(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119768486 A
(43)申请公布日 2025.04.04

(21)申请号 202380054695.9
(22)申请日 2023.07.06
(30)优先权数据
FR2207451 2022.07.20 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.01.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/068639 2023.07.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/017651 FR 2024.01.25
(71)申请人 IFP 新能源公司
地址 法国吕埃—马迈松
申请人 艾维尔集团 阿克森斯公司
生物内克斯特公司
蒂森克虏伯伍德有限责任公司
道达尔能源一技术公司
原子能与替代能源委员会
(72)发明人 J-P·埃罗 F·卡莱吉安
A·皮雷斯达克鲁斯 M·赫克特
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 刘维升 杨思捷
(51)Int.Cl.
C10G 2/00(2006.01)
C10J 3/00(2006.01)
C10K 1/00(2006.01)
C10K 1/34(2006.01)
C10K 1/10(2006.01)
B01D 53/00(2006.01)
C10G 45/00(2006.01)
C25B 1/04(2021.01)

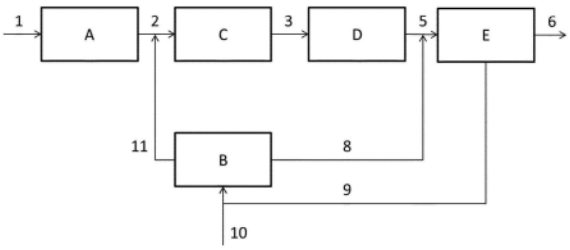
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

用于转化含有生物质级分的原料以借助费-托合成生产烃的改进方法

(57)摘要

本发明涉及一种将包含至少一种生物质级分的原料转化为烃的方法,该方法包括:预处理原料的步骤a);用于获得氢气物流和氧气物流的水电解步骤b),其中水至少部分地通过在步骤e)中进行的费-托合成产生;气化在步骤a)中预处理的原料的步骤c),在获自水电解步骤b)的全部或部分氧气物流的存在下,以获得包含合成气的气体流出物;调节获自步骤c)的包含合成气的气体流出物的任选的步骤d);以及合成的步骤e),在获自水电解步骤b)的全部或部分氢气的存在下,将获自步骤c)或任选地获自步骤d)的气体流出物进行费-托合成,以产生包含合成液体烃和至少一种气体流出物的物流。



CN 119768486 A

1.一种将包含至少一种生物质级分的原料转化为烃的方法,所述方法包括

-步骤a),预处理原料,

-步骤b),将水电解为氧气和氢气,用于产生氢气物流和氧气物流,其中水至少部分地获自费-托合成步骤e),

-步骤c),在获自水电解步骤b)的全部或部分氧气物流的存在下,气化在步骤a)中预处理的原料,以获得包含合成气的气体流出物,

-任选的步骤d),调节获自步骤c)的包含合成气的气体流出物,以获得包含净化合成气的气体流出物,

-步骤e),在获自水电解步骤b)的全部或部分氢气的存在下,对获自步骤c)或任选地获自步骤d)的气体流出物进行费-托合成,以产生包含合成液体烃和至少一种气体流出物的物流。

2.如权利要求1所要求保护的方法,其中预处理步骤a)包括来自干燥a1)、烘焙a2)或研磨a3)中的至少一个操作。

3.如权利要求1所要求保护的方法,其中引入到费-托合成步骤e)中的流出物的氢气和一氧化碳之间的摩尔比,表示为H_2/CO,为0.5至4,优选1至3,更优选1.5至2.5,并且非常优选等于2,氢气源自调节合成气的步骤d)和水电解步骤b)。

4.如前述权利要求中任一项所要求保护的方法,其中电解步骤b)通过碱性电解、通过质子交换膜、通过阴离子交换膜或通过固体氧化物电解进行。

5.如前述权利要求中任一项所要求保护的方法,其中除了衍生自水电解步骤b)的氧气物流之外,还可以在气化步骤c)中使用源自空气分离步骤的氧气物流。

6.如权利要求1至5中任一项所要求保护的方法,其中引入到气化步骤c)中的所有氧气获自水电解步骤b)。

7.如前述权利要求中任一项所要求保护的方法,其中步骤d)包括并且优选由以下步骤组成:d1)用水洗涤并分馏合成气,和/或d2)去除卤化化合物,和/或d3)一氧化碳蒸汽转化,和/或d4)催化水解化合物COS和HCN,和/或d5)再结合,和/或d6)用水洗涤再结合流出物,和/或d7)去除酸性气体,和/或d8)最终净化。

8.如前述权利要求中任一项所要求保护的方法,其中在费-托合成步骤e)过程中形成的水被部分或全部送入到电解步骤b)中。

9.如前述权利要求中任一项所要求保护的方法,其中将获自费-托合成步骤e)的气体级分的至少一部分再循环到气化步骤c)中以转化为合成气。

10.如权利要求1至8中任一项所要求保护的方法,其中获自费-托合成步骤e)的气体级分的至少一部分可以至少部分地为干燥操作a1)和/或烘焙操作a2)供给能量。

11.如前述权利要求中任一项所要求保护的方法,其中费-托合成步骤e)之后是对获自步骤e)的烃馏分进行加氢处理和/或异构化的步骤f)。

用于转化含有生物质级分的原料以借助费-托合成生产烃的改进方法

发明领域

[0001] 本发明涉及生物质的价值提升,其典型地用于液体烃、生物燃料的生产和任选地用于石化基料(base)和/或化学基料和/或氢气的生产。

[0002] 更特别地,本发明涉及用于转化含有至少一种生物质级分的原料的集成方法,包括气化步骤、水电解步骤和通过费-托反应合成的步骤,目的是生产烃,尤其是高品质的LPG(液化石油气)、石脑油、汽油、煤油和瓦斯油级分或润滑剂基料。

现有技术

[0003] 大量的专利描述了经由费-托合成来生产合成烃的管线,其中通常组合获自该合成中的烃基馏分的加氢处理和异构化步骤。

[0004] 专利申请WO 2014/068253 A1涉及由木质纤维素生物质生产生物燃料的管线。所述专利申请描述了将氢气注入到工艺管线的任何位点中的可能性。注入的氢气是经由本领域技术人员已知的任何方式生产的,氢气生产工艺和生物燃料生产管线工艺之间没有特别的区别或集成。

[0005] 专利US 9562196描述了一种生产合成烃的方法,其中通过重整由费-托合成生产的石脑油来调整费-托单元入口处的氢气含量。该步骤的缺点是通过消耗生产的石脑油来减少生产的成品量,从而降低费-托合成步骤的生产率。

[0006] 专利申请WO 2015/101717描述了供应外部氢气以调节由碳基原料(并且尤其是生物质)气化产生的合成气的H_2/CO比率。特别地,所述文献描述了包括以下步骤的方法:用蒸汽转化一氧化碳以使由气化产生的合成气富含氢气的步骤;以及借助外部氢气供应根据氢气量调节合成气的产量的步骤,以维持合成燃料的恒定产量。用蒸汽转化一氧化碳的反应也称为“水煤气变换”反应。

[0007] 本发明领域的技术人员所遇到的问题之一涉及改进工业规模的生产产率以及生产管线的经济和能量性能,而同时遵从日益严格的环境约束。

[0008] 在本发明的情况下,申请人提出了新颖的方法,该方法呈现了气化、费-托合成和水电解步骤的最佳集成,使得可以实现改进的生产产率以及更好的经济和能量性能(能量效率、生产成本等),而同时遵从环境约束,如将温室气体的排放设定在越来越低的阈值。

