



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101200650 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 18

(21) 申请号 200710184804. 1

(22) 申请日 2007. 10. 29

(30) 优先权数据

06123315. 1 2006. 11. 01 EP

(73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 R·E·范登伯格 F·G·范东根

T·P·冯·科萨克-格洛切斯基

H·J·范德普洛格

P·L·祖伊德维尔德

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 朱德强

(51) Int. Cl.

C10G 5/00(2006. 01)

C10J 3/16(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4946476 A1, 1990. 08. 07, 摘要.

CN 1852967 A, 2006. 10. 25, 说明书实施例.

EP 0400740 A1, 1990. 12. 05, 摘要.

CN 1426958 A, 2003. 07. 02, 说明书实施例

1.

US 2004/0101473 A1, 2004. 05. 27, 摘要.

审查员 王镜

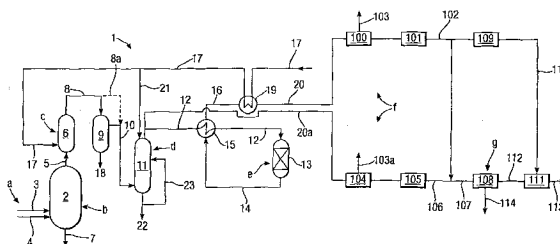
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 5 页

(54) 发明名称

将固体含碳供给料处理成液体的方法

(57) 摘要

一种将固体含碳供给料处理成液体的方法, 包括下列步骤: 供给含氧气体和含碳原料至水平定位的燃烧器, 并点火进入反应器容器; 在燃烧器内进行含碳原料的部分氧化, 以获得相对于燃烧器向上流动的热合成气体的流, 和相对于燃烧器向下流动的液体残渣; 借助喷射气体或液体冷却介质进入合成气体而使热合成气体冷却至 500°C 和 900°C 之间, 随后借助直接与水接触使气体冷却至低于 500°C; 借助水洗涤处理步骤由冷却的合成气体分离固体颗粒; 对至少部分水洗涤的合成气体进行水变换反应; 由变换的气体分离硫化物、二氧化碳和其它可能的杂质, 以获得净化的合成气体; 使用净化的合成气体进行费-托合成, 以获得具有链烷碳氢化合物的合成产物。



1. 通过进行下列步骤由一种固体含碳原料制备一种链烷碳氢化合物的方法：

(a) 将一种含氧气体和所述含碳原料供给至燃烧器，所述燃烧器水平地定位并向反应器容器内燃烧，

(b) 在所述燃烧器内进行含碳原料的部分氧化，以获得一股热合成气体的流以及一种液体残渣，该热合成气体的流相对于燃烧器向上流动，该残渣相对于燃烧器向下流动，

(c) 借助于将一种气体或液体冷却介质喷射到热合成气体中、而使热合成气体第一次冷却至 500°C 和 900°C 之间的一个温度、以及随后借助于直接与水接触使该热合成气体冷却至低于 500°C 来冷却所述热合成气体，

(d) 借助于水洗涤处理步骤使固体颗粒与冷却的合成气体分离，

(e) 对水洗涤的合成气体的至少一部分进行水变换反应，

(f) 将硫化物、二氧化碳和其它可能的杂质与变换的气体分离，以获得净化的合成气体，

(g) 使用步骤 (f) 的净化的合成气体进行费-托合成，以获得包含链烷碳氢化合物的合成产物。

2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，在步骤 (a) 中，所述含碳原料作为在一种载体气体内的固体含碳颗粒的混合物被供给至燃烧器。

3. 按照权利要求 2 的方法，其特征在于，所述载体气体是二氧化碳。

4. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，在步骤 (b) 内的热合成气体具有在 1400°C 和 1800°C 之间的温度以及 20 巴和 100 巴之间的压力。

5. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，第二次冷却是借助于将水喷射到合成气体中或借助于使合成气体通过一个水浴来进行的，以获得一种具有合成气体和水的重量比在 1 : 1 至 1 : 4 之间的合成气体，其中在步骤 (c) 中获得的冷却的合成气体直接地使用作为至步骤 (d) 的水洗涤步骤的供给料。

6. 按照权利要求 5 的方法，其特征在于，第二次冷却是借助于将一种水滴构成的雾喷射到合成气体中来进行的，其中，所喷射的水滴构成的雾的温度低于在所述热合成气体压力下水的始沸点至多 50°C，并且，所述雾包括具有由 50  $\mu$ m 至 200  $\mu$ m 的直径的水滴。

7. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，所述第一次冷却是借助于将一种水滴构成的雾喷射到合成气体中来进行的，其中，所喷射的水滴构成的雾的温度低于在所述热合成气体压力下水的始沸点至多 50°C，并且，所述雾包括具有由 50  $\mu$ m 至 200  $\mu$ m 的直径的水滴。

8. 按照权利要求 6 的方法，其特征在于，所述雾以 30-100m/s 之间的速度被喷射。

9. 按照权利要求 7 的方法，其特征在于，所述雾以 30-100m/s 之间的速度被喷射。

10. 按照权利要求 8 的方法，其特征在于，所述雾是使用一种雾化气体被喷射的，所述雾化气体所具有的喷射压力超过原始合成气体的压力 5 巴和 20 巴之间。

11. 按照权利要求 9 的方法，其特征在于，所述雾是使用一种雾化气体被喷射的，所述雾化气体所具有的喷射压力超过原始合成气体的压力 5 巴和 20 巴之间。

12. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，在步骤 (c) 中使用的水是在步骤 (g) 中获得的水副产品。

13. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，在步骤 (c) 中使用的水是在步骤 (e) 中获得的冷凝水副产品。

14. 按照权利要求 1-13 任何一项的方法,其特征在于,洗涤的合成气体中的仅一部分经受步骤 (e),以及其中旁路通过步骤 (e) 的其余的合成气体与变换的合成气体组合以获得组合的合成气体,所述组合的合成气体所具有的氢与一氧化碳的摩尔百分比在 1.4 和 1.95 之间。

15. 按照权利要求 1-13 任何一项的方法,其特征在于,洗涤的合成气体中的仅一部分经受步骤 (e),以及其中旁路通过步骤 (e) 的其余的合成气体,在对变换的气体和所述其余的气体两者进行分离步骤 (f) 之后,与变换的合成气体组合以获得组合的合成气体,所述组合的合成气体所具有的氢与一氧化碳的摩尔百分比在 1.4 和 1.95 之间。

16. 按照权利要求 14 的方法,其特征在于,所述组合的合成气体所具有的氢与一氧化碳的摩尔百分比大于 1.5 且小于 1.95。

17. 按照权利要求 15 的方法,其特征在于,所述组合的合成气体所具有的氢与一氧化碳的摩尔百分比大于 1.5 且小于 1.95。

18. 按照权利要求 16 的方法,其特征在于,所述组合的合成气体所具有的氢与一氧化碳的摩尔百分比在 1.6-1.9 的范围内。

19. 按照权利要求 17 的方法,其特征在于,所述组合的合成气体所具有的氢与一氧化碳的摩尔百分比在 1.6-1.9 的范围内。

20. 按照权利要求 18 的方法,其特征在于,所述组合的合成气体所具有的氢与一氧化碳的摩尔百分比在 1.6-1.8 的范围内。

21. 按照权利要求 19 的方法,其特征在于,所述组合的合成气体所具有的氢与一氧化碳的摩尔百分比在 1.6-1.8 的范围内。

22. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,步骤 (g) 是在一种含钴或铁的催化剂参与下进行的。

23. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,在步骤 (g) 中获得的费-托合成产物经受一个氢处理步骤,以获得氢处理流出体,由该流出体隔离出一种中馏份燃料。

## 将固体含碳供给料处理成液体的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于将固体含碳供给料处理成液体的方法的改进,该方法包括一个费-托合成过程 (Fischer-Tropash synthesis)。

