



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101801842 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 200880106583. 9

(22) 申请日 2008. 08. 12

(30) 优先权数据
102007038760. 3 2007. 08. 16 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日
2010. 03. 11

(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2008/006614 2008. 08. 12

(87) PCT申请的公布数据
W02009/021710 DE 2009. 02. 19

(73) 专利权人 DGE 京特博士工程有限公司
地址 德国维滕贝格

(72) 发明人 L·冈瑟

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 钟守期 唐铁军

(51) Int. Cl.

C01B 3/36(2006. 01)

C01B 3/38(2006. 01)

C01B 3/52(2006. 01)

C01B 13/02(2006. 01)

B01D 53/86(2006. 01)

B01D 53/14(2006. 01)

B01D 53/48(2006. 01)

B01D 53/52(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1215592 C, 2005. 08. 17,
DE 20202722 U1, 2002. 06. 20,
EP 1604727 A1, 2005. 12. 14,
DE 4322738 A1, 1995. 01. 12,

审查员 孙晓妍

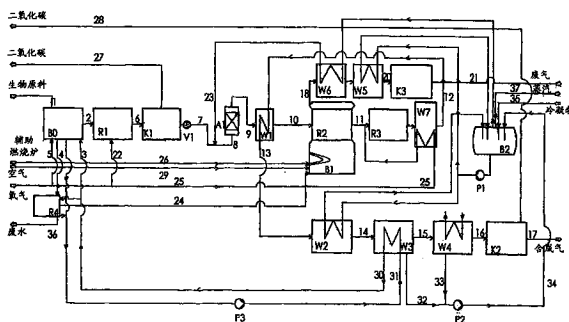
权利要求书3页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

用于从生物气生产合成气的方法和设备

(57) 摘要

本发明涉及用于生产由生物气制成的合成气的一种方法以及适合进行该方法的一种装置。基于已知现有技术的缺点,本发明寻求提供一种以更经济的过程控制以及更高的产率为特征的方法。为此目的,本发明提供了以下解决方案:在催化转化该生物气之前,将该生物气中的硫化氢和二氧化碳在分离的清洗步骤中几乎完全分开,其中硫化氢通过氧气和/或包含氧气的氧化剂的混合物而生物去除。该氧气或氧化剂被配量为使得在该清洁的生物气(甲烷气体)中存在过量至少1.0vol.-%的氧气。将该生物气浓缩(而没有任何除湿作用)、加热、并且与过热蒸汽混合。由于过量的氧气,在重整过程中通过生物气中包含的氧气与氢气一起在催化床中的一种放热氧化反应额外地产生了热能而用于甲烷至合成气的吸热性转化。



1. 用于从生物气生产合成气的方法,其中将待转化的生物气在一种重整过程中催化转化为合成气,并且将二氧化碳以及硫化氢通过洗涤去除,其特征在于:在该生物气的催化转化之前,在多个分离的洗涤阶段中将硫化氢和二氧化碳几乎完全从该生物气中去除,其中硫化氢是通过加入氧气和 / 或包含氧气的一种氧化剂以生物方式去除,并且该氧气或一种氧化剂被配量为使得在该纯化的生物气中存在按体积计至少 1.0% 的氧气过量,将该生物气浓缩而没有除湿作用、加热、并且与过热蒸汽混合,并且随后通过该生物气中包含的氧气与氢气一起在催化床中的一种放热氧化反应在该重整过程的过程中额外地产生热能而用于甲烷至合成气的吸热转化反应。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于硫化氢在发酵罐中并且在一个下游的生物脱硫阶段中被去除,其中将多种添加剂和 / 或氧气或包含氧气的一种氧化剂加入该发酵罐中用于对该生物气进行部分脱硫,并且剩余的硫化氢在该下游脱硫阶段中通过进一步加入氧气或包含氧气的一种氧化剂而几乎完全被去除。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所要求的总量的氧气和 / 或包含氧气的一种氧化剂是在该下游生物脱硫阶段的过程中加入的。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于包含在一个沼气池中产生的硫化氢的生物气被临时贮藏,并且所需要量的氧气和 / 或包含氧气的一种氧化剂是在该临时贮藏的过程中被加入所述生物气中。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于该纯化的生物气还包含按体积计至少 0.05% 的氢气。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于该过量的氧气在该纯化的生物气中被测量,并且用作用于为该重整过程提供水以及外部热能的一个控制变量。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于在该生物气中包含的 CO_2 以及少量剩余的硫化氢用包含一种胺的一种洗涤液通过物理或化学洗涤而去除。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于有机硫的所有组分在该重整过程开始之前完全被去除。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于在该重整过程的过程中产生的合成气以及在该过程中聚集的废气各经历一些分离的热回收阶段,并且由此回收的热能至少部分用于产生蒸汽和 / 或热水。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于在该重整过程之前加入该纯化的生物气中的蒸汽从在这些热回收阶段中聚集的冷凝物中产生。

