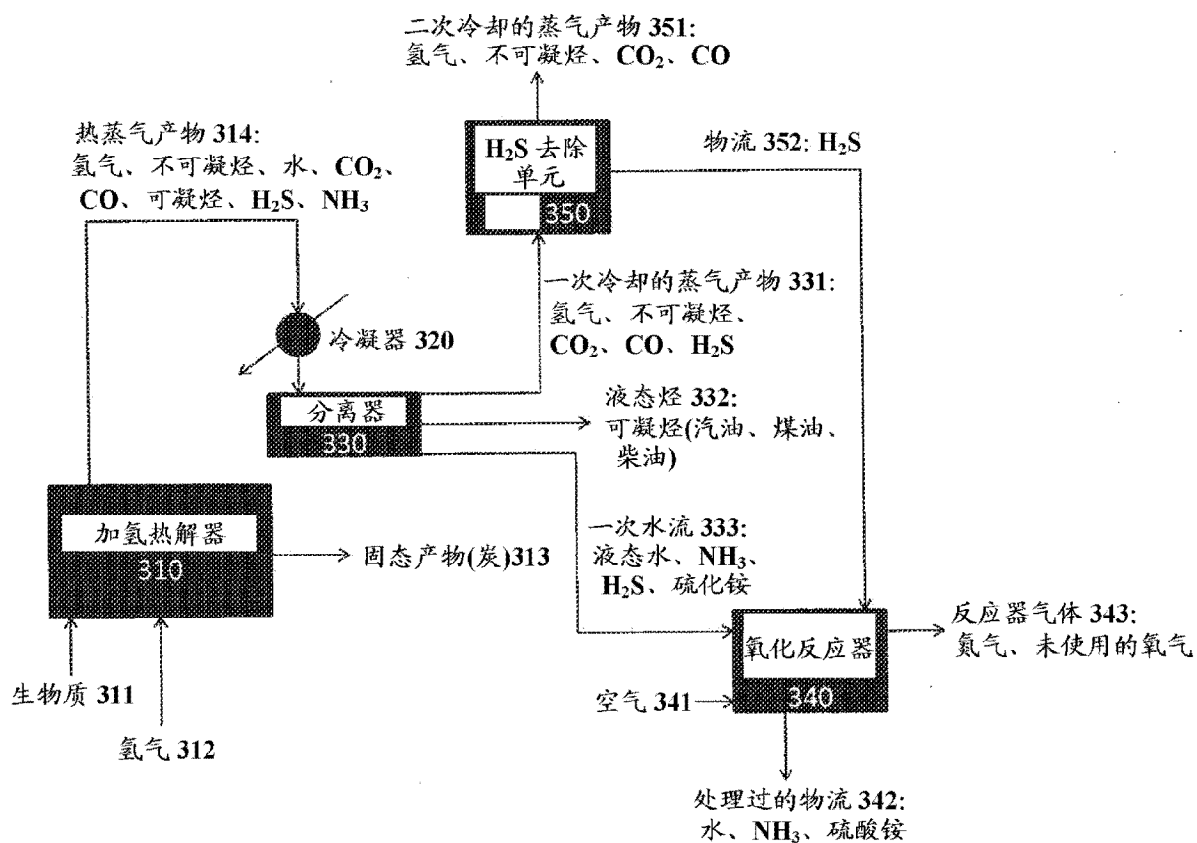


图 3