### 背景技术

[0002] 费-托合成方法能够被用于将含碳(氢)的原料转换成为液体和/或固体碳氢化合物。该原料,例如,天然气、伴生气体、煤层甲烷、生物物质、重油残留物、煤在第一步骤中转换成氢和一氧化碳的混合物(该混合物通常称为合成气体或合成气)。该合成气体随后供给进入一个反应器,在此处在高温和压力下合成气体经过一种适当的催化剂转换成链烷的化合物,该链烷化合物范围由甲烷至高分子量的分子,高分子量的分子包括多达 200 个,或在特定的情况下甚至更多个碳原子。例如,在下列专利文件中描述了费-托合成方法的实例:WO-A-02/02489, WO-A-01/76736, WO-A-02/07882, EP-A-510771 和 EP-A-450861。

[0003] WO-A-2006/70018 描述了一种方法,其中优选地将煤借助部分氧化法转换成为一种合成气体。合成气体的一部分经受一种催化剂水变换(shift)处理步骤,以及与未变换的合成气体组合。该最终的混合物被利用来进行费-托合成,以获得一种链烷产物。在该出版物中,参考的是公知的用于煤的气化方法。

[0004] 公知的煤气化方法描述在下列专利文件中:US-A4836146 和 WOA-2004/005438。专利文件 US-A-4836146 描述一种用于固体颗粒的气化系统,其包括一个气化反应器和一个合成气体冷却容器。在此出版物中,描述一种方法和一种装置用于控制存在于分离冷却容器内的热交换表面的振动(rapping)。要求振动是为了避免热交换器的表面上沉积物的积累。

[0005] 专利文件 WO-A-2004/005438 和 US-A-4836146 的合成气体冷却器的问题在于,热交换表面引起所述装置设计的极大复杂性。并且需要大量的措施,比如振动,以避免在热交换表面上沉积物的积累。另一个问题在于,热交换表面更加易于因例如带有高碱含量的原料的结垢而损坏的。因此优选处理高碱含量原料,以及优选提供更加简单的方法。当合成气体用于本身已经是一个复杂过程的费-托合成方法时尤其如此。

[0006] 专利文件 EP-A-0400740 描述一种方法,其中合成气体是借助在配备有切向燃烧器的一个反应器容器内气化固体燃料而获得的。所获得的残渣向下流动,而同时合成气体向上流动,并在位于反应器上方的一个单独急冷部分内急冷。

[0007] 以上讨论的气化反应器共同具有的特点是,相对于存在于所述反应器内的气化燃烧器而言,产生的合成气体基本上向上流动,以及残渣基本上向下流动。因此,全部这些反应器都具有一个出渣口,该出渣口与合成气体的出口分离。这些反应器具有的优点是,可以达到每个反应器具有大的容量。这些反应器不同于,例如,在专利文件 EP-A-926441 和 US-A-4946476 中描述的一类气化反应器,在所述这类反应器中残渣和合成气体都向下流动,以及其中出渣口和合成气体出口都位于反应器的下端。

## 发明内容

[0008] 本发明的一个目的是提供一种更简单的方法,来使用以上所述的大容量气化反应器由固体含碳供给料制备链烷产物。

[0009] 下列过程提供这样更简单的方法。借助进行下列的步骤来由固体含碳原料制备一种链烷的碳氢化合物的方法:

[0010] (a) 将一种含氧气体和上述含碳原料供给至燃烧器,该燃烧器水平地定位并向反应器容器内燃烧,

[0011] (b) 在所述燃烧器内进行所述含碳原料的部分氧化,以获得热合成气体的流(stream)以及残渣,该合成气体的流相对于燃烧器向上流动,所述残渣相对于燃烧器向下流动,

[0012] (c) 借助使气体与液体水直接接触冷却热合成气体,借助于将一种气体或液体冷却介质喷射到合成气体中而第一次冷却气体至 500°C 和 900°C 之间的温度,随后借助于直接与水接触冷却气体至低于 500°C,

[0013] (d) 借助于水洗涤处理步骤使固体颗粒与冷却的合成气体分离,

[0014] (e) 对洗涤的合成气体的至少部分进行水变换反应,

[0015] (f) 使硫化物、二氧化碳和其它可能的杂质与变换的气体分离,以获得净化的合成气体,

[0016] (g) 使用步骤 (f) 的净化的合成气体进行费-托合成过程,以获得含链烷碳氢化合物的合成产物。

[0017] 所要求保护的方法的一个优点在于,在冷却步骤 (c) 和步骤 (d) 之后获得的合成气体含有充分数量的水以进行步骤 (e) 的水变换反应。

[0018] 在步骤 (a) 中使用的优选的固体含碳供给料是含灰份和硫的原料,优选的是煤,生物物质,例如木头,和废料。更优选地,固体含碳供给料是基本上(即 > 90% 重量)由天然产生的煤或合成(石油)焦,最优选的是煤构成。适当的煤包括褐性烟煤、含沥青煤、含次沥青煤、无烟煤和褐煤。

[0019] 在步骤 (a) 中,一种含氧气体和含碳原料被供给到水平定位并向反应器容器内燃烧的燃烧器。在步骤 (b) 中,进行在所述燃烧器内含碳原料的部分氧化,以获得热合成气体的流。这股热合成气体的流相对于燃烧器向上流动,液体残渣相对于燃烧器向下流动。部分氧化是借助通常在 800°C 和 2000°C 之间,优选在 1400°C 和 1800°C 之间的温度下,在没有催化剂条件下在 20 巴(bar) 和 100 巴之间压力下,利用优先量的氧来部分燃烧含碳供给料而进行的。为了达到一个更迅速和更完全的气化,含碳供给料的初始粉化是优选的。当原料是煤时,术语“细颗粒用于至少包括分化颗粒,而所述粉化颗粒具有粒度分布为这样的,使至少约 90% 重量的材料为小于 90  $\mu$  m,以及水份含量典型地在 2% 和 8% 重量之间,以及优选小于约 5% 重量。

[0020] 气化优选在存在含氧气体以及可选的某些蒸汽的情况下进行,含氧气体的纯度优选为至少 90% 体积,氮、二氧化碳和氫,作为杂质是允许的。基本上纯的氧是优选的,比如使用一种空气分离设备(ASU)制备的。含氧气体可以含有某些蒸汽。在气化反应中蒸汽作为缓冲气体(moderator gas)起作用。氧和蒸汽的比率优选为每份体积的氧从 0 至 0.3 份体积的蒸汽。使用的氧优选在与煤接触之前被加热,优选被加热至由约 200°C 至 500°C 之间的

温度。

[0021] 部分氧化反应优选是借助在一个适当的燃烧器内燃烧含碳供给料的细颗粒与带有氧的载体气体的干混合物来进行的。适当燃烧器的实例描述在下列专利文件中：US-A48887962, US-A4523529 和 US-A4510874。气化室优选设置有一对或更多对部分氧化燃烧器，其中所述燃烧器设置有含碳供给料用的供给装置以及含氧气体用的供给装置。在此处使用一对燃烧器意思是两个燃烧器，这两个燃烧器在水平方向上并正好相反地指向到气化室中。这样做导致两个燃烧器是在基本上相反的方向上相同水平位置处。反应器可以设置有 1 至 5 对这样的成对燃烧器，优选为 2 至 5 对这样的成对燃烧器。燃烧器对数的上限取决于反应器的尺寸。燃烧室的燃烧方向 (firing direction) 可以是稍微切向的，例如在专利文件 EP-A400740 中所描述的。

[0022] 用以运输干的和固体的供给料至燃烧器的适当的载体气体是蒸汽、氮、合成气体，以及优选是二氧化碳。二氧化碳是优选的是因为它相对合成气体有更好的选择性。

[0023] 在步骤 (c) 中，热合成气体是借助使气体与液体水直接接触而冷却的。该直接接触优选是借助喷射液体水进入合成气体的流，或借助使合成气体通过水浴，或借助上述两种方法的组合来达到的。与液体水接触的热合成气体可以在接触之前部分地冷却。优选地，部分地冷却是借助喷射一种急冷气体进入热合成气体实现，其中，温度是由 1400°C 和 1800°C 之间冷却至温度 500°C 和 900°C 之间。使用一种急冷气体冷却是公知的，以及描述在例如下列专利文件中：EP-A-416242, EP-A-662506 和 WO-A-2004/005438。适当的急冷气体的实例是再循环的合成气体和蒸汽。该第一次冷却步骤是优选的以实现气体温度低于存在于合成气体内的非气体组分的凝固温度。

