



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110982557 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(21)申请号 201911247613.4

(22)申请日 2019.12.09

(71)申请人 河北理查德农业科技有限公司
地址 050000 河北省石家庄市新华区新华路563号汇特大厦806室

(72)发明人 吴哲 冯国艺 贾银锁 李良英
贾璇 张鑫 纪小雨

(74)专利代理机构 北京联瑞联丰知识产权代理
事务所(普通合伙) 11411
代理人 钱红雪

(51)Int.Cl.
C10J 3/46(2006.01)
C10J 3/84(2006.01)
C10G 2/00(2006.01)

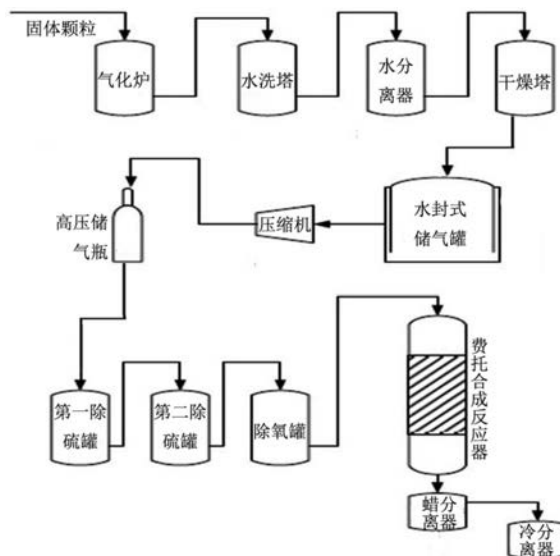
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种利用农作物秸秆合成油的方法

(57)摘要

本发明涉及生物质合成油技术领域,具体提出了一种利用农作物秸秆合成油的方法,包括如下步骤:S1:将农作物秸秆制备成固体颗粒;S2:采用气化炉对固体颗粒进行气化;S3:对步骤S2中的气体初步净化,去除气体中的水、焦油、固体杂质和水溶性气体;S4:将初步净化后的气体用压缩机压缩后存储在高压储气瓶中;S5:将压缩后的气体进行深度净化;S6:将深度净化后的气体在费托合成反应器中进行费托合成;S7:依次通过蜡分离器和冷分离器进行产物分离。本发明能够利用农作物废弃物进行费托合成生成合成油,其生产规模小型化,工艺简单、投资少、成本低、能量利用率高。



1. 一种利用农作物秸秆合成油的方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - S1:将农作物秸秆制备成固体颗粒;
 - S2:采用气化炉对固体颗粒进行气化;
 - S3:对步骤S2制得的气体进行初步净化,去除气体中的水、焦油、固体杂质和水溶性气体;
 - S4:将初步净化后的气体用压缩机压缩后存储在高压储气瓶中;
 - S5:将压缩后的气体进行深度净化;
 - S6:将深度净化后的气体在费托合成反应器中进行费托合成,得到的是气态、液态以及固态的烃类产品;
 - S7:依次通过蜡分离器和冷分离器进行产物分离,得到所需要的液体燃料轻油、重油,以及固体燃料蜡。
2. 根据权利要求1所述的一种利用农作物秸秆合成油的方法,其特征在于,气化炉为常压固定床生物质气化炉。
3. 根据权利要求1所述的一种利用农作物秸秆合成油的方法,其特征在于,步骤S2中,气化条件为反应温度为 $700^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 下通入气化剂,压力为 $3\sim 10\text{MPa}$;气化剂为空气、氧气、富氧空气或水蒸汽。
4. 根据权利要求1所述的一种利用农作物秸秆合成油的方法,其特征在于,步骤S3具体包括:
 - S31:采用依次连接的水洗塔对步骤S2制得的气体进行喷淋;
 - S32:采用水分离器对喷淋后的气体进行冷凝;
 - S33:采用干燥塔对冷凝后的气体进行干燥吸附,并将气化储存在水封式储气罐中。
5. 根据权利要求1所述的一种利用农作物秸秆合成油的方法,其特征在于,步骤S5中采用固定床净化工艺进行深度净化,深度净化步骤依次包括除无机硫净化步骤、有机硫净化步骤、氧净化步骤。
6. 根据权利要求1所述的一种利用农作物秸秆合成油的方法,其特征在于,步骤S6中费托合成反应器采用单管反应器,单管反应器的内径 50mm ,高 1000mm ,有效高度 900mm ,单管反应器外设有夹套,夹套内使用油浴或氮气,夹套外设有电加热装置;进行费托合成时催化剂的填充高度 $100\text{mm}\sim 500\text{mm}$,反应温度 $200^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$,通过油浴外部循环加热控制,反应压力为 $0.6\sim 2.5\text{MPa}$,催化剂采用氧化钛载体的钴催化剂。
7. 根据权利要求6所述的一种利用农作物秸秆合成油的方法,其特征在于,氧化钛载体的钴催化剂为 $\text{TiO}_2\text{-Co}$ 催化剂, $\text{TiO}_2\text{-Co}$ 催化剂中Co与 TiO_2 的质量比为 $1:9$ 。
8. 根据权利要求6所述的一种利用农作物秸秆合成油的方法,其特征在于,步骤S6中,费托合成的最佳条件为:催化剂填充 100mm ,反应压力 $2\sim 2.5\text{MPa}$,夹套温度 190°C ,合成气供应量是 $0.87\text{L}/\text{min}$ 。
9. 根据权利要求1所述的一种利用农作物秸秆合成油的方法,其特征在于,费托合成反应器为多个串联的单管反应器。
10. 根据权利要求1所述的一种利用农作物秸秆合成油的方法,其特征在于,步骤S7中的蜡分离器为高温分离器,高温分离器连接在费托合成反应器底部,高温分离器的维持温度为 150°C 。