[0009] 发明概述

[0010] 特别地,本发明涉及一种用于将包含至少一种生物质级分的原料转化为烃的方法,所述方法包括

[0011] -步骤a),预处理原料,

[0012] -步骤b),将水电解为氧气和氢气,用于产生氢气物流和氧气物流,其中水至少部分地获自费-托合成步骤e)中,

[0013] -步骤c),在水电解步骤b)中获得的全部或部分氧气物流的存在下,气化在步骤a)中预处理的原料,以获得包含合成气的气体流出物,

[0014] -任选的步骤d),调节获自步骤c)的包含合成气的气体流出物,以获得包含净化合成气的气体流出物,

[0015] -步骤e),在水电解步骤b)中获得的全部或部分氢气的存在下,对获自步骤c)或任选地获自步骤d)的气体流出物进行费-托合成,以产生包含合成液体烃和至少一种气体流出物的物流。

[0016] 本发明的一个优点是提供了一种呈现气化、费-托合成和水电解步骤的最佳集成的方法,使得可以实现改进的生产产率和更好的经济和能量性能(能量效率、生产成本等),而同时遵从环境约束,如将温室气体的排放设定在越来越低的阈值。

[0017] 根据本发明的方法的另一个优点是限制并且甚至省去用于生成氢气的蒸汽转化步骤的实施,这使得可以减少生物燃料生产工艺中的CO_2排放,并且还可以使获自气化步骤中的CO量最大化,从而增加该方法的材料产率和/或减少输入原料的量。

[0018] 发明详述

[0019] 本发明涉及一种用于将包含至少一种生物质级分的原料转化为可再生烃的方法。

[0020] 原料类型

[0021] 生物质级分可以包括任何类型的生物质,优选固体类型的生物质,并且特别是木质纤维素类型的生物质。生物质类型的非限制性实例涉及例如农业残余物(尤其是秸秆、玉米壳)、林业管理残余物、林业管理产品、锯木厂残余物和专门作物,例如短轮伐期矮林(short rotation coppice)。

[0022] 在根据本发明的方法中转化的原料还可以包含至少一种另外的原料的级分,优选至少一种气态、固体和/或液体烃基原料(“共处理”)的级分。在本发明的上下文中,所述烃基原料级分应理解为可以有利地含有至少煤、石油焦(petcoke)、天然气、石油残余物、原油、拔顶原油、脱沥青油、脱沥青沥青(deasphalting asphalts)、油转化工艺衍生物(例如:HCO/FCC浆料、炼焦重质GO/VGO、减黏裂化或类似的热工艺残余物等)、沥青砂或其衍生物、页岩气和沥青页岩或其衍生物、液体生物质(例如:油菜籽油、棕榈油、热解油等)或生物质浆料(对应于液体生物质与固体烃基原料的混合物)的原料级分。根据本发明的方法,所述烃基原料级分可以是气态、固体或液体烃基原料级分或它们的混合物。

[0023] 因此,根据本发明的方法的原料可以是包含至少一种固体生物质级分和任选地至少一种单独的或作为混合物的另一种气态、固体或液体原料的级分的原料。

[0024] 通常,在本发明的方法中使用的原料包含至少20%,优选至少50%,优选至少70%,并且更优选至少90%的生物质级分。

[0025] 下文描述了根据本发明的方法的各个步骤。

[0026] a)原料预处理步骤

[0027] 根据本发明,该方法包括预处理原料的步骤a)。优选地,预处理步骤包括下文描述的干燥a1)、焙烧a2)或研磨a3)的操作中的至少一个。优选地,预处理步骤包括干燥操作a1)、焙烧操作a2)和研磨操作a3)。

[0028] 在其中所用原料已经干燥的实施方案中,预处理步骤包括焙烧操作a2)和研磨操作a3)。

[0029] 当烃基原料级分是气态或液体烃基原料级分时,有利的是将其直接引入到气化步骤c)中而不经受预处理步骤a)。

[0030] a1)干燥操作

[0031] 原料预处理步骤a)可以有利地包括原料干燥操作a1),该原料干燥操作a1)有利地在20至180℃、优选60至160℃、并且优选100至140℃的温度下进行5至180分钟并且优选15至60分钟的时间。在干燥操作a1)的入口处,原料通常包含15质量%至80质量%的水含量。干燥操作结束时原料中的残余水含量有利地小于25质量%,优选小于15质量%,并且更优选小于10质量%。干燥操作可以通过本领域技术人员已知的任何方式进行。

[0032] 干燥所需求的能量通常通过将原料与热气体物流接触来提供。

[0033] 在干燥步骤中使用的热气体物流可以有利地源自工艺输入的燃烧,并且优选地源自天然气的燃烧和/或源自获自工艺的另一步骤的气体物流的燃烧。例如,获自焙烧步骤a2)的气体的燃烧产生热气体物流,其可以通过本领域技术人员已知的任何方法用于干燥原料。

[0034] 获自步骤a1)的含水气体流出物可以用于预热空气,使天然气和/或在烘焙过程中产生的气体物流能够燃烧。

[0035] a2)烘焙操作

[0036] 原料预处理步骤a)可以包括烘焙操作a2),优选对获自干燥操作a1)的干燥原料进行烘焙。

[0037] 烘焙操作a2)可以在烘焙炉中进行,该烘焙炉产生更易碎的原料流出物,因此需要更少的能量来精细研磨以获得烘焙流出物。烘焙操作有利地在220至350℃、优选250至320℃并且更优选270至300℃的温度下进行5至180分钟并且优选15至60分钟的时间,绝对操作压力优选为0.01至1.5MPa、优选0.01至1.0MPa并且更优选0.05至0.15MPa。烘焙操作在其中氧气含量有利地小于10体积%、优选小于8体积%并且优选小于3体积%的环境中进行。

[0038] 烘焙操作的优点是降低研磨操作a3)的能量成本,并且伴随5质量%至40质量%、优选10质量%至35质量%的固体损失。但是,该固体损失伴随的热值损失更有限得多,大约5%至20%。在这方面,烘焙操作使得可以增加生物质每单位体积的能量含量。

[0039] a3)研磨操作

[0040] 原料预处理步骤a)可以包括研磨操作a3),优选对获自操作a2)的烘焙流出物进行研磨。

[0041] 研磨操作a3)可以在允许将原料颗粒减小至适合作为夹带物流在气化单元中处理(步骤c)的尺寸的条件下进行。在研磨操作a3)结束时,90%的原料颗粒优选具有小于300微米的等效直径,并且90%的原料颗粒优选具有大于1微米的等效直径;优选地,90%的原料颗粒具有小于200微米的等效直径,并且90%的原料颗粒具有大于5微米的等效直径;并且更优选地,90%的原料颗粒具有小于100微米的等效直径,并且90%的原料颗粒具有大于10微米的等效直径。等效直径(表示为d_e)例如根据以下关系定义:

[0042] $d_e = 6.\frac{V}{S}$ 其中V是颗粒的体积,

[0043] S是与颗粒具有相同体积的球体的表面积。

[0044] 在特定实施方案中,研磨步骤a3)可以在第二生物质或化石原料的存在下进行,从而在同一台磨机中同时进行研磨。当所述第二原料为基于化石的原料时,其可以选自固体化石烃如煤和石油焦。当所述第二原料为生物质时,则其可以选自如前定义的生物质原料。

在第二原料的存在下进行研磨的一个优点是,它能够高效地研磨和干燥所述第二原料。

[0045] 优选地,研磨步骤a3)可以在对后续气化步骤有用的附加化合物的存在下进行;所述化合物选自玻璃化灰、砂、石灰石、石灰或本领域技术人员已知的其它化合物,单独或作为混合物。

[0046] 优选地,选择磨机以便通过最小化最小流化速度(MFS)以及其固有能量消耗来优化在步骤a3)结束时获得的粉末的气动输送。

[0047] 优选地,所述共研磨步骤a3)在磨机如辊磨机、通用磨机、磨碎机或本领域技术人员已知的任何其它类型的磨机中进行。

[0048] 电解步骤b)

[0049] 根据本发明的方法包括将水电解成氧气和氢气的步骤,用于生产氢气物流和氧气物流,其中水至少部分、并且优选全部获自费-托合成步骤e)。

[0050] 步骤b)结束时获得的氧气部分或全部送入到气化步骤c)中。有利地,通过电解产生的氧气具有至少98.5重量%(以干基计)的纯度。在产生的氧气中可能存在的杂质是水和/或氢气。

[0051] 根据本发明,电解步骤b)结束时获得的全部或部分氢气被送入到费-托合成步骤e)中。

[0052] 有利地,电解步骤b)结束时获得的氢气被送入到费-托合成步骤e)中,其具有至少99.8重量%(以干基计)的纯度。优选地,送入到步骤e)中的氢气含有小于100ppm的氧气和/或水,优选小于60ppm,优选小于40ppm,优选小于30ppm并且优选小于15ppm。

[0053] 优选地,将在电解步骤b)中产生的所有氢气引入到费-托合成步骤e)中。

[0054] 有利地,引入到费-托合成步骤e)中的流出物的氢气和一氧化碳之间的摩尔比(表示为H_2/CO)为0.5至4,优选1至3,更优选1.5至2.5,并且非常优选等于2,其中氢气源自调节合成气的步骤d)和水电解步骤b)。

[0055] 电解步骤b)可以通过本领域技术人员已知的任何方式进行,例如通过碱性电解、通过质子交换膜、通过阴离子交换膜或通过固体氧化物电解。

[0056] 水电解步骤b)的一个优点是产生脱碳酸氢,使得可以获得符合欧洲Red II指令的减少温室气体排放的燃料。

[0057] 与获自费-托合成步骤e)的水再循环至电解步骤b)相关的另一个优点是减少工艺的耗水量,并且因此降低操作成本。

[0058] 与电解步骤b)相关的另一个优点是,产生的氧气用于气化步骤c)中的工艺,这使得可以限制并且甚至省去空气分离单元的使用,从而限制工艺的投资和操作成本。此外,过量的氧气可以有利地用于SRU/TGTU(硫回收单元/尾气处理单元)尾气处理和/或用于单元的可燃气体和残余气体的富氧燃烧和/或用于烘焙气体的燃烧。

[0059] 气化步骤c)

[0060] 根据本发明的方法包括在步骤a)中预处理的原料的气化步骤c),所述步骤c)在获自水电解步骤b)的全部或一部分氧气的存在下进行,并且优选在获自水电解步骤b)的全部氧气的存在下进行。因此,气化步骤c)允许产生包含合成气的气体流出物。

[0061] 气化步骤涉及部分氧化反应,该反应将原料转化为主要包含一氧化碳和氢气的合成气。气化步骤有利地在获自电解步骤b)的以氧气物流形式的受控量的氧气存在下进行,

所述氧气物流具有至少98.5重量％(以干基计)的纯度。使用所述氧气使得可以限制惰性化合物的量,如在使用空气作为氧气源的情况下限制氮气的量,这使得可以限制惰性物质的积累,并因此限制与速度或压力损失相关的问题,并因此减小所用设备的尺寸,使得可以进一步限制该工艺的投资和操作成本。

[0062] 有利地,对应于获自气化步骤c)的合成气的气体流出物主要由水(H_2O)、一氧化碳(CO)、氢气(H_2)和二氧化碳(CO_2)组成,并且可能包含最初源自生物质级分和/或源自另一种原料(尤其是烃原料)的级分的杂质。

[0063] 根据本发明,在气化步骤中使用的氧气全部或部分获自水电解步骤b)。

[0064] 有利地,除了衍生自水电解步骤b)的氧气物流之外,源自空气分离步骤的氧气物流也可以用于气化步骤c)。

[0065] 在一个特定实施方案中,引入到气化步骤c)中的所有氧气获自水电解步骤b)。

[0066] 原料气化的步骤c)是在固定床或流化床类型的气化器中、或优选地在冷却壁气流床气化器(cooled-wall entrained flow gasifier)中在高温下(即在800至1800℃、优选1000至1600℃、并且更优选1200至1500℃的温度下),和在有利地为2至12MPa、优选2.5至6.0MPa、并且更优选3.0至5.0MPa的绝对压力下进行。高温使得可以获得高度的碳转化率,并因此减少所产生的灰中未转化的碳的量,并因此减少再循环到气化器的灰的量。

[0067] 气流床气化器优选为作为冷却壁气流床气化器被本领域技术人员已知的气化器。冷却壁限定了本身位于气化器中的气化室。用来冷却气化室的壁的水在放置在气化室壁外的盘管中循环。水被部分蒸发,由此生成蒸汽的中等压力的物流。壁的这种冷却允许在气化室的内壁上形成保护性的灰层。具体地,引入到气化器中的原料含有在气化后形成灰的无机化合物。在气化温度下,这种液滴形式的液体灰在其遇到冷却壁时固化,并形成充当绝缘体的固体层。因此,气化室壁的热保护首先由固化的灰层来提供,并且其次由与气相接触的熔化的灰(流向气化器底部)的层来提供。因此,燃烧室壁是非常耐高温的且耐高温变化。此外,由于其组成,尤其是其碱性化合物的高含量,衍生自生物质的灰对耐火型内衬具有腐蚀性。因此,使用内部耐火材料以保护壁的气化技术是难以操作的,因为它们快速地蚀损(deterioration),需要频繁更新。此外,耐火材料对热冲击是高度敏感的,其通过龟裂破坏该保护层。

[0068] 在冷却壁气流床气化器中,取决于气化器容量,在气化室中放置至少两个燃烧器,并且优选四个或更多个燃烧器,气化室的壁被冷却,并且其在足以允许原料中含有的灰熔融的温度下发挥作用。此外,引入到气化器中的原料可以具有非常不同的性质。举例来说,生物质的低热值(LCP)低于石油焦的低热值,生物质的灰含量可比煤的灰含量低得多,并且一种生物质与另一种生物质之间的灰的熔点可很大地变化。因此,灰的熔点可取决于引入到气化室中的原料的组成而改变。类似地,可以通过改变具有不同性质的原料的特性和各种成分(其它生物质、其它烃原料等)的比例和/或通过与原料一起注射助熔剂(例如石灰),来调整最低气化温度以使其高于灰的熔点。