[0024] 更优选的是，第一次冷却是借助喷射由液体滴构成的雾进入气体流实现的，详见下述。与气体急冷比较，使用液体雾是有益的，因为液体雾的冷却能力更大。该液体可以是具有适当粘度以便被雾化的任何液体。要被喷射的该液体的非限制性的实例是碳氢化合物液体、废气流等。优选该液体含有至少 50% 水。最优选该液体基本上（也就是 > 95% 体积）由水构成。适当的水源实例是废水，也称为黑水，是在合成气体洗涤器内或下游水变换反应器的加工冷凝物时获得的。更优选，使用在步骤 (g) 中获得的水副产品。该冷凝水是在进行步骤 (g) 时作为副产品获得的水部分，并且典型地含有作为主要组分 (predominant component) 的水以及在费-托合成中产生的可水溶的化合物。这些化合物例如是乙醇、羧基酸和其它充氧剂。当与热合成气体接触时，这些化合物在高温下至少部分地分解。通过以这样的方式利用水，避免了用于步骤 (g) 的水副产品的昂贵和复杂的废水处理工艺。

[0025] 术语“雾”意思是液体以小液滴形式被喷射。如果水作为液体使用，那么优选多于 80%，更优选多于 90% 水处于液体状态。优选地，所喷射的雾具有的温度是在经常压力 (prevailing pressure) 条件下、在喷射点处、在始沸点之下至多 50°C，特别是至多 15°C，更优选低于始沸点最多 10°C。为此目的，如果喷射液体是水，它通常具有的温度是超过 90°C，优选超过 150°C，更优选为由 200°C 至 230°C。该温度明显地取决于气化反应器的工作压力，也就是原始合成的压力，如下面所述。因此，获得喷射雾的快速蒸发，而同时避免了冷点。作为其结果，可以减少在气化反应器内的灰份局部吸附以及氯化铵沉积的危险。

[0026] 此外，优选的是，雾包含直径由 50 μm 至 200 μm，优选为由 100 μm 至 150 μm 的液滴。优选的是，至少 80% 体积的喷射的液体是具有指定尺寸的液滴的形式。

[0027] 为了增强热合成气体的急冷,雾的喷射速度优选为 30-90m/s,更优选为 40-60m/s。

[0028] 还优选的是,雾喷射时的喷射压力至少超过存在于气化反应器内的原始合成气体压力 10 巴,优选超过原始合成气体的压力 20 至 60 巴,更优选超过原始合成气体的压力约 40 巴。如果雾喷射时的喷射压力比超过原始合成气体的压力 10 巴的压力低,雾的液滴可能变得太大。后者可以借助使用一种雾化气体而被至少部分地补偿 (offset),所述雾化气体可以例如是  $N_2$ 、 $CO_2$ 、蒸汽或合成气体的流,更优选是蒸汽或合成气体。使用雾化气体具有的附加的优点是,喷射压力和原始合成气体压力之间的差可以被降低至在 5 巴和 20 巴之间的压差。

[0029] 此外,已发现,当雾是在远离气化反应器的方向上喷射时,或者换句话说,雾是在合成气体的流动方向上喷射时更优选以一个角度喷射时是特别适合的。由此,没有或很少死空间产生,该死空间可能会导致在里面进行步骤 (c) 的设备的壁上有局部沉积。优选雾喷射时成一个相对于与在里面进行冷却的管路或容器的纵轴线垂直的平面成 30-60° 之间,更优选约 45° 的角度。

[0030] 按照另一个优选的实施例,所喷射的雾至少部分地被一种屏蔽流体围绕。利用该屏蔽流体,形成局部沉积物的危险减少。该屏蔽流体可以是任何适当的流体,但优选从由下列流体构成的组中选择:惰性气体,比如  $N_2$  和  $CO_2$ ,合成气体、蒸汽和它们的组合。

[0031] 温度在 500°C 和 900°C 之间的部分冷却的合成气体,按照步骤 (c) 的过程通过使气体直接与液体水接触,被进一步进行第二次冷却至低于 500°C 的温度。使用水直接冷却可以借助喷射液体水的雾进入合成气体而实现,如以上所述。按照一个特别优选的实施例,喷射水的总量这样选择,使冷却的合成气体包含至少 40% 体积  $H_2O$ ,优选为由 40% 至 60% 体积  $H_2O$ ,更优选为由 45% 至 55% 体积  $H_2O$ 。优选地,使优选具有这样的水含量的冷却的合成气体经过一个干固体颗粒去除步骤,以便至少部分地去除干灰份。优选的固体颗粒去除单元是离心除尘器或过滤单元,例如,描述在专利文件 EP-A-551951 和 EP-A-1499418 内。

[0032] 在以上所述的第二次冷却步骤中,部分冷却的合成气体还可以这样被冷却,使相对于原始合成气体的增加的水量超过上述优选的范围该实施例被称为所谓的过急冷 (overquench)。在一个过急冷型的方法中,增加的水量是这样的,使得不是全部液体水都蒸发,某些液体水将保留在冷却的原始合成气体内。这样的方法是有益的,因为干固体去除步骤能够被取消。在这样的方法中,原始合成气体离开冷却容器时被水饱和。原始合成气体和喷射水的重量比适当地在 1 : 1 至 1 : 4 之间。

[0033] 过急冷类型加工条件可以借助喷射大量水进入合成气体的流动路径实现,或借助使合成气体流动通过位于冷却容器下端的水浴 (waterbath) 来实现,或借助这些措施的组合实现。

[0034] 已经发现,使用此处的方法,基本投资能够显著地降低,因为在一个任选的下游水变换转换 (shift conversion) 步骤中不需要进一步增加蒸汽或显著减少需要增加的蒸汽。此处基本投资的意思是建造产生所述蒸汽的蒸汽锅炉的基本投资,否则这笔费用需要增加。

[0035] 在步骤 (d) 中,固体颗粒与冷却的合成气体分离是借助一个水洗涤处理步骤实现的。这样一个处理步骤是公知的,因此不再详述。水洗涤步骤产生含有固体颗粒的一个水

流,也称为黑水。

[0036] 在步骤 (e) 中,在步骤 (d) 中获得的气体流借助至少部分地转换 CO 成为 CO<sub>2</sub> 而被变换转换,因此获得一个贫 CO 的流。在此步骤中,合成气体的 H<sub>2</sub>/CO 比由一个低水平,典型地低于 1,特别地由对于煤提取合成气体而言的 0.3-0.6 之间增加至一个更高值,优选超过 1。更高的 H<sub>2</sub>/CO 比对于以最佳方式进行步骤 (g) 是优选的。对于步骤 (g) 最佳的 H<sub>2</sub>/CO 比取决于步骤 (g) 中使用的催化剂的类型。例如,钴基的费-托合成催化剂通常要求比铁基的费-托合成催化剂更高的 H<sub>2</sub>/CO 比。优选的是,对于一个钴催化的费-托合成方法的贫 CO 的流的 H<sub>2</sub>/CO 比在 1.4 和 1.95 之间,优选大于 1.5,更优选在 1.6-1.9 范围内,甚至更优选在 1.6-1.8 范围内。对一个铁基的费-托催化剂方法,优选的 H<sub>2</sub>/CO 比在 1 和 1.4 之间。

[0037] 在步骤 (e) 中进行的水变换转换反应是本领域中已知的。总体上,通常为蒸汽形式的水与气体流混合以形成二氧化碳和氢。所使用的催化剂可以是用于这种反应的任何已知的催化剂,包括铁,铬,铜和锌。铜在氧化锌上是一种已知的变换催化剂。

