

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2024年10月17日 (17.10.2024)



(10) 国际公布号  
**WO 2024/213050 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
C07C 29/151 (2006.01) H02J 3/38 (2006.01)  
C07C 31/04 (2006.01) C25B 1/04 (2021.01)  
H02S 10/12 (2014.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/087260
- (22) 国际申请日: 2024年4月11日 (11.04.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202310397498.9 2023年4月14日 (14.04.2023) CN
- (71) 申请人: 中国天辰工程有限公司 (CHINA  
TIANCHEN ENGINEERING CORPORATION) [CN/  
CN]; 中国天津市北辰区京津路1号,  
Tianjin 300400 (CN)。
- (72) 发明人: 刘健(LIU, Jian); 中国天津市北辰区京津路  
1号, Tianjin 300400 (CN)。 刘胜凯(LIU, Shengkai);  
中国天津市北辰区京津路1号, Tianjin 300400

(CN)。 林彬彬(LIN, Binbin); 中国天津市北辰区京津路1号, Tianjin 300400 (CN)。 胡文佳(HU, Wenjia); 中国天津市北辰区京津路1号, Tianjin 300400 (CN)。 郭启迪(GUO, Qidi); 中国天津市北辰区京津路1号, Tianjin 300400 (CN)。 师浩淳(SHI, Haochun); 中国天津市北辰区京津路1号, Tianjin 300400 (CN)。 户秋义(HU, Qiuyi); 中国天津市北辰区京津路1号, Tianjin 300400 (CN)。 彭金明(PENG, Jinming); 中国天津市北辰区京津路1号, Tianjin 300400 (CN)。

- (74) 代理人: 天津合正知识产权代理有限公司(TIANJIN  
HEZHENG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY  
LTD); 中国天津市河西区郁江道17号陈塘科技企业孵化器212, Tianjin 300221 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家  
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,  
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

(54) Title: GREEN METHANOL PREPARATION PROCESS AND SYSTEM

(54) 发明名称: 一种绿色甲醇制备工艺及系统

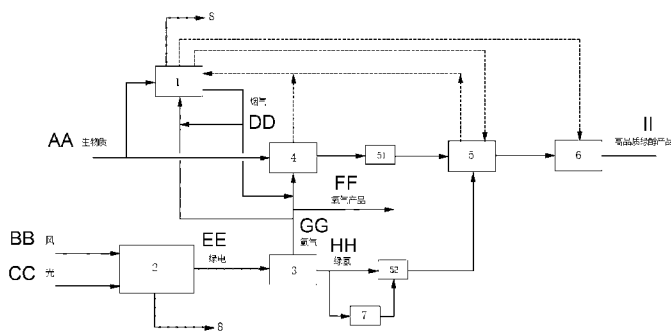


图1

(57) Abstract: Disclosed are a system and a green methanol preparation process that achieves zero carbon emissions by utilizing renewable energy source-produced green hydrogen and biomass gasification and biomass fuel power generation coupling. The process comprises the procedures of biomass fuel power generation, new energy power generation, water electrolysis, biomass gasification, methanol synthesis, and methanol rectification; by means of coupling biomass fuel power generation and biomass gasification, air is prevented from being used as a combustion improver or a gasification agent, which cuts the investment on a purification device and simplifies operations; zero carbon emissions is achieved; and a process of making methanol from a CO<sub>2</sub>-rich raw material gas is utilized, which enables the single-pass conversion rate of the process of the present invention to be improved by 60% or more. By combining new energy power generation and biomass fuel power generation, the problem of new energy power generation stability being affected by weather, climate, etc. when new energy is utilized alone for power generation to produce green hydrogen is overcome, enabling the process and the system of the present invention to operate stably for longer periods, and thus enhancing economic benefits.

WO 2024/213050 A1

IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布(细则48.2(h))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种利用可再生能源制绿氢与生物质气化、生物质燃料发电耦合实现零碳排放的绿色甲醇制备工艺及系统。该工艺包括生物质燃料发电、新能源发电、电解水、生物质气化、甲醇合成和甲醇精馏工序, 通过设置生物质燃料发电和生物质气化耦合, 避免使用空气作为助燃剂或气化剂, 节省净化装置投入并简化流程; 实现零碳源排放; 采用富CO<sub>2</sub>原料气制甲醇工艺, 使得本发明工艺的单程转化率可提高60%以上。通过新能源发电与生物质燃料发电组合, 克服了单独采用新能源发电制绿氢时因天气、气候等影响新能源发电稳定性的问题, 使得本发明工艺和系统平稳运行时间更长, 增加产量进而提升经济效益。

## 一种绿色甲醇制备工艺及系统

### 技术领域

本发明涉及新能源发电技术领域，具体涉及一种利用可再生能源制绿氢与生物质气化、生物质燃料发电耦合实现零碳排放的绿色甲醇制备工艺及系统。

### 背景技术

随着我国可再生新能源的大规模开发，可再生电力的发展主要受到了两方面因素的限制：其一，可再生电力生产的波动性和不平衡性，将导致电网平衡和消纳难度持续增加，尽管通过电化学储能可以提供系统平衡容量，但系统成本持续升高；其二，可再生电力的开发高度依赖用电负荷，我国可再生资源 and 电力需求逆向分布矛盾突出，解决可再生能源丰富的边远地区的绿电送出难题。但大规模特高压输电成本较高，且可再生能源波动对送和受端电网均构成压力。

