



(45) 授权公告日 2016.01.13

权利要求书3页 说明书10页 附图2页

The diagram illustrates a chemical process system divided into three main sections: 10, 30, and 60.

- Section 10:** This section includes a feed stream entering a pump (20). The output of the pump goes through a series of control valves (24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38) and is then distributed to two vertical storage tanks (14 and 16). The output from these tanks passes through another set of control valves (18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38) before entering a large central reactor (30).
- Section 30:** This section contains the central reactor (30), which is equipped with an internal stirrer (37) and a cooling/heating jacket (36). The reactor is connected to a feed stream (39) and a product stream (35). The reactor also has a side stream (37) and a bottom product stream (29).
- Section 60:** This section shows the downstream processing of the product stream (35). The product stream (35) is pumped (61) into a vertical distillation column (62). The bottom product of the column (66) is pumped (68) into another vertical distillation column (68). The top product of this second column (64) is pumped (66) into a final storage tank (64).

1. 一种用于气化湿生物质的方法,该方法包括

- 在 22.1MPa-35MPa 绝对压力的压力 P_p ,通过与第一加热流体热交换来将湿生物质从至多 T_1 的温度加热到至少 T_2 的温度,通过该加热获得流体气化产物,

- 进一步加热该流体气化产物,和

- 使用该进一步加热的流体气化产物作为该第一加热流体,通过该使用,将该进一步加热的流体气化产物在 22.1MPa-35MPa 绝对压力的压力 P_s 从至少 T_3 的温度冷却到至多 T_4 的温度,

其中 T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 是单位为 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,其可以使用以下数学式来计算

$$T_1 = 3.2 \times P_p + 301.6,$$

$$T_2 = 3.8 \times P_p + 292.4,$$

$$T_3 = 3.8 \times P_s + 292.4, \text{ 和}$$

$$T_4 = 3.2 \times P_s + 301.6,$$

其中 P_p 和 P_s 分别表示压力 P_p 和 P_s ,单位是 MPa。

2. 权利要求 1 的方法,其中该湿生物质选自发酵残留物、下水道污泥、疏浚污泥、藻类、畜粪及其混合物,并且包含至少 40 重量%的水,相对于该湿生物质的总重量。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中 T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 是单位为 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,其可以使用以下数学式来计算

$$T_1 = 2.9 \times P_p + 306.2,$$

$$T_2 = 4.1 \times P_p + 287.8,$$

$$T_3 = 4.1 \times P_s + 287.8, \text{ 和}$$

$$T_4 = 2.9 \times P_s + 306.2,$$

其中 P_p 和 P_s 分别表示压力 P_p 和 P_s ,单位是 MPa,值为 22.1MPa-33MPa。

4. 权利要求 3 的方法,其中 T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 是单位为 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,其可以使用以下数学式来计算

$$T_1 = 2.6 \times P_p + 310.8,$$

$$T_2 = 4.4 \times P_p + 283.2,$$

$$T_3 = 4.4 \times P_s + 283.2, \text{ 和}$$

$$T_4 = 2.6 \times P_s + 310.8,$$

其中 P_p 和 P_s 分别表示压力 P_p 和 P_s ,单位是 MPa,值为 22.1MPa-32MPa。

5. 权利要求 1 或 2 的方法,其中该方法包括加热该湿生物质,产生至少 10°C 的温度升高。

6. 权利要求 5 的方法,其中该方法包括加热该湿生物质,产生 20°C - 450°C 的温度升高。

7. 权利要求 6 的方法,其中该方法包括加热该湿生物质,产生 30°C - 400°C 的温度升高。

8. 权利要求 1 或 2 的方法,其中该方法包括冷却该进一步加热的气化产物,产生至少 10°C 的温度降低。

9. 权利要求 8 的方法,其中该方法包括冷却该进一步加热的气化产物,产生 20°C - 450°C 的温度降低。

10. 权利要求 9 的方法,其中该方法包括冷却该进一步加热的气化产物,产生 30°C - 400°C 的温度降低。

11. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中该热交换包括该湿生物质流与同该湿生物质流逆流的该进一步加热的流体气化产物流之间的热交换。

12. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中加热所获得的该流体气化产物包括与第二加热流体进行热交换。

13. 权利要求 12 的方法, 其中该第二加热流体是热气。

14. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中进一步加热该流体气化产物包括加热以使温度升高 10°C - 200°C 。

15. 权利要求 14 的方法, 其中进一步加热该流体气化产物包括加热以使该流体气化产物温度升高 20°C - 150°C 。

16. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中该方法包括作为另外的步骤的将该进一步加热的流体气化产物保持温度至少 5 分钟的时间。

17. 权利要求 16 的方法, 其中保持温度包括将温度保持在正负 50°C 的限度内。

18. 权利要求 17 的方法, 其中保持温度包括将温度保持在正负 40°C 的限度内。

19. 权利要求 18 的方法, 其中保持温度包括将温度保持在正负 30°C 的限度内。

20. 权利要求 16 的方法, 其中保持温度包括保持温度 5 分钟 - 1 小时的时间。

21. 权利要求 20 的方法, 其中保持温度包括保持温度 10 分钟 - 40 分钟的时间。

22. 一种用于气化湿生物质的反应装置, 该反应装置包括

- 反应器, 其包括反应管和加热装置, 其中

- 该反应管经配置来流体连接到湿生物质源上, 该湿生物质源具有 22.1MPa - 35MPa 绝对压力的压力 P_p , 和

- 该加热装置经配置, 通过与第一加热流体热交换来加热该反应管和当存在于反应管中时的该湿生物质, 以将该湿生物质从至多 T_1 的温度加热到至少 T_2 的温度, 和

- 加热器, 该加热器流体连接到该反应管上和连接到该加热装置上, 并且该加热器经配置来接收流体气化产物, 以使用来自能源的能量进一步加热该流体气化产物, 和将压力 P_s 为 22.1MPa - 35MPa 绝对压力的该进一步加热的流体气化产物供给到该加热装置中, 用作该第一加热流体, 通过该使用, 将该进一步加热的流体气化产物从至少 T_3 的温度冷却到至多 T_4 的温度,

其中 T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 是单位为 $^{\circ}\text{C}$ 的温度, 其可以使用以下数学式来计算

$$T_1 = 3.2 \times P_p + 301.6,$$

$$T_2 = 3.8 \times P_p + 292.4,$$

$$T_3 = 3.8 \times P_s + 292.4, \text{ 和}$$

$$T_4 = 3.2 \times P_s + 301.6,$$

其中 P_p 和 P_s 分别表示压力 P_p 和 P_s , 单位是 MPa 。

23. 权利要求 22 的反应装置, 其中该加热器是热交换器, 该热交换器流体连接到该反应管, 该热交换器流体连接到该加热装置, 和该热交换器流体连接到第二加热流体源, 和该热交换器经配置来接收来自该反应管的流体气化产物, 通过与该第二加热流体热交换来进一步加热该流体气化产物, 和将该进一步加热的流体气化产物供给到该加热装置中, 用作该第一加热流体。