[0038] 步骤 (e) 的催化剂水变换转换反应提供一种富氢的,经常是高度富氢的合成气体,这种合成气体的 H<sub>2</sub>/CO 比可能超过 3,更适当超过 5,优选超过 7,更优选超过 15,可能达到 20 甚至更高。

[0039] 为了达到进行步骤 (g) 的所期望的 H<sub>2</sub>/CO 比,优选的是仅在步骤 (d) 内获得的一部分气体流上进行步骤 (e)。在该优选的实施例中,步骤 (d) 的洗涤合成气体分隔为至少两股次流,一股次流经过步骤 (e) 以获得第一贫 CO 的流。该第一贫 CO 的流与第二次流组合以形成具有用于进行步骤 (g) 的优选的 H<sub>2</sub>/CO 比的第二贫 CO 的流。或者,步骤 (c) 的冷却的合成气体可以分离为至少两股流,每股流分别地经受一次洗涤步骤 (d)。至少一股流经受一次步骤 (e),以获得第一贫 CO 的流,以及至少一股流不经受步骤 (e) 以获得第二次流。

[0040] 如果需要,可以将一股或更多股不经受步骤 (e) 的次流用于方法过程的其它部分,而不是与转换的次流组合。优选的是,这样的次流的一部分用于蒸汽或动力产生。

[0041] 氢优选由部分贫 CO 的流制备,更优选由第一贫 CO 的流制备。氢优选在变压吸附 (PSA) 单元、膜分离单元或它们的组合内制备。以这种方式制备的氢能够随后使用作为可能的进一步的氢处理步骤内的氢源,在进一步的氢处理步骤中,在步骤 (g) 中制造的碳氢化合物产物可以使用作为供给料。这种排列减少甚至消除对于单独的氢源的需要,否则通常要使用一个单独的氢源,单独的氢源例如来自于一个外部供给。

[0042] 在步骤 (d) 中,或任选地在步骤 (c) 中获得的气体流分隔为次流,能够是这样的,致使随着其再组合产生任何所期望的 H<sub>2</sub>/CO 比。任何程度或数量的分隔是可能的。当气体的流分隔成为两股次流的情况下,该向次流的分隔可以处在按体积 80 : 20 至 20 : 80,优选为按体积 70 : 30 至 30 : 70 的范围内,这取决于所需的最终 H<sub>2</sub>/CO 比。对在第二贫 CO 的流中的 H<sub>2</sub>/CO 比的简单分析以及对所期望的 H<sub>2</sub>/CO 比的了解使得可以容易地计算该分隔。在一股流被使用作为例如在步骤 (g) 内费-托合成过程的第二阶段的供给料的情况下,该流通常为第一贫 CO 的流的 10% 和 50% 之间,优选在 20% 和 35% 之间。

[0043] 改变分隔为次流程度的这种简单能力也提供一种简单但有效的调节在步骤 (b) 内获得的气体流中的 H<sub>2</sub>/CO 比的变化方法,所述变化主要是由于原料质量的改变而造成的。在此处原料质量尤其是表示原始的含碳原料的氢和碳含量,例如,“煤级”。通常具有更高的碳含量的特定级的煤将会在此煤气化后提供更多的一氧化碳产出以及因此较低的 H<sub>2</sub>/



CO 比。然而,使用其它级的煤意味去除煤的更多的杂质和不希望的部分,例如,灰份和硫,以及硫化化合物。改变分隔合成气体流为次流的程度的这种能力使得该方法可使用各种不同的原料,尤其是“原煤”不需要对该工艺或设备进行大量的改造工程来适应这种煤的预期的或非预期的变化。

[0044] 在步骤 (f) 中,在合成气体使用于步骤 (g) 之前,将硫化物、二氧化碳和其它可能的杂质与合成气体分离。适当的是使合成气体经过一个 CO<sub>2</sub> 回收系统,因此获得一股富 CO<sub>2</sub> 流和一股贫 CO<sub>2</sub> 流,以及其中贫 CO<sub>2</sub> 流使用在步骤 (g)。富 CO<sub>2</sub> 流可以使用作为步骤 (a) 的含 CO<sub>2</sub> 的运输气体。

[0045] 优选的是,去除用于在步骤 (g) 中使用的合成气体内存在 CO<sub>2</sub> 的至少 80% 体积,优选是至少 90% 体积,更优选是至少 95% 体积,最优选是至少 99.5% 体积。这样做避免在步骤 (g) 的费-托合成过程中惰性元素的堆积。在一个 CO<sub>2</sub> 被使用作为载体气体实施例中,部分 CO<sub>2</sub> 优选使用在步骤 (a) 中。多余的 CO<sub>2</sub> 优选储存在地下油(气)藏或更优选使用于提高油或气体的采收率,或提高的煤层甲烷的采收率。多余的 CO<sub>2</sub> 也可以借助矿物碳酸盐化而被整合(sequestered),例如描述在专利文件 WO-A-02/085788 的。

[0046] CO<sub>2</sub> 回收系统优选是一个组合的二氧化碳/硫化氢去除系统,优选是其中去除系统使用物理溶剂方法。CO<sub>2</sub> 回收可以对贫 CO 的流进行,或者,对第二贫 CO 的流进行。更优选地,由不经受步骤 (e) 的次流-回收 CO<sub>2</sub>,与由第一贫 CO 的流回收 CO<sub>2</sub> 单独进行,所述单独进行是在所述两股流组合之前。

[0047] 在工业规模上,根据吸收酸性成分的机理,主要有两类吸收溶剂:化学溶剂和物理溶剂。在如装载能力、动力学、再生能力、选择性、稳定性、腐蚀性、加热/冷却要求等的特点方面,每种溶剂具有其自身的优点和缺点。

[0048] 已经证明是工业上可用的化学溶剂是初次、二次和/或三次胺提取的链烷醇胺。最频繁使用的胺是由胆胺,尤其是单乙醇胺(MEA),二乙醇胺(DEA),三乙醇胺(TEA),异丙醇胺(DIPA)以及甲基二乙醇胺(MDEA)提取的胺。

[0049] 已经证明在工业上适用的物理溶剂是环丁砜和它的衍生物,脂肪酸胺,N-甲基吡咯烷酮,N-烷基化吡咯烷酮和对应的薄荷酮,甲醇,乙醇以及聚乙烯乙二醇的羟基醚混合物。

[0050] 公知的商业方法使用一种化学溶剂的水混合物,尤其是 DIPA 和/或 MDEA,以及一种物理溶剂,尤其是环砜烷。这些系统显示良好的吸收能力良好的选择性,同时具有中等的投资成本和操作成本。在高压下,尤其是在 20 巴和 90 巴之间它们表现得非常好。

[0051] 物理吸收方法是优选的,并已被本领域技术人员熟知。可以参考下列文献,例如,Perry, Chemical Engineerings' Handbook, Chapter 14, Gas Absorption. 在物理吸收过程中适当的液体吸收剂是甲醇,乙醇,丙酮,二甲醚,甲基-丙醚,聚乙二醇或二甲苯。优选为甲醇。这种方法以二氧化碳和硫化氢为基础,它们在压力下在甲醇中是高度溶解的,然后当压力降低时迅速地由溶液释放,这将进一步在下文讨论。这种高压系统是优选的,这是由于它的效率,虽然其它去除系统比如使用胺的去除系统也是已知的。物理吸收过程适合在低温下进行,优选在 -60°C 和 0°C 之间,更优选在 -30°C 和 -10°C 之间。

[0052] 物理吸收过程的进行是借助使处于向上逆流的流动轻产物的流与液体吸收剂接触而进行的。吸收过程优选以一个连续模式进行,其中液体吸收剂可以再生。该再生过程对

于本领域技术人员是熟知的。装载的液体吸收剂适合借助压力释放（例如一个闪蒸操作）和 / 或温度增加（例如一个蒸馏过程）而再生。该再生适合以两个或更多个步骤进行，优选为 3-10 个步骤，尤其是一个或更多个闪蒸步骤与一个蒸馏步骤的组合。