一种利用农作物秸秆合成油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生物质合成油技术领域,特别涉及一种利用农作物秸秆合成油的方法。

背景技术

[0002] 能源是人类社会生存和发展的基石,是经济发展与文明进步的基本制约条件。我国是缺油、少气的国家,石油、天然气的可采年限分别只有15年和30年,但石油的消费量却居世界第2位。由于化石能源资源的有限性及其开发利用过程对环境生态造成的巨大压力,严重制约着经济社会的可持续发展,在这种形势下,开发清洁的可再生能源已成为我国能源领域的一个紧迫课题。

[0003] 可再生能源主要包括直接利用太阳能、风能、水力发电和生物能源等。其中太阳能、风能和水力等一般都只能以发电的形式进行利用,属于非物质能源,只有生物能源是以物质形式存在的。而对于目前能源消耗量很大的运输行业,尽管有电动汽车的发展,液体燃料在可以预见的将来,仍然是运输行业的主要能源形式。

[0004] 生物质合成油技术是利用农林废弃物等生物质为原料制备液体燃料的新一代生物能源技术,得到的产品可以百分之百与目前的液体燃料系统相兼容,不需要对目前的配送体系和车辆发动机做出任何调整,便于推广;此外生物质合成油产品质量非常高,基本不含硫和芳香化合物,污染排放指标优于传统石油产品,属于清洁燃料。

[0005] 生物质合成油技术主要采用费托(Fischer-Tropsch)合成技术。国内在费托合成领域的研究起步较晚,最近几年的工业化尝试侧重于大规模装置,在小规模费托合成领域仍然是空白。资料表明,国内在生物质合成油领域还是空白。除了个别综述性的文章提到过这条工艺路线,国内还没有研究机构在从事该方面的研究,由于国内缺乏生物质合成油技术,所以该条技术路线尚未被有关领导及大多数人了解,在国内是完全的崭新领域。

[0006] 小规模费托合成生产生物质合成油工艺,来源于贾银锁教授等于2010-2012年主持的国际科技部“中国南非合作生物质合成油”项目,主要内容就是将南非金山大学冶金与化学工程学院材料与工艺合成中心的费托合成技术引进国内并加以改进。

[0007] 费托合成技术是煤间接液化技术之一,简单的说就是在高温和高压下将CO和H₂合成石蜡烃为主的液体燃料的工艺过程。然而真正实现费托合成油并且盈利,需要投入大量的资金和设备以及长时间不间断的投入(例如煤炭的消耗)和维护,且过程中产生大量CO₂,对于我国目前的能源储备状况而言,显然是不现实的。考虑到我国农村大量的秸秆、农户分散以及居住地交通等问题,开展小规模合成油是非常现实和合理的。这是因为利用费托合成工艺进行大规模合成油是已经成熟的工艺,其过程中的每一环节及用到的装置,如气化技术、净化技术、催化剂开发等在国内外已经不是合成油技术的难点,但是如何将大规模的费托生产工艺缩小以及整个工艺流程的优化,使之能够利用农作物废弃物并且在国内进行小型化投入生产,将是重要的考虑方向。

发明内容

[0008] 本发明提出一种利用农作物秸秆合成油的方法,能够利用农作物废弃物进行费托合成生成合成油,其生产规模小型化,工艺简单、投资少、成本低、能量利用率高。

[0009] 本发明的技术方案是这样实现的:

[0010] 一种利用农作物秸秆合成油的方法,包括如下步骤:

[0011] S1:将农作物秸秆制备成固体颗粒;

[0012] S2:采用气化炉对固体颗粒进行气化;

[0013] S3:对步骤S2制得的气体进行初步净化,去除气体中的水、焦油、固体杂质和水溶性气体;

[0014] S4:将初步净化后的气体用压缩机压缩后存储在高压储气瓶中;

[0015] S5:将压缩后的气体进行深度净化;

[0016] S6:将深度净化后的气体在费托合成反应器中进行费托合成,得到的是气态、液态以及固态的烃类产品;

[0017] S7:依次通过蜡分离器和冷分离器进行产物分离,得到所需要的液体燃料轻油、重油,以及固体燃料蜡。

[0018] 进一步地,气化炉为常压固定床生物质气化炉。

[0019] 进一步地,步骤S2中,气化条件为反应温度为 $700^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 下通入气化剂,压力为 $3\sim 10\text{MPa}$;

[0020] 气化剂为空气、氧气、富氧空气或水蒸汽。

[0021] 进一步地,步骤S3具体包括:

[0022] S31:采用依次连接的水洗塔对步骤S2制得的气体进行喷淋;

[0023] S32:采用水分离器对喷淋后的气体进行冷凝;

[0024] S33:采用干燥塔对冷凝后的气体进行干燥吸附,并将气化储存在水封式储气罐中。

[0025] 进一步地,步骤S5中采用固定床净化工艺进行深度净化,深度净化步骤依次包括除无机硫净化步骤、有机硫净化步骤、氧净化步骤。

[0026] 进一步地,步骤S6中费托合成反应器采用单管反应器,单管反应器的内径 50mm ,高 1000mm ,有效高度 900mm ,单管反应器外设有夹套,夹套内使用油浴或氮气,夹套外设有电加热装置;进行费托合成时催化剂的填充高度 $100\text{mm}\sim 500\text{mm}$,反应温度 $200^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$,通过油浴外部循环加热控制,反应压力为 $0.6\sim 2.5\text{MPa}$,催化剂采用氧化钛载体的钴催化剂。

[0027] 进一步地,氧化钛载体的钴催化剂为 $\text{TiO}_2\text{-Co}$ 催化剂, $\text{TiO}_2\text{-Co}$ 催化剂中Co与 TiO_2 的质量比为 $1:9$ 。

