



(10) 申请公布号 CN 116348201 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 27

(21) 申请号 202180072396.9

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

(22) 申请日 2021.12.24

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(30) 优先权数据

(51) Int.Cl.

2020-217587 2020.12.25 JP

B01J 23/72 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/048172 2021.12.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/138910 JA 2022.06.30

(71) 申请人 引能仕株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 小林笃司 后藤晃 梶田琢也

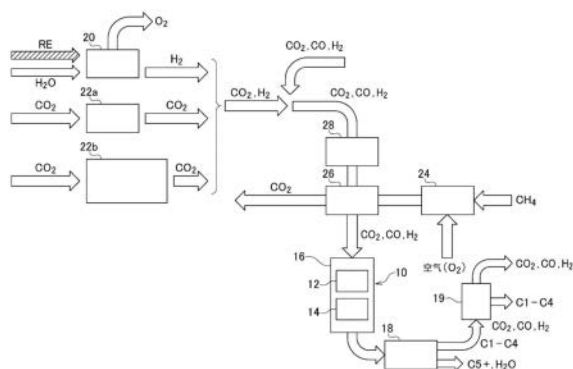
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

烃制造方法

(57) 摘要

一种烃制造方法,包括:使用原料气体中所含的二氧化碳来制造一氧化碳的第一制造工序;以及使用原料气体中所含的氢气和一氧化碳来制造烃的第二制造工序。原料气体包含并非来自化石燃料的二氧化碳、一氧化碳和氢气中的至少一种。



1. 一种烃制造方法,其特征在于,包括:
使用原料气体中所含的二氧化碳来制造一氧化碳的第一制造工序;以及,
使用原料气体中所含的氢气和所述一氧化碳来制造烃的第二制造工序,
所述原料气体包含并非来自化石燃料的二氧化碳、一氧化碳和氢气中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的烃制造方法,其特征在于,所述原料气体包含所述第一制造工序或所述第二制造工序中产生的未反应气体。
3. 根据权利要求1或2所述的烃制造方法,其特征在于,所述原料气体包含通过使用可再生能源的水的电解而制造的氢气。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的烃制造方法,其特征在于,所述原料气体包含从大气中回收的二氧化碳。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的烃制造方法,其特征在于,所述原料气体包含从燃烧废气中回收的二氧化碳。
6. 根据权利要求1~4中任一项所述的烃制造方法,其特征在于,还具备以下工序:
烃气体分离工序,从由所述第二制造工序制造的烃中分离出碳数为4以下的烃气体;
燃烧工序,燃烧所述烃气体;以及
升温工序,使用所述燃烧工序中生成的燃烧废气对所述原料气体进行升温,
所述原料气体包含从所述燃烧废气中回收的二氧化碳。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的烃制造方法,其特征在于,所述第一制造工序通过逆变换反应来制造一氧化碳。
8. 根据权利要求1~6中任一项所述的烃制造方法,其特征在于,所述第一制造工序通过电解还原来制造一氧化碳。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的烃制造方法,其特征在于,所述第二制造工序通过基于FT法(Fischer-Tropsch process)的反应来生成烃。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的烃制造方法,其特征在于,还包括以下工序:
再循环气体分离工序,使由所述第二制造工序排出的气体中所含的二氧化碳、一氧化碳和氢气中的至少一种以再循环气体的形式分离;以及
混合工序,将分离出的所述再循环气体混合到所述第一制造工序中使用的原料气体中。
11. 根据权利要求10所述的烃制造方法,其特征在于,包括:
烃气体分离工序,从由所述第二制造工序制造的烃中分离出碳数为4以下的烃气体,
所述烃气体分离工序和所述再循环气体分离工序中的至少一者通过膜分离法、变压吸附法(Pressure Swing Adsorption)和变温吸附法(Thermal Swing Adsorption)中的至少任意一种方法来将对象物分离。
12. 根据权利要求3所述的烃制造方法,其特征在于,所述第一制造工序或所述第二制造工序包括产生水的反应,
将所述反应中产生的水作为所述电解的原料。