[0069] 在本发明的一种优选变体中,在气化室中产生的合成气以与流向气化器底部的液体灰的并流(co-currentwise)的形式从气化室出来。相对于其中合成气从气化室向顶部排出同时液体灰流向底部的构造,该并流(co-current)构造具有避免液体灰堵塞排出管道的风险的优点。具体地,取决于其粘度,由于仅在管道中流动的液体灰可能困难地流动和/或

变成部分地固化、部分或完全地阻塞排出管道并导致设施中断以用于维护。这些现象可特别地出现在温度升高或降低的瞬变相(transientphases)过程中或在与改变原料的特性相关联的调整过程中。根据本发明的构造具有的优点在于:气体从气化室中以与液体灰的并流的形式在排出管道中的流动促进了该灰向气化器的底部流动,且防止了堵塞的风险(即使在瞬变相中)。

[0070] 在本发明的一种优选变体中,合成气和液体灰进入到与至少一个水膜接触的强烈液体骤冷区,正如专利申请DE 102007044726中描述的。该骤冷区位于气化室的下方且分为在顶部的热干燥区和在底部的较冷的更潮湿区。位于气化室下方的热干燥区的特征在于存在流向气化器底部的合成气和液体灰。较冷且更潮湿部分位于热干燥区的下方,并且其特征在于存在被水饱和的合成气、固化的灰和液体水。在冷潮湿区的出口处的合成气的温度对应于在气化器的操作压力下的气相和液相之间的热力学平衡温度。

[0071] 这种具有骤冷的构造允许被携带的精细粘性灰颗粒在洗涤合成气的过程中被去除,由此降低下游管道和单元中壅塞的风险。此外,气化室中的高温允许熔融的灰在落入到骤冷区中之前在气化室的壁上容易地向底部流动。在进入到冷潮湿单元之后,经冷却的灰停止在填充水的气化器的底部。与水接触后,该熔融的灰立即被冷却并玻璃化为致密的颗粒。然后通过减压以水和固体灰的混合物(或浆料)的形式来从气化器中提取这些颗粒。原料中含有的大部分矿物化合物形成熔融的灰。这种构造有利地使得可以将危险的产物如重金属封装在玻璃化的灰中。该玻璃化过程使这种灰非常稳定,其不可沥滤。

[0072] 在本发明的一种替代变体中,制备的合成气经由顶部离开气化室,同时熔融的灰相对于合成气沿着壁逆流流动至填充水的气化器底部。与水接触后,熔融的灰立刻固化,形成小尺寸颗粒。然后通过减压以浆料(水和固体灰的混合物)的形式从气化器中提取这些颗粒。由于原料中含有的大部分矿物化合物形成熔融的灰,因此该构造有利地使得可以将危险产物如重金属封装在玻璃化的灰中。该玻璃化过程使这种灰非常稳定,其不可沥滤。通过不含固体颗粒的经冷却的合成气的物流来冷却经由顶部离开气化室的所述合成气和其携带的最精细的熔融的灰颗粒。该冷却使得可以将熔融的灰固化成非粘性固体颗粒。在初步冷却的该第一步骤后,将合成气送入到热交换器中以产生蒸汽。为了去除精细的固体颗粒,随后使合成气通过用于分离气相和固相的区段,所述分离使用本领域技术人员已知的任何技术,例如筒式过滤器。将该经冷却的不含颗粒的合成气的一部分再循环至气化器出口以冷却从气化器顶部排出的合成气。

[0073] 调节合成气的任选的步骤d)

[0074] 根据本发明的方法可以包括调节获自气化步骤c)的合成气的步骤d)。获自气化步骤c)的合成气主要由一氧化碳(CO)、氢气(H_2)、二氧化碳(CO_2)和水(H_2O)组成,并且可包含最初源自生物质级分和/或源自另一种原料(尤其是烃原料)的级分的杂质。这些杂质基本是金属,特别是碱金属(Na、K)、硫化合物以及含氯化合物和含氮化合物。特别地,最初存在于根据本发明的原料中的卤化化合物在粗烃原料级分(干燥前)中的含量以质量计可以达到至少250ppm,且在粗生物质级分(干燥前)的情况下为以质量计至少10000ppm。

[0075] 优选地,步骤d)包括步骤d1)和/或d2)和/或d3)和/或d4)和/或d5)和/或d6)和/或d7)和/或d8),并且优选由步骤d1)和/或d2)和/或d3)和/或d4)和/或d5)和/或d6)和/或d7)和/或d8)组成。

[0076] 用水洗涤和合成气分馏的步骤d1)

[0077] 优选地,步骤d)包括用水洗涤和合成气分馏的步骤d1)。

[0078] 因此,使获自气化步骤c)的合成气有利地经受用水洗涤以去除合成气中的痕量固体以及一部分水溶性气体化合物的步骤d1)。该操作可以经由本领域技术人员已知的任何类型的技术进行,包括文丘里效应水洗涤器或文丘里洗涤器、具有所有类型嵌件的洗涤塔等。

[0079] 优选地,在水洗涤步骤的出口处,合成气经受分馏成至少两种流出物的步骤,所述至少两种流出物为第一部分和附加部分,其经受以下步骤:

[0080] -)通过将所述第一部分通过至少一个合适的保护床来去除卤化化合物的步骤d2;

[0081] -对获自步骤d2)的流出物进行一氧化碳蒸汽转化的任选步骤d3);

[0082] -将获自步骤d1)的所述附加部分流出物中含有的化合物COS和HCN催化水解成H_2S和NH_3的步骤d4)。

[0083] 在另一个实施方案中,在化合物COS和HCN的催化水解步骤d4)中进行处理之前,将获自步骤d3)的流出物有利地与获自步骤d1)的附加部分流出物再结合。

[0084] 因此,使获自用水洗涤和合成气分馏的步骤d1)的"第一部分"和"附加部分"流出物经受分开的处理步骤。使第一部分经受去除卤化化合物的步骤d2);而使附加部分经受将化合物COS和HCN催化水解为H_2S和NH_3的步骤d4)。合成气的分馏和流出物的分开且不同的处理使得可以减小单元的尺寸以及所述单元中使用的催化剂的量。

[0085] 优选地,有利地确定获自步骤d1)的流出物的所述第一部分和所述附加部分的分别的比例,以便在步骤d7)的出口处获得流出物,将该流出物进料至费-托步骤e),其中H_2/CO摩尔比有利地为0.5至4,优选1至3,更优选1.5至2.5,并且优选等于2。

[0086] 去除卤化化合物的步骤d2)

[0087] 优选地,步骤d)包括去除卤化化合物的步骤d2)。

[0088] 在至少一个合适的保护床上去除卤化化合物的步骤d2有利地在获自步骤d1)的流出物的第一部分上进行。步骤d2)允许在将流出物的所述第一部分送入到一氧化碳蒸汽转化单元(步骤d3)中之前基本去除所述第一部分流出物中含有的卤化化合物(有利地为氯)。固定床反应器技术将有利地有利于借助本领域技术人员已知的吸收物质吸收所述第一部分合成气中含有的卤化化合物(尤其是氯)。有利地,在含有沸石型活性相和/或氧化锌活性相和/或碱性氧化物(如氧化铝)活性相的吸收物质的存在下在至少一个保护床上进行步骤d2)。活性相可以用一种或多种碱金属和/或碱土金属和/或稀土金属元素的化合物来掺杂或促进。活性相可以是例如用钠化合物(例如用Na_2O)促进的氧化铝。