[0028] 进一步地,步骤S6中,费托合成的最佳条件为:催化剂填充 100mm ,反应压力 $2\sim 2.5\text{MPa}$,夹套温度 190°C ,合成气供应量是 $0.87\text{L}/\text{min}$ 。

[0029] 进一步地,费托合成反应器为多个串联的单管反应器。

[0030] 进一步地,步骤S7中的蜡分离器为高温分离器,高温分离器连接在费托合成反应器底部,高温分离器的维持温度为 150°C 。

[0031] 本发明的有益效果是:

[0032] 该工艺包括生物质气化、气体净化、费托合成以及产物分离等一系列流程,每一个

阶段均为模块化设计,具有管理方便、灵活等特点,且工艺简单,投资少,成本低,能量利用效率高的特点,特别适合于中小规模的费托合成,改变了传统的只有大装置才可以经济地进行费托合成的观点。

[0033] 本工艺主要包括三大模块,与传统费托合成工艺相比,去除了回路设计(尾气回收再利用),因此极大的降低了工艺难度,也因而节约了相关设备和资金的投入;该工艺非常灵活,合成气既可用于费托合成也可以用于发电,或者二者同时生产,仅将气体净化模块简单的链接到合成油或者发电模块即可实现,体现了该工艺的灵活性。

附图说明

[0034] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0035] 图1为本发明的结构示意图;

[0036] 图2为本发明的原理示意图;

[0037] 图3为本发明轻油色谱图;

[0038] 图4为本发明重油色谱图;

[0039] 图5为本发明蜡色谱图。

具体实施方式

[0040] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0041] 如图1所示,本发明提出的一种利用农作物秸秆合成油的方法,包括如下步骤:

[0042] S1:将农作物秸秆制备成固体颗粒;

[0043] 理论上,可以采用任何形式的生物原料,如秸秆、废木料等。本工艺中采用玉米秸秆压缩颗粒,玉米秸秆中水分含量为12~20%。如果采用农作物废弃物为原料,建议建厂规模和生产能力应适配于农作物收集半径5Km~10Km的能力范围内。

[0044] S2:采用气化炉对固体颗粒进行气化;目的是将生物质在高温缺氧条件下分解成为小分子,得到下游合成所需要的一氧化碳和氢气。本工艺出于经济性以及操作方便性的考虑,选用的是常压固定床生物质气化炉——小型下吸式固定床气化炉。常压固定床气化炉的优点是规模较小,工艺成熟,操作简便,造价低廉。

[0045] 小型下吸式固定床气化炉可以通入空气、氧气、富氧空气或水蒸汽,每次固体颗粒的加入量为44kg~61kg。气化剂的通气量为6-10Nm³/h(标准立方),气化温度为700℃~800℃,气化压力为3~10MPa。在本发明的实施例中,气化温度为750℃,气化压力为6MPa,每次加料50Kg,原料为玉米秸秆,可以连续造气6~8h,平均每公斤原料得到有效气体1Nm³/h(标准立方)。同时,生物质原料应该尽可能降低水量,在本发明的实施例中,生物质原料中含水量低于10wt%。

[0046] S3:对步骤S2中的气体的初步净化,初步净化的目的是在造气过程中提供气体的初步净化,去除气体中的水、焦油、固体杂质、水溶性气体以及一些可以使用物理方法去除的杂质成分;气体初步净化工艺与所选用的气化炉直接相关。

[0047] S3具体包括:

[0048] S31:采用依次连接的水洗塔对步骤S2中的气体进行喷淋;

[0049] S32:采用水分离器对喷淋后的气体进行冷凝;

[0050] S33:采用干燥塔对冷凝后的气体进行干燥吸附,并储存在水封式储气罐中。

[0051] S4:将初步净化后的气体用压缩机压缩后存储在高压储气瓶中。下游合成需要在一定压力条件下运行,因为所选用的生物质气化炉为常压设备,因此得到的气体压力较低,需要加压以后才可以提供给下游使用。另外因为生物质造气过程产气量较大,下游的生产规模较小,不可能消耗掉实时产生的气体,所以得到的气体也需要存储在高压储气瓶内便于日后使用。本工艺中所选用的压缩机为徐州博立恒机械设备有限公司生产的G-8/100型隔膜压缩机。

[0052] S5:将压缩后的气体进行深度净化;压缩进高压储气瓶的气体仍然需要经过深度净化才可以达到下游合成工段的使用要求。因为气体已经经过初步净化,气体里面的机械杂质、无机盐、水溶性气体等已经大部分去除,因此深度净化用于除去气体中的杂质硫以及氧。

[0053] 步骤依次包括除无机硫净化步骤、有机硫净化步骤、氧净化步骤。

[0054] 无机硫净化步骤:采用第一除硫罐,罐体主要采用填充物为:T703常温氧化铁精脱硫剂和瓷球,主要除无机硫(H_2S)和部分的二氧化碳、水汽等。

[0055] 有机硫净化步骤:采用第二除硫罐,罐体主要采用填充物为:DJ-1多功能净化剂或T504常温水解催化剂(主成分为三氧化二铝)和瓷球,主要除去有机硫(COS和 H_2S)以及其它部分杂质,如氧气、 CS_2 等。

[0056] 氧净化步骤:采用除氧罐,罐体采用主要填充物为:CTO-1脱氧催化剂、沸石、瓷球,主要除氧和少量残留的水汽等

[0057] 上述采用除氧罐去除氧气;采用固定床净化工艺进行深度净化,包括除无机硫(H_2S)净化步骤、有机硫(COS和 H_2S)净化步骤、氧净化步骤。净化前测得合成气硫(硫化氢和羰基硫)含量为9~50ppmv,净化后两种硫杂质组分在气体中含量均下降到硫分析仪检测限以下(5ppbv),其它气体成分无明显变化。结论:本工艺所选用的气体净化工艺可以把总硫含量降低到10ppbv以下,符合催化剂的要求。在装置运行期间内,除硫装置运行良好。