将新能源发电与电化学结合，将绿色电力转化为化学产品，将储电、输电变成化学品储运，可以在扩展绿电消纳空间的同时，极大降低储电输电成本，为偏远地区优质可再生能源开发创造有利条件。相比于抽水蓄能、电化学储能等传统储能方式，氢能是一种优质清洁的大规模储能载体，而甲醇被视为是一种理想的氢气载体。

利用可再生绿电制绿色甲醇（以下简称为绿醇），省去煤气化和净化等复杂工艺环节，降低固定资产投资，将水直接电解成高纯度氢气和氧气，氢气与从生物质燃烧形成的二氧化碳和一氧化碳气发生加氢反应可一步制成绿色甲醇，简化了生产工艺，提高了化工系统可靠性。电解形成的高纯度氧气可供炼钢、煤化工工艺用氧，极大的降低传统的空分制氧能耗。绿色甲醇产品除可制成零碳远洋海运外，还可制成零碳烯烃、零碳芳烃等下游化学品，推动化工产业实现零碳化转型升级。

中国专利 202111286319.1 公开了一种粉煤废锅气化耦合绿电绿氢实现近零碳排放制备甲醇的方法，该方法通过气化工艺取消了传统煤制甲醇路线中的锅炉，将碳元素基本全部进入甲醇产品中，实现了甲醇产品的近零碳生产。但该工艺以化石燃料作为碳来源，且设置了高耗能的空气分离装置，而工艺过程中的用电全部来自新能源发电系统，故该方法仍存在再生电力生产的波动性和不平衡性的问题。

## 发明内容

针对上述问题，本发明的提供一种利用可再生能源制绿氢与生物质气化、生物质燃料发电耦合实现零碳排放的绿色甲醇制备工艺及系统，通过耦合生物质气化和生物质燃料发电，提高了绿醇原料气中 CO 的含量，提高了原料转化率，同时减少了能耗和设备投资；通过可再生能源发电与生物质燃料发电组合以保障整体工艺和系统的用电稳定性和可靠性。

一方面，本发明绿色甲醇制备工艺包括以下工序：

生物质燃料发电：生物质在助燃剂作用下燃烧发电，得到烟气和电能，该部分电能输送至电网；

新能源发电：采用风能和/或太阳能进行发电；

电解水：电解水生成氢气和氧气；所述新能源发电工序得到的电能优先供给电解水工序，剩余的电能输送至电网；

生物质气化：生物质在气化剂作用下气化生成第一合成气；其中，所述生物质燃料发电得到的烟气分为两部分，一部分烟气与所述电解水工序生成氧气中的一部分混合后形成助燃剂，并返回所述生物质燃料发电工序；剩余部分烟气与所述电解水工序生成氧气中的另一部分混合后形成气化剂，并输入所述生物质气化工序；

甲醇合成：电解水工序得到的氢气压缩后与经压缩后的第一合成气混合得到原料气，该原料气反应生成粗品甲醇；

甲醇精馏：所述粗品甲醇经分离提纯得到高品质的绿色甲醇产品；

还包括将所述生物质气化工序和甲醇合成工序副产的饱和蒸汽输入所述生物质燃料发电工序，经烟气过热后进行发电。

上述技术方案中，设置了生物质燃料发电工序耦合生物质气化工序的技术特征。

所述生物质燃料发电工序所生成烟气中包括高纯度的 CO<sub>2</sub> 和部分未反应完全的氧气，生成的烟气不直接排放，而是分为两股：

一股与所述电解水工序制备的纯氧中的一部混合和后形成助燃剂并返回生物质燃料发电工序，该助燃剂中包括 CO<sub>2</sub> 和氧气，由此，所述生物质燃料发电工序中未引入空气以及空气中所包含的氮气，由烟气和纯氧混合形成的助燃剂代替了传统煤制甲醇工艺中采用的空气或者富氧空气助燃气，避免在燃烧过程中产生氮氧化物杂质或将烟气直排大气，因此本发明无需设置脱硝或脱硫用的净化装置，节省了设备投资并简化了工艺流程。

另一股烟气与所述电解水工序制备的氧气中的另一部混合后形成气化剂输入所述生物质气化工序，该气化剂中包括高纯度 CO<sub>2</sub>、氧气和水蒸气。在所述生物质气化工序，生物质在

气化剂的作用下生成 CO 和氢气，同时气化剂中的 CO<sub>2</sub> 也会发生部分的还原。经生物质气化工序得到的第一合成气为富 CO<sub>2</sub> 的混合气体，包括 CO<sub>2</sub>、CO 和氢气。第一合成气被压缩后输入所述甲醇合成工序。本发明中以烟气和氧气混合气作为气化剂，避免了使用空气作为气化剂而导致在第一合成气中引入氮氧化物杂质，进一步简化了工艺流程。

上述技术方案中，无论是输入生物质燃料发电工序或生物质气化工序，生物质中的碳源均未排出本工艺流程而是输入第一合成气中并最终在甲醇合成工序中合成绿醇，在甲醇合成工序中未反应完全的原料气将返回甲醇合成工序继续参与反应。因此，本发明工艺流程充分利用碳源，将生物质中的碳源全部用于制备绿醇产品，具有极高的原料利用率。此外，本领域内普通技术人员将理解，第一合成气为包含 CO 的富 CO<sub>2</sub> 混合气体，因此所述甲醇合成工序将采用富 CO<sub>2</sub> 甲醇合成工艺，相对于纯 CO<sub>2</sub> 制甲醇工艺的单程转化率为 25%~30%而言，本发明的甲醇单程转化率显著提高，达到了接近 50%。