[0053] 由该方法再生溶剂在本领域中也是已知的。优选，本发明包括一个整体的溶剂再生塔。此外，其它的过程条件例如描述在专利文件 DE-A-2610982 和 DE-A-4336790 中。

[0054] 优选，在步骤 (g) 内使用所述流之前，合成气体经过一个或更多个其它去除系统。这些去除系统可以是屏蔽或洗涤单元，或者是 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 去除系统的后备或支持部件，或者是辅助用于减少和 / 或去除其它污染物，这些污染物比如是 HCN, NH<sub>3</sub>, COS 和 H<sub>2</sub>S, 各种金属，碳酰，氢化物或其它痕迹污染物。

[0055] 步骤 (g) 包括已知的费 - 托合成过程。费 - 托合成对于本领域技术人员是熟知的，并包括碳氢化合物，尤其是链烷碳氢化合物的合成，这种合成是由氢和一氧化碳混合物借助使所述混合物在反应条件下与费 - 托催化剂接触而进行的。

[0056] 费 - 托合成过程的产物的范围可以由甲烷至重链烷石蜡。优选的是，甲烷产生被最小化，以及生产的碳氢化合物的相当大的部分具有一个至少为 5 个碳原子的碳链长度。优选，C<sub>5+</sub> 碳氢化合物为总产物的至少 60% 重量，更优选至少为 70% 重量，甚至更优选为至少为 80% 重量，最优选至少为 85% 重量。在反应条件下处于液体相的反应产物可以用物理法分离气体相产物，气体向产物比如轻碳氢化合物，水副产物可以使用本领域技术人员已知的适当方法去除。

[0057] 费 - 托催化剂本领域中是已知的，典型地包括 VIII 族金属元素，优选是钴，铁和 / 或钌，更优选是铁和钴。费 - 托合成过程可以在一个多管式反应器内，一个料浆相区域或一个沸腾床区域内进行，在其中催化剂颗粒借助于向上的气体表观和 / 或液体速度被保持在悬浮状态。

[0058] 在一个优选的实施例中，本发明的步骤 (g) 借助一个铁催化的费 - 托合成反应进行，因为洗涤气体的更小部分需要经受步骤 (e)。更优选反应是在一个料浆相反应器或一个沸腾床区域内进行。铁基过程的实例描述在下列专利文件中：US-A-2005-0203194, US-A-20050196332, US-B-6976362, US-B-6933324 以及 EP-A-1509323。

[0059] 在另一个优选的实施例中，使用一种钴基催化剂。已经发现，借助使用一种钴催化的费 - 托合成方法，可以获得一个非常重的费 - 托石蜡产物。钴催化的费 - 托合成方法可以在一个料浆相反应器或一个沸腾床区域内进行，以及更优选在一个多管式反应器内进行。典型地，催化剂包括催化剂载体。催化剂载体优选是多孔的，比如多孔的无机高熔点氧化物，更优选是氧化铝，氧化硅，氧化钛，氧化锆或它们的混合物。

[0060] 存在于载体上的催化活性金属的最佳量尤其是取决于特定的催化活性金属。典型地，存在于催化剂内的钴的量的范围可以是对于每 100 重量份载体材料为占 1 至 100 重量份，优选是对于每 100 重量份载体材料为 10 至 50 重量份。

[0061] 催化活性金属可以与一种或多种金属促进剂或辅催化剂一起存在于催化剂内。促进剂可以作为金属或作为金属氧化物存在，取决于相关的特定的促进剂。适当的促进剂包括元素周期表上的 IIA, IIIB, IVB, VB, VIB 和 / 或 VIIB 族的金属的氧化物，镧族和 / 或铈系金属的氧化物。优选，催化剂包括元素周期表内 IVB 族, VB 和 / 或 VIIB 族中的元素的至少一种，尤其是钛，锆，镁和 / 或钒。作为金属氧化物促进剂一种代替或对金属氧化物的补

充, 催化剂可以包括选自元素周期表内 VIIB 和 / 或 VIII 族的金属促进剂。优选的金属促进剂包括铈, 铂和钨。

[0062] 这里涉及的术语“族”, “元素周期表”可参见下列文献: 68th edition of the Handbook of Chemistry and Physics (CPC Press) (第 68 版化学和物理手册 (CPC 出版社))。

[0063] 最适当的催化剂包括作为催化活性金属的钴以及作为促进剂的钨。另一种最适当的催化剂包括作为催化活性金属的钴以及作为促进剂的镁和 / 或钨。

[0064] 如果促进剂存在于催化剂内, 典型地存在量为对于每 100 重量份载体材料内是 0.1 至 60 重量份。然而, 应该理解, 最佳的促进剂数量对于作为促进剂的相关的元素而言可以改变。如果催化剂含有作为催化活性金属的钴以及作为促进剂的镁和 / 或钨, 钴: (镁 + 钨) 原子比优选至少为 12 : 1。

[0065] 费 - 托合成优选在温度范围由 125°C 至 350°C, 更优选在 175°C 至 275°C, 最优选在 200°C 至 260°C 进行。优选压力范围由 5 巴至 150 巴绝对压力 (abs), 更优选由 5 巴至 80 巴绝对压力 (abs)。

[0066] 步骤 (g) 可以是单级或多级过程, 每级具有一个或更多个反应器。在一个多级过程中, 富氢的转换次流可以在一级或更多级之前与合成气体组合, 或者采用直接方式或者采用间接方式。在不同级中可以使用不同类型的催化剂。例如, 第一级可以使用钴基催化剂进行, 以及第二级使用铁基催化剂进行。以这样的方式, 在第二级内有效地使用了具有一个低  $H_2/CO$  比的第一级的非转换的合成气体。

[0067] 优选, 在步骤 (g) 中获得的费 - 托合成产物经受氢处理步骤, 以获得一个氢处理流出物, 由其隔离出一种中馏份燃料。中馏份燃料是煤油和粗柴油。

#### 附图说明

[0068] 图 1 示出用于实现按照本发明的一种方法的一个过程示意图;

[0069] 图 2 示出按照本发明的系统内使用的气化反应器的一个纵剖面图;

[0070] 图 3 示出按照本发明的优选系统内使用的优选的气化反应器的一个纵剖面图;

[0071] 图 4 示出用于执行使用下游分离容器的两级冷却方法的优选的气化反应器系统;

[0072] 图 5 示出用于图 4 的气化反应器系统的一个优选的实施例。

[0073] 在下文中使用的相同的图号涉及类似的结构元件。

#### 具体实施方式

[0074] 参见图 1, 图 1 示出用于生产合成气体的一个系统 1。在一个气化反应器 2 内, 一股含碳流和一股含氧流通过管路 3, 4 分别地供给。

[0075] 固体的含碳供给料在气化反应器 2 内至少部分地氧化, 从而获得一种合成气体和一种残渣。为此目的, 通常数个燃烧器 (未示出) 存在于气化反应器 2 内。产生的热合成气体通过管线 5 供给到一个冷却部分 6; 在此处热合成气体借助与液体水 17 接触而冷却。液体水经过管路 17 被喷射到冷却部分 6 中, 如将在下面图 2 内讨论的。残渣落下, 以及通过管路 7 排放, 用于可选的继续处理。

[0076] 如在图 1 的实施例中所示, 离开冷却部分 6 的冷却的合成气体被进一步处理。为

此目的,该气体通过管路 8 供给进入一个干固体颗粒去除单元 9,以至少部分地去除在冷却的合成气体内的干灰份。干灰份通过管路 18 由干固体颗粒去除单元去除。在一个过急冷工作模式中,干固体颗粒去除单元 9 被取消,以及冷却的合成气体通过管路 8a 和 10 直接地供给至一个湿气体洗涤器 11。