11. 根据权利要求 1 至 10 之一所述的方法,其特征在于该重整过程是一种两阶段方法,其中该纯化的生物气被压缩到 10 到 50 巴的压力,并且加热到 600°C 到 800°C 的温度,随后与所要求的剩余量的氧气和 / 或水混合,并且在一个初始重整阶段中在 800°C 到 900°C 的反应温度下被转化为按体积计至少 90% 的合成气,其中一部分所要求的热能通过在该甲烷中包含的过量氧气的反应而产生,并且进一步转化为高达按体积计超过 99.5% 的合成气在该随后的第二重整阶段中用在 1000°C 的反应温度下送入的氧气发生。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于在该第二重整阶段中产生的合成气用于间接加热该甲烷。

13. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于在该沼气池中聚集的发酵基质在被干燥

之后用作一种燃料来产生用于该第一重整阶段的反应热。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征来自于该生物气以及合成气的洗涤的对应的洗涤溶液被送到一个共同的洗涤溶液再生阶段中,并且该纯化的洗涤溶液在该回路中进行循环。

15. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于在一个热交换器中加热至合成气温度的包含氧气的气体在被送入到该第二重整装置中之前被送入到该合成气中。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其特征在于该包含氧气的气体是通过一个变压吸附设备来制备的。

17. 用于进行根据权利要求 1 至 16 之一所述的方法的设备,其特征在于该装置包括一个具有至少一个发酵罐的沼气池(B0),用于处理并干燥在该沼气池(B0)中聚集的该发酵基质的一个处理设备(R4),该沼气池(B0)下游的一个生物脱硫装置(R1)以及用于去除二氧化碳的所述装置下游的一个初始洗涤柱(K1),用于将该甲烷压缩至合成气压力的一个压缩机(V1),用于将该压缩的甲烷加热至大于 500° C 的温度的一个初始热交换器(W1),用于将甲烷(8)催化转化为合成气的一个重整装置单元(R2、R3),用于从合成气和 / 或废气回收热的至少一个单元(W2、W3、W4、W5、W6、W7),用于从合成气中去除二氧化碳的一个第二洗涤柱(K2),以及氧气或一种氧化剂的一个送料器(25、5、22)。

18. 根据权利要求 17 所述的设备,其特征在于该重整单元包括一个第一重整装置(R2)以及一个下游的第二重整装置(R3),该氧气或一种氧化剂的送料器通过一个初始管线(25)连接到用于将该包含氧气的气体加热至合成气温度的一个第二热交换器(W7)上,并且所述管线被整合到用于将该合成气送入到该第二重整装置(R3)中的管线中。

19. 根据权利要求 18 所述的设备,其特征在于该第二重整器(R3) 接到一个输出管线(12)上,该输出管线作为一个热载体线圈通过一个热交换器(W1)延伸,该热交换器是该第一重整装置(R2)的上游并且是 旨在用于加热该甲烷。

20. 根据权利要求 19 所述的设备,其特征在于运送该合成气的管线(12)在该第一热交换器(W1)的下游作为一个管线(13)被连接到用于产生蒸汽的一个第三热交换器(W2)上,并且通过一个管线(14)被连接到用于产生热水的一个第四热交换器(W3)上,并且通过一个管线(15)被连接到用于产生热水或蒸汽的一个第五热交换器(W4)上,并且从所述热交换器引出的管线(16)被连接到该第二洗涤柱(K2)上。

21. 根据权利要求 20 所述的设备,其特征在于在热态下运送热水的一个送料以及一个返回管线(31、30)被整合到该第四热交换器(W3)中,所述管线连接到该沼气池(B0)以及该发酵基质处理设备(R4)上。

22. 根据权利要求 18 所述的设备,其特征在于该第一重整装置(R2)连接到运送废气的的一个管线(18)上,该管线连接到作为一个蒸汽过热器而形成的一个热交换器单元(W6、W5)上。

23. 根据权利要求 17 所述的设备,其特征在于该装置具有被连接到旨在用于产生蒸汽和热水的这些热交换器(W2、W3、W4、W5、W6)上的一个蒸汽锅筒(B2),用于接收从这些热交换器返回的冷凝物和蒸汽并且传递临时贮藏的过量蒸汽。

24. 根据权利要求 17 所述的设备,其特征在于该沼气池(B0)和该脱硫单元(R1)被连接到用于送入氧气或一种氧化剂的管线(5、22)上。

25. 根据权利要求 20 所述的设备,其特征在于该第三热交换器(W2)和该第五热交换器(W4)配有一个共同的过热器阶段。

26. 根据权利要求 17 所述的设备,其特征在于该装置装有用于精脱硫作用的一个吸附器(A1),该吸附器位于该第一洗涤柱(K1)的下游。

27. 根据权利要求 17 所述的设备,其特征在于该设备装有一个用于制备包含氧气的气体的变压吸附设备。

用于从生物气生产合成气的方法和设备

[0001] 本发明涉及用于从生物气生产合成气的一种方法以及用于进行该方法的一种适当的设备。合成气能以本身已知的方式被催化转化为高级烃类,尤其是用于内燃机的液体燃料。

[0002] 生物气通过有机材料的厌氧(无氧)发酵形成,并且用作可再生能源。产生的这些气体根据使用的原料被分为污泥气、掩埋气和生物气,这些原料包括包含生物质、厩肥(例如淤浆和粪)的原料、以及可再生的原料。