24. 权利要求 22 或 23 的反应装置, 其中该反应装置包括另外的分离单元, 其布置在连

接该反应管与该加热器的流体连接中,该分离单元经配置来除去该流体气化产物所夹带的固体。

25. 权利要求 24 的反应装置,其中该分离单元是旋风分离器。

26. 权利要求 22 或 23 的反应装置,其中该反应装置包括另外的容器,其流体连接到该加热器来接收来自该加热器的进一步加热的流体气化产物,和流体连接到该加热装置来将该进一步加热的流体气化产物供给到该加热装置中用作该第一加热流体,该容器经配置来保持该进一步加热的流体气化产物一段时间。

27. 权利要求 22 或 23 的反应装置,其中该反应装置包括另外的热交换器,其布置在连接该加热器与该加热装置的流体连接中,和布置在连接该反应管与该加热器的流体连接中,该热交换器经配置以在该进一步加热的流体气化产物与该流体气化产物之间交换热。

用于气化湿生物质的方法和反应装置

[0001] 本发明涉及一种用于气化湿生物质的方法。本发明还涉及用于气化湿生物质的反应装置。

[0002] 湿生物质（例如来自于发酵设施和畜粪的残留物）可大量使用，并且需要处置。它包含有机材料，该材料可以在高温气化反应中转化成甲烷和富氢气体。甲烷和氢气都是有价值的燃料。在这种方式中，湿生物质原则上可以是环境友好的和可持续能源，其不会导致大气中温室气体的累积。

[0003] 除了有机材料外，湿生物质还包含矿物和其他无机材料，例如沙子和水。水可以大量存在。超临界水是许多有机材料的良溶剂，并且是矿物和其他无机材料的不良溶剂。因此，已经建议在水作为超临界水存在于反应混合物中的条件下进行湿生物质的气化。这些条件包括温度高于水的临界温度，即 373.946℃，和压力高于水的临界压力，即 22.064MPa (220.64bar)。

[0004] 在 E Dinjus 和 A Kruse, “Hot compressed water—a suitable and sustainable solvent and reaction medium” (J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004), 第 1161-1169 页) 中，作者在标题 “Gasification in supercritical water” 下公开了一种气化湿生物质的方法，该方法包括在气化反应器中通过与作为加热流体的废气热交换来加热湿生物质。

[0005] 能量有效运行是这种高温气化方法的一个重要特征。令人期望的是改进在超临界水存在下的气化的能量效率。

[0006] 已经发现，在超临界水存在下的气化的能量效率，可以通过进一步加热从气化中抽出的流体气化产物，和通过与该进一步加热的流体气化产物热交换来加热湿生物质，从而得到改进。该流体气化产物可以使用来自于外部能源的能量来进一步加热。

[0007] 本发明提供一种气化湿生物质的方法，该方法包括

[0008] - 在 22.1MPa-35MPa (绝对) 的压力 P_p ，通过与第一加热流体热交换来将湿生物质从至多 T_1 的温度加热到至少 T_2 的温度，通过该加热获得流体气化产物，

[0009] - 进一步加热该流体气化产物，和

[0010] - 使用该进一步加热的流体气化产物作为该第一加热流体，通过该使用，将该进一步加热的流体气化产物在 22.1MPa-35MPa (绝对) 的压力 P_s 从至少 T_3 的温度冷却到至多 T_4 的温度，

[0011] 其中 T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 是单位为℃的温度，其可以使用以下数学式来计算

[0012] $T_1 = 3.2 \times P_p + 301.6$,

[0013] $T_2 = 3.8 \times P_p + 292.4$,

[0014] $T_3 = 3.8 \times P_s + 292.4$, 和

[0015] $T_4 = 3.2 \times P_s + 301.6$,

[0016] 其中 P_p 和 P_s 分别表示压力 P_p 和 P_s ，单位是 MPa。

[0017] 在一个优选的实施方案中，进一步加热该流体气化产物包括与第二加热流体热交换。

[0018] 本发明还提供一种用于气化湿生物质的反应装置，该反应装置包括

[0019] - 反应器,其包括反应管和加热装置,其中

[0020] - 该反应管经配置来流体连接到湿生物物质源上,该湿生物物质源具有 22.1MPa-35MPa(绝对)的压力 P_p ,和

[0021] - 该加热装置经配置,通过与第一加热流体热交换来加热该反应管和该湿生物物质(当存在于反应管中时),以将该湿生物物质从至多 T_1 的温度加热到至少 T_2 的温度,和

[0022] - 加热器,该加热器流体连接到该反应管上和连接到该加热装置上,并且该加热器经配置来接收流体气化产物,以使用来自能源的能量进一步加热该流体气化产物,和将压力 P_s 为 22.1MPa-35MPa(绝对)的该进一步加热的流体气化产物供给到该加热装置中,用作该第一加热流体,通过该使用,将该进一步加热的流体气化产物从至少 T_3 的温度冷却到至多 T_4 的温度,

[0023] 其中 T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 是单位为 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,其可以使用以下数学式来计算

[0024] $T_1 = 3.2 \times P_p + 301.6$,

[0025] $T_2 = 3.8 \times P_p + 292.4$,

[0026] $T_3 = 3.8 \times P_s + 292.4$,和

[0027] $T_4 = 3.2 \times P_s + 301.6$,

[0028] 其中 P_p 和 P_s 分别表示压力 P_p 和 P_s ,单位是 MPa。

[0029] 在一个优选的实施方案中,该加热器是热交换器,该热交换器流体连接到该反应管、连接到该加热装置和连接到第二加热流体源,和该热交换器经配置来接收来自该反应管的流体气化产物,通过与该第二加热流体热交换来进一步加热该流体气化产物,和将该进一步加热的流体气化产物供给到该加热装置中,用作该第一加热流体。

[0030] 因此,根据本发明,能量可以从能源提供,例如来自于发电厂的电能或者来自于燃烧过程的热,通过进一步加热流体气化产物和使用该进一步加热的气化产物作为热源来提供到气化方法,用于将湿生物物质加热到高于亚临界水变成超临界水的温度。从能源提供的热可以占气化方法所需净热的至少一部分。本发明提供一种相对于已知方法的能量效率的出人意料的改进,其中能量从能源直接供给到湿生物物质,来将湿生物物质加热到高于亚临界水变成超临界水的温度。