[0058] S6:将深度净化后的气体在费托合成反应器中进行费托合成;费托合成反应器采用单管反应器,单管反应器的内径50mm,高1000mm,有效高度900mm,反应器上方为进气口,下方为出气口,单管反应器外设有夹套,夹套内使用油浴或氮气,成为传热介质外壳。夹套外设有电加热装置;进行费托合成时催化剂的填充高度100mm~500mm,夹套温度 $200^{\circ}C$ ~ $240^{\circ}C$,通过油浴外部循环加热控制,反应压力为0.6~2.5MPa,催化剂采用以氧化钛载体的钴催化剂。费托合成的最佳条件为:催化剂填充100mm,反应压力2~2.5MPa,夹套温度 $190^{\circ}C$,合成气供应量是0.87L/min。费托合成反应器还可以是多个串联的单管反应器。

[0059] 在本发明的实施例中,氧化钛载体的钴催化剂为 TiO_2-Co 催化剂, TiO_2-Co 催化剂中Co与 TiO_2 的质量比为1:9。其制备方法,包括以下步骤:硝酸钴溶液注入二氧化钛中,煅烧温

度400℃,制成的催化剂颗粒直径0.5-1mm。

[0060] S7:依次通过蜡分离器和冷分离器进行产物分离。蜡分离器为高温分离器,高温分离器连接在费托合成反应器底部,高温分离器的维持温度低于150℃,分离出固体产物和部分液体产物;高温分离器再连接冷分离器,冷分离器的维持温度为4℃,液体产物和水在冷分离器中与气体分离。

[0061] 分离出固体产物和部分液体产物,固体产物为蜡,蜡为C₇及以上碳数的正态直链烷烃,以C₁₆-C₁₈组分为最多,然后随着碳数增加含量逐渐降低,最高检测组分为C₂₈;高温分离器再连接冷分离器,冷分离器的维持温度为4℃,液体产物和水在冷分离器中与气体分离;在降温的过程中,在120℃时收集到重油为C₇及以上碳数的正态直链烷烃,以C₁₆-C₁₈组分为最多,然后随着碳数增加含量逐渐降低,最高检测组分为C₂₈;在4℃时收集到轻油为C₆及以上碳数的正态直链烷烃,以C₉组分为最多,然后随着碳数增加含量逐渐降低,最高检测组分为C₂₅。

[0062] 本发明的原理如图2所示,整个过程分为气化、净化、合成三部分,生物质原料在缺氧的条件下不完全燃烧,产生以氮气、一氧化碳、氢气为主要成分的合成气,合成气经过除尘、初级除硫、初级除氧等设备净化后,压缩至高压储气瓶内备用。高压储气瓶内的合成气通过气体管路输送至二级除硫、除氧、脱水等净化设备,经气相色谱在线检测,待成分达到反应要求时,在一定的温度和压力条件下,在催化剂作用下,一氧化碳与氢气在费托合成反应器内发生化学反应,生成直链的烃类物质和水。生物质合成油装置由主反应装置以及由各种控温控速仪表共同组成。反应的产物主要有合成柴油、高级蜡等。该装置放大后既为工业化装置。

[0063] 实施例1

[0064] S1,将玉米秸秆制成固体颗粒;玉米秸秆中水分含量为12%;

[0065] S2,小型下吸式固定床气化炉运行温度为700℃,加料41kg固体颗粒,气化剂为富氧空气,压力为3MPa;

[0066] S3,将步骤2)的气体进行初步净化,初步净化系统包括小型下吸式固定床气化炉、水洗塔、水分离器、干燥塔和水封式储气罐。具体包括:

[0067] S31:采用依次连接的水洗塔对步骤S2中的气体进行喷淋;

[0068] S32:采用水分离器对喷淋后的气体进行冷凝;

[0069] S33采用干燥塔对冷凝后的气体进行干燥吸附,并储存在水封式储气罐中;

[0070] S5:将压缩后的气体依次经过第一除硫罐和第二除硫罐两次后进入到除氧罐中,最终深度净化后的气体进入到费托合成主反应器中;

[0071] 压缩气体进入费托合成主反应器之前依次进行除无机硫净化步骤、有机硫净化步骤、氧净化步骤:

[0072] 无机硫净化步骤:采用第一除硫罐,罐体主要采用填充物为:T703常温氧化铁精脱硫剂和瓷球,主要除无机硫(H₂S)和部分的二氧化碳、水汽等;

[0073] 有机硫净化步骤:采用第二除硫罐,罐体主要采用填充物为:T504常温水解催化剂(主成分为三氧化二铝)和瓷球,主要除去有机硫(COS和H₂S)以及其它部分杂质,如氧气、CS₂等;罐体外夹包一个电加热套,温度150℃;

[0074] 氧净化步骤:采用除氧罐,罐体采用主要填充物为:CTO-1脱氧催化剂、沸石、瓷球,

主要除氧和少量残留的水汽等；

[0075] S6,进行费托合成时,费托合成反应器采用单管反应器,单管反应器的数量为4,单管反应器的内径50mm,高1000mm,有效高度900mm,单管反应器外设有夹套,夹套内使用油浴,夹套外设有电加热装置;催化剂选用氧化钛载体的钴催化剂,填充高度为100mm,反应压力为1.5MPa,夹套温度为220℃,合成气供应量是0.87L/min;氧化钛载体的钴催化剂为TiO₂-Co催化剂,TiO₂-Co催化剂中Co与TiO₂的质量比为1:9;

