



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109642554 B

(45)授权公告日 2020.07.10

(21)申请号 201780051731.0

弗里多林·斯塔里

(22)申请日 2017.06.23

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

(65)同一申请的已公布的文献号

责任公司 11240

申请公布号 CN 109642554 A

代理人 沈敬亭

(43)申请公布日 2019.04.16

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

F03G 6/00(2006.01)

2019.02.22

B01D 5/00(2006.01)

F24S 40/50(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/065572 2017.06.23

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/233848 DE 2018.12.27

US 2011/0146959 A1, 2011.06.23,

(73)专利权人 瓦克化学股份公司

CN 106414656 A, 2017.02.15,

地址 德国慕尼黑

WO 2006/081608 A1, 2006.08.10,

(72)发明人 哈拉尔德·福伊特

US 4413615 A, 1983.11.08,

斯特芬·德里希 韦雷娜·盖格尔

DE 102010039813 A1, 2012.03.01,

马丁·彼得里 埃里克·沙费尔

DE 102011001587 B4, 2016.12.29,

审查员 张云芳

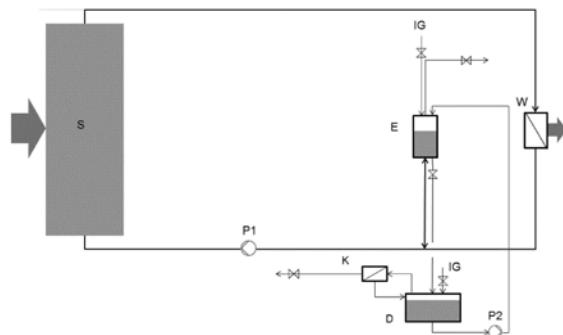
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

## (54)发明名称

从太阳能热电装置的高温传热流体中除去  
气体的方法

## (57)摘要

本发明涉及一种从具有HTF回路的运行的太阳能热电装置的高温传热流体HTF中除去气态分解产物的方法，其中在昼夜循环中有规律地发生的是HTF回路中的HTF的体积增加，这种体积增加是由HTF流动通过的太阳能阵列中的太阳辐射和白天期间由此导致的加热引起的，并且由体积增加形成的另外的体积从HTF回路收集到膨胀容器中，将一部分另外的体积的HTF转移到在较低压下操作的排出容器中，其中气态分解产物和低沸点成分从HTF中逸出，低沸点成分被冷凝，并且在夜间冷却过程中发生HTF的体积收缩期间，一部分另外的体积的HTF从排出容器再循环到膨胀容器中，并从膨胀容器再循环到HTF回路中，膨胀容器和排出容器中由于HTF的转移而变空的体积填充有惰性气体。



1. 用于从运行的太阳能热电装置的高温传热流体(HTF)中除去气态分解产物的方法，所述运行的太阳能热电装置具有HTF回路，

其中，在昼夜循环中有规律地发生的是所述HTF回路中的HTF的体积增加，这种体积增加是由HTF穿过的太阳能场中的入射太阳辐射和随后的白天加热引起的，并且由所述体积增加形成的另外的体积从所述HTF回路收集到膨胀容器中，

将一部分另外的体积的HTF转移到在相对低压下操作的排出容器中，其中，气态分解产物和低沸点成分从所述HTF中逸出，其中，所述低沸点成分被冷凝，

并且在夜间冷却过程中发生HTF的体积收缩期间，一部分另外的体积的HTF从所述排出容器再循环到所述膨胀容器中，并从所述膨胀容器再循环到所述HTF回路中或直接从所述排出容器再循环到所述HTF回路中，

其中，所述膨胀容器和所述排出容器中由于所述HTF的转移而变空的体积填充有惰性气体。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中，所述HTF是硅油。

3. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，所述HTF的低沸点成分的冷凝以多级冷凝进行。

4. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，所述膨胀容器的尺寸小于所述排出容器的尺寸。

5. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，所述惰性气体是He、Ar、Ne或N<sub>2</sub>。

6. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，在白天操作期间，所述太阳能场中的HTF的温度为150°C至475°C。

7. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，所述HTF回路中的压力为15至50巴。

8. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，所述低沸点成分在20°C下具有至少1毫巴的蒸气压。

9. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，将热量中间储存在盐熔体中。

10. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，所述膨胀容器具有安装在其中的填充水平控制装置，所述填充水平控制装置致动液体侧闪蒸阀并且使转移到所述排出容器中的另外的体积的HTF减压进入所述排出容器。