[0031] 不希望受限于理论,该改进包括了改进的热集成,这可以如下来解释。处于或高于临界压力的压力,处于或者接近临界温度时水的热容量明显高于温度远离该临界温度时。因此,在接近水的临界温度的温度范围加热湿生物物质,与在远离该临界温度的类似宽度的温度范围加热相比,需要明显更多的热。反之亦然:在接近水的临界温度的温度范围冷却,与在远离该临界温度的类似宽度的温度范围冷却相比,释放更多的热。通过施加根据本发明的热集成,将当冷却包含超临界水的气化产物时在接近临界温度所释放的相当大量的热用于满足当加热湿生物物质时在接近临界温度相当大的热需求。不使用本发明时,从能源提供的热会明显大于气化方法的净热需求,这是因为相当大量的热会聚集在包含超临界水的气化产物中,该相当大量的热会难以以有效方式用于气化方法中。

[0032] 在水的临界压力,水的热容量至多时所处的温度大致等于水的临界温度。已经发现,热容量至多时的温度某种程度上取决于占优的压力,意即当压力较高时,该至多值倾向于向较高的温度移动。另外,当压力较高时,热容量比温度曲线的峰变得更宽。热容量至多时的温度与相关压力范围内的压力紧密地符合线性关系。因此,根据本发明,温度 T_1 、 T_2 、 T_3

和 T_4 根据这里规定的数学式, 依靠占优的压力 P_p 和 P_s 来选择。

[0033] 图 1 提供了用于本发明的气化湿生物质的反应装置和方法的一个实施方案的概图。

[0034] 图 2 提供了用于本发明的气化方法的一个实施方案中的供料系统的一部分的示意图。

[0035] 图 3 提供了适用于本发明的气化方法的一个实施方案中的反应器的示意图。

[0036] 图 4 显示了在反应管中具有返混和基本上没有返混的反应管的长度上, 反应管和加热流体的温度曲线。

[0037] 在全部附图中, 相同的对象具有相同的附图标记。

[0038] 作为本专利文献中所用的, 超临界水是高于它的临界温度和高于它的临界压力的水, 亚临界水是低于它的临界温度和高于它的临界压力的水。通常已知的是, 水的临界温度是 373.946°C 和它的临界压力是 220.64bar (22.064MPa), 参见 W. Wagner 和 A. Pruss, "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use," J. Phys. Chem. Ref. Data, 31(2):387-535, 2002。作为这里规定的, 压力是绝对压力。术语“流体气化产物”在此用于区分气化反应的流体 (包括气态和液态) 产物与固态产物 (例如凝固的盐中的焦油)。

[0039] 用于气化方法中的湿生物质可以是不同来源的。该湿生物质可以例如是来自于发酵设施、下水道污泥、疏浚污泥、藻类或者畜粪的残留物。可以使用不同来源的湿生物质的混合物。在引入气化方法之前, 该湿生物质可以进行或者可以不进行预处理。预处理可以包括粉碎或切割, 例如减小湿生物质中的纤维材料 (例如草、麦秆或者小茎) 的尺寸或长度。水可以加入到湿生物质中, 或者水可以从湿生物质中除去, 例如来实现所需的粘度或密度。水可以通过离心分离或者通过重力沉降来除去。材料可以加入到生物质中。例如, 固体颗粒可以加入到湿生物质中, 补充反应器中所存在的固体颗粒床的固体颗粒。

[0040] 供给到气化方法的湿生物质包含水, 例如至少 40 重量 %、典型地至少 50 重量 %、更典型地至少 70 重量 % 的水, 相对于湿生物质的总重量。在本发明的标准实践中, 水含量至多是 95 重量 %, 基于相同的基准。有机材料的含量典型地是至少 1 重量 %、更典型地至少 5 重量 %, 和典型地至多 60 重量 %、更典型地至多 50 重量 %, 基于相同的基准。除了水, 无机材料的含量典型地是至少 1 重量 %、更典型地至少 3 重量 %, 和典型地至多 80 重量 %、更典型地至多 60 重量 %, 基于相同的基准。有机和无机材料的含量根据 ASTM E1131-08, 通过热重分析 (TGA) 来测定。

[0041] 该气化方法在高压进行。湿生物质可以通过使用泵送系统加压和供给到气化反应。符合条件的泵送系统可以包括常规的高压泵, 例如活塞泵或膜式泵。但是, 这种常规泵送系统会是昂贵的, 因为它们必须结实和耐纤维材料、砂子和其他固体颗粒 (其可能存在于湿生物质中并引起磨损和 / 或堵塞) 的作用。

[0042] 已经发现有利的是, 使用供料泵在低压将生物质泵送到筒中。该筒包括可以在筒轴向上移动的活塞。该活塞与筒壁一起在筒内形成两个腔室, 该腔室通过活塞彼此隔开。当湿生物质在低压供给到筒的第一腔室内时, 和该第一腔室接收湿生物质时, 活塞可以在筒轴向上移动, 远离湿生物质的供料点, 以使得第一腔室的体积增加。作为此处使用的, 术语“低压”可以表示低于 5MPa 的压力。合适的低压可以是 0.15MPa - 5MPa , 更合适地是

0.2MPa-4MPa,特别是0.3MPa-3MPa。当随后将足够高的压力施加到活塞上(其使活塞移动到相反的方向)时,第一腔室的体积降低和湿生物物质在高压从第一筒排出。这样在高压排出的湿生物物质可以用作本发明气化方法中的供料。作为此处使用的,术语“高压”可以表示至少5MPa、更典型地至少10MPa、特别地至少15MPa、更特别地至少20MPa的压力。本领域技术人员将会理解,施加到活塞上的力将足够高,以适应湿生物物质供给到反应器时所处的压力,如下文所详述。

[0043] 生物物质可以通过使用泵来供给到第一腔室,该泵在低压运行,并且可以流体连接到第一腔室。合适的泵可以例如是蜗杆泵或凸轮泵。供料泵可以在输入侧或者在输出侧装备有粉碎器或切割器,用于减小湿生物物质中可能存在的纤维材料的尺寸。

[0044] 可以施加到活塞上的力可以是机械力,其使用螺杆或者活塞杆施加。该力优选是使用液压流体施加到活塞上的液压力。液压流体可以是液压油,但是优选是选择含水液体作为液压流体。该含水液体可以是过滤的地表水,例如获自河流、运河或湖泊,或者它可以是自来水、饮用水、脱盐水或蒸馏水。优选该含水液体是过滤水。