[0003] 在本说明以及这些权利要求中使用的术语“生物气”将用于是指通过发酵形成的所有气体。上述气体还包含二氧化碳和硫化氢连同少量剩余的其他化学物质。

[0004] 从 DE 31 30 013 A1 中已知一种液化生物气的方法,其中生物气的这些未分离的组分,即甲烷、二氧化碳和水,通过一种催化剂以 1 : 1 到 1 : 3 之间的一氧化碳 / 氢气比被吸热转化为合成气,其中如果需要,则加入水。该合成气随后通过催化水合作用被转化为液体烃类。用于从生物气生产甲醇的一种方法和装置描述于 DE 198 27 154 C2 中,其中生物气在一个重整装置中在一种循环催化剂的存在下被热催化并且热中性地转化为合成气,而没有加入蒸汽。在该方法中,生物气在一个两段重整过程中在增加的压力和温度下被催化转化为合成气,其中 CO₂ 通过物理洗涤从所述合成气中去除。该洗涤液被释放出并且在出口处重新放出 CO₂ 和 H₂S 的脱附组分,这些组分与空气一起燃烧并且被释放到环境中。该纯的合成气随后被催化转化为甲醇。该循环催化剂在一个下游燃烧阶段中通过氧化在该重整装置中沉积的碳而再生。

[0005] 对于沼气池的另一个替代性用途是已知的 (DE 10 2005 031 224A1),其中对已经被萃取的甲烷进行处理以形成纯甲烷,并且在一个裂解设备中转化为甲醇。在该公布中没有给出气体液化怎样进行的进一步的细节。

[0006] 就所要求的能量输入和设备而言,这些已知的方法是非常昂贵的,因为与甲烷相比生物气包含大约 2 到 2.5 倍的 CO₂。此外,在生物气中的硫化氢对催化转化作用具有一种消极作用,并且降低了合成气的产率,该产率进一步被存在的 CO₂ 降低。硫化氢和有机硫化物起催化剂毒物的作用。

[0007] 此外,硫化氢是极端腐蚀性的,这样用于生产合成气的设备必须满足特殊的要求。

[0008] 氢气在生物气成合成气的热催化以及热中性转化中损失,导致产生的合成气的体积的减少。

[0009] 本发明的目的是设计出用于从生物气生产合成气的一种方法,该方法使用更有效的过程控制并且产生了更高的产率。此外,设计出了适合进行该方法的一种设备。

[0010] 以上目的按照本发明通过在权利要求 1 中所限定的特征解决。该方法的有利的实施方案是权利要求 2 至 16 的主题。适合进行该方法的一种设备是权利要求 17 的主题。在权利要求 18 至 27 中给出了该设备的有利的设计变体。

[0011] 在生物气被催化转化为合成气之前,硫化氢和二氧化碳在多个分离的洗涤阶段中几乎完全从生物气中去除。

[0012] 硫化氢通过加入氧气和 / 或包含氧气的一种氧化剂而生物去除,其中该氧气或一

种氧化剂被如此配量,以便在该纯化的生物气(甲烷)中有过量至少按体积计 1.0% 的氧气。

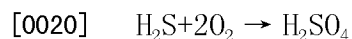
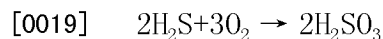
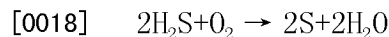
[0013] 有利地,该纯化的生物气不需要除湿。它随后被浓缩、加热、并且与过热蒸汽混合。因此在该重整过程中通过在该生物气中的氧气与氢气一种放热氧化而额外地产生热能量,以便在该催化床中快速引发用于甲烷到成合成气的吸热转化的反应。就该方法的经济操作而言,该方法提供了巨大优势,因为该重整过程通过该生物气的内在温升而引发,免除了外部的能源供应的需要并且减少了所要求的催化剂的量。

[0014] 早在该发酵罐阶段中就可以使用添加剂(例如铁盐)或者通过加入纯氧气或包含氧气的一种氧化剂去除大约 80 到 90% 的在该生物气中包含的硫化氢。基于具有 700 到 1500ppm 的硫含量的一种生物气的硫化氢的剩余含量然后达到大约 70 到 300ppm。这可以通过在一种下游生物脱硫方法中进一步加入氧气而几乎完全被去除直到 10 到 50ppm。

[0015] 硫化氢还可以单独地在一种下游生物脱硫方法中去除。然而,在这种情况下,必须送入包括所要求的过量氧气的这个所要求的氧气总量。

[0016] 在该沼气池中产生的包含硫化氢的生物气还可以被临时贮藏,并且加入所要求量的氧气。

[0017] H_2O_2 或 $NaOCl$ 例如可用作包含氧气的氧化剂。该生物气的脱硫是一个复杂的过程,因为发生了不同的交错反应(overlapping reaction):



[0021] 因此,所要求量的氧气应该尽可能均匀地分布到该发酵罐以及该下游的生物脱硫装置中。

[0022] 有待送入的总量的氧气应该为至少 $8.5 \text{ mol } O_2 / \text{mol } H_2S$, 以便保证存在所要求的过量氧气。