## 从太阳能热电装置的高温传热流体中除去气体的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种从运行的太阳能热电装置 (operational solar thermal power plant, 运行的太阳能热电厂, 运行的太阳能热动力装置, 运行的太阳能热动力厂) 的高温传热流体中除去气态分解产物的方法。

### 背景技术

[0002] 太阳能热电装置是一种发电装置, 其通过吸收器利用来自太阳的热量作为一次能源。因此, 太阳能热电装置或热太阳能发电装置以及CSP发电装置(集中式太阳能发电装置)的名称通常用于辐射集中发电装置。

[0003] 在吸收器中, 太阳辐射加热到高温, 高温传热流体 (HTF) 流过太阳能场。在HTF回路中, 传递到HTF的热能最终传递给热用户(通常是热蒸气发电装置), 结果HTF再次冷却然后重新供给吸收器。多个吸收器通常串联连接以形成环路, 并且多个环路通常并联连接以形成太阳能场 (S)。

[0004] 由于太阳能热电装置内部的高热应力而在所使用的传热流体中连续形成气态/低沸点分解产物(在硅油的情况下, 尤其是H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) , 其在操作期间需要被除去以确保发电装置无故障运行。

[0005] 用于从CSP发电装置中的高温传热油诸如例如亚联苯中除去分解产物的现有技术方法包括在所谓的处理装置中使用外部处理或原位处理而部分或完全替换传热流体, 所述处理装置由DE102011001587A1中所述的多达3个互连塔组成。

[0006] 替换传热流体需要提供非常大量的传热流体以替换待纯化的传热流体, 以便CSP发电装置可以保持运行。

### 发明内容

[0007] 本发明提供一种用于从具有HTF回路的运行的太阳能热电装置的高温传热流体 HTF中除去气态分解产物的方法,

[0008] 其中在昼夜循环中有规律地 (regularly, 定期地, 经常) 发生的是HTF回路中的HTF的体积增加, 这是由于HTF穿过 (traversed, 横穿) 的太阳能场中的入射太阳辐射和随后的白天加热引起的, 并且由体积增加形成的另外的体积从HTF回路收集到膨胀容器中, 将一部分另外的体积的HTF转移到在相对低压下操作的排出容器 (drainage vessel) 中, 其中气态分解产物和低沸点成分从HTF中逸出, 其中低沸点成分被冷凝,

[0009] 并且在夜间冷却过程中发生HTF的体积收缩期间, 来自排出容器的一部分另外的体积的HTF从排出容器再循环到膨胀容器中, 并从膨胀容器再循环到HTF回路中或直接从排出容器再循环到HTF回路中,

[0010] 其中膨胀容器和排出容器中由于HTF的转移而变空的体积填充有惰性气体。

[0011] 在太阳能热电装置中, 白天和夜晚之间在太阳能场中出现大的温差。

[0012] 在夜间冷却期间, 密度增加; 发生太阳能场中的HTF的体积收缩。

[0013] 在早晨加热期间,太阳能场中的HTF的密度降低;发生HTF的体积膨胀。

[0014] 在任何太阳能热电装置中发生的HTF的每日体积变化与具有额外的排出容器(也称为溢流容器)的任何太阳能热电装置中存在的膨胀容器结合使用,以便具有合适且有利的实施、互连和控制,以在运行期间同时去除气态分解产物。

[0015] 在太阳能热电装置中,HTF的处理在连续基础上进行,不需要如DE102011001587A1中所述的由多达三个塔组成的附加处理装置。

[0016] 因此,用于HTF的所需附加处理装置被减少为合适的控制概念、冷凝设备和用于将HTF从排出容器再循环到膨胀容器中或直接再循环到HTF回路中的设备,例如返回泵。

[0017] HTF的体积增加将导致膨胀容器中的填充水平增加。因此,一部分另外的体积的HTF被转移到排出容器中。排出容器中的减压降低了气体HTF和HTF的低沸点成分的溶解度。这从HTF中除去了气态分解产物。HTF的低沸点成分同时蒸发。低沸点成分被冷凝并可以再循环到HTF中,例如再循环到排出容器中。

