

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02815005.8

[51] Int. Cl.

C10J 3/00 (2006.01)

C10B 53/02 (2006.01)

C10B 57/04 (2006.01)

C10B 57/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100383223C

[22] 申请日 2002.7.29 [21] 申请号 02815005.8

[30] 优先权

[32] 2001.7.31 [33] JP [31] 231093/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/007658 2002.7.29

[87] 国际公布 WO2003/012012 日 2003.2.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.30

[73] 专利权人 井上齐

地址 日本东京都

共同专利权人 堀尾正韧

[72] 发明人 井上齐 堀尾正韧

[56] 参考文献

EP 0648829A1 1994.10.18

DE 4409643A 1995.9.28

审查员 杨颖

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

代理人 杨宏军

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

生物质的气化方法

[57] 摘要

本发明提供了一种将草本类或木本类生物质原料气化,有效率地制造甲醇等液体燃料合成用原料气的方法,是将生物质气化制造用于制造甲醇等液体燃料的原料气的方法,其特征在于,在气化反应区,升温条件下、气化剂存在下,使含有生物质的有机物类原料以流动状态与由具有催化剂功能和/或热介质功能的粘土组成的气化促进剂接触,由此将上述有机物类原料转换成用于液体燃料制造的有用气体。

1、一种生物质的气化方法，是将生物质气化制造用于制造液体燃料的原料气的方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：在气化反应区，400~800℃的升温条件下、气化剂存在下，使含有生物质的有机物类原料以流动状态与由具有催化剂功能和/或热介质功能的粘土组成的气化促进剂接触，由此将所述有机物类原料转换成有用气体，所述气化剂使用空气和水蒸汽的混合物或仅使用水蒸汽。

2、如权利要求1所述的方法，其特征在于所述方法还包括如下步骤：将吸附了在所述气化过程中生成的作为副产物的碳的气化促进剂从气化反应区中取出，导入再生区，在所述再生区内，通过燃烧或部分燃烧与碳质气化反应除去吸附在气化促进剂上的吸附副产物，将由此再生的加热状态的气化促进剂再循环到所述气化反应区内。

3、如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述升温条件为400~750℃范围内的较温和的温度条件。

4、如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述气化促进剂由平均粒径为10~500 μm的微粉碎化后的粘土组成。

5、如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述气化促进剂由选自蒙脱石粘土，蛭石粘土，高岭土-蛇纹石粘土，绿泥石粘土及这些物质的混合物中的至少1种组成。

6、如权利要求5所述的方法，其特征在于，所述气化促进剂还含有选自矿物、硅藻土、贝壳、硅酸铝类催化剂、载带过渡金属的无机材料类催化剂、金属氧化物催化剂及这些物质的混合物中的至少1种。

7、如权利要求2所述的方法，其特征在于，所述方法包括回收所述再生区中的发生热及/或废弃热的至少一部分并将其有效利用的步骤。

8、如权利要求1所述的方法，其特征在于，由上述步骤生成的有用气体由含有一氧化碳及氢气的气体组成。

9、通过实施上述权利要求 1~8 中任一项所述的气化方法而产生的含有废催化剂及灰的废弃物作为土壤改良材料的应用。

10、通过实施上述权利要求 1~8 中任一项所述的气化方法而得到的有用气体作为气体燃料的应用。

11、一种液体燃料的制造方法，上述方法包括如下步骤：将利用权利要求 1~8 中任一项所述的方法获得的含有一氧化碳及氢气的原料气根据需要利用转移反应装置进行成分调整，除去二氧化碳后，进行甲醇合成反应，由此得到甲醇。

生物质的气化方法

技术领域

本发明涉及生物质（biomass）的液体燃料化技术，特别涉及将生物质气化，制造用于制造甲醇等液体燃料的原料气的有效方法。而且，本发明涉及利用生物质的气化获得的有用气体作为气体燃料的应用，及通过实施此气化方法而作为副产物产生的含有废催化剂及灰的废弃物作为土壤改良材料的使用。