[0045] 该液压流体可以通过使用液压泵供给到处于高压的第二腔室,该泵可以流体连接到第二腔室。例如,该泵可以是正排量泵(例如活塞泵,其也可以称作柱塞泵)或者隔膜泵。当湿生物物质供入第一腔室,和活塞在筒的轴向上移动,以使得第一腔室的体积增加时,第二腔室的体积降低,伴随着液压流体从第二腔室排出到例如存储器中,其也可以用于保持作为液压泵的供料的液压流体的供给。本领域技术人员将会理解,液压流体可以供给到第二腔室所处的压力等于或者高于高压,典型地比高压高出至多2MPa、特别地至多1MPa、更特别地至多0.5MPa。液压流体可以供给到第二腔室所处的压力可以典型地比高压高出至少0.001MPa、特别地至少0.01MPa。

[0046] 多个包括活塞的筒(例如两个、三个或四个具有活塞的筒)可以并联布置来使用。通过使用这样的布置,可以实现更高的总供给率和/或不间断的或者连续的供料。本领域技术人员将会理解,所述供料系统可以使用阀门,其确保在任何时候,不同的湿生物物质和液压流体(如果存在)的流来自于适当的来源并且找到适当的目的地。这将在下文的图1和2的讨论中进一步阐明。

[0047] 如上文所述,湿生物物质的气化在水作为超临界水存在于反应混合物中的条件下进行。优选将供料中的亚临界水在反应器内转化成超临界水。因此,优选在反应器中,通过与第一加热流体热交换,来将压力为22.1MPa-35MPa的湿生物物质从上文定义的至多 T_1 的温度加热到上文定义的至少 T_2 的温度。

[0048] 该湿生物物质可以预热到上文所定义的至多 T_1 的温度。预热可以在供给到反应器之前完成。典型地,湿生物物质可以预热到至多370℃、更典型地至多360℃、特别地至多350℃的温度。典型地,该湿生物物质可以预热到至少250℃、更典型地至少280℃、优选至少300℃的温度。

[0049] 根据本发明,上文所定义的压力 P_p 是22.1MPa-35MPa。在这个范围内,压力 P_p 合适地是至少22.5MPa,优选是至少23MPa,更优选是至少25MPa,并且在这个范围内,压力 P_p 合适地是至多33MPa,优选是至多32MPa,更优选是至多30MPa。

[0050] 湿生物物质的温度随后从上文定义的至多 T_1 的温度增加到上文定义的至少 T_2 的温度。在一个优选的实施方案中,湿生物物质的温度从至多 T_1 的温度升高到至少 T_2 的温度,其

中 T_1 和 T_2 是以下数学式所定义的温度, 单位是 $^{\circ}\text{C}$

[0051] $T_1 = 2.9 \times P_p + 306.2$ 和 $T_2 = 4.1 \times P_p + 287.8$,

[0052] 其中 P_p 是上文定义的压力 P_p 。在一个更优选的实施方案中, 湿生物质的温度从至多 T_1 的温度升高到至少 T_2 的温度, 其中 T_1 和 T_2 是以下数学式所定义的温度, 单位是 $^{\circ}\text{C}$

[0053] $T_1 = 2.6 \times P_p + 310.8$ 和 $T_2 = 4.4 \times P_p + 283.2$,

[0054] 其中 P_p 是上文所定义的压力 P_p 。

[0055] 典型地, 从至多 T_1 的温度到至少 T_2 的温度升高至少 10°C , 更典型地至少 20°C , 特别地至少 30°C 。典型地, 从至多 T_1 的温度到至少 T_2 的温度升高至多 450°C , 更典型地至多 400°C , 特别地至多 350°C 。典型地, 供料的温度升高到至少 377°C 、更典型地至少 380°C 、特别地至少 400°C 、更特别地至少 420°C 的至少 T_2 的温度。典型地, 供料温度升高到至多 800°C 、更典型地至多 760°C 的至少 T_2 的温度。在这里定义的至少 T_2 的温度, 水在湿生物物质中作为超临界水而存在。可以选择至少 T_2 的温度, 以使得气化反应以期望的速率进行。

[0056] 当在超临界水存在下进行气化时, 会存在一个问题, 即通过超临界水的形成所形成的固体 (例如盐、灰分和焦化物) 倾向于粘附到反应器内壁, 并且会导致反应器堵塞。已经出人意料地发现, 这个问题可以通过以下来有效地消除: 在流体中悬浮的固体颗粒床的存在下, 将湿生物物质中存在的水转化成超临界水。因此, 优选生物物质可以以低于水的临界温度的温度供给到包括固体颗粒床的反应器中, 随后在该反应器内, 供料温度可以升高到高于该临界温度, 以使得在固体颗粒床存在下形成超临界水。

[0057] 悬浮于流体中的固体颗粒床可以优选是流化床, 典型地是喷动流化床或者循环流化床, 和优选是鼓泡流化床。在可选的实施方案中, 该床可以是固定床。

[0058] 固体颗粒悬浮于其中的流体典型地是含水流体。取决于在反应器中的位置, 该含水流体可以包括超临界水或者亚临界水。即, 接近于供给湿生物物质的位置, 温度可以低于水的临界温度, 而在其他位置, 温度可以高于水的临界温度。随着气化的进行, 该流体还可以包含流体气化产物, 特别是在远离湿生物物质供料点的位置上。

[0059] 悬浮于流体中的固体颗粒可以是包括以下的颗粒: 例如矿物或者矿物聚集体, 例如砂子、碎岩石或碎石; 盐, 例如来源于湿生物物质的盐; 金属, 例如不锈钢、铜或铝; 或者结晶或者非结晶陶瓷, 例如玻璃、粘土、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝或其混合物。固体颗粒的材料密度可以是宽范围的, 例如 $1.5 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ – $10 \times 10^3 \text{kg/m}^3$, 更典型地 $2 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ – $9 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 。该颗粒可以典型地包括尺寸为 $20 \mu\text{m}$ – 1mm 、特别是 $50 \mu\text{m}$ – 0.5mm 的颗粒, 其中颗粒的尺寸通过 ISO13320:2009 测定。优选全部颗粒的尺寸处于规定的范围内。该悬浮的固体颗粒在气化方法中可以具有双重功能, 即, 它们有助于防止固体沉积到反应器的内壁上, 另外它们可以充当气化反应中的催化剂。