[0018] 优选的多级冷凝确保了HTF的低沸点成分的再循环,同时从HTF连续地除去气态分解产物。由于优选尺寸小于排出容器的膨胀容器与优选在相对较低的压力下操作并且每日体积变化转移到其中的大的排出容器相结合,资金成本和惰性气体消耗都被最小化。同时,排出容器中的减压以最小的能量成本优化了气态和低沸点成分的去除。特别地,脱气不需要热辅助能量,而是仅用于冷凝。

[0019] 膨胀容器和/或排出容器优选地设有压力和填充水平控制装置(fill-level control means)。

[0020] 惰性气体优选选自He、Ar、Ne和N<sub>2</sub>。N<sub>2</sub>特别优选作为惰性气体。

[0021] 在膨胀容器中,优选通过用惰性气体覆盖来确保HTF回路中的足够压力和足够的惰性。因此,气态分解产物保持溶解在HTF中,因此防止了相分离和传热介质泵中空化的风险。

[0022] 在膨胀容器中优选安装的附加填充水平控制装置优选地致动液体侧闪蒸阀并将所需体积的HTF减压到低压排出容器中。

[0023] 由于膨胀容器中的填充水平控制装置,体积变化可以几乎完全以相对低的压力水平移动到排出容器中。这使得可以显著降低总惰性气体消耗量,同时同样减少惰性气体的比例和溶解在HTF中的分解产物(特别是H<sub>2</sub>)的比例。

[0024] 优选的是,当通过排出容器的通气管道中的部分冷凝时,HTF的低沸点成分从在排出容器中形成的气体/蒸气混合物中冷凝出来并再循环到排出容器中。

[0025] 膨胀容器中的优选的填充水平控制装置致动返回泵,该返回泵将期望的HTF体积从排出容器返回到膨胀容器中或直接返回到HTF回路中。

[0026] 从排出容器中去除的HTF体积在低压下被惰性气体替换。这确保了溢流容器中的惰性化。

[0027] 可用作HTF的是烃类,特别是基于芳族化合物的合成油,例如双-、三-或四环苯基或苯氧基化合物。这些随时间分解以形成低沸点比例的典型的单环分子。

[0028] 特别地使用硅油作为HTF,例如Helisol<sup>®</sup>(Wacker Chemie AG),因为这些不形成高沸点分解产物。优选的是,当HTF基本上由甲基聚硅氧烷,特别是线性或环状甲基聚硅氧烷或其混合物组成时。

- [0029] 优选的是选自通式I的线性化合物的甲基聚硅氧烷
- [0030]  $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_x-\text{SiMe}_3$  (I) ,
- [0031] 和通式II的环状化合物
- [0032]  $(\text{Me}_2\text{SiO})_y$  (II) ,
- [0033] 及其混合物,其中
- [0034] Me代表甲基基团,
- [0035] x取大于或等于零的值,并且对于物质比例的量加权的所有线性甲基聚硅氧烷的x的算术平均值在3和20之间,并且
- [0036] y取大于或等于3的值,并且对于物质比例的量加权的所有环状甲基聚硅氧烷的y的算术平均值在3和6之间。
- [0037] 变量x优选地取0到100之间的值,特别优选地在0到70之间,非常特别优选地在0到40之间。对于物质比例的量加权的所有线性甲基聚硅氧烷的x的算术平均值优选在4和15之间,特别优选在5和10之间,在每种情况下包括所述的边界值。
- [0038] 变量y优选地取3到100之间的值,特别优选地在0到70之间,非常特别优选地在3到40之间。对于物质比例的量加权的所有环状甲基聚硅氧烷的y的算术平均值优选在3.5和5.5之间,特别优选在4和5之间,特别地在4和4.5之间,在每种情况下包括所述的边界值。
- [0039] 通式I的化合物中的 $\text{Me}_3\text{Si}$ 链端基与通式I和II的化合物中的 $\text{Me}_2\text{SiO}$ 单元之和的数值比优选为至少1:2且至多1:10。通式I中的 $\text{Me}_3\text{Si}$ 链端基与通式I和II中的 $\text{Me}_2\text{SiO}$ -单元之和的数值比优选为至少1:2.5且至多1:8,特别优选为至少1:3且至多1:6。
- [0040] 优选的是当通式II的所有环状甲基聚硅氧烷的比例之和为至少10质量%,特别优选为至少12.5质量%,特别优选为至少15质量%且至多40质量%,特别优选为至多35质量%且特别地为至多30质量%时。
- [0041] 同样优选的是选自通式II的支化化合物的甲基聚硅氧烷
- [0042]  $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_w(\text{SiO}_{4/2})_z$ , (II)
- [0043] 其中
- [0044] w代表4到20的整数,
- [0045] z代表1到15之间的整数,
- [0046] Me代表甲基基团,
- [0047] 其中
- [0048] 基于总传热流体,通式I的所有硅氧烷的比例之和为至少95质量%。
- [0049] 单元 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_w$ 称为M-基团,且单元 $(\text{SiO}_{4/2})_z$ 称为Q-基团。
- [0050] w优选代表高达15的整数。
- [0051] z优选代表1至5的整数。
- [0052] w+z优选取高达50,特别为高达20的值。
- [0053] HTF在25°C下的粘度优选为1至100mPa\*s,特别优选为1至10mPa\*s,在每种情况下使用来自RheoSense Inc.的μVISK粘度计测量的。
- [0054] HTF可具有单峰、双峰或多峰摩尔质量分布,并且摩尔质量分布可同时窄或宽。
- [0055] 在白天操作中太阳能场中的HTF的温度优选高达490°C,特别地为150°C至475°C,特别优选为300°C至450°C。