[0089] 在本发明的上下文中,将获自步骤d1)的流出物的第一部分通入至少一个保护床,使得可以实现一氧化碳蒸汽转化单元d3)所需求的规格。在用于去除卤化化合物的步骤d2)的出口处,流出物通常含有以体积计小于10ppm的氯,有利地以体积计小于5ppm的氯,优选以体积计0.1ppm至5ppm的氯,更优选以体积计1ppm至3ppm的氯,并且甚至更优选以体积计1ppm至2ppm的氯。

[0090] 一氧化碳的蒸汽转化的步骤d3)

[0091] 合成气的调节的步骤d)任选地包括一氧化碳的蒸汽转化步骤。

[0092] 根据本发明的气化原料的步骤c)(如在本发明中进行的)可导致产生的氢气和一

氧化碳处于对于费-托反应来说不是最佳的H_2/CO摩尔比,特别是当使用的催化剂是基于钴的催化剂时,其有利地需要约2的最佳H_2/CO摩尔比,以朝向中间馏出物的制备来定向所述反应。

[0093] 为了达到费-托合成所需求的H_2/CO摩尔比,根据本发明,将获自去除卤化化合物的步骤d2)的流出物任选地引导向一氧化碳蒸汽转化区段d3),以制备富含氢气且贫含一氧化碳的气体物流。

[0094] 当在水电解步骤b)中产生的氢气无法允许在费-托合成步骤e)入口处获得所需求的H_2/CO比率的情况下,进行步骤d3)。

[0095] 一氧化碳蒸汽转化步骤d3)中产生的全部或部分氢气也可以有利地送入到费-托合成步骤e)中。

[0096] 一氧化碳蒸汽转化反应步骤d3)有利地在接近获自水洗涤和分馏步骤d1)的合成气的温度的入口温度下进行,使得可以降低整个管线上的能量消耗,从而提高生物质的价值。优选地,步骤d3)在150至280℃、优选200至280℃的入口温度下进行。

[0097] 有利地,一氧化碳蒸汽转化反应步骤d3)在绝对压力为2.0至12MPa、优选2.5至6.0MPa、并且更优选3.0至5.0MPa下;在时空速度HSV(原料体积/催化剂体积/小时)为1000至10000h^{-1}、优选1000至9000h^{-1}、并且更优选1500至8500h^{-1}下;在温度为150至550℃、优选200至500℃下进行。

[0098] 在该步骤d3)中使用的催化剂是包含来自门捷列夫元素周期表中第VIII族的至少一种元素和来自第VIB族的至少一种元素的催化剂(根据元素周期表:Handbook ofChemistry andPhysics,第81版,2000-2001年的新标记法中第VIII族对应于第8、9和10族且第VIB族对应于第6族)。优选地,催化剂是包含经硫化的钴和/或经硫化的钼的催化剂。催化剂载体通常是选自氧化铝、二氧化硅和二氧化硅-氧化铝的多孔固体。优选地,催化剂载体是氧化铝。使用的催化剂可以用碱金属或碱土金属助催化剂来促进。一氧化碳转化反应使得可以显著增加送入到费-托合成步骤e)中的流出物中的氢气含量。

[0099] 如果需要,可以在一氧化碳蒸汽转化步骤的上游供应液体形式、优选蒸汽形式并且优选过热蒸汽形式的水,以调整用于步骤d3)的单元入口处的H_2O/CO比率。有利地,步骤d3)以0.5至100、优选0.5至25、并且更优选1.5至10的H_2O/CO比率进行。由于一氧化碳蒸汽转化反应的放热性质,获自该步骤的气体流出物的温度为250至550℃。将该气体流出物有利地冷却至水解单元的操作温度,其为100至400℃、优选200至350℃。该冷却有利地通过产生可以用于根据本发明的工艺管线中或用于发电的蒸汽来进行。

[0100] 在根据本发明的方法的一个变体中,可以通过添加由本领域技术人员已知的任何方式(包括水电解,天然气蒸汽重整随后进行变压吸附(PSA)步骤,或通过变温吸附(TSA)步骤或通过膜分离)制备的富含氢气的外部气体物流,将进入费-托合成步骤e)的气体物流的H_2/CO摩尔比调整至约2的其最佳水平,以朝向中间馏出物的制备来定向所述反应。该富含氢气的气体物流可以注入位于气化步骤c)下游的管线的任何点,并且使得可以降低一氧化碳蒸汽转化步骤d3)的大小。

[0101] 在根据本发明的方法的一个变体中,获自一氧化碳蒸汽转化步骤d3)而且任选地在所述步骤d3)的上游或下游的气体的一部分可以有利地被送入到用于制备氢气的单元中,所述制备氢气通过本领域技术人员已知的任何方式进行,优选通过变压吸附(PSA)或通

过变温吸附(TSA)或通过膜分离。制备的氢气有利地用于加氢处理和/或异构化步骤f)。

[0102] 化合物COS和HCN的催化水解的步骤d4)

[0103] 优选地,步骤d)包括将获自步骤d1)的附加部分的化合物COS和HCN的催化水解的步骤d4)。

[0104] 使获自步骤d1)的附加部分经受将COS和HCN催化水解为H_2S和NH_3的步骤d4),这使得可以获得净化的流出物。该步骤允许去除对费-托合成催化剂有毒的COS和HCN。根据本发明,将氧硫化碳(COS)和氰化氢(HCN)催化水解的步骤d4)有利地在催化剂的存在下进行,所述催化剂含有基于铂的化合物或选自钛、锆、铝、铬和锌或其混合物的元素的氧化物。

[0105] 优选地,水解催化剂为基于氧化钛的催化剂。所使用的催化剂还可以含有至少碱金属、碱土金属和/或稀土金属,例如其获自前体如氢氧化钾、氧化锆、碳酸钠或碳酸钡、碳酸氢钠或碳酸氢钡、硫酸钙、醋酸钠或醋酸钡、或草酸钠或草酸钡。水解步骤有利地在100至400℃、优选200至350℃的温度下进行。

[0106] 有利地,步骤d4)的水解单元出口处的流出物含有以体积计小于25ppm的COS和以体积计小于5ppm的HCN,优选以体积计小于10ppm的COS和以体积计小于1ppm的HCN,并且更优选以体积计小于5ppm的COS和以体积计小于0.1ppm的HCN。

[0107] 在根据本发明的方法的一个变体中,获自一氧化碳蒸汽转化步骤d3)的流出物至少部分地作为与所述附加部分的混合物被送入用于将COS和HCN催化水解成H_2S和NH_3的步骤(步骤d4)。有利地,获自一氧化碳蒸汽转化步骤d3)的流出物在冷却至优选100和400℃、优选200至350℃的温度之后作为与所述附加部分的混合物被送入催化水解步骤(步骤d4)。

[0108] 再结合步骤d5)

[0109] 优选地,将获自去除卤化化合物的步骤d2)的流出物和任选地获自一氧化碳蒸汽转化步骤d3)的流出物的至少一部分、优选全部在送入水洗涤步骤d6)之前,在步骤d5)中与至少一部分获自催化水解步骤d4)的流出物再结合。

[0110] 用水洗涤再结合流出物的步骤d6)