[0076] S7,依次通过蜡分离器和冷分离器进行产物分离。蜡分离器为高温分离器,高温分离器连接在费托合成反应器底部,高温分离器的维持温度为150℃,分离出固体产物和部分液体产物;高温分离器再连接冷分离器,冷分离器的维持温度为4℃,液体产物和水在冷分离器中与气体分离;

[0077] 需要说明的是,气化剂为空气、氧气或水蒸汽。

[0078] 实施例2

[0079] S1,将玉米秸秆制成固体颗粒;玉米秸秆中水分含量为20%;

[0080] S2,小型下吸式固定床气化炉运行温度为800℃,加料61kg固体颗粒,气化剂为氧气,压力为10MPa;

[0081] S3,将步骤2)的气体进行初步净化,初步净化系统包括小型下吸式固定床气化炉、水洗塔、水分离器、干燥塔和水封式储气罐。具体包括:

[0082] S31:采用依次连接的水洗塔对步骤S2中的气体进行喷淋;

[0083] S32:采用水分离器对喷淋后的气体进行冷凝;

[0084] S33采用干燥塔对冷凝后的气体进行干燥吸附,并储存在水封式储气罐中;

[0085] S5:将压缩后的气体依次经过第一除硫罐和第二除硫罐两次后进入到除氧罐中,最终深度净化后的气体进入到费托合成主反应器中;

[0086] 压缩气体进入费托合成主反应器之前依次进行除无机硫净化步骤、有机硫净化步骤、氧净化步骤:

[0087] 无机硫净化步骤:采用第一除硫罐,罐体主要采用填充物为:T703常温氧化铁精脱硫剂和瓷球,主要除无机硫(H₂S)和部分的二氧化碳、水汽等;

[0088] 有机硫净化步骤:采用第二除硫罐,罐体主要采用填充物为:T504常温水解催化剂(主成分为三氧化二铝)和瓷球,主要除去有机硫(COS和H₂S)以及其它部分杂质,如氧气、CS₂等;罐体外夹包一个电加热套,温度150℃;

[0089] 氧净化步骤:采用除氧罐,罐体采用主要填充物为:CTO-1脱氧催化剂、沸石、瓷球,主要除氧和少量残留的水汽等;

[0090] S6,进行费托合成时,费托合成反应器采用单管反应器,单管反应器的数量为6,单管反应器的内径50mm,高1000mm,有效高度900mm,单管反应器外设有夹套,夹套内使用油浴,夹套外设有电加热装置;催化剂选用氧化钛载体的钴催化剂,填充高度为500mm,反应压力为2.5MPa,夹套温度为240℃,合成气供应量是0.87L/min;氧化钛载体的钴催化剂为TiO₂-Co催化剂,TiO₂-Co催化剂中Co与TiO₂的质量比为1:9;

[0091] S7,依次通过蜡分离器和冷分离器进行产物分离。蜡分离器为高温分离器,高温分离器连接在费托合成反应器底部,高温分离器的维持温度为120℃,分离出固体产物和部分液体产物;高温分离器再连接冷分离器,冷分离器的维持温度为4℃,液体产物和水在冷分

分离器中与气体分离。

[0092] 需要说明的是,气化剂为空气、富氧空气或水蒸汽

[0093] 实施例3

[0094] S1,将玉米秸秆制成固体颗粒;玉米秸秆中水分含量为16%;

[0095] S2,小型下吸式固定床气化炉运行温度为750℃,加料50kg/h,气化剂为氧气,压力为6MPa;每公斤固体颗粒平均得到有效气体1标准立方,得到气体气体中包括N₂,CH₄,CO,H₂,O₂;

[0096] S3,将步骤S2的气体进行初步净化,即依次通过小型下吸式固定床气化炉、水洗塔、水分离器、干燥塔,储存到水封式储气罐中。具体包括:

[0097] S31:采用依次连接的水洗塔对步骤S2中的气体进行喷淋;

[0098] 固体颗粒经汽化炉气化后,得到含有N₂,CH₄,CO,H₂,O₂的混合气体以及焦油、粉尘等杂质,气体从中下端出口进入水洗塔,同时将自来水连接水洗塔顶端,从上至下喷淋,洗去焦油、粉尘等杂质,流出水过滤后可循环利用;

[0099] S32:采用水分离器对喷淋后的气体进行冷凝;

[0100] 从水洗塔出来的气体从水洗塔上端出口流出,经过电动隔膜泵(起到水循环作用)从水分离器上端入口导入,水和合成气体在分离器中自然分离,在这个过程中,利用循环自来水起到合成气体冷却和水蒸气冷凝作用。

[0101] S33:采用干燥塔对冷凝后的气体进行干燥吸附,并储存在水封式储气罐中;

[0102] 混合气体从水分离器上端出口导入干燥塔中,干燥塔填充活性炭和干玉米轴,可以吸附多余的水蒸气。随后混合气体进入到水封式储气罐中;

[0103] S4:合气体压缩;

[0104] 在S33过程中,对合成气体进行火焰观察和成分检测。从干燥塔中流出的气体点燃后观察火焰,当火焰从红转为蓝的时候,进行成分检测。利用气相色谱检测主成分含量,当氢气/一氧化碳比例达到1.7以上时,将气体进行压缩,并存储到高压储气瓶中。压缩机采用徐州博立恒机械设备有限公司生产的G-8/100型隔膜压缩机,高压储气瓶的体积为4L,压缩气体的压力为10Mpa;

[0105] S5:合成气体深度净化;