[0056] 在夜晚操作中太阳能场中的HTF的温度优选高达300°C, 特别地为-40°C至280°C, 特别优选为65°C至250°C。

[0057] HTF回路中的压力优选为高达1至50巴, 特别地为15至40巴, 尤其优选为20至35巴。

[0058] 气态分解产物在操作温度和排出容器的操作压力下是气态的。排出容器的操作温度优选为50°C至200°C, 特别优选为65°C至180°C。

[0059] 排出容器的操作压力(绝对值)优选为0.8至20巴, 特别地为1至10巴。

[0060] 优选的是, 当排出容器的操作压力略高于环境压力以防止空气进入。

[0061] 在硅油的情况下, 气态分解产物特别地为H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、三甲基硅烷和四甲基硅烷。

[0062] 低沸点成分在20°C下具有至少1毫巴的蒸气压。

[0063] 在硅油的情况下, 低沸点成分特别地为六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、六甲基环三硅氧烷(D3)、八甲基环四硅氧烷(D4)。也可以从HTF回路中除去低沸点成分, 并在许多化学过程或应用中用作中间产物或最终产物。

[0064] 在一个特定的实施方式中, 将热量中间储存在盐熔体罐中。为此, 热量从HTF回路传递到盐熔体。当太阳能场(S)不提供热量时, 热量从热盐熔体再循环到HTF回路中。以这种方式, 来自HTF的热能可以连续地传递给热用户。

[0065] 在白天和夜间操作之间, 太阳能热电装置中的HTF回路中的HTF的体积增加通常为10%至50%, 优选为20%至40%。

[0066] 优选的是当将10%至50%, 特别地为20%至40%的另外的体积的HTF转移到排出容器中时。

[0067] 来自HTF的低沸点成分的冷凝的多阶段实施是特别有利的。通过逐步降低冷凝温度, 即使在不需要冷却水的干燥空气冷却冷凝器中, 也可以在50°C至80°C的高冷凝温度下回收大量低沸点成分。

[0068] 因此, 在第一部分冷凝阶段中, 确保当使用硅油作为HTF时, 避免在热交换器表面上冷冻, 因为冷凝温度高于在最高温度下冻结的硅油组分的凝固点(在63.7°C在1巴下六甲基三硅氧烷D3)。

[0069] 优选设想另外的部分冷凝器级, 使得在每日循环中可以冷冻/解冻HTF的低沸点成分, 优选为硅油成分。

[0070] 通过最后部分冷凝级的低温冷凝, 对于硅油, <= -20°C, 可以将最低沸点的硅油组分(六甲基二硅氧烷)的损失降低到可忽略的小的值。

[0071] 由于其低质量流量, 不可冷凝的气态分解产物可以根据当地排放限制安全地释放到大气中或燃烧或吸附在吸收器中(例如在活性炭上)。

[0072] 因此, 从传热流体中去除气体的过程可以设计成零排放的。

[0073] 该过程如图1说明的:

[0074] 在太阳能热电装置中, 入射的太阳辐射加热太阳能场(S)。在太阳能场(S)中, 通过HTF回路中的吸收器(接收器)的串联和并联互连将热量传递给HTF, 该HTF回路优选地由泵(P1)操作。再循环的热能传递给热用户(W)。