[0060] 该固体颗粒可以与湿生物物质一起供入反应器。例如, 至少一部分固体颗粒可以是砂子, 其可能不可避免地存在于湿生物物质中作为它的组分之一。可选地, 固体颗粒可以在将湿生物物质供入反应器之前加入到湿生物物质中。存在于湿生物物质中的溶解的盐可以在超临界水形成时和 / 或之后在反应器中凝固, 并且这种凝固的盐然后可以构成悬浮的固体颗粒床的一部分。作为另一可选项, 固体颗粒可以与湿生物物质分开引入到反应器中。

[0061] 悬浮颗粒床可以具有选自宽范围的空隙度。典型地, 该流化床的空隙度是 0.05 – 0.95v/v , 相对于该床的总体积。当该床是鼓泡流化床时, 空隙度可以典型地是

0.25-0.8v/v,更典型地是 0.35-0.7v/v,相对于该床的总体积。当该床是喷动流化床时,空隙度可以典型地是 0.05-0.2v/v,相对于该床的总体积。当该床是循环流化床时,空隙度可以典型地是 0.8-0.95v/v,相对于该床的总体积。作为此处使用的,该床的总体积是在该床的温度和压力条件下的床体积,并且由反应器尺寸和 / 或反应器保持该床的部分的尺寸来确定。空隙体积通过从床体积中减去颗粒体积来确定。颗粒体积可以通过将床中存在的颗粒浸入水中,并且测定置换的水体积来确定。

[0062] 反应器的尺寸不是关键的。优选在反应器中的停留时间足够高,用于获得流体气化产物的足够产率。因此,当气化方法以连续模式运行时,反应器的尺寸优选以期望的生产量实现足够长的停留时间。为了避免形成焦油,还期望的是在反应器中或者在反应器保持固体颗粒床的部分中,供料的升温速率高。典型地,升温速率是至少 1.5℃/s,优选至少 2℃/s。在气化方法的标准实践中,升温速率经常是至多 80℃/s,更经常是至多 50℃/s。升温速率如下来测定:计算升温 and 流体在反应器或者反应器保持固体颗粒床的部分中的平均停留时间的比值。平均停留时间由使用追踪剂材料的实验来确定。

[0063] 流体气化产物可以从反应器中与超临界水一起抽出。流体气化产物还可以包含所夹带的固体颗粒。可以除去离开反应器的流体气化产物中夹带的固体颗粒。该流体气化产物可以冷却和减压,产生气体 / 含水液体混合物,并且气态气化产物可以随后从该气体 / 含水液体混合物中回收。

[0064] 根据本发明,在冷却之前,将流体气化产物进一步加热。该进一步加热的流体气化产物被用作第一加热流体。它通常足以进一步加热流体气化产物,以将它的温度典型地升高至多 200℃,更典型地至多 150℃,例如 100℃。该升温典型地是至少 10℃,更典型的至少 20℃。可以施加电能来完成该进一步加热。优选该流体气化产物通过与第二加热流体热交换来进一步加热。该第二加热流体可以在热气生产单元中产生的热气。该热气生产单元可以例如是煤气燃烧器、燃气轮机、燃气机或者燃料电池。

[0065] 出于优化的目的,在将该进一步加热的流体气化产物用作第一加热流体之前,该进一步加热的流体气化产物可以在高温保持一段时间,因为这将具有提高流体气化产物的甲烷含量的有利作用。因此,本发明的方法可以包括作为另外的步骤的将该进一步加热的流体气化产物保持温度,典型地保持至少 5 分钟,特别地至少 10 分钟,和典型地至多 1 小时,特别地至多 40 分钟。这可以通过使用容器、优选绝缘的容器或加热的容器来完成,该容器可以将该进一步加热的流体气化保持规定的时间。这里,“保持温度”表示将温度保持在典型地正负 50℃的限度内,更典型地正负 40℃的限度内,特别地正负 30℃的限度内。

[0066] 根据本发明,将该进一步加热的气化用作第一加热流体,通过该使用,将该进一步加热的气化在如上文定义的 22.1MPa-35MPa 的压力 P_s 冷却。在这个范围内,压力 P_s 合适地是至少 22.5MPa,优选至少 23MPa,更优选至少 25MPa,和在这个范围内,压力 P_s 合适地是至多 33MPa,优选至多 32MPa,更优选至多 30MPa。在优选的实施方案中,当气化方法作为连续方法来进行时,在加热湿生物质的下游进行气化产物的冷却,在该情况中,压力 P_s 通常低于压力 P_p 。典型地,压力 P_s 比压力 P_p 低至少 0.001MPa,更典型地至少 0.01MPa。典型地,压力 P_s 比压力 P_p 低至多 10MPa,更典型地至多 8MPa,特别地至多 5MPa。

[0067] 将该进一步加热的气化从至少 T_3 的温度冷却到至多 T_4 的温度,其中 T_3 和 T_4 是单位℃的温度,如上文所定义。在一个优选的实施方案中,将该进一步加热的气化从至少 T_3 的

温度冷却到至多 T_4 的温度,其中 T_3 和 T_4 是通过以下数学式所定义的温度,单位是 $^{\circ}\text{C}$

[0068] $T_3=4.1 \times P_s+287.8$, 和 $T_4=2.9 \times P_s+306.2$,

[0069] 其中 P_s 是上文所定义的压力 P_s , 单位是 MPa。在一个更优选的实施方案中,将该进一步加热的气化从至少 T_3 的温度冷却到至多 T_4 的温度,其中 T_3 和 T_4 是通过以下数学式所定义的温度,单位是 $^{\circ}\text{C}$:

[0070] $T_3=4.4 \times P_s+283.2$, 和 $T_4=2.6 \times P_s+310.8$,

[0071] 其中 P_s 是上文所定义的压力 P_s , 单位是 MPa。至少 T_3 的温度可以典型地是至少 425°C , 特别地至少 440°C , 和典型地至多 900°C , 更典型地至多 850°C 。从至少 T_3 的温度到至多 T_4 的温度典型地降低至少 10°C , 更典型地至少 20°C , 特别地至少 30°C 。典型地, 从至少 T_3 的温度到至多 T_4 的温度降低至多 450°C , 更典型地至多 400°C , 特别地至多 350°C 。该进一步加热的气化产物可以典型地冷却到至多 390°C 、特别地至多 380°C 、更特别地至多 370°C 、或者甚至至多 360°C 的温度。典型地, 它可以冷却到至少 300°C 、更典型地至少 320°C 的温度。