烃制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造烃的技术。

背景技术

[0002] 作为有效利用废气等中所含的二氧化碳的方法,已有研究在催化剂的存在下由二氧化碳和氢气生成高能量密度的液态烃(例如专利文献1)。另外,作为用氢气和一氧化碳生成烃的方法,已知有费托合成法(Fischer-Tropsch process;以下适当简称为“FT法”)(参照非专利文献1)。

[0003] 另外,还已知基于用天然气作为原料的天然气制油技术(GTL;Gas to Liquid)制造液体燃料(参照专利文献2)。基于GTL制造液体燃料包括:由天然气制造氢气和一氧化碳的改性工序;以及基于FT法的合成工序,FT法以由氢气和一氧化碳构成的合成气为原料制造高级石蜡。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平7-80309号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2008-248179号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:Energy&Fuels, Vol.23, 4195 (2009)

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 近年来,减少各种经济活动中产生的二氧化碳成为一大课题。因此,作为用于制造烃的燃料,要求尽量减少使用属于化石燃料的天然气、煤等。

[0012] 本发明正是鉴于这种情况而做出的,其示例性目的之一在于:提供一种新技术以降低用于制造烃的原料中所含的来自化石燃料的物质。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 为解决上述技术问题,本发明的某个方式的烃制造方法包括:使用原料气体中所含的二氧化碳来制造一氧化碳的第一制造工序;以及使用原料气体中所含的氢气和一氧化碳来制造烃的第二制造工序。原料气体包含并非来自化石燃料的二氧化碳、一氧化碳和氢气中的至少一种。

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本发明的一个方式,可以降低用于制造烃的原料中所含的来自化石燃料的物质。

附图说明

[0017] 图1是展示包含本实施方式的烃制造方法的大致流程图的示意图。

具体实施方式

[0018] 首先,列举本发明的方式。本发明的某个方式的烃制造方法包括:使用原料气体中所含的二氧化碳来制造一氧化碳的第一制造工序;以及使用原料气体中所含的氢气和一氧化碳来制造烃的第二制造工序。原料气体包含并非来自化石燃料的二氧化碳、一氧化碳和氢气中的至少一种。

[0019] 根据该方式,可以降低用于制造烃的原料气体中所含的来自化石燃料的二氧化碳、一氧化碳和氢气中的至少一种。

[0020] 原料气体可以包含第一制造工序或第二制造工序中产生的未反应气体。未反应气体是指例如二氧化碳、一氧化碳、氢气等。由此,可以提高第一制造工序或第二制造工序中原料气体的利用效率。

[0021] 原料气体可以包含通过使用可再生能源的水的电解而制造的氢气。由此,可以在抑制二氧化碳排放的同时生成氢气。

[0022] 原料气体可以包含从大气中回收的二氧化碳。由此,可期待减少大气中的二氧化碳。

[0023] 原料气体可以包含从火力发电、化学工厂等排出的燃烧废气中回收的二氧化碳。由此,可期待减少大气中的二氧化碳。

[0024] 可以进一步具备以下工序:烃气体分离工序,从由第二制造工序制造的烃中分离出碳数为4以下的烃气体;燃烧工序,燃烧烃气体;以及升温工序,使用燃烧工序中生成的燃烧废气对原料气体进行升温。原料气体可以包含从燃烧废气中回收的二氧化碳。由此,向大气中排放的二氧化碳降低。另外,可以降低旨在获得原料的化石燃料消耗。

[0025] 第一制造工序可以通过逆变换反应(RWGS:Reverse Water Gas Shift)来制造一氧化碳。

[0026] 第一制造工序可以通过电解还原来制造一氧化碳。

[0027] 第二制造工序可以通过基于FT法(Fischer-Tropsch process)的反应来生成烃。

[0028] 还可以包括以下工序:再循环气体分离工序,使由第二制造工序排出的气体中所含的二氧化碳、一氧化碳和氢气中的至少一种以再循环气体的形式分离;以及混合工序,将分离出的再循环气体混合到第一制造工序中使用的原料气体中。由此,可以提高第一制造工序或第二制造工序中原料气体的利用效率。

[0029] 烃气体分离工序和再循环气体分离工序中的至少一者可以通过膜分离法、变压吸附法(Pressure Swing Adsorption)或变温吸附法(Thermal Swing Adsorption)中的至少任意一种方法来将对象物分离。