上述技术方案中，进一步优化了生物质燃料发电工序耦合生物质气化工序的技术特征。

可选的，所述第一合成气中 CO 所占摩尔比为 1%~70%。实际生产过程中，可根据所述甲醇合成工序中碳源的需求量来确定输入所述生物质燃料发电工序和所述生物质气化工序的烟气分配，进一步调控第一合成气中 CO 的占比。

可选的，所述助燃气中氧气所占摩尔比为 5%~99%。本发明中从所述生物质燃料发电工序生产的烟气分为两股，在实际生产过程中还可通过对助燃气中氧气含量的监测，来实现对烟气中的碳源在生物质燃料发电工序和生物质气化工序中的分配。

可选的，输入所述生物质燃料发电工序和所述生物质气化工序的生物质的质量比为 1: (0.2-3)。在实际生产过程中，还可通过调节生物质在所述生物质燃料发电工序和所述生物质气化工序分配情况，来调控输入生物质气化工序中气化剂的碳源的占比，进一步调控第一合成气中 CO 的含量，以满足后续甲醇合成工序中碳源的需求。

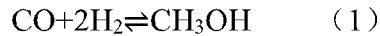
可选的，所述生物质气化工序采用循环流化床气化工序，气化温度为 560~1400℃，气化压力为 0~6500KPaG。

可选的，所述生物质燃料发电工序采用抽凝式汽轮发电机组，发电产生的抽汽蒸汽分别输入甲醇合成工序和甲醇精馏工序。由此无需单独设置产汽系统，可减少设备投资和占地，实现能量的梯级利用。

可选的，本发明所用生物质包括利用大气、水、土地等通过光合作用而产生的各种有机体，进一步可选为生物质秸秆。

在上述技术方案中，设置了再生能源发电与生物质燃料发电组合供电的技术特征。

以 CO<sub>2</sub> 和 CO 为原料制备甲醇的反应式分别如 (1) 和 (2) 所示：



由反应式(1)和(2)可知,后续绿醇合成需要的氢气的量较大,因此,所述新能源发电工序得到的绿电优先供给电解水工序,用于电解制氢气和氧气,剩余的电能输送至电网供给本发明工艺流程中其他工序的用电需求;进一步考虑到风能和太阳能发电的波动性和不平衡性,本发明工艺中设置生物质燃料发电工序,得到的电能输送至电网用于补偿新能源发电供给电解水工序、甲醇合成工序等工序用电的波动性,从而能保证本发明工艺用电持续、稳定,使得工艺用电更为平稳和安全。

可选的,所述电解水工序在碱性电解槽中进行;所述碱性电解槽内碱液的温度为80~100℃,操作压力为1.6~1.8MPaG。

可选的,本发明工艺中还包括将部分所述电解水工序生成的氧气作为产品外送。

可选的,本发明工艺中还包括储氢工序,该工序中对所述电解水工序生成的氢气进行储存,以及向所述甲醇合成工序输入氢气,以保证持续稳定地向后续甲醇合成工序输入氢气。可选的,储氢工序中采用储氢设备储存并输出氢气,储氢装置的存储能力将根据当地的风能发电机组和/或光伏发电机组发电的负荷曲线和下游化工装置的允许负荷进行匹配计算,以确保在实际生产中,当新能源发电工序出力较小、产氢量下降或不足的情况下,通过储氢工序输出绿氢来保证本发明工艺高负荷运行,从而提高整体工艺的操作运行负荷和全年运行小时数,提高产量进而提升经济效益。

另一方面,本发明提出了一种绿色甲醇制备系统,该系统包括:生物质燃料发电装置、新能源发电装置、电解水装置、生物质气化装置、甲醇合成装置和甲醇精馏装置,其中,

所述生物质燃料发电装置:包括循环流化床锅炉和抽凝式汽轮发电机组,生物质在所述循环流化床锅炉中燃烧产生蒸汽带动抽凝式汽轮发电机组发电,得到烟气和电能,该部分电能输送至电网;

所述新能源发电装置:包括风力发电机组和/或光伏发电机组,采用风能和/或太阳能发电,该装置得到的电能优先供给电解水装置,剩余部分输送至电网;

所述电解水装置:包括电解槽,在所述电解槽中电解水得到氢气和氧气;

所述生物质气化装置:包括依次连接的循环流化床气化炉、高温气化段炉和余热锅炉,生物质在气化剂作用下发生气化反应得到第一合成气;

所述甲醇合成装置:包括甲醇合成塔,所述电水解装置生成的氢气经第一压缩机压缩后与经第二压缩机压缩后的第一合成气混合,并在所述甲醇合成塔中生成粗品甲醇;

所述甲醇精馏装置:用于提纯分离所述粗品甲醇,得到高品质的绿色甲醇产品;