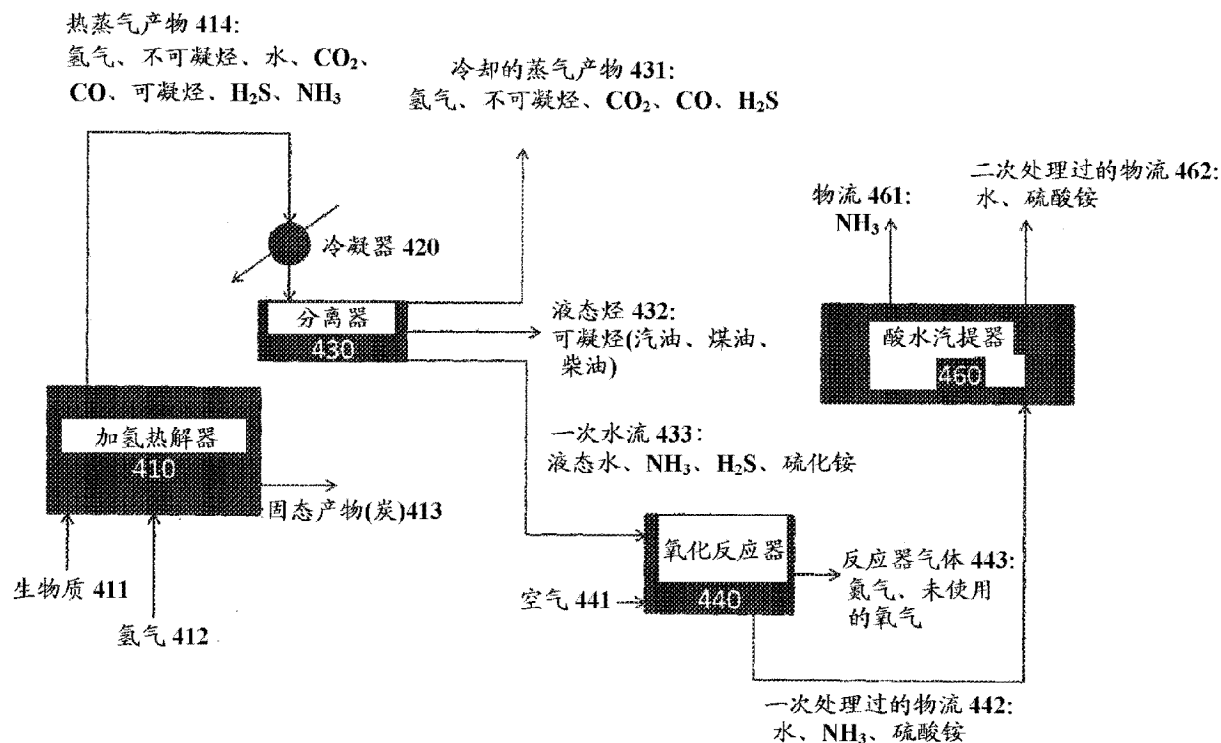


图 4

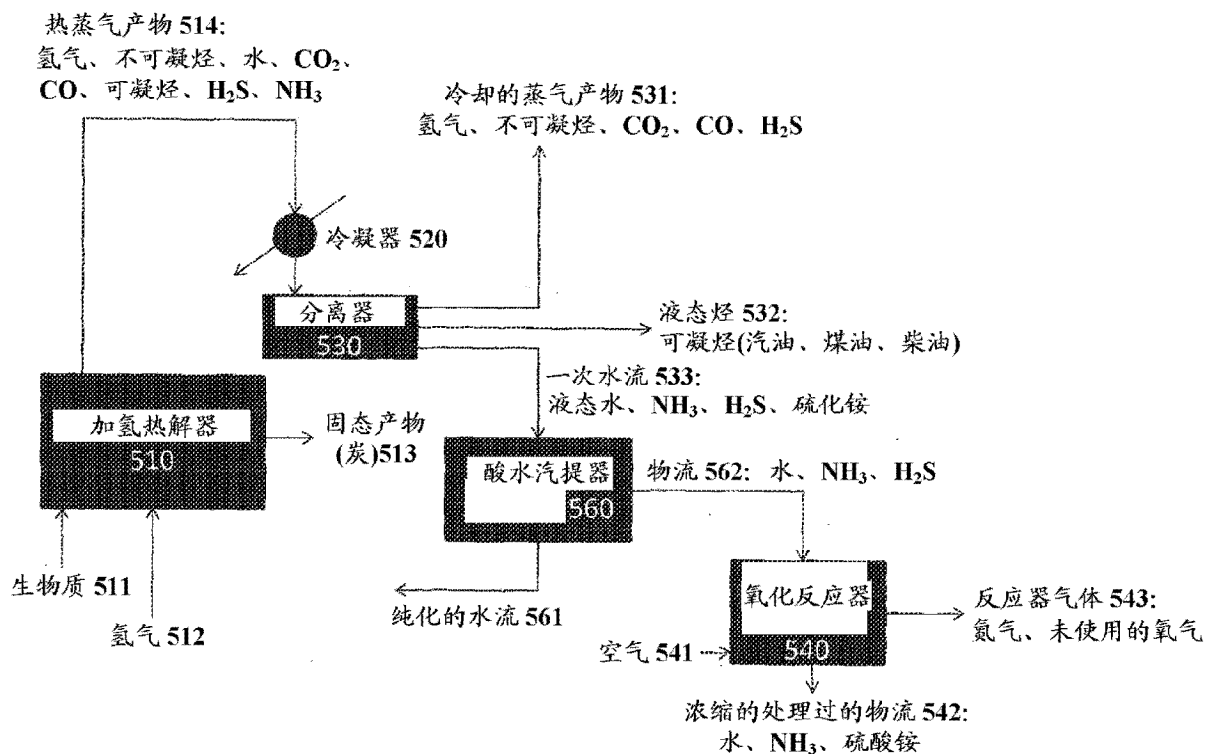