[0075] HTF的加热导致HTF的体积增加。将另外的体积的HTF收集在膨胀容器(E)中, 其气体空间充满惰性气体(IG)。一部分另外的体积的HTF被转移到排出容器(D)中。

[0076] 在排出容器(D)中建立相对低的压力。这导致气态分解产物和低沸点成分的混合

物从HTF中逸出。使混合物通过冷凝装置(K)，在其中冷凝出低沸点成分。将低沸点成分再循环到排出容器(D)中。

[0077] 当没有太阳辐射入射在太阳能场(S)上时，在夜间冷却期间有规律地发生这种情况，发生HTF回路中的HTF的体积收缩。

[0078] 来自排出容器(D)的一部分HTF优选通过泵(P2)泵送回到膨胀容器(E)中。膨胀容器(E)的气体空间充满惰性气体(IG)。

[0079] HTF从膨胀容器(E)再循环到HTF回路中。可替代地，来自排出容器(D)的一部分HTF也可以优选地通过泵(P2)直接泵送回到HTF回路中。

[0080] 图2说明了其中热量中间存储在盐熔体罐中的过程。

[0081] 来自HTF回路的热量传递到热交换器(WT1)中的盐熔体。

[0082] 为此，来自盐熔体罐(ST2)的冷盐熔体通过泵(P4)泵送通过热交换器(WT1)，在其中加热并泵入盐熔体罐(ST1)中。

[0083] 当太阳能场(S)不输送热量时，来自盐熔体罐(ST1)的热盐熔体通过泵(P3)泵送通过热交换器(WT2)，并在其中将热量传递到HTF回路中。将冷却的盐熔体收集在盐熔体罐中(ST2)。

[0084] 在以下实施例中，所有报道的量和百分比均基于重量，除非另有说明，否则所有压力均为0.10MPa(绝对值)且所有温度均为20°C。

## 具体实施方式

### [0085] 实施例

[0086] 具有盐储罐的CSP发电装置将热量(W)传递到标称电输出为50MW的传统蒸气发电装置。CSP发电装置使用Helisol 5A(Wacker Chemie)，甲基聚硅氧烷的混合物作为HTF进行操作。在太阳能场(S)的白天期间，HTF进入温度为300°C，且HTF出口温度为425°C。过夜，HTF平均冷却至200°C。标称输出下的年运行小时数为3219小时。CSP发电装置中的HTF总质量为1200吨。在太阳能场中达到操作温度所需的每日加热时间为1小时。

[0087] 在每日加热时间期间HTF的体积增加导致从HTF回路到膨胀容器(E)并进入排出罐(D)中的253吨(总HTF质量的21%)的质量排量。在夜间冷却期间，HTF回路中的体积收缩导致从排出罐到最终进入HTF回路的反向质量排量。在这些条件下每天在CSP发电装置中形成0.03kg的H<sub>2</sub>, 2.7kg的烷烃(甲烷、乙烷)和1.6kg的甲基硅烷(三甲基硅烷和四甲基硅烷)，为了长期稳态操作需要除去这些。

### [0088] 实施例1

[0089] 膨胀容器中的压力设定为24.8巴并且填充水平保持恒定。排出罐中的压力设定为1.5巴。在两个容器中，环境温度氮气用于压力控制和同时惰性化。膨胀容器和排出罐理想地为隔热的(边界条件)。

[0090] 在太阳能场的早晨加热期间，膨胀容器中的填充水平控制装置致动闪蒸阀，该闪蒸阀将HTF从膨胀容器输送到排出容器中并将其减压至其压力。通过两阶段部分冷凝从惰性气体(N<sub>2</sub>)和不可冷凝的分解产物中回收蒸发的低沸点HTF组分。

[0091] 第一分冷凝器是在65°C的冷凝温度下操作的干燥空气冷却器。在一天中仅有0.7吨的气态和汽化产物离开第一分冷凝器，并且这些在第二部分冷凝阶段中被后处理。第二

部分冷凝阶段是在-20℃的冷凝温度下操作的低温冷凝器。来自第二分凝器的废气仅为0.56t/d，并且由>98%的氮气，0.5%的不可冷凝的气体(甲烷和乙烷)和<1.5%的低沸点硅氧烷和硅烷组成。用于替换的HTF损失总共<11kg/d。