所述循环流化床锅炉设置烟气输出管路，所述电解水装置设置氧气输出管路；所述烟气输出管路的第一支路与所述氧气输出管路的第一支路汇合形成助燃剂输入管路，该助燃剂输入管路连接所述循环流化床锅炉；所述烟气输出管路的第二支路和所述氧气输出管路的第二支路汇合形成气化剂输入管路，该气化剂输入管路连接所述循环流化床气化炉；所述生物质气化装置和甲醇合成装置分别经管路与所述烟气输出管路换热后连接所述抽凝式汽轮发电机组，用于向所述抽凝式汽轮发电机组输入发电用的饱和蒸汽。

可选的，本发明绿色甲醇制备系统还包括储氢装置，用于储存所述电解水装置生产的氢气，以及将氢气输入所述甲醇合成装置。

进一步可选的，所述储氢装置为高压气态储氢装置或液态储氢装置；更进一步可选为高压气态储氢装置。

进一步可选的，经抽凝后的蒸汽经管路分别连接所述甲醇合成装置和所述甲醇精馏装置。

可选的，所述抽凝式汽轮发电机组为双抽凝式汽轮发电机组。

可选的，所述氧气输出管路还设有第三支路，用于外送由电解水装置电解生成的氧气产品。

可选的，所述电解槽的数量为多台；进一步可选为设置每 4-5 台为一组，对所述电解槽进行分组控制，使得所述电解水装置的操作和启停更为灵活，提高绿氢生产效率。

可选的，电解槽为碱性电解槽。

与现有技术相比，本发明绿色甲醇制备工艺和系统将新能源发电制绿氢与生物质燃料发电、生物质气化耦合，具有以下有益效果：

1.通过设置生物质燃料发电和生物质气化耦合技术特征，避免产生氮氧化物杂质或将烟气直排大气，节省脱硝或脱硫用的净化装置投入并简化流程；生物质中的碳源均未排出本发明工艺流程，充分利用碳源，具有极高的原料利用率；与现有技术中纯富 CO<sub>2</sub> 制甲醇工艺相比提高了原料气中 CO 的占比，使得本发明工艺的单程转化率可提高 60%以上。

2.采用新能源发电与生物质燃料发电相结合的电力组合方案，有效克服了单独采用新能源发电制绿氢时因天气、气候等影响新能源发电稳定性的问题，提高了工艺流程用电的稳定性和可靠性，使得本发明工艺和系统平稳运行时间更长，增加产量进而提升经济效益。

3.将所述生物质气化和甲醇合成副产的饱和蒸汽输入所述生物质燃料发电工序，经烟气过热后进行发电；并将经抽凝式汽轮发电机组抽凝后的蒸汽经管路分别输入甲醇合成工序和甲醇精馏工序。由此无需单独设置另外的产汽系统，可减少设备投资和占地，实现能量的梯级利用。

## 附图说明

构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。在附图中：

图 1 为本发明绿色甲醇制备系统结构示意图。

其中，上述附图包括以下附图标记：

1-生物质燃料发电装置，2-新能源发电装置，3-电解水装置，4-生物质气化装置，5-甲醇合成装置、51-第一压缩机、52-第二压缩机，6-甲醇精馏装置，7-储氢装置，8-电网。

## 具体实施方式

下面通过具体实施方式结合附图对本发明作进一步详细说明。需说明的是，本实施例中诸如“第一”“第二”等之类的关系术语仅仅用来将一个与另一个具有相同名称的部件区分开来，而不一定要求或者暗示这些部件之间存在任何这种实际的关系或者顺序。限定有“第一”“第二”等的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

在本发明创造的描述中，除非另有明确的规定和限定，术语“连接”应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或一体地连接；可以是机械连接，也可以是电连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言，可以通过具体情况理解上述术语在本发明创造中的具体含义。

### 实施例 1

一种绿色甲醇制备系统，如图 1 所示，该系统包括：生物质燃料发电装置 1、新能源发电装置 2、电解水装置 3、生物质气化装置 4、甲醇合成装置 5 和甲醇精馏装置 6，其中，

生物质燃料发电装置 1：包括循环流化床锅炉和抽凝式汽轮发电机组，生物质在循环流化床锅炉中燃烧产生蒸汽带动抽凝式汽轮发电机组发电，得到烟气和电能，该部分电能输送至电网；

新能源发电装置 2：包括风力发电机组和/或光伏发电机组，采用风能和/或太阳能发电，该装置得到的电能优先供给电解水装置 3，剩余部分输送至电网；

电解水装置 3：包括电解槽，在电解槽中电解水得到氢气和氧气；

生物质气化装置 4：包括依次连接的循环流化床气化炉、高温气化段炉和余热锅炉，生物质在气化剂作用下发生气化反应得到第一合成气；

甲醇合成装置 5：包括甲醇合成塔，电水解装置生成的氢气经第一压缩机 51 压缩后与经第二压缩机 52 压缩后的第二合成气混合，并在甲醇合成塔中生成粗品甲醇；

甲醇精馏装置 6：用于提纯分离粗品甲醇，得到高品质的绿色甲醇产品；



所述循环流化床锅炉设置烟气输出管路，所述电解水装置设置氧气输出管路；所述烟气输出管路的第一支路与所述氧气输出管路的第一支路汇合形成助燃剂输入管路，该助燃剂输入管路连接所述循环流化床锅炉；所述烟气输出管路的第二支路和所述氧气输出管路的第二支路汇合形成气化剂输入管路，该气化剂输入管路连接所述循环流化床气化炉；生物质气化装置 4 和甲醇合成装置 5 分别经管路与烟气输出管路换热后连接抽凝式汽轮发电机组，用于向抽凝式汽轮发电机组输入发电用的饱和蒸汽。