图 5

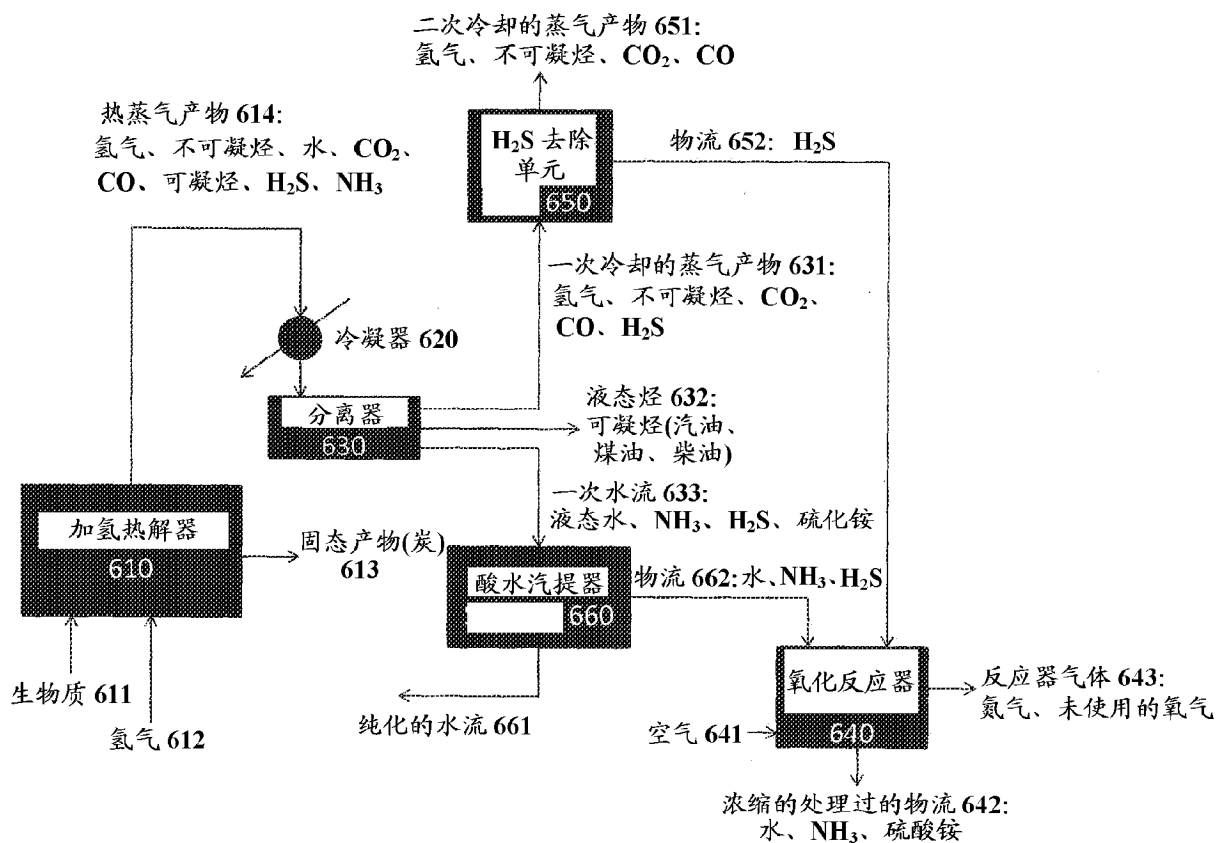


图 6