[0092] 由于冷凝物回流，在排出罐中建立166℃的温度。在夜间冷却期间，HTF从排出罐返回到HTF回路期间用于体积补偿的排出容器中的氮消耗为550kg/d。

[0093] 由于填充水平控制装置，膨胀容器中的氮消耗小到可忽略不计。

[0094] 在HTF中建立以下稳态气体浓度：N<sub>2</sub> 421ppm, H<sub>2</sub> 0.1ppm, 烷烃(甲烷, 乙烷)<10ppm。

[0095] 实施例2

[0096] 非隔热膨胀容器和排出罐中的平均温度为200℃。在两阶段部分冷凝(冷凝温度65℃和-20℃，如实施例1中)之后，仍然存在0.57t/d的废气，废气由99%氮气，0.5%不可冷凝气体(甲烷和乙烷)和<0.5%的低沸点硅氧烷和硅烷组成。用于替换的HTF损失总共<6kg/d。

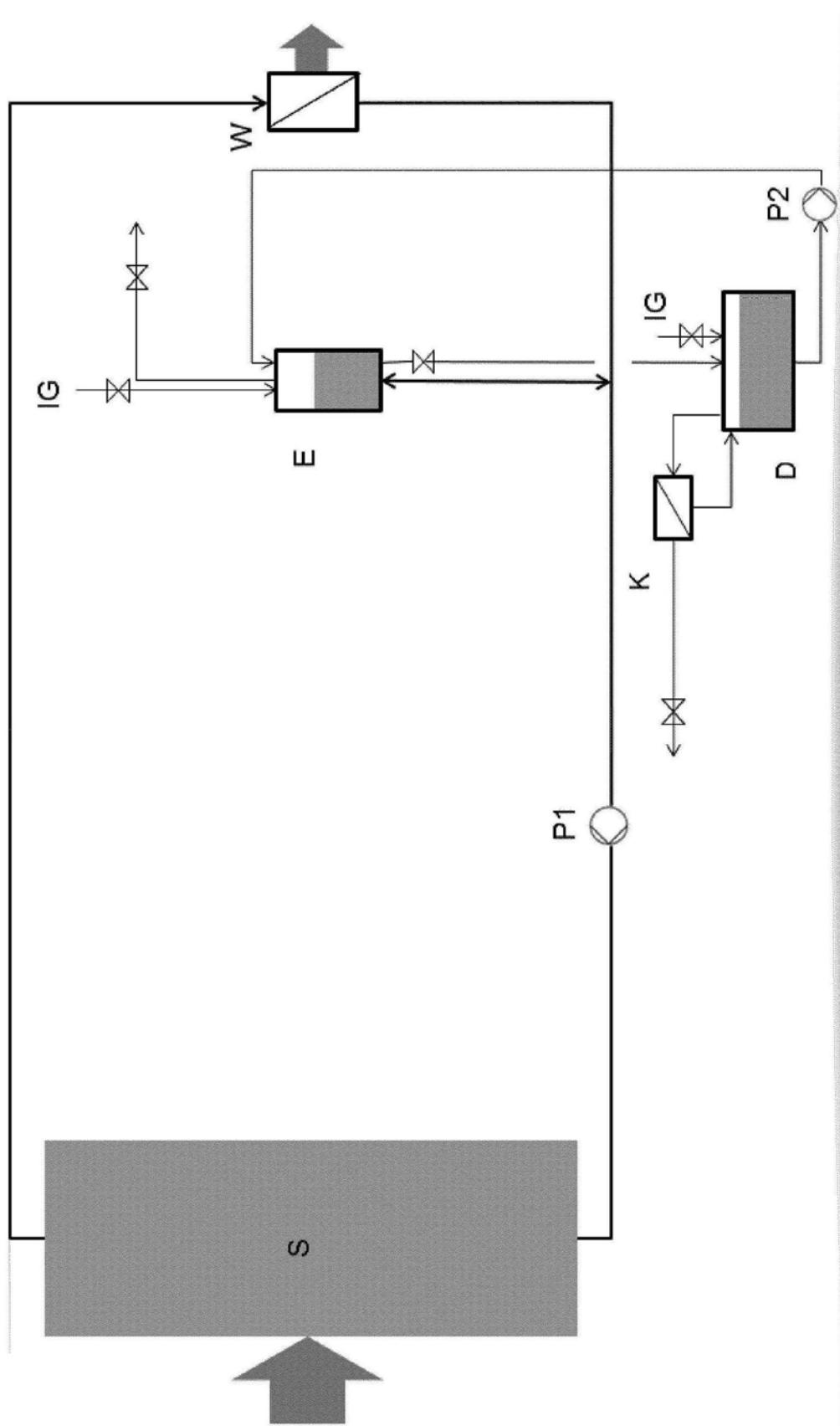


图1

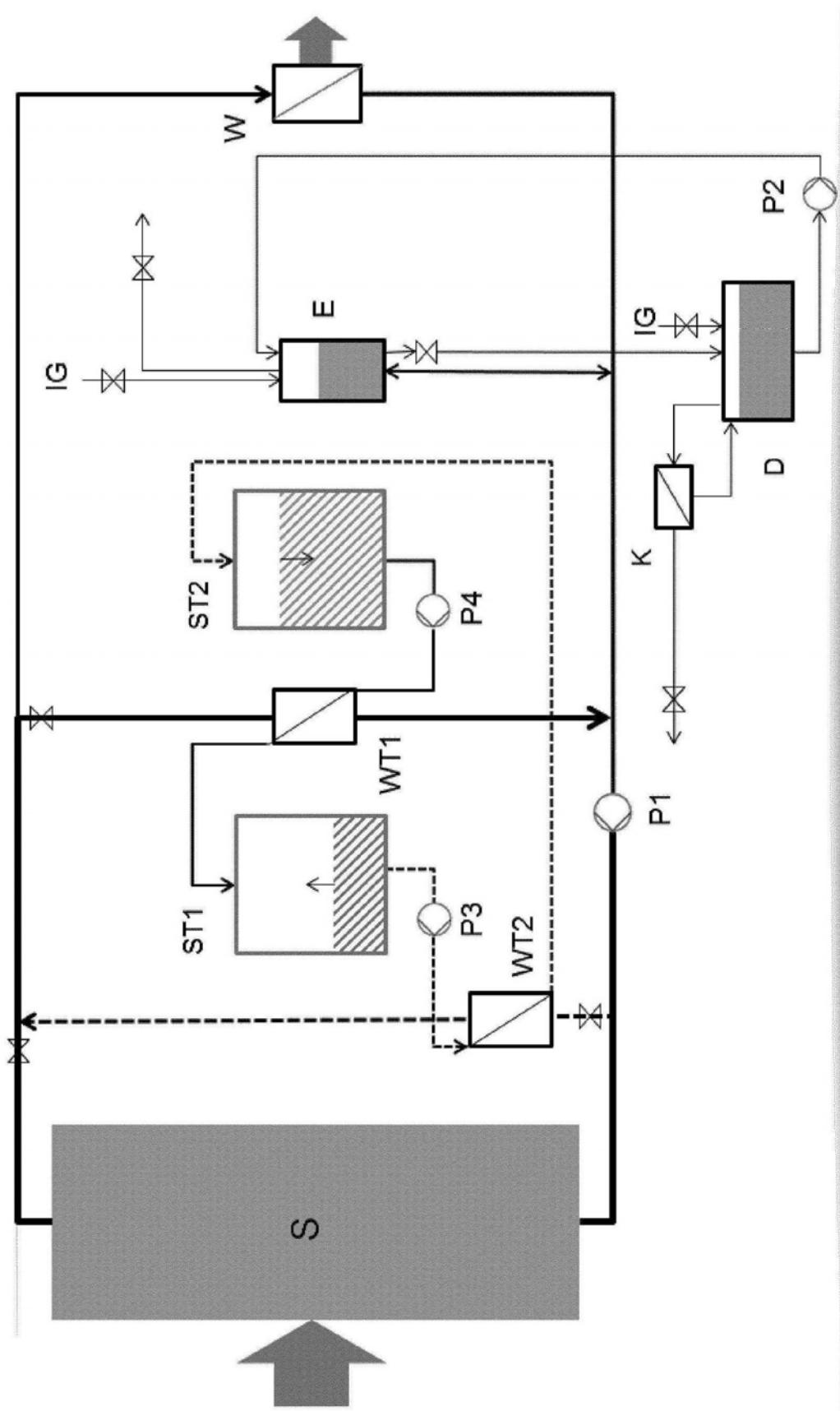


图2