本发明绿色甲醇制备系统中，由生物质气化装置 4、甲醇合成装置 5 和循环流化床锅炉产生的共三个来源的蒸汽经循环流化床锅炉输出的烟气过热后，将进入抽凝式汽轮发电机组发电。

需注意，图 1 示出了生物质气化装置 4 和甲醇合成装置 5 的饱和蒸汽输出管路汇合后与烟气换热，再输入生物质燃料发电装置 1 的连接方式，本领域的普通技术人员可通过非创造性的劳动设置生物质气化装置 4 和甲醇合成装置 5 的饱和蒸汽输出管路分别与烟气换热后，再进入生物质燃料发电装置 1 进行发电的连接方式，由此形成的技术方案在本发明保护范围内。

可选的，本发明绿色甲醇制备系统还包括储氢装置 7，用于储存电解水装置 3 生产的氢气，以及将氢气输入甲醇合成装置 5。

可选的，经抽凝后的蒸汽经管路分别连接甲醇合成装置 5 和甲醇精馏装置 6。

可选的，所述氧气输出管路还设有第三支路，用于外送氧气产品。

可选的，抽凝式汽轮发电机组为双抽凝式汽轮发电机组。

## 实施例 2

本实施例展示特定工况下采用实施例 1 所示绿色甲醇制备工系统进行绿色甲醇制备的工艺流程。需注意，该工艺流程仅为较优流程的展示，并不限定本发明的保护范围。

生物质燃料发电：该工序所用设备包括循环流化床锅炉及双抽凝式汽轮发电机组。输入本工艺的生物质的低位热热值约为 13-15MJ/kg，生物质锅炉的消耗量为 20000-30000kg/h。生物质直燃自产的蒸汽为 80-100t/h，此外，生物质气化副产的 5.0MPaG 蒸汽量约为 70-90t/h，甲醇合成副产的 5.0MPaG 蒸汽量约为 60-80t/h，以上三个来源的蒸汽经循环流化床锅炉输出的烟气过热后进入双抽凝式汽轮发电机组发电，发电量为 30-50MW。

双抽凝式汽轮发电机组一级抽汽为 1.1MPaG、50-60t/h，二级抽汽为 0.5MPaG、10-15t/h，此两部分抽汽将用于甲醇精馏和甲醇合成工序，蒸汽回用工艺经过计算完全耦合。

助燃剂中氧气所占摩尔比为 5%~99%。

本实施例工艺正常工况下甲醇合成、甲醇精馏等工序所用电量约为 30-50Mw，循环流化

床锅炉发电容量能满足这些工序的正常负荷用电。

新能源发电：采用风力发电机组和光伏发电机组进行发电。

电水解：利用新能源发电工序所生产的电能进行电解水，该工序在碱性电解槽中进行，电解槽内碱液的最佳操作温度约为 90℃，电解槽的操作压力为 1.6~1.8MPaG。电解水制氢产生的纯氢气量为 130000-150000Nm<sup>3</sup>/h。

生物质气化：该工序所用设备包括循环流化床气化炉、高温气化段炉和余热锅炉，其中循环流化床气化炉的操作压力约为 0-6500KPaG，循环流化床气化炉运行温度未 560-1400℃，高温气化段运行温度为 560-1400℃。生物质气化所需生物质量为 50000-80000kg/h，生物质气化产气量约为 100000-130000Nm<sup>3</sup>/h，第一合成气的成分主要为氢气、CO 和 CO<sub>2</sub> 气，其中 CO 所占摩尔比为 1%-70%。

甲醇合成及甲醇精馏：第一合成气经压缩后与经压缩后的电解水所制绿氢混合，在甲醇合成塔中反应制备粗品的甲醇，粗品甲醇经甲醇精馏工序分离提纯后得到高品质绿色甲醇产品。甲醇合成工序和甲醇精馏工序可根据产量需求分别设置多个生产系列，其中，单个系列产绿醇能力为 20000-35000kg/h，总的甲醇合成和甲醇精馏生产绿醇能力为 60000-105000kg/h。

以上内容是结合具体的实施方式对本发明所作的进一步详细说明，不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干简单改进和润饰，都应当视为属于本发明保护的范围。