[0023] 这对于随后的重整过程是有利的,如果该纯化的生物气还包含按体积计至少 0.05% 的氢气。

[0024] 按照该方法,在该纯化的生物气中的过量氧气应该被连续测量或者以特定的间隔测量,用作用于为该重整过程输入水以及外部热能的一个控制变量。

[0025] 在该生物气中包含的 CO_2 以及少量剩余的硫化氢用包含一种胺的一种洗涤液通过物理或化学洗涤去除。该硫化氢含量可以因此降低直到几百 ppm。从在这些废热回收阶段中聚集的冷凝物中形成的过热蒸汽在压缩之后被加入该纯化的生物气中。此外,有机硫的所有组分应该在将该生物气引入到该重整装置中之前完全被去除,以便防止对该催化剂的损害。

[0026] 该重整过程应该优选以一种两阶段方法进行。该纯化的生物气(甲烷)首先被压缩到 10 到 50 巴的压力,加热到大约 600 到 80°C 的温度,并且随后与所要求的剩余量的氧气和 / 或水或饱和水蒸气混合。在一个初始重整阶段中在 800 到 900°C 的反应温度下转化为按体积计大约至少 90% 的合成气随后发生,其中一部分所要求的热能通过在该甲烷中包含的过量氧气的反应而产生。进一步转化为按体积计超过 99.5% 的合成气在该随后的第二重整阶段中用在大约 1000°C 的反应温度下送入的氧气发生。

[0027] 有待送入的氧气在一个热交换器中加热并且在进入第二重整装置之前立即被加入至该合成气中。可以通过一个变压吸附设备提供该包含氧气的气体。在这些重整阶段的过程中可以提供这些高反应温度所要求的大多数热能,不需要来自外源的能量。

[0028] 在该第二重整阶段中产生的合成气因此用于间接加热该甲烷。在被干燥之后,在该沼气池中聚集的发酵基质用作一种燃料用于产生用于该第一重整阶段的反应热,能够非常经济地将生物气转化为合成气。旨在用于焚烧系统的废物(例如家用废物)也可以用作代替该发酵基质的一种燃料。

[0029] 二氧化碳随后从离开第二重整装置的合成气中去除,所述方法在一个洗涤柱中通过包含一种胺的一种洗涤液进行。

[0030] 这种无 CO₂ 的合成气可以随后以本身已知的方式用于合成液体燃料、甲醇以及氨,或者用于分离为氢气和一氧化碳。

[0031] 来自该生物气和合成气洗涤的这些各自的洗涤液优选被送入到一个共同的洗涤液再生装置中。纯化的洗涤液是再循环的。

[0032] 适合用于进行该方法的一种设备包括一个具有至少一个发酵罐的沼气池,用于加工并干燥在该沼气池中聚集的发酵基质的一个设备,用于去除二氧化碳的一个该沼气池下游的生物脱硫装置以及一个它的下游的初始洗涤柱,用于将该甲烷压缩至合成气压力的一个压缩机,用于将该压缩的甲烷加热至大于 500°C 的温度的一个初始热交换器,用于将甲烷催化转化为合成气的一个重整装置,用于从合成气和 / 或废气回收废热的至少一个装置,用于从合成气中去除二氧化碳的一个第二洗涤柱,以及氧气或一种氧化剂的一个送料器。

[0033] 该重整装置优选包括一个第一重整装置和一个下游的第二重整装置。该氧气或一种氧化剂的送料器通过一个初始管线被连接到用于将该包含氧气的气体加热至合成气温度的一个第二热交换器上,所述管线被整合到用于将该合成气送入到该第二重整装置中的管线中。该第二重整装置被连接到一个输出管线上,该输出管线作为一个热载体线圈通过一个热交换器延伸,该热交换器是该第一重整装置的上游并且旨在用于加热该甲烷。运送该合成气的管线在该第一热交换器的下游通过一个管线被连接到用于产生蒸汽的一个另外的(第三)热交换器上。该热交换器通过另一个管线被连接到用于产生热水的一个第四热交换器上。从它分出来的一个另外的合成气管线被连接到用于产生热水或蒸汽的一个第五热交换器上。该合成气通过一个另外的管线进入该第二洗涤柱中。运送热水的一个送料和返回管管线被整合到该第四热交换器中,所述管线被连接到该沼气池以及该发酵基质处理设备,以便为了加热目的提供热水。该第一重整装置被连接到引出废气的一个管线上,该管线被连接到作为一个蒸汽过热器而形成的一个热交换器单元上。

[0034] 该设备装有被连接到旨在用于产生蒸汽和热水的这些热交换器上的一个蒸气锅筒,其中所述锅筒接收从这些热交换器返回的冷凝物和蒸汽并且传递临时贮藏的过量蒸汽。

[0035] 该沼气池和该脱硫单元被连接到用于送入氧气或一种氧化剂的管线上。

[0036] 该第三热交换器和该第五热交换器配有一个共同的过热器阶段。

[0037] 可以提供在该第一洗涤柱的下游安排的一个吸附器用于该生物气的精脱硫作用。

[0038] 在该设备中不再要求的过量蒸汽可以被送入到一个蒸汽涡轮中用于发电。

[0039] 现在将通过以下执行实例对本发明进行说明。在相关的附图中的功能图描述了与

一个沼气池连起来的用于从生物气生产合成气的一种设备。

[0040] 生物气在具有 20 个发酵罐以及 10 个后发酵罐的一个沼气池 B0 中生产,使用玉米青贮作为一种发酵基质。为了生产 10,000Nm³/h 的生物气需要 45.5t/h 的玉米青贮,对应于 350m³/h 的污水。该玉米青贮作为一种生物原料通过一个适当的送料器 1 送入到这些分离的发酵罐中,这些发酵罐通过经由管线 3 送入的热水加热(到大约 80℃)。这种热水还可以作为一种返回流从该发酵基质 R4 中得到。在该沼气池 B0 中聚集的潮湿的发酵基质 4 在一个处理单元 R4 中被干燥,并且在该方法中聚集的废水通过一个管线 36 被引出,所述废水被返回到这些发酵罐中用于另一个淀粉糖化过程(mashing process)中。