[0030] 第一制造工序或第二制造工序可以包括产生水的反应。反应中产生的水可以作为电解的原料。

[0031] 需要说明的是,以上构成要素的任意组合、在方法、装置、系统等之间变换本发明的体现作为本发明的方式也是有效的。另外,适当组合上述各要素的结果也可包含在本专利申请要求专利保护的发明的范围内。

[0032] 以下,一边参照附图一边基于优选的实施方式对本发明进行说明。实施方式仅为示例,不对发明作出限定,实施方式中记述的全部特征或其组合并不一定是发明的本质所在。对各附图中所示的相同或等同的构成要素、部件、处理标注相同的符号,适当省略重复

的说明。另外,各附图中所示的各部分的比例尺和形状是为了便于说明而设定的,除非另有说明,否则不应作限定性解释。另外,即使是相同的部件,有时各附图之间的比例尺等也会稍有不同。此外,当本说明书或权利要求书中使用“第一”、“第二”等术语时,除非另有说明,否则不代表任何顺序或重要程度,仅用于区分某一特征和其它特征。

[0033] 图1是展示包含本实施方式的烃制造方法的大致流程图的示意图。首先,对用本实施方式的反应装置制造烃的催化系统的一个例子进行说明。图1所示的催化系统10具备:逆变换反应装置12,其配置在上游侧;FT反应装置14,其配置在逆变换反应装置12的下游侧;以及反应器16,其容纳逆变换反应装置12和FT反应装置14。

[0034] 逆变换反应装置12从上游侧导入包含氢气和二氧化碳(和一氧化碳)的原料气体,利用内置的逆变换催化剂,通过逆变换反应由二氧化碳生成一氧化碳。换言之,本实施方式的烃制造方法包括使用原料气体中所含的二氧化碳来制造一氧化碳的工序(第一制造工序)。需要说明的是,第一制造工序也可以通过电解还原来生成一氧化碳。

[0035] FT反应装置14导入逆变换反应装置12中生成的包含一氧化碳和氢气的气体,利用内置的FT催化剂,通过基于FT法的反应来生成气态或液态的烃。换言之,本实施方式的烃制造方法包括使用原料气体中所含的氢气和一氧化碳来制造烃的工序(第二制造工序)。

[0036] FT反应装置14生成碳数1~4的气态的烃 CH_4 、C2-C4成分(例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷)以及是碳数5以上的烃且在常压下为液态的油分成分即C5+成分(例如直链烷烃中碳数n为5以上的成分)。通过用气液分离器18将所生成的气体成分与液体成分(水分和油分)进行气液分离,并根据情况进行分馏,可以提取出所期望的成分。例如,将用气液分离器18分离出的液体成分用油水分离器分离成C5+成分和水。

[0037] 用气液分离器18分离出的气体成分通过分离器19分离为气态的烃(C1-C4)和包含从FT反应装置14排出的未反应的二氧化碳、一氧化碳和氢气中的至少一种的再循环气体。用气液分离器18分离出气体成分并用分离器19从该分离出的气体成分中分离出气态的烃(C1-C4)的处理相当于烃气体分离工序。另外,用气液分离器18分离出气体成分并用分离器19从该气体成分中分离出再循环气体的处理相当于再循环气体分离工序。本实施方式中,对烃气体分离工序和再循环气体分离工序进行了区分说明。但是,从气态的烃(C1-C4)与再循环气体的混合气体(FT反应装置14中生成的气体成分)中分离出烃(C1-C4)的工序也可以相当于从该混合气体中分离出再循环气体的工序。同样地,从该混合气体中分离出再循环气体的工序也可以相当于分离烃(C1-C4)的工序。在这种情况下,烃气体分离工序和再循环气体分离工序可以解释为一个分离工序。分离器19可以是能够通过膜分离法、变压吸附法或变温吸附法中的至少任意一种方法来将对象物分离的装置。在烃气体分离工序中,该对象物为碳数4以下的烃气体;在再循环气体分离工序中,该对象物为再循环气体。需要说明的是,烃气体分离工序和再循环气体分离工序用不同的分离器实施的情况下,可以是烃气体分离工序和再循环气体分离工序中的任一者通过膜分离法、变压吸附法或变温吸附法中的任一方法来将对象物分离。