## 权利要求书

1. 一种绿色甲醇制备工艺，其特征在于，包括以下工序  
生物质燃料发电：生物质在助燃剂作用下燃烧发电得到烟气和电能，该部分电能输送至电网；  
新能源发电：采用风能和/或太阳能发电得到绿电；  
电解水：电解水生成氢气和氧气；所述新能源发电工序得到的绿电优先供给电解水工序，剩余的电能输送至电网；  
生物质气化：生物质在气化剂作用下气化生成第一合成气；其中，所述生物质燃料发电得到的烟气分为两部分，一部分烟气与所述电解水工序生成氧气中的一部分混合后形成助燃剂，并返回所述生物质燃料发电工序；剩余部分烟气与所述电解水工序生成氧气中的另一部分混合后形成气化剂，并输入所述生物质气化工序；  
甲醇合成：电解水工序得到的氢气压缩后与经压缩后的第一合成气混合得到原料气，该原料气反应生成粗品甲醇；  
甲醇精馏：所述粗品甲醇经分离提纯得到高品质的绿色甲醇产品；  
还包括将所述生物质气化工序和甲醇合成工序副产的饱和蒸汽输入所述生物质燃料发电工序，经烟气过热后进行发电。
2. 根据权利要求1所述的绿色甲醇制备工艺，其特征在于，所述第一合成气中包括 CO<sub>2</sub>、CO 和氢气，其中 CO 所占摩尔比为 1%~70%。
3. 根据权利要求1所述的绿色甲醇制备工艺，其特征在于，所述助燃气中氧气所占摩尔比为 5%~99%。
4. 根据权利要求1所述的绿色甲醇制备工艺，其特征在于，输入所述生物质燃料发电工序和所述生物质气化工序的生物质的质量比为 1：(0.2-3)。
5. 根据权利要求1所述的绿色甲醇制备工艺，其特征在于，所述生物质气化工序采用循环流化床气化工序，气化温度为 560-1400℃，气化压力为 0~6500KPaG。
6. 根据权利要求1所述的绿色甲醇制备工艺，其特征在于，所述生物质燃料发电工序采用抽凝式汽轮发电机组，发电产生的抽汽蒸汽分别输入甲醇合成工序和甲醇精馏工序。
7. 根据权利要求1所述的绿色甲醇制备工艺，其特征在于，所述电解水工序在碱性电解槽中进行；所述碱性电解槽内碱液的温度为 80~100℃，操作压力为 1.6~1.8MPaG。
8. 根据权利要求1所述的绿色甲醇制备工艺，其特征在于，还包括储氢工序，对所述电解水工序生成的氢气进行储存，以及向所述甲醇合成工序输入氢气。
9. 根据权利要求1所述的绿色甲醇制备工艺，其特征在于，还包括将部分所述电解水工

序生成的氧气作为产品外送。

10. 一种绿色甲醇制备系统，其特征在于，包括生物质燃料发电装置、新能源发电装置、电解水装置、生物质气化装置、甲醇合成装置和甲醇精馏装置，其中，  
所述生物质燃料发电装置：包括循环流化床锅炉和抽凝式汽轮发电机组，生物质在所述循环流化床锅炉中燃烧产生蒸汽带动抽凝式汽轮发电机组发电，得到烟气和电能，该部分电能输送至电网；  
所述新能源发电装置：包括风力发电机组和/或光伏发电机组，采用风能和/或太阳能发电；该装置得到的电能优先供给电解水装置，剩余部分输送至电网；  
所述电解水装置：包括电解槽，在所述电解槽中电解水得到氢气和氧气；  
所述生物质气化装置：包括依次连接的循环流化床气化炉、高温气化段炉和余热锅炉，生物质在气化剂作用下发生气化反应得到第一合成气；  
所述甲醇合成装置：包括甲醇合成塔，所述电水解装置生成的氢气经第一压缩机压缩后与经第二压缩机压缩后的第一合成气混合，并在所述甲醇合成塔中生成粗品甲醇；  
所述甲醇精馏装置：用于提纯分离所述粗品甲醇，得到高品质的绿色甲醇产品；  
其中，所述循环流化床锅炉设置烟气输出管路，所述电解水装置设置氧气输出管路；  
所述烟气输出管路的第一支路与所述氧气输出管路的第一支路汇合形成助燃剂输入管路，该助燃剂输入管路连接所述循环流化床锅炉；所述烟气输出管路的第二支路和所述氧气输出管路的第二支路汇合形成气化剂输入管路，该气化剂输入管路连接所述循环流化床气化炉；所述生物质气化装置和甲醇合成装置分别经管路与所述烟气输出管路换热后连接所述抽凝式汽轮发电机组，用于向所述抽凝式汽轮发电机组输入发电用的饱和蒸汽。
11. 根据权利要求 10 所述的绿色甲醇制备系统，其特征在于，还包括储氢装置，用于储存所述电解水装置生产的氢气，以及将氢气输入所述甲醇合成装置。
12. 根据权利要求 11 所述的绿色甲醇制备系统，其特征在于，所述储氢装置为高压气态储氢装置或液态储氢装置。
13. 根据权利要求 10 所述的绿色甲醇制备系统，其特征在于，经抽凝后的蒸汽经管路分别连接所述甲醇合成装置和所述甲醇精馏装置。
14. 根据权利要求 10 所述的绿色甲醇制备系统，其特征在于，所述抽凝式汽轮发电机组为双抽凝式汽轮发电机组。
15. 根据权利要求 10 所述的绿色甲醇制备系统，其特征在于，所述氧气输出管路还设有用于外送氧气产品的第三支路。

16. 根据权利要求 10 所述的绿色甲醇制备系统，其特征在于，所述电解槽的数量为多台。
17. 根据权利要求 10 所述的绿色甲醇制备系统，其特征在于，所述电解槽为碱性电解槽。