[0111] 优选地,步骤d)包括用水洗涤步骤d2)和d4)结束时获得的混合流出物的步骤d6)。步骤d6)使得可以去除水溶性杂质如NH_3和HCl,这些杂质对于步骤d7)中去除酸性气体的操作特别有害。

[0112] 在根据本发明的方法的一个变体中,使在步骤d2)和d4)结束时获得的混合流出物可以预先在至少一个合适的保护床上经受去除重金属的步骤。所述去除步骤使得可以在用水洗涤的步骤d6)中处理流出物之前,并且更特别地在去除酸性气体的步骤d7)之前,基本去除重金属,如铅、砷和汞。借助本领域技术人员已知的吸收物质,固定床反应器技术将有利地有利于吸收合成气中含有的重金属。有利地,在含有一个或多个活性相的一个或多个吸收物质的存在下,在至少一个或多个保护床上进行去除步骤。有利地,所述活性相含有至少一种硫化合物,例如负载的元素硫,和/或金属硫化物如硫化铜和/或硫化锌,以及至少一种贵金属如银、金或钯,和/或银交换的沸石,和/或过渡金属氧化物例如氧化铜或氧化镍。有利地,所述(一种或多种)活性相负载在例如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝或活性炭上。

[0113] 有利地,使流出物通过去除步骤的至少一个保护床使得可以达到步骤d7)去除酸性气体(步骤d7)的入口处所要求的规格,以及步骤e)的费-托合成单元所要求的规格。

[0114] 在根据本发明的第二变体中,去除重金属的步骤在用水洗涤的步骤d6)和去除酸性气体的步骤d7)之间进行。

[0115] 在根据本发明的第三变体中,当步骤d6)中使用的溶剂为衍生自烷醇胺的化学溶剂时,去除重金属的步骤在去除酸性气体的步骤d7)之后进行,本领域技术人员已知,该衍生自烷醇胺的化学溶剂对重金属的存在比物理溶剂更不敏感。

[0116] 在去除重金属步骤的出口处,流出物中铅、砷和汞的含量通常以体积计小于1ppb,优选以体积计小于0.5ppb,更优选以体积计小于0.1ppb,铅、砷和汞的含量并且甚至更优选以体积计小于0.01ppb。

[0117] 去除酸性气体的步骤d7)

[0118] 优选地,步骤d)还可以有利地包括去除酸性气体的步骤d7)。步骤d7)专用于去除获自步骤d5)的合成气中残余的酸性气体,如硫化合物(H_2S)或CO_2。

[0119] 所述步骤d7)有利地在获自步骤d6)的合成气中的CO_2含量相对于所述流出物的重量计大于5重量%、优选大于10重量%并且优选大于20重量%的情况下进行。

[0120] 步骤d7)通过使用化学或物理溶剂或化学和物理溶剂的混合物或本领域技术人员已知的任何其它方法进行。化学溶剂可以是例如伯胺、仲胺或叔胺,其衍生自烷醇胺(如单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)或甲基二乙醇胺(MDEA))。物理溶剂可以是例如基于聚乙二醇(PEG)二烷基醚的混合物,如PEG二乙醚或二丁醚,或甲醇。

[0121] 去除酸性气体的步骤例如使用用于吸收酸性气体的塔,借助使用的化学或物理溶剂,随后进行溶剂再生步骤来进行,以减少单元中的溶剂消耗。该再生步骤可以有利地分两步进行,以便首先去除富含CO_2的气体物流,以及其次去除富含H_2S的气体物流。在根据本发明的方法的一个变体中,净化所述富含CO_2的气体物流的H_2S,并且有利地再循环到气化步骤c)中。

[0122] 最终净化步骤d8)

[0123] 优选地,步骤d)包括最终净化步骤d8)。具体地,在费-托合成步骤e)中使用的基于钴的催化剂对合成气中存在的杂质(其在这方面,仅容许ppb(十亿分之一)数量级的量的杂质)高度敏感。在步骤d7)的出口处,合成气可仍含有以体积计约100ppb的H_2S和COS。

[0124] 有利地,最终净化步骤d8)在至少一个保护床上进行,并且可以进行以完全吸附合成气中残余的最后痕量杂质,如卤化化合物、H_2S、COS、HCN和NH_3。最终净化步骤d8)通过本领域技术人员已知的任何方式进行,例如在基于氧化锌ZnO、Cu/ZnO或活性炭的至少一个保护床上进行,并且使得可以实现在费-托合成步骤e)中使用的合成气中的杂质方面所要求的规格。

[0125] 有利地,在步骤d8)的出口处,合成气的硫含量以体积计小于100ppb,优选以体积计小于50ppb,更优选以体积计小于10ppb;HCN含量以体积计小于100ppb,优选以体积计小于50ppb,更优选以体积计小于10ppb,和NH_3含量以体积计小于100ppm,优选以体积计小于10ppm,并且更优选以体积计小于1ppm。

[0126] 优选地,步骤d)包括步骤d1)和/或d2)和/或d3)和/或d4)和/或d5)和/或d6)和/或d7)和/或d8),并且优选地由步骤d1)和/或d2)和/或d3)和/或d4)和/或d5)和/或d6)和/或d7)和/或d8)组成。

[0127] 费-托合成催化反应步骤e)

[0128] 根据本发明的方法包括对从气化步骤c)和任选地从对包含合成气的气体流出物进行调节的步骤d)、以及优选获自最终净化步骤d8)的流出物进行费-托合成的步骤e),将包含一氧化碳(CO)和氢气的所述流出物在获自水电解步骤b)的全部或部分氢气的存在下以对于费-托反应而言最佳的H_2/CO摩尔比引入到费-托合成步骤e)中,以便产生包含合成液体烃和至少一种气体流出物的物流。

[0129] 有利地,费-托合成步骤e)在一氧化碳和氢气的摩尔比(表示为H_2/CO)为0.5至4、优选1至3、更优选1.5至2.5、并且非常优选等于2下进行,其中氢气源自调节合成气的步骤d)和水电解步骤b)。

[0130] 根据本发明的气化原料的步骤c)(如在本发明中进行的)可导致产生的氢气和一氧化碳处于对于费-托反应来说不是最佳的H_2/CO摩尔比,特别是当使用的催化剂是基于钴的催化剂时,其有利地需要约2的最佳H_2/CO摩尔比,以朝向中间馏出物的制备来定向所述反应。

[0131] 有利地,获自电解步骤b)的所有氢气用于费-托合成步骤e)。任选地,氢气的供应可能是必须的以使费-托反应具有最佳H_2/CO摩尔比。在这种情况下,所述供应可以获自任选的一氧化碳蒸汽转化步骤d3)。

[0132] 有利地,所述任选的一氧化碳蒸汽转化步骤d3)可以在绝对压力为2至12MPa、优选2.5至6.0MPa、并且更优选3.0至5.0MPa;在时空速度HSV(原料体积/催化剂体积/小时)为1000至10000h^{-1}、优选1000至9000h^{-1}、并且更优选1500至8500h^{-1};在温度为150至550℃、优选200至550℃、并且更优选250至500℃下进行。