[0106] 压缩气体进入费托合成主反应器之前,需要进行深度除硫以及除去部分氧气。该流程中第一除硫罐和第二除硫罐去除杂质硫、氧气及残留水汽等,第一除硫罐和第二除硫罐的罐体尺寸为直径15cm,高50cm,其中瓷球在罐体两端各填充5cm,主要作用是让主填充物更加紧实以及过滤作用(避免固体残渣因为高压作用冲进合成气管道中),合成气体分别经过第一除硫罐和第二除硫罐两次后进入到除氧罐中,最终深度净化后的气体进入到费托合成主反应器中。深度净化过程如下:

[0107] 压缩气体进入费托合成主反应器之前依次进行除无机硫净化步骤、有机硫净化步骤、氧净化步骤:

[0108] 无机硫净化步骤:采用第一除硫罐,罐体主要采用填充物为:T703常温氧化铁精脱硫剂和瓷球,主要除无机硫(H₂S)和部分的二氧化碳、水汽等;

[0109] 有机硫净化步骤:采用第二除硫罐,罐体主要采用填充物为:DJ-1多功能净化剂和瓷球,主要除去有机硫(COS和H₂S)以及其它部分杂质,如氧气、CS₂等;罐体外夹包一个电加

热套,温度150℃;

[0110] 氧净化步骤:采用除氧罐,罐体采用主要填充物为:CTO-1脱氧催化剂、沸石、瓷球,主要除氧和少量残留的水汽等;

[0111] 氧净化步骤后得到的气体按照体积百分比计算包括: N_2 41.5%, CH_4 5.7%, CO 11.0%, H_2 18.7%, O_2 1.2%, $H_2/CO=1.7$,其余主要成分为 CO_2 ;

[0112] S6,进行费托合成时,费托合成反应器采用单管反应器,单管反应器的数量为5,单管反应器的内径50mm,高1000mm,有效高度900mm,单管反应器外设有夹套,夹套内使用油浴,夹套外设有电加热装置;催化剂选用氧化钛载体的钴催化剂,填充高度为100mm,反应压力为0.6MPa,夹套温度为200℃,原料气流速0.87L/min,最终CO的转化率为18%;氧化钛载体的钴催化剂为 TiO_2-Co 催化剂, TiO_2-Co 催化剂中Co与 TiO_2 的质量比为1:9;

[0113] S7,产物分离时,高温分离器的维持温度为150℃,分离出固体产物和部分液体产物;高温分离器再连接冷分离器,冷分离器的维持温度为4℃,液体产物和水在冷分离器中与气体分离。具体的产物为:

[0114] ①如图3所示,轻油(四摄氏度时收集到的冷凝油)为无色或者略带黄色,产品主要为 C_6 及以上碳数的正态直链烷烃,以 C_9 组分为最多,然后随着碳数增加含量逐渐降低,最高检测组分为 C_{25} 。色谱如图3所示。

[0115] ②如图4所示,重油(120摄氏度冷凝油)产品为淡黄色至黄色,颜色较轻油产品深。色谱如图4所示。重油组分主要为 C_7 及以上碳数的正态直链烷烃,以 $C_{16}-C_{18}$ 组分为最多,然后随着碳数增加含量逐渐降低,最高检测组分为 C_{28} 。

[0116] ③如图5所示,蜡,为白色固体,色谱如图5所示。主要为 C_7 及以上碳数的正态直链烷烃,以 $C_{16}-C_{20}$ 组分为最多,然后随着碳数增加含量逐渐降低,最高检测组分为 C_{40} 。

[0117] 以上结合附图对本发明的实施方式作了详细说明,但本发明不限于所描述的实施方式。对于本领域的技术人员而言,在不脱离本发明原理和精神的情况下,对这些实施方式进行多种变化、修改、替换和变型,仍落入本发明的保护范围内。