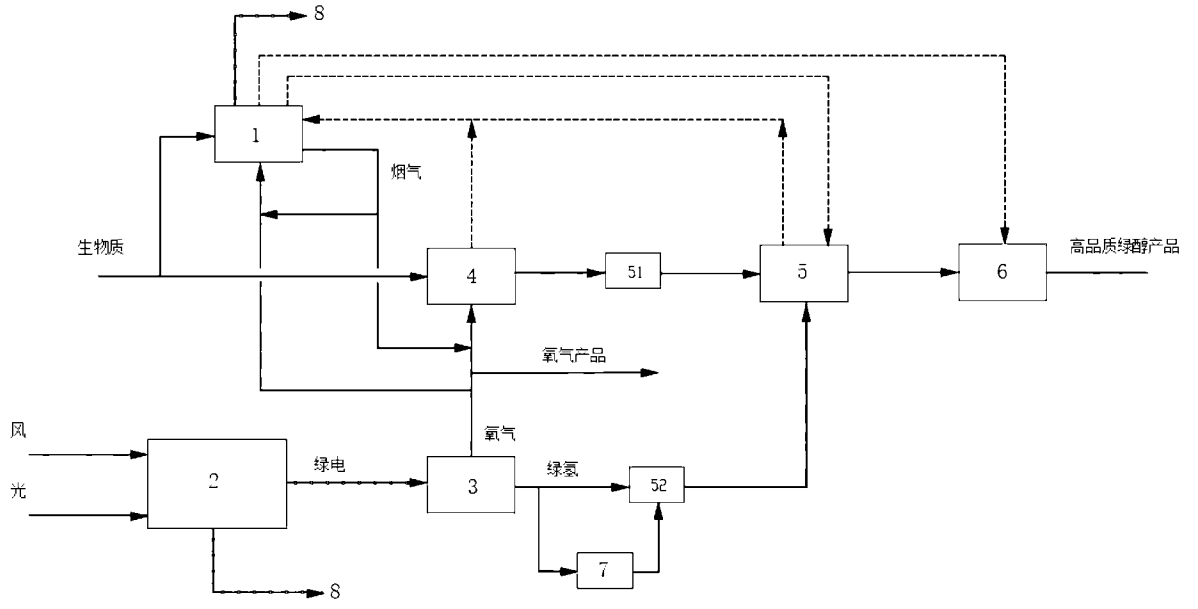


图 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/087260

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C07C29/151(2006.01)i; C07C31/04(2006.01)i; H02S10/12(2014.01)i; H02J3/38(2006.01)i; C25B1/04(2021.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: C07C, H02S, H02J, C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNTXT, CNKI, ENTXTC, VEN, WEB OF SCIENCE: 生物质, 燃烧, 燃料, 蒸汽, 发电, 烟气, 气化, 合成气, 电解, 氢气, H2, 甲醇, 二氧化碳, CO2, biomass, fuel, burn, steam, electricity, generator, flue gases, gasified, synthesis, electrolysis, hydrogen, methanol, dioxide		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116496141 A (CHINA TIANCHEN ENGINEERING CORP.) 28 July 2023 (2023-07-28) claims 1-17	1-17
Y	WO 2017060704 A1 (HEPTONSTALL WILLIAM B.) 13 April 2017 (2017-04-13) description, page 7, line 34 to page 9, line 32, and figure 1	1-17
Y	US 2012238645 A1 (RUEDLINGER MIKAEL) 20 September 2012 (2012-09-20) claims 1-12, and description, paragraphs 2 and 127-129	1-17
Y	CN 113187571 A (XI'AN THERMAL POWER RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 30 July 2021 (2021-07-30) claims 1-10, and figure 1	1-17
Y	CN 1362393 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 07 August 2002 (2002-08-07) claims 1-15, and description, pages 4 and 5	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
08 August 2024		08 August 2024
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2024/087260**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116496141	A	28 July 2023	None			
WO	2017060704	A1	13 April 2017	EP	3359627	A1	15 August 2018
				EP	3359627	B1	19 August 2020
US	2012238645	A1	20 September 2012	AU	2010320871	A1	12 July 2012
				AU	2010320871	B2	06 April 2017
				TW	201124519	A	16 July 2011
				TWI	522454	B	21 February 2016
				NZ	600722	A	29 August 2014
				IL	219746	A	31 May 2016
				EP	3594313	A1	15 January 2020
				ES	2758543	T3	05 May 2020
				JP	2013511585	A	04 April 2013
				JP	5791054	B2	07 October 2015
				BR	112012011891	A2	02 August 2016
				BR	112012011891	B1	08 May 2018
				US	2020002632	A1	02 January 2020
				US	10844302	B2	24 November 2020
				US	10450520	B2	22 October 2019
				CA	2780856	A1	26 May 2011
				CA	2780856	C	12 February 2019
				SG	10201407559	RA	29 January 2015
				EP	2501786	A1	26 September 2012
				EP	2501786	B1	07 August 2019
				US	2021032553	A1	04 February 2021
				MY	158603	A	18 October 2016
				ECSP	12011973	A	31 August 2012
				MX	2012005713	A	10 October 2012
				EA	201270637	A1	30 November 2012
				EA	024594	B1	31 October 2016
				EA	024594	B9	30 January 2017
				WO	2011061299	A1	26 May 2011
				KR	20120112469	A	11 October 2012
				KR	101824267	B1	31 January 2018
				CN	102762697	B	10 August 2016
				CN	102762697	A	31 October 2012
CN	113187571	A	30 July 2021	None			
CN	1362393	A	07 August 2002	TWI	230195	B	01 April 2005
				NZ	516213	A	31 October 2003
				CA	2366106	A1	28 June 2002
				EP	1219585	A2	03 July 2002
				EP	1219585	A3	19 November 2003
				EP	1219585	B1	08 December 2010
				US	2002087037	A1	04 July 2002
				US	6645442	B2	11 November 2003
				RU	2214387	C2	20 October 2003
				JP	2002193858	A	10 July 2002
				HU	0105333	D0	28 February 2002
				HUP	0105333	A2	28 February 2003
				HUP	0105333	A3	28 November 2006
				KR	20020055346	A	08 July 2002