[0133] 在该一氧化碳蒸汽转化步骤中使用的催化剂是包含来自门捷列夫元素周期表第VIII族中的至少一种元素和/或来自第VIB族中的至少一种元素的催化剂(根据元素周期表:HandbookofChemistry andPhysics,第81版,2000-2001年的新标记法中第VIII族对应于第8、9和10族且第VIB族对应于第6族)。优选地,催化剂是包含经硫化的钴和/或经硫化的钼的催化剂。催化剂载体通常是选自氧化铝、二氧化硅和二氧化硅-氧化铝的多孔固体。优选地,催化剂载体是氧化铝。使用的催化剂可以用碱金属或碱土金属助催化剂促进。一氧化碳转化反应使得可以x显著增加送入到费-托合成步骤e)中的流出物中的氢气含量。

[0134] 有利地,将在费-托合成步骤e)过程中形成的水部分或全部送入道电解步骤b)中。将步骤e)中形成的水再循环至步骤b)中使得可以降低根据本发明方法的操作成本。

[0135] 在一个实施方案中,在费-托合成步骤e)过程中形成的水在被再循环到水电解步骤b)中之前有利地经受处理步骤,以便获得步骤b)所要求的规格。处理步骤可以有利地包括从步骤e)过程中形成的水中去除含氧化合物。

[0136] 费-托合成步骤e)在包括一个或多个合适反应器的反应单元中进行,其技术为本领域技术人员已知。它们可以是例如多管固定床反应器,或鼓泡塔反应器(也称为浆态鼓泡塔),或微通道反应器。

[0137] 根据本发明的一个优选实施方案,步骤e)涉及一个或多个鼓泡塔反应器。由于合成是高度放热的,该实施方案尤其使得可以改善反应器的热控制,并且仅产生较小的压力损失。

[0138] 在该费-托合成步骤e)中使用的催化剂通常是本领域技术人员已知的用于进行费-托合成的任何催化固体。优选地,在所述步骤中使用的催化剂包括钴或铁,更优选钴。在

步骤e)中使用的催化剂通常是负载型催化剂。载体可以例如基于氧化铝、二氧化硅或氧化钛。

[0139] 温度和压力条件是可变的,并根据该步骤e)中使用的催化剂进行调整。绝对压力通常为1.0至6.0MPa,优选1.5至3.5MPa,并且优选2.0至3.0MPa。温度通常可以为170至280℃,优选190至260℃,并且优选210至240℃。

[0140] 根据本发明方法的一个变体,将获自费-托合成(步骤e)的至少一种气体级分有利地再循环到气化步骤c)中以便转化为合成气,并由此改善工艺管线的质量产率。

[0141] 在根据本发明方法的另一种构造中,有利地将获自费-托合成e)的气体级分的至少一部分送入到制备合成气的独立的单元(例如POx:部分氧化、SMR:蒸汽甲烷重整、ATR:自热重整、EHTR:增强传热重整器等)中;该合成气可以再循环到气化步骤c)和加氢处理和/或异构化步骤f)的管线上游的任何点中。

[0142] 在根据本发明方法的另一种构造中,获自费-托合成步骤e)的气体级分的至少一部分可以至少部分地为干燥操作a1)和/或烘焙操作a2)供给能量,以使工艺管线的能量效率最大化。

[0143] 在根据本发明方法的另一种构造中,获自费-托合成步骤e)的气体级分使得可以在组合循环中发电,该电力可以部分地与步骤c)、d3)和e)中产生的蒸汽一起供给,以提高工艺管线的能量效率。

[0144] 这些不同的构造可以有利地组合,以便优化根据本发明的集成工艺管线的经济效益。

[0145] 加氢处理和/或异构化步骤f)

[0146] 本发明的方法有利地包括对获自费-托合成步骤e)的包含液体烃的物流的至少一部分、并且优选全部进行加氢处理和/或异构化的步骤f)。

[0147] 步骤f)在本领域技术人员已知的常见操作条件下在氢气存在下进行,并且旨在通过生产液体烃,特别是非常高品质的液体生物燃料(即生物石脑油、生物汽油、生物煤油、生物瓦斯油和生物润滑剂基料)来提高获自步骤e)的烃馏分的价值。

[0148] 进行步骤f)所需求的氢气可以有利地全部或部分地获自水电解步骤b)。

[0149] 一种可能的选择是制备石蜡馏分,即用于石化工艺的基础产物,例如制备旨在生产(生物)LAB(直链烷基苯)的C10-C13馏分,或者用于各种工业应用的(生物)蜡。

[0150] 附图简述

附图说明

[0151] 图1示出了根据权利要求1的本发明的方法,并且包括对获自根据本发明的方法的流出物进行异构化的步骤。

[0152] 生物质经由管道1引入到预处理单元(A)中,在其中经历干燥步骤a1)、烘焙步骤a2)和/或研磨步骤a3)。

[0153] 预处理的生物质经由管道2送入到单元(C)中的气化步骤中,与水电解单元(B)中发生的水10电解步骤过程中产生的氧气11作为混合物。

[0154] 用于电解单元(B)的水至少部分来自单元(E)中进行的费-托合成步骤。

[0155] 在水电解步骤的过程中,产生氢气物流并经由管道8送入到单元(E)上游的费-托

合成步骤中。

[0156] 在获自水电解步骤的氧气11的存在下,在单元(C)中发生的预处理生物质的气化步骤使得可以产生包含合成气的气体流出物,该气体流出物经由管道3离开气化单元(C)并被送入到任选的步骤d)中,以用于调节包含合成气的流出物,该步骤可以包括用水洗涤和分馏合成气的步骤d1)和/或去除卤化化合物的步骤d2)和/或一氧化碳的蒸汽转化的步骤d3)和/或化合物COS和HCN的催化水解的步骤d4)和/或流出物的再结合的步骤d5)和/或用水洗涤再结合的流出物的步骤d6)和/或去除酸性气体的步骤d7)和/或包含合成气的流出物的最终净化的步骤d8)。

[0157] 然后,将包含任选净化的合成气的流出物经由管道5送入到费-托合成步骤中,该步骤在单元(E)中在水电解步骤过程中产生的氢气物流8的至少一部分的存在下进行。在费-托合成步骤过程中产生包含合成液体烃的物流6,并且可以将其送入到图中未示出的加氢处理和/或异构化步骤f)中。

[0158] 图2示出了根据对比例1的方法。该方法的描述在实施例1中给出。

实施例

[0159] 实施例1(比较)

[0160] 实施例1再现了专利申请WO 2014/058253中描述的方法,其包括以下步骤:

[0161] 通过烘焙进行预处理的步骤;

[0162] 空气分离的步骤以产生氧气物流;

[0163] 气流床气化的步骤;

[0164] 一氧化碳的蒸汽转化的步骤;

[0165] 去除酸性气体和最终净化的步骤;

[0166] 费-托合成的步骤。

[0167] 根据实施例1中的方法具有可比性,因为其不涉及水电解步骤。图2显示了对比例1中进行的方法。

[0168] 实施例1加工经由管道1引入到预处理步骤中的100t/h干生物质。经由管道2在预处理单元A的出口处的烘焙的木质纤维素生物质含有50重量%的碳和40%的氧气。