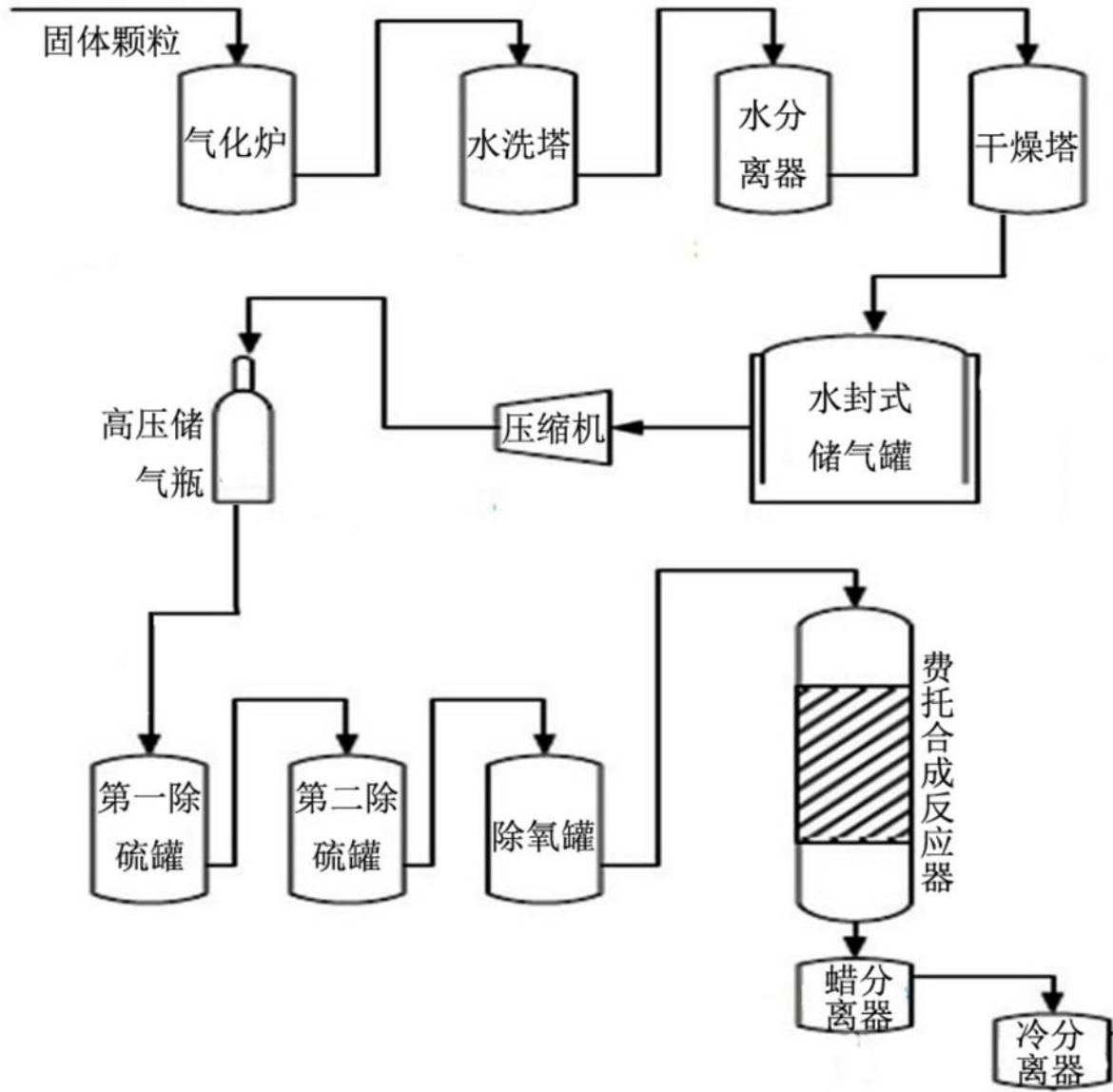


图1

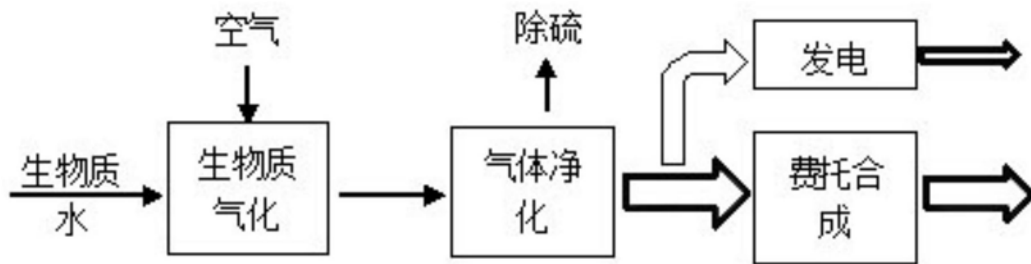


图2

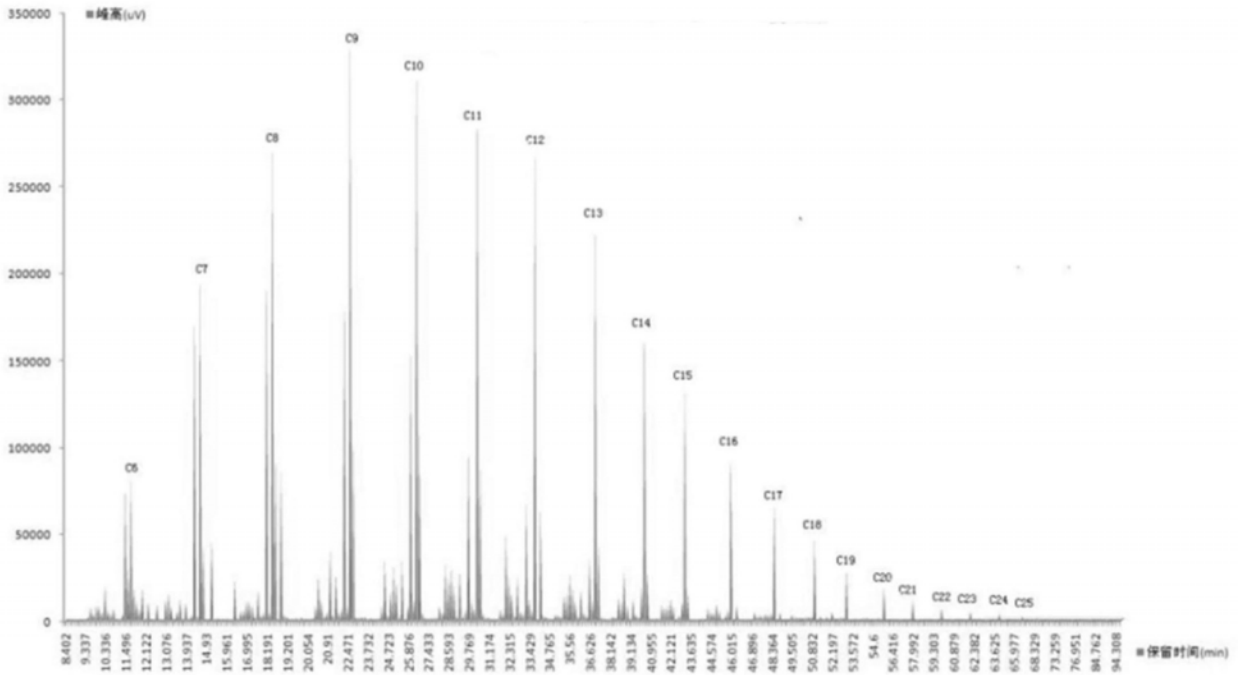