[0077] 在干固体颗粒去除单元 9 之后,合成气体通过管路 10 供给至一个湿气体洗涤器 11。洗涤的气体的一部分随后通过管路 12 至一个变换转换器 13,以便使至少部分水与 CO 反应,以产生  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ ,从而在管路 14 内获得一个第一贫 CO 的流。洗涤气体的另一部分 - 第二次流 - 通过管路 20a 旁路通过变换转换器 13。来自气体洗涤器 11 的废水通过管路 22 去除,以及可选地通过管路 23 部分地再循环至气体洗涤器 11。

[0078] 惊奇地发现,按照本发明离开冷却部分 6,在管路 8 内的流的体积%水已经是这样的,以致湿气体洗器 11 的容积可以显著地降低,导致基建费用极大的降低。

[0079] 当在管路 12 内的原始合成气体在一个热交换器 15 内靠离开变换转换器 13 的在管路 14 内的合成气体而被加热时,达到进一步的改进。

[0080] 此外,优选是使离开热交换器 15 的在管路 16 的流内所含的能量用于预热准备在冷却部分 6 内喷射的管路 17 内的水。为此目的,在管路 16 内的流可以供给至一个间接热交换器 19,用于与管路 17 内的流间接地热交换。

[0081] 如图 1 内的实施例所示,在管路 14 内的流在通过管路 16 进入间接热交换器 19 之前,首先供给至热交换器 15。然而,本领域技术人员容易理解,如果需要,热交换器 15 可以取消,或管路 14 内的流在在热交换器 15 内热交换之前首先供给至间接热交换器 19。如果需要,在管路 17 内的加热的流也可以部分地使用作为至气体洗涤器 11 的供给料(管路 21)。

[0082] 在图 1 内还示出,在管路 20 内的第一贫 CO 的流供给至一个组合的二氧化碳/硫化氢去除系统 100 以及一个或多个屏蔽床 (guardbed) 101。 $\text{CO}_2$  通过管路 103 排放。在管路 20a 内的第二次流供给至一个组合的二氧化碳/硫化氢去除系统 104 以及一个或多个屏蔽床 105。 $\text{CO}_2$  通过管路 103a 排放。在管路 102 内的第一净化的贫 CO 的流的部分或全部与在管路 106 内的净化的第二次流组合,以获得在管路 107 内的第二贫 CO 的流。净化的第一贫 CO 的流 102 的另一部分供给至一个变压吸附 (PSA) 单元 109,以获得在管路 110 内的净化的氢。组合的第二贫 CO 的流 - 净化的合成气体 - 通过管路 107 供给至一个费 - 托合成反应器 108。在所述反应器内获得一种链烷碳氢化合物产 54 且该产品通过管路 112 排放。一种水副产品通过管路 114 排放。该水副产品可以有利地使用在步骤 (c) 以及通过管路 17 供给至该系统。链烷碳氢化合物产品可以在一个氢处理反应器 111,例如一个氢化异构/加氢裂化反应器内继续处理,可利用管路 110 内的氢。氢处理反应器,催化剂和条件是本领域技术人员已知的,以及其实例描述在专利文件 EP-A-537815 和 EP-A-532117。反应产物连同主要产物还有煤油和粗柴油通过管路 113 排出。

[0083] 图 2 示出图 1 的系统 1 内使用的气化反应器 2 的一个纵剖面图。

[0084] 气化反应器 2 具有一个用于固体含碳流的入口 3 和一个用于含氧气体的入口 4。

[0085] 通常数个燃烧器(图中的图号为 26)设置在气化反应器 2 内用于进行部分氧化。一对燃烧器沿水平方向且方向相反地指向,如图内所示。为了简单化,这里仅示出一对燃烧器 26。

[0086] 此外,气化反应器 2 具有一个出口 25,用于去除在通过管路 7 进行部分氧化时形成

的残渣。

[0087] 再者,气化反应器 2 具有产出的原始合成气体用的一个出口 27,该出口 27 与冷却部分 6 连接。

[0088] 冷却部分 6 具有一个第一喷射器 28(连接至管路 17),其适合于将雾形式的一股含水的流喷射到冷却部分内。

[0089] 如图 2 内所示,第一喷射器在使用时在离开气化反应器 2 的出口 27 的方向上喷射雾。为此目的,由第一喷射器 28 喷射的雾的中心线 X 相对于垂直于冷却部分 6 的纵轴线 B-B 的平面 A-A 成一个  $\alpha$  角度,该角度在  $30^{\circ}$  - $60^{\circ}$  之间,优选为约  $45^{\circ}$ 。

[0090] 优选,冷却部分 6 还具有一个第二喷射器 29(通过管路 30 连接至一个屏蔽气体源),其适合于喷射屏蔽流体,其所喷射的屏蔽流体至少部分地围绕由至少一个第一喷射器 28 喷射的雾。如在图 2 的实施例中所示,第一喷射器为此目的部分地被第二喷射器 29 围绕。

[0091] 如以上有关图 1 的讨论,通过管路 8 离开冷却部分 6 的部分冷却的合成气体可以被进一步冷却。这种进一步冷却的实例列于图 3 和 4 内。

[0092] 图 3 示出一个优选的气化反应器,该气化反应器包括下列元件:

[0093] - 一个压力壳体 (31),用于保持压力高于大气压力;

[0094] - 一个去除残渣出口 (25),其优选借助位于压力壳体 (31) 的下部的一个所谓的渣浴 (slag bath) 来去除残渣;

[0095] - 设置在压力壳体 (31) 内的气化器壁 (32),其限定一个气化器腔室 (33),在其中操作时能够形成合成气体,气化器壁 (32) 的一个下开口部分与去除残渣出口 (25) 流体连通,气化器壁 (32) 的开口上端 (34) 与一个急冷区域 (35) 流体连通;

[0096] - 一个急冷区域 (35),其包括一个管形部分 (36),管形部分 (36) 定位在压力壳体 (31) 内,管形部分 (36) 在其下端和上端都开口,并且管形部分具有比压力壳体 (31) 小的直径,从而限定围绕管形部分 (36) 的一个环形空间 (37)。管形部分 (36) 的下开口端流体连接至气化器壁 (32) 的上端。管形部分 (36) 的上开口端通过偏转空间 (deflector space) (38) 与环形空间 (37) 流体连通。

[0097] 在管形部分 (36) 的下端设置喷射装置 (39) 用于喷射一种液体或气体冷却介质以进行第一次冷却。优选,在液体喷射的情况下,所述喷射的方向如图 2 内所述。在环形空间 (37) 内设置喷射装置 (40),用于当部分冷却的合成气体流动通过所述环形空间 (37) 时,优选以一个向下方向,将优选成雾形式的液体水喷射到该部分冷却的合成气体中,以进行第二次冷却。图 3 还示出一个合成气体出口 41 设置在压力壳体 31 的壁内,该出口 41 流体连通至所述环形空间 37。优选,急冷区域设置有清洁装置 42 和 / 或 43,它们优选是机械振动器 (rapper),所述机械振动器借助振动以避免和 / 或去除分别在管形部分和 / 或环形空间表面上的固体颗粒积聚。

[0098] 按照图 3 的反应器的优点是它的紧凑性与它的简单设计相组合。借助利用在环形空间 37 内雾形式的液体的冷却,在反应器的所述部分内的附加的冷却装置能够被取消,这样使反应器更简单。优选,通过喷射器 39 和喷射器 40 的液体水都按以上所述的雾形式喷射。

[0099] 图 4 示出使用一个单独的容器实现两级冷却方法的一个实施例。图 4 示出专利文

件 W0-A-2004/005438 的图 1 的气化反应器 43 与一个下游急冷容器 44 借助传送管路 45 流体连接的组合。图 4 的系统与专利文件 W0-A-2004/005438 图 1 公开系统的差别在于,所述专利文件的所述图 1 的合成气体冷却器 3 被取消并被一个简单容器代替,该容器包括一个装置 46 用于增加液体水以进行第二次冷却。示于图 4 内的是气化器壁 47,它连接至管形部分 51,该管形部分 51 又连接至设置在急冷容器 44 内的一个上壁部分 52。在管形部分 51 的下端设置喷射装置 48,用于喷射一种液体或气体冷却介质以进行如图 2 内所示的第一次冷却。急冷容器 44 还设置一个冷却的合成气体的出口 49。图 4 还示出一个燃烧器 50。气化反应器 43 和传送管路 45 的不同的其它细节以及急冷容器 44 的上部设计优选是按照专利文件 W0-A-2004/005438 的图 1 所公开的那样。