背景技术

目前，为了防止地球的温暖化，避免有限的化石燃料资源枯竭，开发自然能源技术，并将其广泛普及就成为紧急的课题。在自然能源中，生物质能量因其存储量大或可贮存性，而被置于自然能源的首位。但是，目前进行的木质类生物质的直接燃烧在生物质的供给量或效率方面存在限制，且仅能用于电力供应。另一方面，利用发酵法生产乙醇的过程中，原料仅限于甘蔗的榨汁或糖蜜之类糖质、或谷物或薯类之类淀粉质等生物质。如果能够开发出能利用包括较多光合成产物的纤维素或半纤维素在内的生物质整体制造甲醇之类动力用或运输用液体燃料的技术，则其意义将非常深远，但目前的现状是此类技术还未达到技术性 & 经济性实用阶段。

目前，作为将生物质等有机物气化，获得甲醇合成用气体的技术的实例，例如有特开平 7-138580 号公报中记载的方法。所述方法为利用空气或氧气及水蒸汽将有机物部分氧化的方法，将供给的水蒸汽与有机物中碳的摩尔比调整为 1~10，再将燃烧或气化温度调整为 700℃~900℃。另外，在特开平 9-111254 号公报中，提出了利用设置在气化炉的下游侧、内装含镍合金或镍催化剂的气体分解炉，分解按照此方法生成的气体中的焦油或煤烟的方法。

另一方面，在特开平 7-41767 号公报中，提出了如下方法：在垂直式蒸馏瓶内，在水的存在下，使生物质在 600~1200℃，通常为 800~1100℃ 下分解。

根据本发明者的研究，上述现有方法中还存在如下需要解决的问题：

(1) 利用空气或氧气及水蒸汽将生物质部分氧化的方法

在此方法中，在 700℃ 或 700℃ 以下的反应温度下副生成焦油，而在 900℃ 或 900℃ 以上生成煤烟，这些副产物在气化炉内部或下游的热回收装置、气体洗涤装置、及转移 (shift) 反应装置、CO₂ 除去装置、甲醇合成装置内导致闭塞或反应收率降低的结果。如果为了避免这一结果而将气化炉的温度维持在 700℃ 或 700℃ 以上，则必需使生物质的一部分燃烧，因此反而降低目标气体收率。而且，为了进行燃烧，必须在气化炉内导入空气或氧气，但如果使用空气，则导致甲醇合成用气体被氮气稀释；使用氧气时，必须有从空气精制纯氧的复杂步骤，这在制造成本方面也是不利的。

(2) 在上述方法中在气化炉的下游设置气体分解炉的方法

据认为在由气化炉至气体分解炉的过程中，进行分解产物的聚合或缩合反应，另外在将气化炉中产生的生成气导入气体分解炉的阶段，必须进行重新加热，因此从热效率方面考虑是不利的。而且，气体分解炉中使用的催化剂的劣化剧烈，需要频繁地更换。

(3) 在水存在下的分解

实施此方法时，需要进行 1000℃ 左右的高温处理。另外，认为此方法不适于连续处理。需要说明的是特开平 7-41767 号公报中虽未记载生成气体的组成，但此组成对下游水蒸汽改性中成分调整的依赖程度变大，因此必然导致甲醇收率降低。

发明内容

本发明是鉴于上述现有技术的问题而完成的，其目的在提供一种方法，所述方法能够在较低温度的条件下有效率且有效果地进行生物

质的气化反应，且消除了随着焦油或煤烟的发生而带来的问题。

为了解决上述问题，本发明提供的生物质气化方法是将生物质气化来制造用于制造甲醇等液体燃料的原料气的方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：在气化反应区（zone）内，升温条件下、气化剂存在下，使含有生物质的有机物类原料以流动状态接触由具有催化剂功能和/或热介质功能的粘土组成的气化促进剂，由此将上述有机物类原料转换成用于制造液体燃料的有用气体。

本发明的方法还可以包括如下步骤：将吸附了上述气化过程中生成的碳（char）等副产物的气化促进剂从气化反应区中取出，导入再生区，在上述再生区内，通过燃烧、或利用因部分燃烧而产生的高温化条件下的碳质气化反应，除去吸附在气化促进剂上的吸附副产物，将由此再生的加热状态的气化促进剂再循环到上述气化反应区内。

另外，本发明还包括将通过实施上述气化方法而获得的有用气体作为气体燃料的使用。

另外，本发明还包括一种液体燃料制造方法，所述方法包括如下步骤：将含有利用上述气化方法获得的一氧化碳及氢气的原料气根据需要利用转移反应装置进行成分调整，除去二氧化碳后，进行甲醇合成反应，由此得到甲醇。