[0072] 根据本发明, 该湿生物物质通过与作为第一加热流体的进一步加热的流体气化产物热交换来加热。在一个实施方案中, 该热交换可以包括湿生物物质流与同该湿生物物质流并流的该进一步加热的流体气化产物之间的热交换。在这种实施方案中, 至少 T_3 的温度和至多 T_4 的温度优选都选择为高于至少 T_2 的温度。在一个优选的实施方案中, 该热交换包括湿生物物质流与同该湿生物物质流逆流的该进一步加热的流体气化产物之间的热交换。后者的实施方案是优选的, 因为至少 T_3 的温度可以选择为高于至少 T_2 的温度, 并且至多 T_4 的温度可以选择为高于至多 T_1 的温度, 这使得后者的实施方案比前者的实施方案更加能量有效。现在转向附图, 图 1 提供了用于本发明的气化湿生物物质的反应装置和方法的一个实施方案的概图。该反应装置可以包括供料系统 10、加热和反应系统 30 和回收系统 60。

[0073] 湿生物物质 11 可以通过使用泵送系统加压和引入到加热和反应系统 30 中。已经发现有利的是, 使用供料泵 12 经由阀门 16 来泵送处于低压的部分湿生物物质 11 到具有活塞的筒 14 中。作为使用供料泵 12 的一个替代选项, 湿生物物质可以从存储槽来流体静力供给。随后, 可以关闭阀门 16。然后, 该湿生物物质可以通过使用包括液压泵 20 和阀门 22 和 24 的液压系统, 在高压从具有活塞的筒 14 经由阀门 18 排出到加热和反应系统 30 中。液压泵 20 可以将液压流体经由阀门 22 泵送到具有活塞的筒 14 的第二腔室中, 关闭阀门 16 和 24。在湿生物物质排出到加热和反应系统 30 中之后, 阀门 18 可以关闭, 阀门 16 和 24 可以打开, 另外一部分湿生物物质可以从供料泵 12 泵送到筒 14 中。多个具有活塞的筒 14 和多个阀门 16、18、22 和 24 可以并联布置放置。

[0074] 图 2 显示了具有活塞的筒 14, 其包括筒壁 60。活塞 64 位于筒 62 内, 并且可在筒 62 的轴向 AD 上移动。活塞 64 将筒 62 内的空间分成第一腔室 66 和第二腔室 68。活塞 64 可以相对于轴向 AD 大体上垂直取向。管道可以将第一腔室 66 经由阀门 16 流体连接到供料泵 12 (图 1), 和经由阀门 18 流体连接到加热和反应系统 30 (图 1)。另外, 管道可以经由阀门 22 将第二腔室 68 流体连接到液压泵 20 (图 1), 和经由阀门 24 流体连接到用于液压流体的出口 (未示出) 或连接到用于保持液压流体供给的存储器 (未示出)。

[0075] 筒 62 的形状和尺寸对本发明而言并不重要, 并且可以根据所需的泵送能力来选择。筒 62 可以典型地是圆筒。该筒的内横截面积可以典型地是 80mm^2 – 20dm^2 , 特别地

7cm²-3.2dm²。活塞 64 的冲程可以典型地是 0.1m-3m, 特别地 0.2m-2.5m。筒的壁厚可以典型地是 1mm-10cm, 特别地 1.5mm-2cm。活塞 64 的厚度可以典型地是 1mm-30cm, 特别地 1cm-20cm。筒 62 和活塞 64 可以典型地由铸铁或者钢或者其组合制成。具有活塞的筒 14 可以典型地以 0.1 冲程 / 分钟 -50 冲程 / 分钟的频率、特别地 0.2 冲程 / 分钟 -20 冲程 / 分钟的频率运行, 其中一个冲程是活塞的一次完整移动, 其包括朝着湿生物物质供料点的移动和远离湿生物物质供料点的移动。

[0076] 现在再次参见图 1, 在加热和反应系统 30 中, 热交换器 29 可以例如是复管式 (double tube) 热交换器或者管壳式热交换器。在热交换器 29 中, 该湿生物物质可以预热到低于水的临界温度的温度, 如上文所述。然后该预热的湿生物物质可以引入到反应器 32 中, 其包括悬浮在流体中的固体颗粒床 31。在反应器 32 中, 湿生物物质可以进一步加热到至少 T₂ 的温度, 如上文所述。为了加热该湿生物物质, 反应器 32 包括加热装置, 例如加热套和 / 或加热流体可以从中流过的内部加热管。多个反应器 32 可以并联使用, 以提高反应系统的总容量。

[0077] 离开反应器 32 的流体气化产物的流 34 优选可以经处理以除去夹带的固体, 主要包括固体盐。在该优选的实施方案中, 该反应装置包括另外的分离单元, 特别是旋风分离器、重力分离器或者包括冲击器板的装置, 其布置在连接反应管与加热器的流体连接中, 该分离单元经配置以除去流体气化产物所夹带的固体。适合地, 该除去可以使用旋风分离器 37 来实现。固体 36 可以从旋风分离器 37 例如经由闸室 (未示出) 排出。在此处除去固体具有优点, 即当流体气化产物在接下来的加热步骤中进一步加热时不需要太多的热, 如上文所述。

[0078] 根据本发明, 流体气化产物可以在热交换器 35 中使用例如在热气产生单元 (未示出) 中所产生的热气 38 的热来进一步加热, 和使用该进一步加热的流体气化产物作为反应器 32 中的第一加热流体 40。出于优化的目的, 可以并入容器 39 (例如管或者平行管的布置), 接收来自热交换器 35 的进一步加热的流体气化产物。容器 39 提供了进一步加热的流体气化产物将在加热和反应系统 30 中占优的最高温度时具有延长的停留时间, 其将具有提高流体气化产物的甲烷含量的有利作用。在该实施方案中, 该反应装置包括另外的容器, 其流体连接到加热器来接收来自加热器的进一步加热的流体气化产物, 和流体连接到加热装置来将该进一步加热的流体气化产物供入加热装置中用作第一加热流体, 该容器经配置来保持该进一步加热的流体气化产物一段时间。

[0079] 具有或者不具有所安装的容器 39, 可以并入另外的热交换器 42, 将来自进一步加热的流体气化产物的热转移到流体气化产物, 然后后者进入到热交换器 35 中。可选地, 可以将容器 39 并入到热交换器 42 和热交换器 35 之间的流体连接中。在这些实施方案中, 该反应装置包括另外的热交换器, 其布置在连接加热器与加热装置的流体连接中, 和布置在连接反应管与加热器的流体连接中, 该热交换器经配置以在进一步加热的流体气化产物与流体气化产物之间交换热。

[0080] 已经发现特别有利的是, 使用图 3 所示的反应器作为反应器 32。图 3 所示的反应器 32 可以包括反应管 46、分配板 47 和加热装置例如加热套 48 和 / 或内加热管 (未示出)。用于湿生物物质的入口管 50 可以与热交换器 29 (图 1) 流体连接。用于流体气化产物的出口管 52 可以流体连接到热交换器 35, 任选地经由热交换器 42 和 / 或旋风分离器 37 和 / 或容