[0169] 然后将烘焙的生物质2在空气分离单元(B)中产生的氧气物流7的存在下引入到气化单元C中。

[0170] 气化单元产生的CO(基于摩尔计)是CO_2的3倍,即量为67.4t/h。气化单元出口处的H_2/CO比率为0.5。

[0171] 在气化单元C的出口处,产生包含合成气3的流出物,并将其送入到一氧化碳蒸汽转化单元D中。一氧化碳蒸汽转化单元使得可以将该比率从0.5提高至2。

[0172] 离开一氧化碳蒸汽转化单元的流出物4随后被送入到单元(D')中,该单元包括从包含合成气的流出物中去除酸性气体的步骤和对所述流出物进行最终净化的步骤。

[0173] 然后将包含净化的合成气5的流出物送入到费-托合成单元E中以产生包含液体烃6的物流。

[0174] 下文是导致碳产率减少的方法的各个步骤:

[0175] 烘焙步骤中碳损失23%;

[0176] 气化步骤中碳进一步损失19%;

[0177] 一氧化碳蒸汽转化步骤中碳进一步损失29%。

[0178] 碳损失根据以下公式计算:(C入口-C出口)/C入口*100

[0179] 因此该管线的总碳产率为29重量%,即总材料产率为17重量%。

[0180] 总碳产率根据以下公式计算:(C生物质-C流出物FT)/C生物质*100。

[0181] 材料产率根据以下公式计算:(Q生物质-Q流出物FT)/Q生物质*100,Q为流量。

[0182] CO_2主要通过以下两个步骤产生:

[0183] 气化步骤表示为35.3t/h,

[0184] 一氧化碳蒸汽转化步骤的流量为88.2t/h。

[0185] 这些排放量没有考虑到公用设施生产过程中排放的CO_2。

[0186] 向气化步骤提供能量所需求的氧气量为46t/h。

[0187] 费-托合成步骤使得可以生产表示为17t/h的合成液体烃流出物。

[0188] 实施例2(根据本发明)

[0189] 实施例2再现了图1中所示的根据本发明的方法,并且其包括以下步骤:

[0190] 通过烘焙进行预处理的步骤a);

[0191] 碱性水电解的步骤b);

[0192] 气流床气化的步骤c);

[0193] 调节合成气的步骤d);

[0194] 费-托合成的步骤e)。

[0195] 根据本发明的实施例2的方法与实施例1的方法不同之处在于其涉及水电解步骤而不是一氧化碳蒸汽转化步骤。

[0196] 在烘焙单元(A)中经由管道1加工100t/h的干生物质。烘焙的木质纤维素生物质2含有50重量%的碳和40%的氧气。

[0197] 然后烘焙的生物质在水10电解单元(B)中产生的氧气物流11的存在下送入到气化单元C中。

[0198] 与实施例1一样,气化单元产生的CO量(基于摩尔计)是CO_2的3倍,即CO的量为67.4t/h。单元出口处的H_2/CO比率为0.5。在此实施例中,通过供应由碱性电解产生的外部氢气使H_2/CO比率从0.5增加至2。

[0199] 所需氢气的量为7.2t/h。为了生产如此大量的氢气,电解副产物氧气以58t/h的量生产。该流量高于气化步骤所需求的流量(46t/h,参见前文的实施例)。

[0200] 在气化单元C的出口处产生包含合成气3的流出物,并将其送入到合成气调节单元D中以产生净化的流出物5,然后将其在水电解单元B中产生的氢气物流6的存在下送入到费-托合成单元E中。

[0201] 导致碳产率减少的方法的各个步骤如下:

[0202] 烘焙步骤中碳损失23%;

[0203] 气化步骤中碳进一步损失19%。

[0204] 因此该管线的总碳产率为58重量%,即总材料产率为34重量%。

[0205] 费-托合成步骤产生约43t/h的水,即电解步骤所需水的66%,以及表示为34t/h的合成液体烃流出物。

[0206] 排放到大气中的CO_2的量(即35.3t/h)主要衍生自气化步骤。通过该方法排放的CO_2排放量相对于参考方案减少了70%,并且水消耗量相对于电解槽所需求的消耗减少了2/3,显著改善了该通道的环境平衡。

[0207] 相对于实施例1,根据本发明的方法使得可以:

[0208] 将费-托合成步骤结束时获得的合成烃的量增加100%,

[0209] 将本方法的CO_2排放量减少85%,

[0210] 相对于电解槽所需求的消耗减少2/3的水消耗。

[0211] 因此,根据本发明的方法使得可以显著改善通道的环境平衡并限制该方法的操作成本。

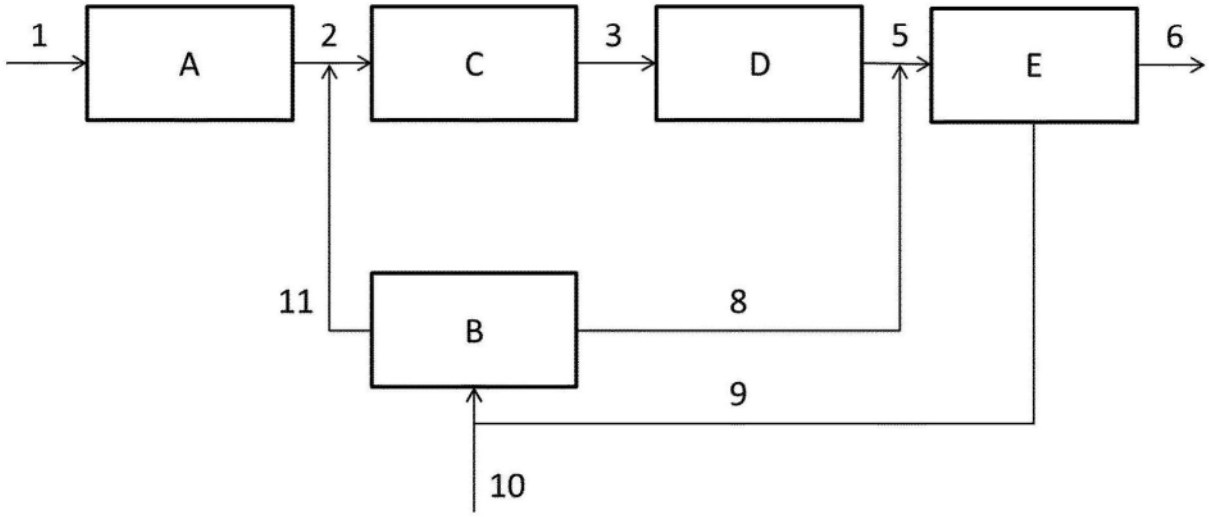


图1

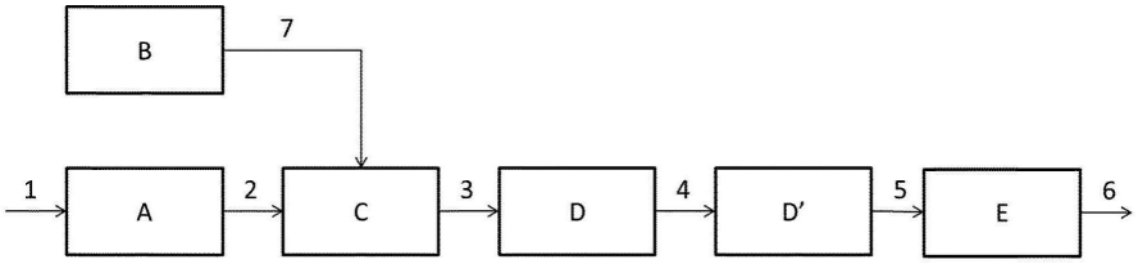


图2