图3

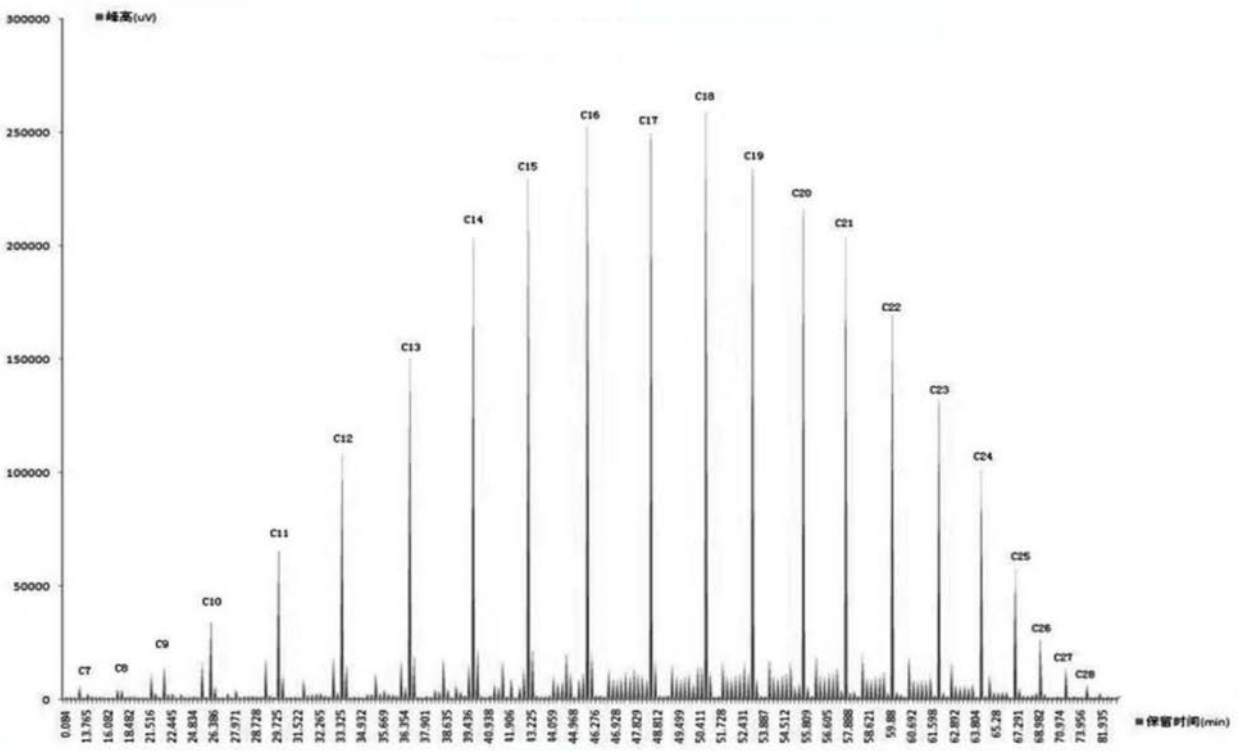


图4

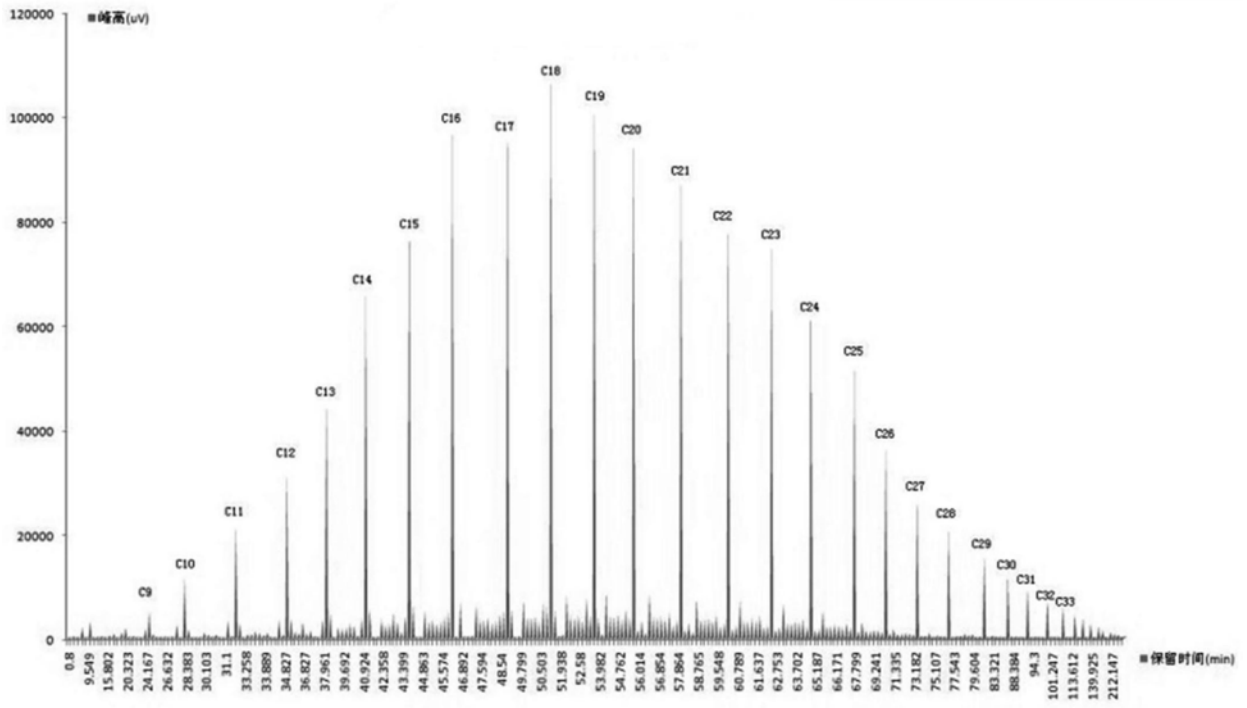


图5