器 39 连接。当湿生物质穿过入口管 50 进入时,它可以具有至多 T_1 的温度,如上文所定义。当流体气化产物穿过出口管 52 离开反应器 32 时,它已经加热到至少 T_2 的温度,如上文所规定。用于加热流体的入口管 54 可以任选地经由热交换器 42 和 / 或容器 39 与热交换器 35 流体连接。用于加热流体的出口管 56 可以与热交换器 29 流体连接。形式为流化床 44 的悬浮固体颗粒床可以容纳在反应管 46 中,位于分配板 47 的下游。过量的固体颗粒可以从反应器 32 经由溢流管 58 抽出。反应管 46 适于使湿生物质在该反应管的纵向上传输,并且与在加热套 48 和 / 或内加热管中流动的加热流体逆流。反应器 32 可以与闸室 59 流体连接,用于将固体颗粒引入反应器中。

[0081] 流化床 44 的长度典型地是至少 0.5m,更典型地至少 1m。流化床 44 的长度典型地是至多 10m,更典型地是至多 5m。例如,流化床 44 的长度可以适当地是 3m。流化床 44 的横截面积典型地是至多 1.8m^2 ,更典型地至多 20dm^2 。流化床 44 的横截面积典型地是至少 1cm^2 ,更典型地至少 2cm^2 。例如,流化床 44 的横截面积可以适当地是 4.5cm^2 。优选流化床 44 具有圆筒形状,典型地长径比是 5-50,更典型地是 8-30。例如,流化床 44 的长径比可以适当地是 20。在流化床 44 中,当具有这个段落中规定的尺寸时,返混相对较小,由此在该床的长度上存在着温度梯度。可以安装单个反应器管,其包括具有规定尺寸的流化床。可选地,可以并联安装多个反应管,其包括具有规定尺寸的流化床。反应管和流化床的数目可以是 2-20 个(含端点),特别是 3-10 个(含端点)。

[0082] 图 4 显示了具有流化床 44 的一个优点,其中返混相对较小。图 4 显示了在床和加热流体长度 L 上的温度 t 的曲线,其在床中基本没有返混(情形 A),和作为对比在床中具有明显的返混(情形 B)。在情形 A 中,在床中存在着温度梯度 C ,其从入口温度 t_i 延伸到出口温度 t_o 。在情形 B 中,作为返混的结果,在床的长度上存在着实际相同的温度(D),除了在入口附近的陡峭的温度梯度 E。F 和 G 表示加热流体的温度曲线,其可以分别适应情形 A 和 B 的反应管中的加热曲线。在两种情形中, Δt 表示反应管和加热流体之间的最小温差。并且 Δt 在情形 A 和 B 中是相同的,情形 A 中加热流体入口处的温差 Δt_A 明显小于情形 B 中加热流体入口处的温差 Δt_B 。这意味着在图 1 所示的方法中,在热交换器 35 中,在情形 A 中流体气化产物需要加热来实现比情形 B 更小的升温,这意味着在情形 A 中,与情形 B 相比,从热气产生单元提供较少的热。

[0083] 重新参见图 1,并且还参考图 3,进一步加热的流体气化产物可以作为第一加热流体 40 用于反应器 32 的加热装置,例如加热套 48 和 / 或内加热管(未示出)。当该进一步加热的流体气化产物穿过入口管 54 进入来用作第一加热流体时,它可以具有至少 T_3 的温度,如上文所定义。当流体气化产物穿过出口管 56 离开反应器 32 时,它将冷却到至多 T_4 的温度,如上文所规定。该流体气化产物可以在热交换器 29 中依靠湿生物质来进一步冷却。离开热交换器 29 的流体气化产物可以典型地具有 20°C - 150°C ,更典型地 40°C - 120°C 的温度,例如 90°C 。

[0084] 当热的大规模回收可以在热交换器 42 和 29 的任何一个和在反应器 32 中发生时,它赋予图 1 所示的方法以非常能量有效的方法,其表现在热回收降低了供给到该方法的净能量,特别是依靠热气 38 在热交换器 35 中供给的能量。

[0085] 当进入回收系统 60 时,流体气化产物可以在阀门 61 上减压到典型地 0.1MPa-20MPa、更典型地 0.2MPa-15MPa 的压力。

[0086] 减压的流体气化产物可以在脱气器 62 中脱气,产生气体部分和液体部分。该气体部分包含高价值气体例如氢气和甲烷,并且可以在例如隔膜分离器 64 中分离成富甲烷流和富氢流。来自脱气器 62 的液体部分可以进一步在阀门 66 上降压,和在脱气器 68 中进一步脱气,产生气态部分,其可以包含二氧化碳、甲烷、氢气和除了甲烷之外的烃。阀门 66 下游的压力可以典型地是 0.1MPa-5MPa,更典型地是 0.2MPa-3MPa。在脱气器 68 中所获得的液体产物是含有盐的含水残留物。该含水残留物可以在隔膜分离器 70 中处理,产生水和富含盐的含水残留物。