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2024/087260**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		AU 9718901 A	04 July 2002
		AU 764528 B2	21 August 2003
		AU 764528 C	12 October 2006
		DE 60143602 D1	20 January 2011
		NO 20016367 L	01 July 2002
		NO 333260 B1	22 April 2013
-----			

A. 主题的分类 C07C29/151(2006.01)i; C07C31/04(2006.01)i; H02S10/12(2014.01)i; H02J3/38(2006.01)i; C25B1/04(2021.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: C07C, H02S, H02J, C25B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT,CNKI,ENTXTC,VEN,WEB OF SCIENCE: 生物质, 燃烧, 燃料, 蒸汽, 发电, 烟气, 气化, 合成气, 电解, 氢气, H <sub>2</sub> , 甲醇, 二氧化碳, CO <sub>2</sub> , biomass, fuel, burn, steam, electricity, generator, flue gases, gasified, synthesis, electrolysis, hydrogen, methanol, dioxide		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 116496141 A (中国天辰工程有限公司) 2023年7月28日 (2023 - 07 - 28) 权利要求1-17	1-17
Y	WO 2017060704 A1 (HEPTONSTALL WILLIAM B) 2017年4月13日 (2017 - 04 - 13) 说明书第7页第34行-第9页第32行, 附图1	1-17
Y	US 2012238645 A1 (RUEDLINGER MIKAEL) 2012年9月20日 (2012 - 09 - 20) 权利要求1-12, 说明书第2段, 第127-129段	1-17
Y	CN 113187571 A (西安热工研究院有限公司) 2021年7月30日 (2021 - 07 - 30) 权利要求1-10, 附图1	1-17
Y	CN 1362393 A (三菱重工业株式会社) 2002年8月7日 (2002 - 08 - 07) 权利要求1-15, 说明书第4-5页	1-17
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2024年8月8日	国际检索报告邮寄日期 2024年8月8日	
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员 尹晓娟 电话号码 (+86) 010-62084570	

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2024/087260

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	116496141	A	2023年7月28日	无			
WO	2017060704	A1	2017年4月13日	EP	3359627	A1	2018年8月15日
				EP	3359627	B1	2020年8月19日
US	2012238645	A1	2012年9月20日	AU	2010320871	A1	2012年7月12日
				AU	2010320871	B2	2017年4月6日
				TW	201124519	A	2011年7月16日
				TWI	522454	B	2016年2月21日
				NZ	600722	A	2014年8月29日
				IL	219746	A	2016年5月31日
				EP	3594313	A1	2020年1月15日
				ES	2758543	T3	2020年5月5日
				JP	2013511585	A	2013年4月4日
				JP	5791054	B2	2015年10月7日
				BR	112012011891	A2	2016年8月2日
				BR	112012011891	B1	2018年5月8日
				US	2020002632	A1	2020年1月2日
				US	10844302	B2	2020年11月24日
				US	10450520	B2	2019年10月22日
				CA	2780856	A1	2011年5月26日
				CA	2780856	C	2019年2月12日
				SG	10201407559	RA	2015年1月29日
				EP	2501786	A1	2012年9月26日
				EP	2501786	B1	2019年8月7日
				US	2021032553	A1	2021年2月4日
				MY	158603	A	2016年10月18日
				ECSP	12011973	A	2012年8月31日
				MX	2012005713	A	2012年10月10日
				EA	201270637	A1	2012年11月30日
				EA	024594	B1	2016年10月31日
				EA	024594	B9	2017年1月30日
				WO	2011061299	A1	2011年5月26日
				KR	20120112469	A	2012年10月11日
				KR	101824267	B1	2018年1月31日
				CN	102762697	B	2016年8月10日
				CN	102762697	A	2012年10月31日
CN	113187571	A	2021年7月30日	无			
CN	1362393	A	2002年8月7日	TWI	230195	B	2005年4月1日
				NZ	516213	A	2003年10月31日
				CA	2366106	A1	2002年6月28日
				EP	1219585	A2	2002年7月3日
				EP	1219585	A3	2003年11月19日
				EP	1219585	B1	2010年12月8日
				US	2002087037	A1	2002年7月4日
				US	6645442	B2	2003年11月11日
				RU	2214387	C2	2003年10月20日
				JP	2002193858	A	2002年7月10日
				HU	0105333	D0	2002年2月28日
				HUP	0105333	A2	2003年2月28日
				HUP	0105333	A3	2006年11月28日

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2024/087260

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
		KR 20020055346 A	2002年7月8日
		AU 9718901 A	2002年7月4日
		AU 764528 B2	2003年8月21日
		AU 764528 C	2006年10月12日
		DE 60143602 D1	2011年1月20日
		NO 20016367 L	2002年7月1日
		NO 333260 B1	2013年4月22日
-----			