[0041] 在被处理单元 R4 中的离心机处理之后,该发酵基质 4 被蒸汽或热水干燥。蒸汽在蒸汽发生器 W2 和 W5 中产生并且经由管线 37 送入。热水在该热交换器 W3 中产生并且通过这些供应和返回管线 30 和 31 送入并引出。

[0042] 用于生产生物气的这些发酵罐的操作方式进行控制的方式为以便生产具有尽可能小的硫化氢含量的生物气。纯氧气通过该线 5 引入这些发酵罐中以进行主要脱硫,并且被如此配量以便在该生物气中产生按体积计 0.2% 的一种氧气浓度作为过量氧气。

[0043] 在这些条件下,在该生物气中包含的 80% 到 90% 的硫化氢可以在这些发酵罐中去除。在该生物气中包含的大约 1500ppm 的硫化氢的量因此被减少到 70 到 300ppm。产生的该生物气 2 被送入到一个下游的生物脱硫单元 R1 中,其中硫化氢的比例藉由经由管线 22 进一步加入氧气而减少到 10 到 50ppm 的一个值。

[0044] 在该实例中,理论上需要大约 31Nm³/h 的纯氧气以从 10,000Nm³/h 的生物气中去除 1500ppm 的硫化氢。有利的是将这个量的氧气尽可能均匀地分布到该发酵罐以及同样到该下游生物脱硫装置中、并且用一种大约 100Nm³/h 的所要求的过量氧气进行该方法。

[0045] 在该脱硫装置 R1 中去除 H₂S 之后,产生的该生物气 6 具有以下组成:

[0046] CH₄ 51% 按体积计

[0047] H₂ 0.1% 按体积计

[0048] H₂O 3.1 按体积计

[0049] CO₂ 41.9 按体积计

[0050] N₂ 0.2 按体积计

[0051] O₂ 1.0 按体积计

[0052] H₂S 17.5 ppm

[0053] 该脱硫的生物气 6 随后被送入到一个洗涤柱 K1 中,其中用于去除 CO₂、剩余的 H₂S 和 COS(有机硫化合物)的洗涤方法在标准压力或低真空(-10 到 150 毫巴)下使用包含一种胺的一种洗涤液而进行。这种溶液具有 15% 到 70% (优选 50%) 的胺浓度,其中二乙醇胺被用作该胺。CO₂ 和其他上述的化合物在一个具有一个填充床的洗涤柱中通过以逆流原理进行的洗涤过程化学地结合在洗涤液中。所述溶液随后在一个分离的设备中再生地加工,以使该洗涤液将能够在该回路中循环。为了进一步利用,去除的该二氧化碳经由管线 27 引出。需要以蒸汽形式的 5.8MW 的热输出用于再生在柱 K1 和 K2 中聚集的这些洗涤液。该蒸汽在蒸汽发生器 W2 中从来自该合成气的废热以及在蒸汽发生器 W4 中从来自这些废气的废热中产生,这些废气来自在该第一重整阶段中的发酵基质的燃烧。

[0054] 在去除 CO₂(洗涤柱 K1) 之后,经由管线 7 引出的纯化的生物气(总计 5360Nm³/h)

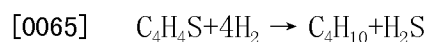
具有以下组成：

[0055]	CH ₄	95.15%	按体积计
[0056]	H ₂	0.19%	按体积计
[0057]	H ₂ O	2.05	按体积计
[0058]	CO ₂	0.37	按体积计
[0059]	N ₂	0.37	按体积计
[0060]	O ₂	1.87	按体积计
[0061]	H ₂ S	0.01	ppm

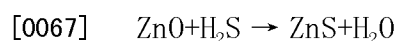
[0062] 在去除 CO₂ 之后, 该纯化的甲烷还应该包含按体积计至少 1.0% 的氧气作为过量的氧气, 以使该重整过程能够被内在的温升引发。如果该生物气还包含氢气 (例如按体积计 0.2%), 这是有利的。按体积计 1.8% 的过量的氧气因此对应于 8.5mol O₂/mol H₂S, 基于具有大约 1500ppm 的硫含量的包含氢气的该生物气。