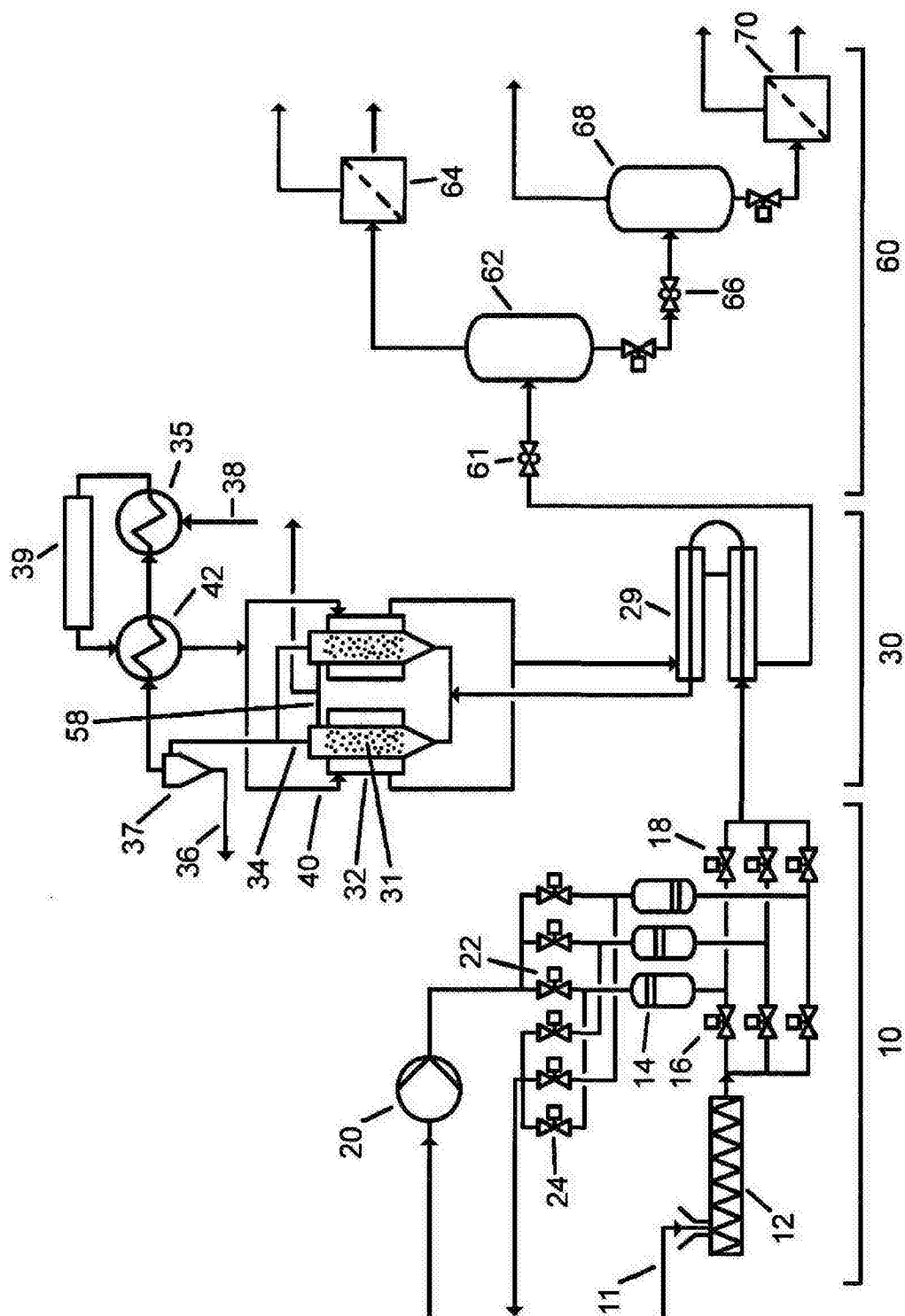


图 1

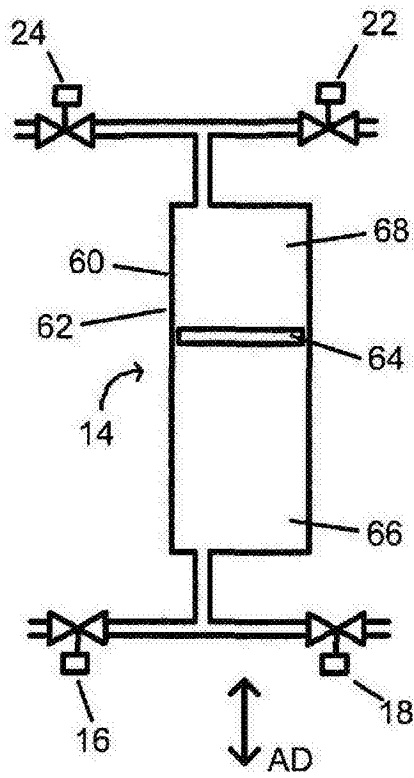


图 2

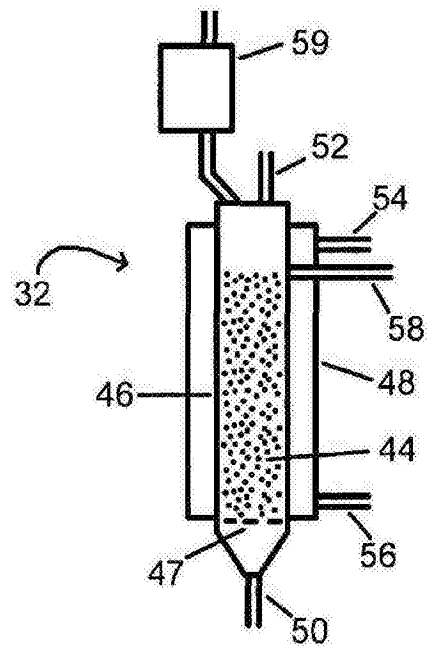


图 3

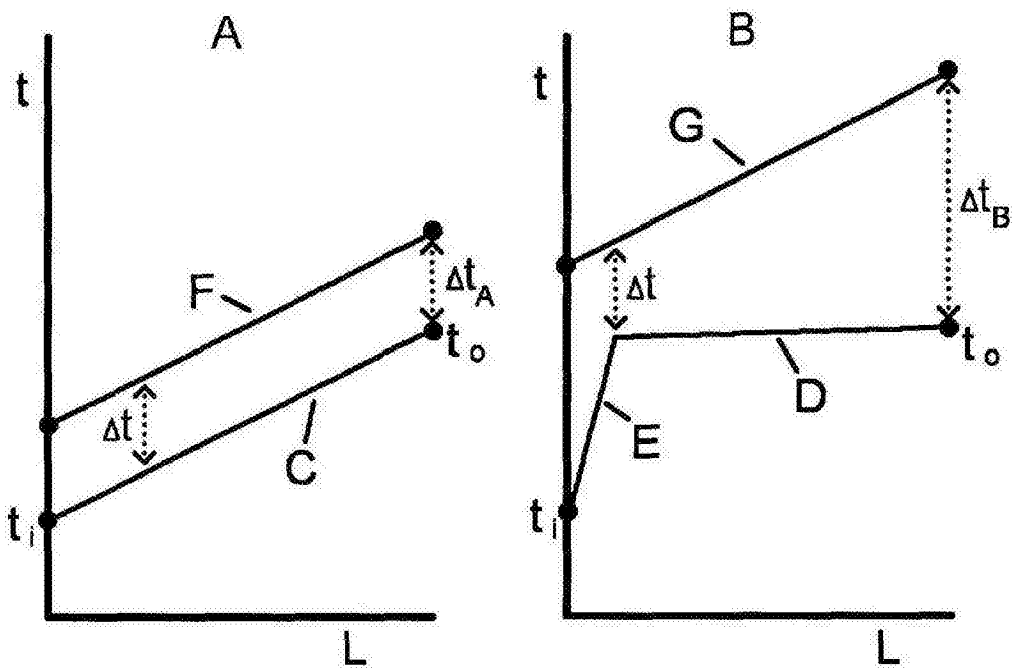


图 4