[0038] 接着,对获得原料气体中所含的二氧化碳、一氧化碳、氢气的工艺进行说明。图1所示的氢气供给器20通过使用来自可再生能源的电力RE电解所供给的水来生成氢气,供至下游侧。由此,可以在抑制二氧化碳排放的同时或更优选为不排放二氧化碳地生成氢气。另外,二氧化碳供给器22a通过直接空气回收(DAC:Direct Air Capture),回收大气中的二氧

化碳,供至下游侧。由此,可期待减少大气中的二氧化碳。另外,二氧化碳供给器22b通过化学吸附法分离回收后述的燃烧废气中所含的二氧化碳,供至下游侧。由此,向大气中排放的二氧化碳降低。另外,可以降低旨在获得原料的化石燃料消耗。

[0039] 从氢气供给器20和二氧化碳供给器22a、22b供给的氢气和二氧化碳作为配置在下游侧的催化系统10的原料气体使用。另外,氢气供给器20等与催化系统10之间的流路上设有合流流路,合流流路使经分离器19分离出的作为再循环气体的二氧化碳、一氧化碳、氢气混合到原料气体中(混合工序)。换言之,原料气体可以包含分离出的再循环气体(未反应气体)。由此,可以提高催化系统10中原料气体的利用效率。

[0040] 另外,催化系统10使用的原料气体包含并非来自化石燃料的二氧化碳、一氧化碳和氢气中的至少一种。换言之,可以降低用于制造烃的原料气体中所含的来自化石燃料的二氧化碳、一氧化碳和氢气中的至少一种。

[0041] 如上所述,气液分离器18和分离器19从由FT反应装置14制造的烃中分离出碳数为4以下的烃气体(烃气体分离工序)。之后,分离出的烃气体(例如甲烷)在锅炉24中与空气一起燃烧(燃烧工序),高温的燃烧废气送至预热器26。预热器26中,经泵28升压的原料气体与燃烧废气之间进行热交换(升温工序),升温的原料气体被供至催化系统10,进行后续的反应。经预热器26热交换的燃烧废气被供至二氧化碳供给器22b,二氧化碳被回收。

[0042] 需要说明的是,逆变换反应装置12和FT反应装置14均可以包括产生水的反应。因此,经气液分离器18、后续的油水分离器分离出的水可以作为氢气供给器20中电解的原料。

[0043] 接着,对逆变换反应装置12中使用的逆变换催化剂进行详细说明。逆变换催化剂可以含有金属铜、或氧化铜(CuO)或这两者。铜系催化剂体作为催化剂发挥作用期间,铜系催化剂体至少包含金属铜。因此,催化剂在用于反应之前要进行还原处理。还原处理前的铜系催化剂体大多包含氧化铜。

[0044] 将铜系催化剂体中所含的铜成分的量全部换算成金属铜的量时,以铜系催化剂体整体的质量为基准,铜系催化剂体中的铜成分的含量优选为20~100质量%。

[0045] 铜系催化剂体还可以含有氧化锌(ZnO)。铜系催化剂体含有氧化锌时,可以更高效率地生成液态烃。将铜系催化剂体中所含的铜元素的量全部换算成氧化铜的量时,以氧化铜和氧化锌的总量为基准,氧化锌的量的比例优选为10~70质量%,更优选为20~50质量%。

[0046] 逆变换催化剂可以含有选自由铈、铂或铁-铬组成的组中的至少一种金属。含有这些金属时,可以由原料气体中所含的二氧化碳更高效率地生成一氧化碳。

[0047] 铜系催化剂体还可以含有承载铜成分的载体。铜系催化剂体含有氧化锌的情况下,通常,氧化锌也承载在载体上。载体优选为例如 γ -氧化铝等氧化铝。以铜含量、氧化锌含量和载体(例如氧化铝)含量的总和为基准,铜系催化剂体中载体的含量为例如0.5~60质量%,优选为1~50质量%,更优选为1~40质量%。在此,铜含量是指将铜系催化剂体中所含的铜成分的量全部换算成金属铜的量而得到的量。