[0063] 有利地, 该纯化的生物气不需要除湿以进一步处理该纯化的生物气并且可以直接送入到压缩机 V1 中。该方法的另一个优点是, 该压缩气体不被冷却并且该压缩热同时用于将生物甲烷气加热到合成气温度。虽然合成气还可以在标准压力下产生, 在该实例中的生物甲烷气被压缩到 15 巴的压力 (能量消耗大约 480kW)。在该方法中, 生物甲烷气在最后压缩机阶段中不进行冷却并且在管线 7 中与在 20 巴下在 150°C 的温度下加热到 450°C 的过热蒸汽相混合, 并且降压到 15 巴的压力。为此所要求的过热蒸汽在热交换器装置 W6、W5 中产生并且经由管线 23 送入。在该方法中, 13, 650kg/h 的过热蒸汽以及 2.5kg/Nm³ 的生物甲烷气或甲烷在大约 350°C 的生物甲烷气 / 蒸汽混合物的混合温度下在管线 8 中相混合。

[0064] 生物甲烷气 / 蒸汽混合物 8 在下游吸附器 A1 中使用在该生物甲烷气中包含的氢气而经历精脱硫作用。该有机硫 (例如噻吩) 在该方法中按照以下反应去除：



[0066] 在这些条件下, 获得的有机硫化合物进行分解以形成 C₄H₁₀ 和硫化氢。该有机硫仅以几 ppm 的痕量存在。然而, 它起一种催化剂毒物的作用并且因此应该被去除。结果所形成的硫化氢通过吸附到氧化锌的上而完全结合在吸附器 A1 中：



[0068] 该装有硫化锌的吸附剂分别处理。

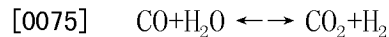
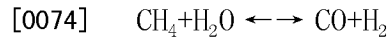
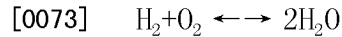
[0069] 经由管线 9 在大约 350°C 下送入的脱硫的生物甲烷气 / 蒸汽混合物在下游热交换器 W1 中被加热到大约 650°C 的温度。从该热交换器 W7 中引出的合成气用作一种热载体, 其中所述气体经由管线 12 进入热交换器 W1 中。这通过热交换方法从大约 950°C 冷却到大约 670°C 并且经由管线 13 送入到热交换器 W2 中。

[0070] 在离开热交换器 W1 之后, 加热到大约 650°C 的生物甲烷气 / 蒸汽混合物经由管线 10 送入到第一重整装置 R2 中, 其中在大约 900°C 的反应温度下该生物甲烷气 / 蒸汽混合物被催化转化为合成气。热能又在该方法中在该第一重整装置 R2 中由于在该生物甲烷气 / 蒸汽混合物 10 中的过量氧气而产生。该能量通过在该生物气中包含的氧气与氢气一起的放热氧化而产生, 以快速引发在催化床中的反应。

[0071] 干燥的发酵基质 24 在处理单元 R4 中用作一种燃料用于产生第一重整装置 R2 所要求的热输出。在该辅助燃烧炉 26 中为了启动而燃烧 7800kg/h 的干燥的发酵基质 24 (气

体或油)以及送入在 990 到 1030°C 的温度下的空气 29 在该燃烧室 B1 中产生了废气,产生了 32MW 的热输出。11.23MW 的所要求的反应热通过辐射传递到该生物甲烷气或甲烷中。该生物甲烷气或甲烷在该第一重整装置 R2 的燃烧室中的催化剂管中传导。

[0072] 三个主要反应作为温度依赖性的平衡反应在第一重整装置 R2 以及该下游的第二重整装置 R3 中发生。



[0076] 在第一重整装置 R2 中的吸热反应需要 11.23MW 的热输出。因为在该生物气中包含的氧气用氢气释放的热而进行反应,在这些催化剂管中的气体的温度自发增加大约 25°C,为使甲烷吸热转化成 CO 和 H₂ 提供了适当的热区。

[0077] 在这些条件下,送入的大约 78% 的甲烷在第一重整装置 R2 中被催化转化为合成气 11。

[0078] 经由管线 11 离开第一重整装置 R2 的合成气(具有 29996Nm³/h 的体积)具有以下组成:

[0079] CH₄ 3.74 按体积计

[0080] H₂ 45.79 按体积计

[0081] H₂O 37.07 按体积计

[0082] CO₂ 6.70 按体积计

[0083] CO 6.63 按体积计

[0084] N₂ 0.07 按体积计

[0085] O₂ 0.00 按体积计

[0086] SO₂ 0.01 ppm

[0087] 包含按体积计 92% 的氧气以及按体积计 8% 的氮气并且在热交换器 W7 中从 25°C 加热到 900°C 的 1500Nm³/h 的气体随后经由管线 25 送入到合成气 11 中。经由管线 11 离开第二重整装置 R3 并且在该过程中从 1025°C 冷却到 950°C 的合成气用作一种热载体。在该合成气 11 中仍然包含的甲烷部分在第二重整装置 R3 中用释放热转化为合成气,其中该合成气的温度从 900°C 增加到 1025°C。

[0088] 离开第二重整装置 R3 的合成气具有以下组成:

[0089] CH₄ 0.15 按体积计

[0090] H₂ 48.51 按体积计

[0091] H₂O 33.67 按体积计

[0092] CO₂ 7.17 按体积计

[0093] CO 10.03 按体积计

[0094] N₂ 0.47 按体积计

[0095] O₂ 0.00 按体积计

[0096] SO₂ 0.01 ppm

[0097] 废热重复地从该热合成气中回收以使该过程以一种节能的方式进行,如已经在以上部分中所说明的。

[0098] 该合成气在热交换器 W7 中通过向包含氧气的气体放热而被冷却到大约 950℃ 的温度。在 950℃ 的温度下的该合成气经由管线 12 进入热交换器 W1 中,并且通过向该甲烷 9 放热而被冷却到大约 670℃。在 670℃ 的温度下的该合成气经由管线 13 送入到蒸汽发生器 W2 中,并且在蒸汽产生过程中被冷却到大约 300℃。在该过程中释放 2.78MW 的热,该热用于在 20 巴下产生 5200kg/h 的蒸汽。所产生的蒸汽被返回到该蒸气锅筒 B2 中。

[0099] 在大约 330℃ 的温度下的该合成气随后经由管线 14 送入到热交换器 W3 中,其中该合成气在 15 巴的操作压力下被冷却到 60℃ 的温度。在 120℃ 到 80℃ 的温度下的热水(取决于送入的水的量)因此通过一个压力回路(泵 P3 连同管线 31、30、3)产生,生成了 7.3MW 的热。因为在该合成气中的较大部分的水在这些条件下凝结,所以产生的热量是如此高。聚集了总量为 7688kg/h 的冷凝物,该冷凝物又通过泵 P2 经由管线 32、34 泵送回到蒸气锅筒 B2 中并且用于产生蒸汽。经由管线 15 从热交换器 W3 中引出的合成气在下游热交换器 W4 中用冷却水降压下被进一步冷却到 30℃ 的温度。在该过程中该冷却水必须用 620KW 的冷却容量冷却,其中形成了另一种 243kg/h 的冷凝物,该冷凝物经由管线 33 进入管线 34 中。以此方式预干燥的具有 19,645Nm³/h 的体积的该合成气具有以下组成:

[0100]	CH ₄	0.23	按体积计
[0101]	H ₂	72.87	按体积计
[0102]	H ₂ O	0.36	按体积计
[0103]	CO ₂	10.78	按体积计
[0104]	CO	15.06	按体积计
[0105]	N ₂	0.71	按体积计
[0106]	O ₂	0.00	按体积计
[0107]	SO ₂	0.01	ppm

[0108] 冷却到大约 30℃ 的该合成气经由管线 16 送入到一个胺洗涤器 K2 中,其中在该合成气中还包含的二氧化碳经由管线 28 被去除并引出。在二氧化碳被去除之后,经由管线 17 以 17,550Nm³/h 的速度离开该洗涤柱 K2 的合成气具有以下组成:

[0109]	CH ₄	0.26	按体积计
[0110]	H ₂	81.57	按体积计
[0111]	H ₂ O	0.4	按体积计
[0112]	CO ₂	0.12	按体积计
[0113]	CO	16.86	按体积计
[0114]	N ₂	0.80	按体积计
[0115]	O ₂	0.00	按体积计
[0116]	SO ₂	0.01	ppm

[0117] 以此方式产生的合成气可以随后进一步被处理(例如通过干燥或者通过变压吸附分离氢气和一氧化碳的部分)。产生的合成气还可以用于进一步合成为甲醇、氨或液体烃类。

[0118] 在大约 1100℃ 的温度下在该第一重整装置 R2 的头部分离的热废气经由管线 18 送入到该蒸汽过热器 W6、W5 中。过热蒸汽经由管线 23 引出并加入该生物甲烷气或甲烷中。蒸汽还传送入该蒸气锅筒 B2 中。

[0119] 该热交换器 W6 和 W5 的连接在该功能图中只是象征性代表的,因为两个热交换器 W6 和 W5 是互连的并且因此不是被其他装置分开的。这是必须的因为由于不同的热传递,这些热交换器必须以如此一种方式设计以便防止超过最大容许的壁温。热交换器 W6 因此被整合到热交换器 W5 中并且连接为一种经济器 (economizer),该经济器在该示意图中未示出。

[0120] 离开蒸汽过热器 W6、W5 的废气是在大约 220°C 的温度下并且随后经由管线 20 送入到该气体洗涤阶段 K3 中。该纯化的废气经由管线 21 引出到环境中。

[0121] 冷凝物又经由管线 35 送入到蒸气锅筒 B2(通过该经济器加热)中并且产生的蒸汽经由管线 37 引出,所述蒸汽可以例如用于产生供外用的电。

[0122] 在该实例中所说明的方法具有一种非常有利的能量平衡,如以下所简单说明的:

[0123] 在该倾析器中预处理之后,发酵基质在该沼气池 B0 中作为一种第二原料以 21.2t/h 的速度聚集,其中含水量为 70%,所述基质在加工并且干燥至 30% 的残留含水量之后具有 4.1kW/kg 的热值。使用 9.1t/h 的干燥的发酵基质作为一种燃料产生了大约 37.31MW 的热输出。