本发明还包括将通过实施上述气化方法产出的含有废催化剂及灰的废弃物作为土壤改良材料的使用。

根据本发明的方法，可以在上述气化反应时的升温条件为 400 ~ 750℃ 左右比较温和的温度条件下，有效率地实施生物质的气化。

具体实施方式

本发明的生物质气化方法是将生物质气化制造用于制造甲醇等液体燃料的原料气的方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：将含有生物质的有机物类原料微粉化，在气化反应区，升温条件下、气化剂存在下，使得到的有机物类原料以流动的状态接触具有催化剂功能和/或热介质功能的固体的气化促进剂，由此将上述微粉化生物质原

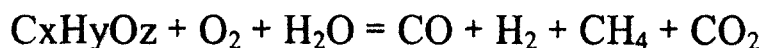
料转换成用于制造液体燃料的有用气体。

本发明的方法还可以包括如下步骤：将吸附了上述气化过程中生成的碳等副产物的气化促进剂从气化反应区中取出，导入再生区，在上述再生区内，通过燃烧、或利用因部分燃烧而产生的高温化条件下的碳质气化反应，除去吸附在气化促进剂上的吸附副产物，将由此再生的加热状态的气化促进剂再循环到上述气化反应区内。通过采用此气化促进剂的再生和再循环步骤，能够更有效率地实施生物质的气化。

能够适用于本发明方法的生物质原料无特别限定，包括能够获得甲醇等有用液体燃料成分的所有有机物类的有用材料。具体而言，包括来源于森林或山林的木质类材料，来源于湿地、河川、草地、海洋的植物·藻类资源、林业或农产品废弃物、废弃塑料等。

含有这些微生物的有机物类原料的微粉化或微细化，从增大气化反应时的接触面积（比表面积）、有效果且有效率地进行反应方面考虑是很重要的。此时的原料微粉化程度为 $300 \sim 3000 \mu\text{m}$ ，优选为 $300 \sim 600 \mu\text{m}$ 左右。

在本发明中，在气化反应区，升温条件下、气化剂存在下，使得到的有机物类原料以流动的状态接触由具有催化剂功能和/或热介质功能的粘土组成的气化促进剂。据认为生物质的气化按照如下反应在水蒸汽及空气的存在下进行。



因此，作为气化反应中的必要反应成分，氧气及水是必须的。在本发明中，作为此气化中必要成分的气化剂，可以使用加热水蒸汽及空气的混合物，从防止生成气体浓度降低方面考虑，更优选仅使用水蒸汽。由于水蒸汽具有催化剂的流动化或催化剂上油分的气提功能，因此是特别优选的。而且，如下所述，在再生区，通过导入空气，利用燃烧、或部分燃烧与碳质气化反应除去粘土催化剂上的吸附副产物。

需要说明的是导入气化反应区的气化剂的投入量及温度条件可

以根据发生反应的生物质原料的种类、量、性状，来适当选择最适宜的范围。通常，作为气化剂的水蒸气的投入量，以水蒸气/生物质的比值为 0.3~2.5，优选在 0.5~1.0 的范围内。需要说明的是气化反应的温度条件的详细内容如下所述。

另外，水蒸气的导入优选以发生粉体流动的形式进行，利用此流动化，可以进行利用气化反应区内的水蒸气、在气相中游离的生物质的高分子或热分解生成物及催化剂粒子间的良好接触的流动接触气化。

在气化反应中流动接触的气化催化剂由具有催化剂功能及/或热介质功能的粘土组成，可以考虑到生物质的种类或下游装置的设计及整个处理过程的成本来选择最优选的物质。具体而言，气化促进剂优选蒙脱石粘土、蛭石粘土、高岭土-蛇纹石粘土、绿泥石粘土，更优选至少含有蒙托石粘土、蛭石粘土、高岭土粘土、多水高岭土粘土及这些物质的混合物中的 1 种。

作为气化促进剂，除了作为必需成分的粘土之外，也可以根据需要追加添加其他的矿物、硅藻土、贝壳、硅酸铝类催化剂、载带过渡金属的无机材料类催化剂、金属氧化物催化剂及这些物质的混合物中的至少 1 种。