[0100] 图 5 示出气化反应器 43 的上端和气化腔室壁 47 的上端。该上端借助连接管路 51 流体连接至单独的冷却容器 53。喷射装置 48 设置用于按照本发明的方法喷射一种液体的或气体的急冷介质。

[0101] 在冷却容器 53 内设置一个浸入管 (dip tube) 54 以便产生合成气体的一个向下方向的流动路径。在浸入管 54 的上端设置喷射装置 46,用于喷射液体水形成的雾进入合成气体。该浸入管部分地浸入一个水浴 (water bath) 55 内。在使用时合成气体将流动通过水浴 55 至存在于浸入管 54 和冷却容器 53 的壁之间的一个环形空间 56。来自所述环形空间 56 的水饱和的合成气体通过管路 57 由所述冷却容器排出。

[0102] 图 5 还示出一个泵 58 用于水 59 的再循环,提供一个污水放出流 60 和一个新水的供给流 61。

[0103] 本领域技术人员易于理解,在不脱离权利要求限定的范围的条件下,本发明可以用不同的方式改变。

[0104] 实例 1

[0105] 借助进行煤原料的部分氧化获得一种热合成气体。该热合成气体利用再循环的冷合成气体而被急冷以获得具有图 1 内流 5 的性质和成分的气体。表 1 还提供图 1 内各种流的流动速率,性质和成分。本实例示出,使用本方法,可以制备一种合成气体复合物,该复合物具有充分的蒸汽含量以进行一种水变换反应。

[0106] 表 1

[0107]

图 1 的流标号		5	17	8	10	21	12+20a	22
温度	°C	899	230	425	424	230	213(*)	212
压力	巴	41	45	41	39	45	38	42
总质量流率	KG/SEC	103	22	141	142, 2	38, 3	108, 9	9, 9
总摩尔成分百分比 (%)								
H <sub>2</sub> O		31, 0	100, 0	46, 3	46, 0	100, 0	56, 2	99, 8
H <sub>2</sub>		19, 0	0, 0	14, 7	14, 6	0, 0	11, 9	0, 0

CO		40,3	0,0	31,4	31,2	0,0	25,4	0,0
CO <sub>2</sub>		5,1	0,0	4,0	4,0	0,0	3,2	0,0
H <sub>2</sub> S		0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
N <sub>2</sub>		4,2	0,0	3,4	4,0	0,0	3,2	0,0
Ar		0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
总量		99,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,8