[0124] 需要 32MW 的热输出用于加热第一重整装置 R2。

[0125] 在该 32MW 中的 11.23MW 在吸热转化中作为用于生产合成气的反应热而被消耗。

[0126] 在 20 巴下的 18,800kg/h 的蒸汽在热交换器 W5 中从在生产合成气中聚集的废气中产生,其中 14.37MW 用于热输出。

[0127] 5200kg/h 的蒸汽在热交换器 W2 中从经由管线 13 送入的合成气中产生。

[0128] 总而言之,因此,24,000kg/h 的蒸汽是可获得的,其中要求 13,650kg/h 用于经由管线 23 送入到该生物甲烷气或甲烷中。

[0129] 为了进一步的用途,10,350kg/h 的蒸汽 (= 7.4MW) 是可获得的。

[0130] 7.3MW 的热输出从该废热中得到,该废热从经由管线 14 送入到热交换器 W3 中的合成气中回收,因此使 14.7MW 的热输出可得。

[0131] 干燥该发酵基质(热水 120°C)以及再生该洗涤液(热水 160°C)消耗了 13.9MW 的热输出。

[0132] 在再生该洗涤液的情况下,所使用的总计能量的 65% 的在 160°C 温度下的废热从待使用的热容量中聚集。来自再生该洗涤液的废热可以因此用于加热这些发酵罐(热水 80°C),这通常只需要在 20°C 的室温下加热。这因此留下了总计 0.8MW 的一个过量热能的余量,它可用于其他目的。

[0133] 此外,还有可获得的 1.3t 的发酵基质,当燃烧时它产生 5.31MW 的热输出,该热输出可能用于产生大约 1.0MW 的电。

[0134] 可替代地,该部分的发酵基质还可以用作一种肥料。

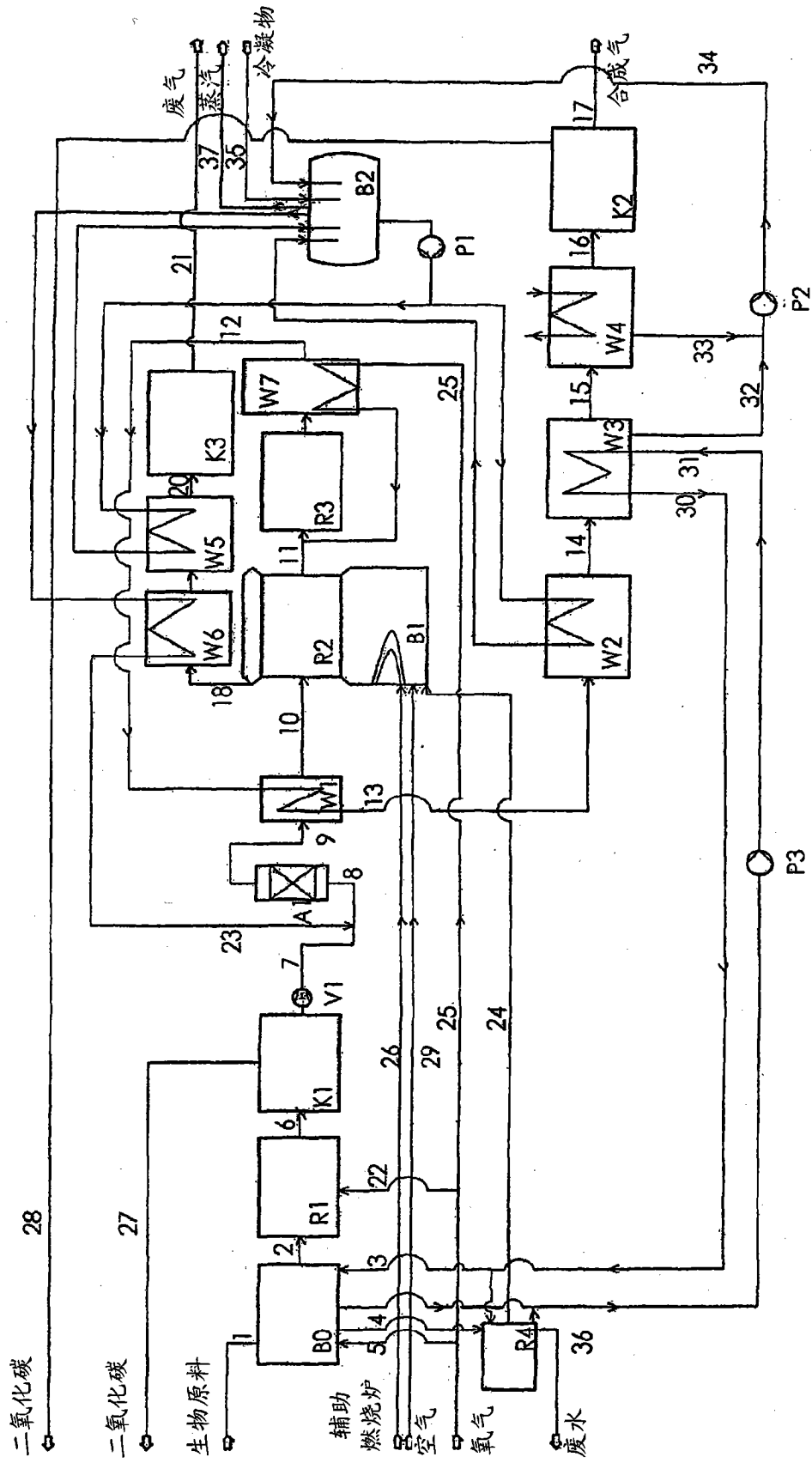


图 1