[0048] 含有铜成分和氧化锌的铜系催化剂体可以通过例如包括以下工序的方法来获得:通过共沉淀法来生成含铜和锌的沉淀物的工序;以及对所生成的沉淀物进行焙烧的工序。沉淀物包含例如铜和锌的氢氧化物、碳酸盐或这些的复合盐。通过从含载体(例如氧化铝)的溶液中经共沉淀法生成含铜和锌的沉淀物,可以获得含有铜成分、氧化锌和载体的铜系

催化剂体。

[0049] 通过焙烧形成的含有铜成分和氧化锌的焙烧体可以制成粉体,还可以使粉体成形,形成粒状的成形体。作为使粉体成形的方法的例子,可列举出挤出成形和压片成形。也可以使含焙烧体粉体和碳黑的混合物成形,得到成形体。

[0050] 接着,对FT反应装置14中使用的FT催化剂进行详细说明。FT催化剂优选为含有铁成分和添加金属的铁系催化剂体,其中,铁成分包含金属铁、氧化铁或这两者;添加金属为选自自由碱金属或碱土金属组成的组中的至少1种。另外,FT催化剂可以是除铁成分之外还包含铜成分的铁系催化剂体-铜系催化剂体。铁系催化剂体作为催化剂发挥作用期间,通常铁系催化剂体至少包含金属铁。因此,催化剂通常在用于反应之前进行还原处理。还原处理前的铁系催化剂体通常包含氧化铁(例如 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3)。

[0051] 将铁系催化剂体中所含的铁成分的量全部换算成氧化铁的量时,以铁系催化剂体整体的质量为基准,铁系催化剂体中铁成分的含量优选为5~100质量%。

[0052] 添加金属包含任选自碱金属中的1种以上。例如,添加金属优选包含选自自由钠、钾和铯组成的组中的至少1种。当然,添加金属可以是2种以上。添加金属包含钠、钾或铯时,可以更高效率地生成液态烃。

[0053] 以铁系催化剂体中添加金属以外的部分的量为基准,铁系催化剂体中的添加金属的含量优选为0.2~40质量%,更优选为0.5~20质量%。添加金属包含钠时,铁系催化剂体中钠的含量优选为0.2~20质量%,更优选为0.5~10质量%。添加金属包含钾时,铁系催化剂体中钾的含量优选为0.2~40质量%,更优选为0.5~20质量%。添加金属包含铯时,铁系催化剂体中铯的含量优选为0.2~20质量%,更优选为0.5~10质量%。添加金属的含量在上述范围内时,存在从一氧化碳到烃的转化率进一步提高的趋势。

[0054] 铁系催化剂体可以通过例如包括以下工序的方法来获得:从含有 Fe^{3+} 的水溶液中生成含三价铁的氢氧化物沉淀物的工序;焙烧沉淀物,形成含有三氧化二铁的粉体的工序;以及,将粉体混入含添加金属的水溶液中,接着对含添加金属的水溶液进行干燥的工序。

[0055] 可以进一步使含有三氧化二铁的粉体成形,形成粒状的成形体。作为使粉体成形的方法的例子,可列举出挤出成形和压片成形。也可以使含焙烧体粉体和碳黑的混合物成形,得到成形体。

[0056] 在进行由原料气体生成烃的反应期间,可以加热各催化剂。用于反应的加热温度为例如200~400℃。另外,原料气体可以含有二氧化碳或一氧化碳中的仅一者,也可以是包含二氧化碳和一氧化碳的混合气体。

[0057] 以上,参照上述实施方式对本发明进行了说明,本发明不限于上述实施方式,对实施方式的特征进行适当组合、替换得到的技术方案也包含在本发明中。另外,可以基于本领域技术人员知识对实施方式中的组合、处理的顺序进行适当调整,或对实施方式进行各种设计改变等变形,这种变形后的实施方式也可包含在本发明的范围中。