[0108] (\*) 在热交换器 15 之前

图 1

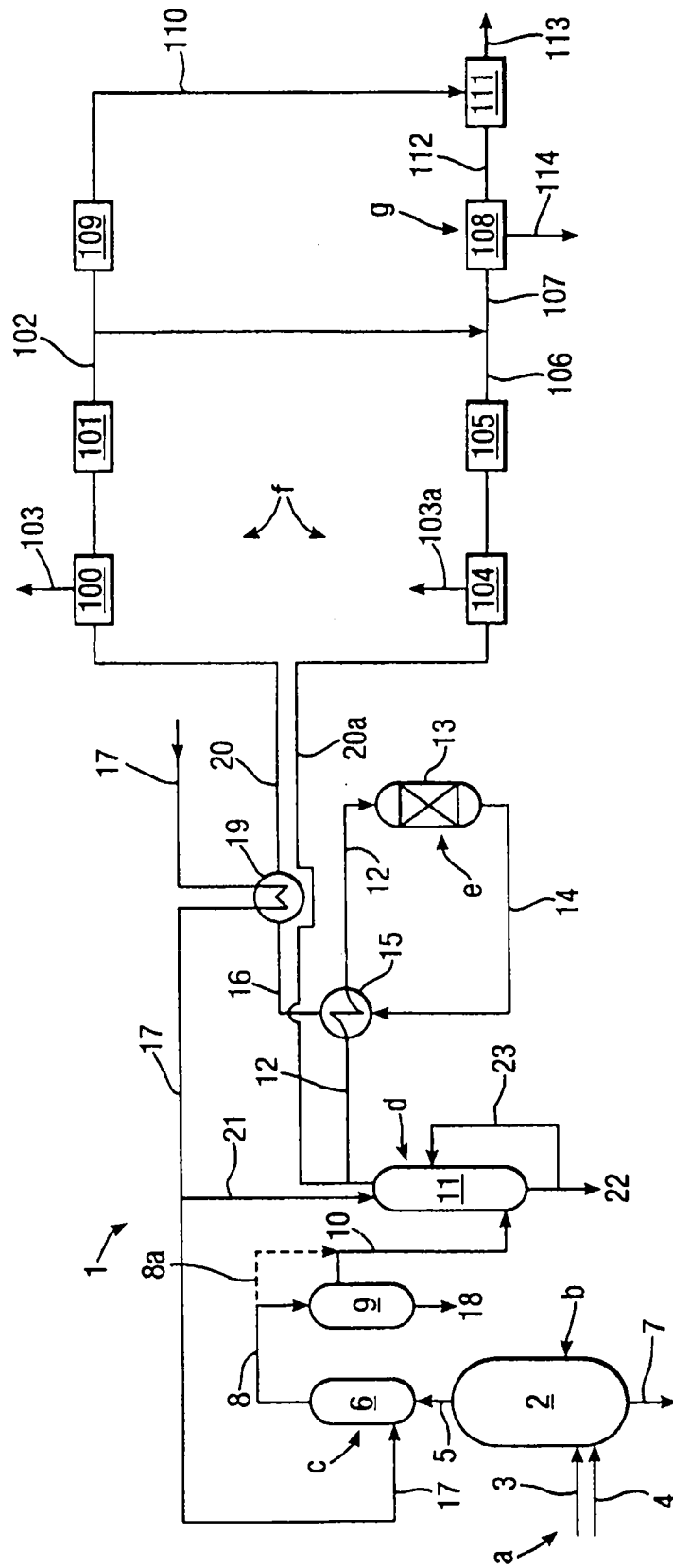




图2

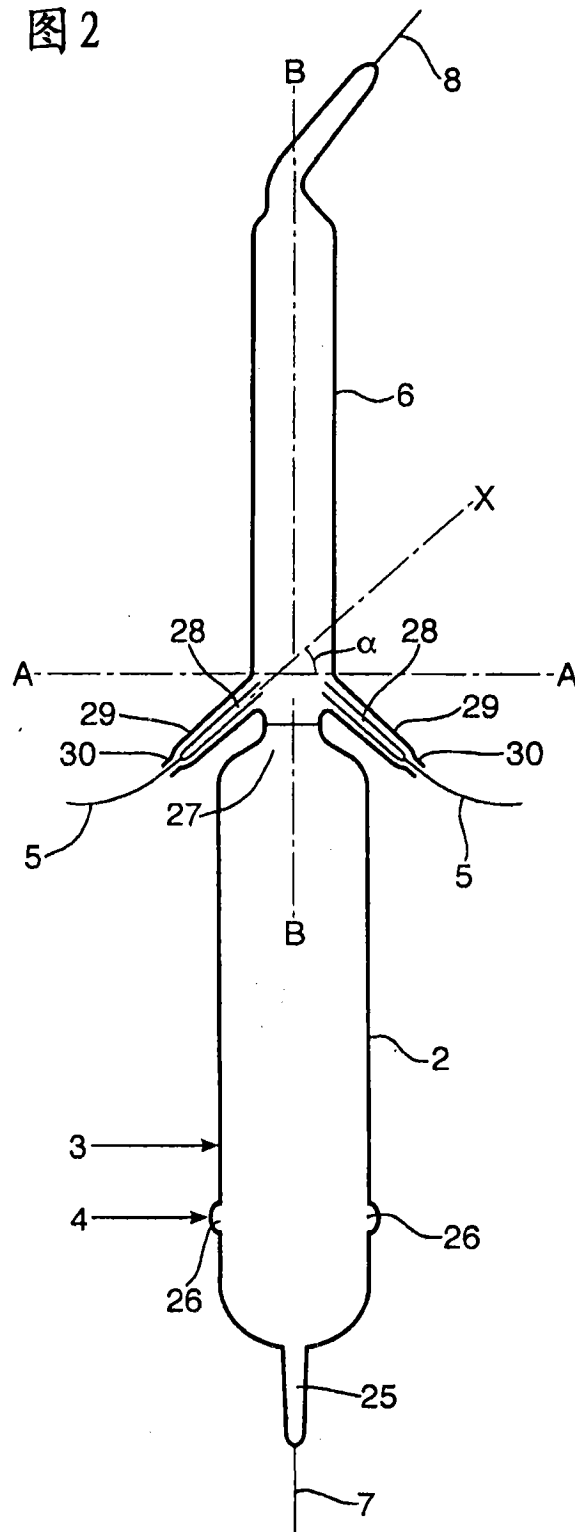


图3

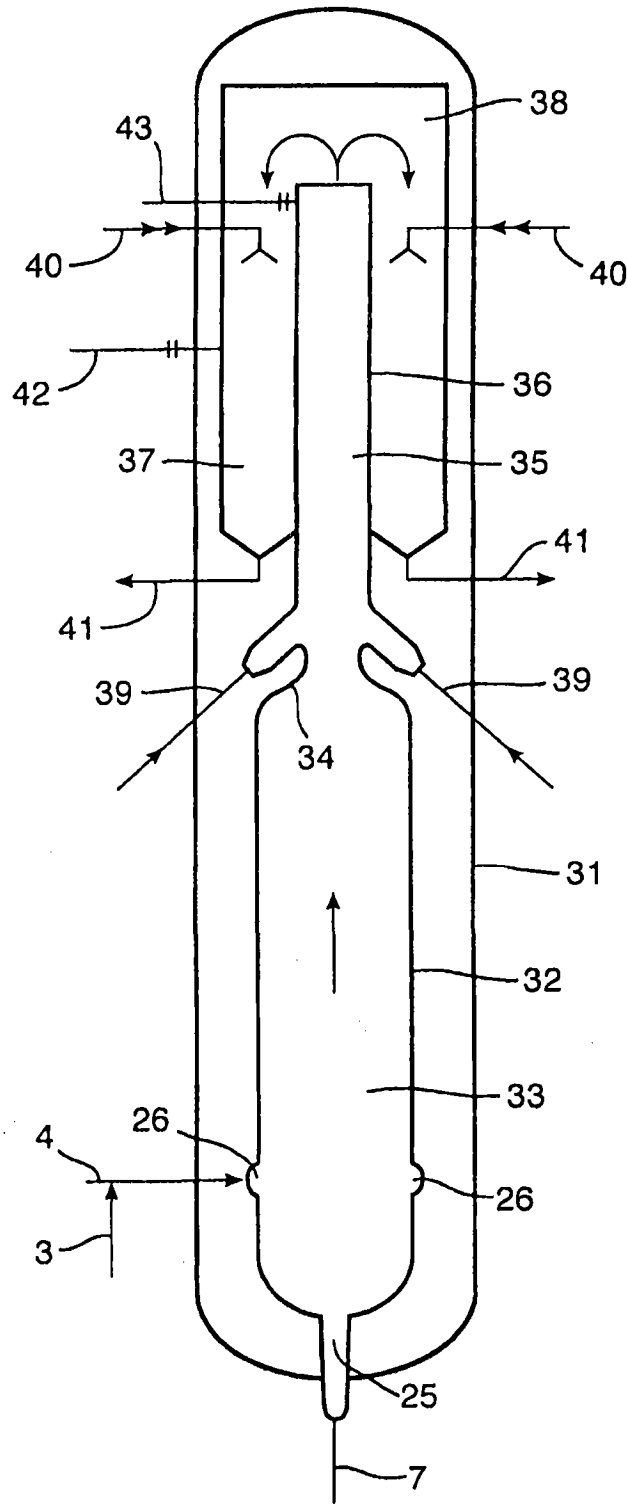


图 4

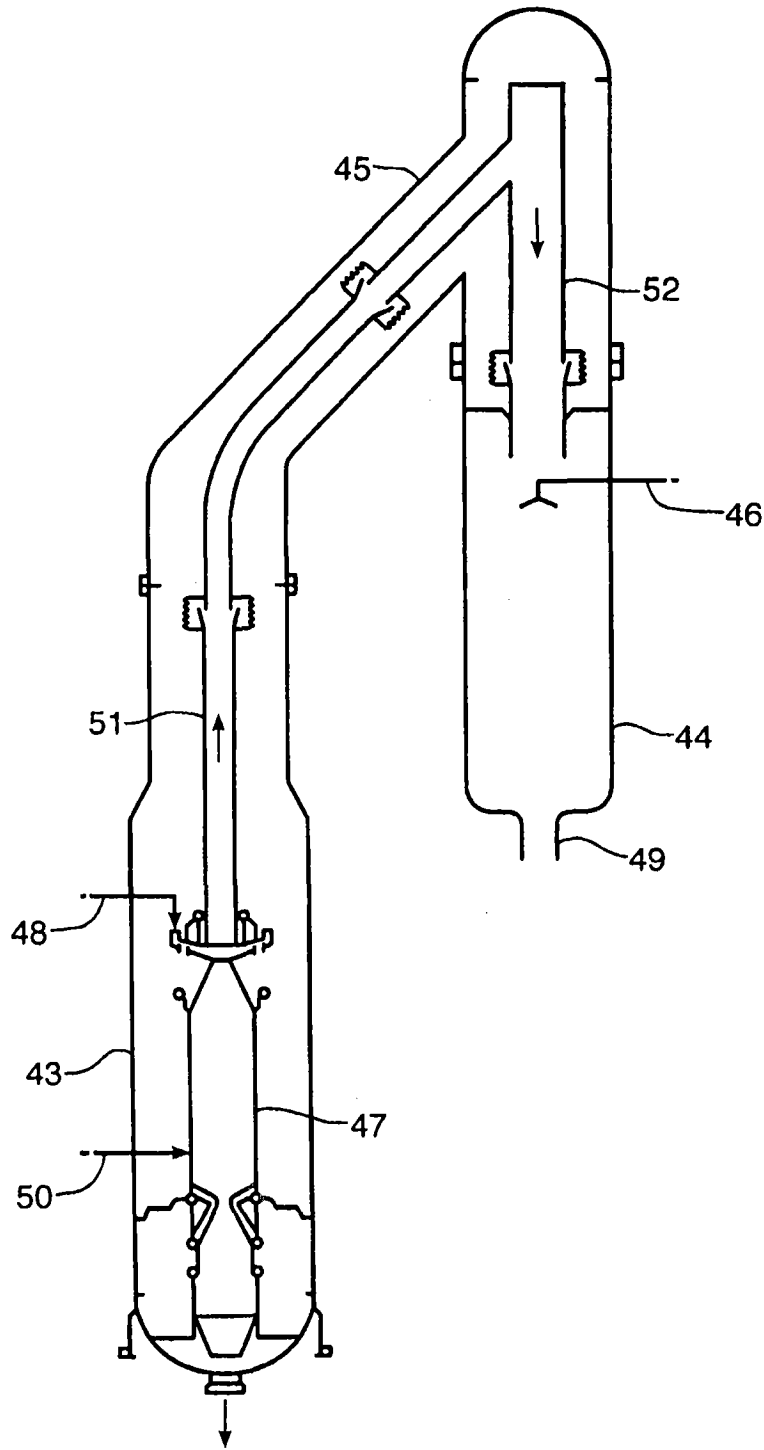


图5