[0058] 产业上的可利用性

[0059] 本发明可用于烃制造方法。

[0060] 附图标记说明

[0061] 10:催化系统;12:逆变换反应装置;14:FT反应装置;16:反应器;18:气液分离器;19:分离器;20:氢气供给器;22a、22b:二氧化碳供给器;24:锅炉;26:预热器;28:泵。

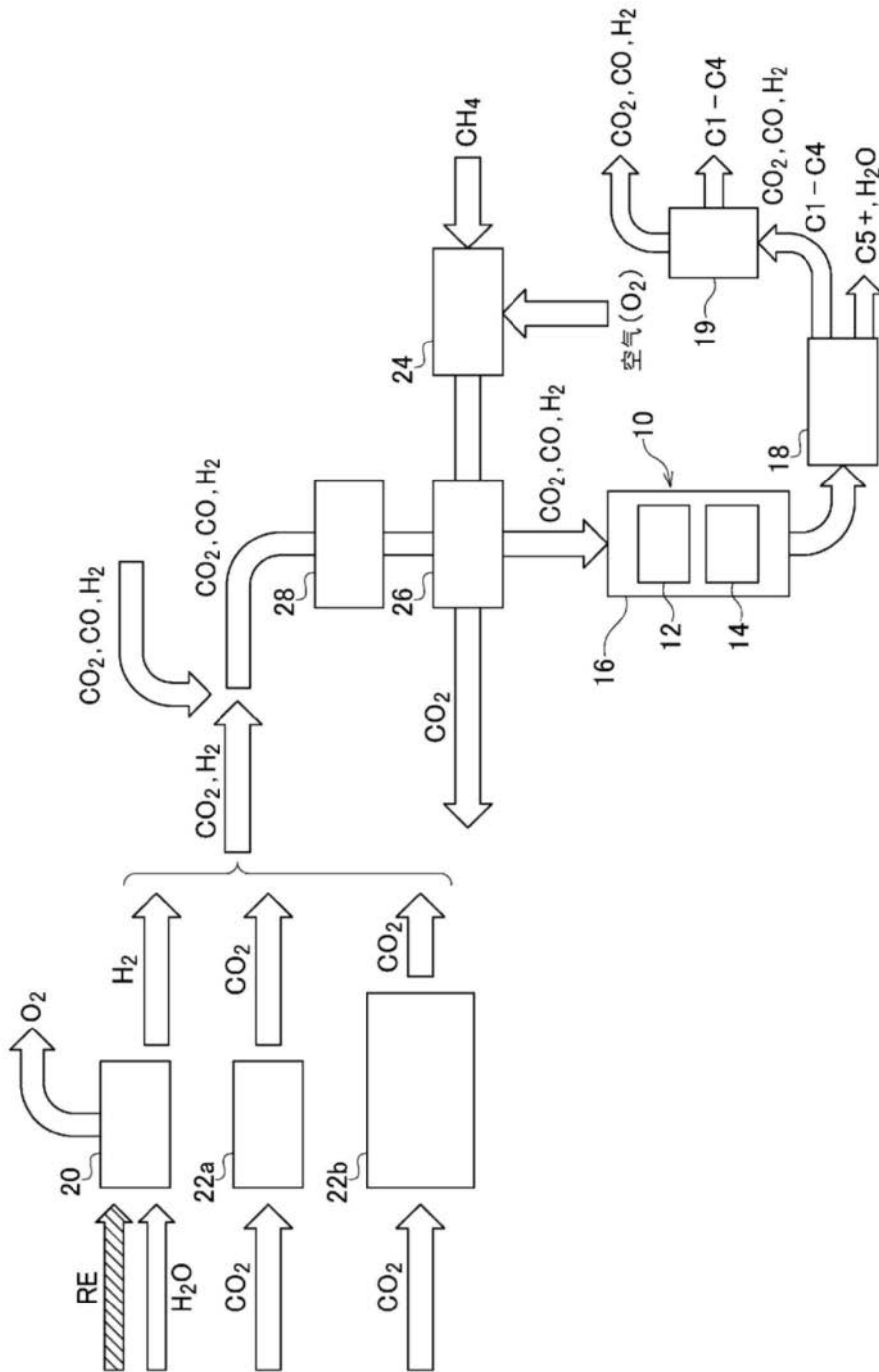


图1