需要说明的是气化促进剂的粒径优选为 10~500 μm 左右，更优选为 60~120 μm 。

气化促进剂的投入量可以根据所使用的气化促进剂或生物质原料的种类或性状及使用装置适当选择最适范围。

目前，就以生物质为原料生成甲醇合成用的有用气体的方法而言，在使用气化炉内的催化剂的研究中，现状是催化剂的劣化比预想的快，还未进入实用化阶段。另外，如上所述，由生物质原料生成有用气体时的最大问题在于焦油或煤烟的生成。使气化反应炉在 700℃ 或 700℃ 以下的较低温度条件下运转时无法避免生成焦油，另外，与此相反，在 900℃ 或 900℃ 以上的高温条件下，生成煤烟，而且难以维持反应的独立热平衡。本发明者发现在发生气化反应时通过使生物

质原料以流动状态与上述由粘土组成的气化促进剂接触，能够一并解决上述难题，从而完成了本发明。

通常，焦油成分是从固相的生物质游离为气相的高分子未分解而残留、或具有不饱和键的热分解产物缩合或聚合而生成的。这些游离成分例如在与氢原子具有亲和性的金属催化剂或质子供给性的酸催化剂的存在下迅速被分解，其聚合受到抑制。由此，在本发明中，在流动状态下，使上述微粉状气化促进剂和微粉状生物质相接触，进行气化反应，由此能够有效果地防止气相中焦油的生成，而且使反应区的所需温度显著降低。因此，根据此方法能够非常有效地改善生成气体的收率和生物质的热平衡。而且，将上述气化促进剂导入反应体系的操作在使气化促进剂发挥热介质作用、有效率地进行气化反应方面是很重要的。

因此，在本发明中，可以使用蒙脱石粘土等极易获得且价格低廉的粘土成分（根据需要经前处理后的物质）作为气化促进剂，而且这些物质可以边在再生区内连续再生，边进行气化反应。根据此方法，可以以较高的更换率连续地更换气化促进剂的一部分，且利用分解反应使沉积在气化促进剂上的碳成分在再生区内被除去，由此能够边保持气化促进剂的催化剂活性，边有效率地进行接触分解反应。

因此，本发明的气化方法能够根据反应区内反应条件的选择大致分为二种方案。

其一为在 500 ~ 800℃ 左右较高的温度范围内运转构成气化反应区的反应槽，避免碳沉积在气化促进剂上的方法；在此方案中，气化促进剂的再生区不一定是必须的。反应区也可以具有被微粉化的生物质原料的供给装置、水蒸汽等气化剂的供给装置、由生成气体除去微粉化气化促进剂及灰分的分离装置。

另一个优选的方案为在 450 ~ 750℃ 左右更低温度区域的温度范围内进行反应，所述方案包括如下步骤：使碳质成分沉积在气化促进剂上，利用此碳质成分在设置在反应区之外的再生区内的燃烧，或部分燃烧与碳质气化反应，将其除去。例如，在用于气化促进剂再生的再

生塔内, 设置空气供给装置和将催化剂从燃烧排出气体中分离出的装置, 反应槽和再生塔由能够使催化剂在二者间循环的配管连接。此时, 气化反应除了反应槽之外, 也发生在反应槽上游的配管内, 但此时生成焦油, 生成的焦油再发生缩聚, 作为碳成分(char)沉积在催化剂上。沉积了此碳的催化剂被导入再生塔内, 在再生塔中供给空气, 使附着的碳成分燃烧或部分燃烧, 利用此燃烧热加热气化促进剂。加热后的气化促进剂被再次循环到反应槽内, 能够供给反应所必需的热量。

现有技术中存在如下问题: 为了实施部分氧化而供给氧气时, 必须从空气中分离精制氧气; 另一方面, 供给空气时, 甲醇合成用气体被氮气稀释。但是, 根据本发明的方法, 由于燃烧时使用空气, 因此无需分离氧气, 而且由于将空气供给至再生塔内, 排出气体从与反应槽产生的生成气体不同的系统流路被排出, 因此不存在甲醇合成用气体被氮气稀释的问题。

由此获得的生成气体不含有焦油或煤烟, 由纯净(clean)且氢气/一氧化碳比接近 2: 1 的适合用于甲醇合成的原料气组成。

另外, 在本发明的优选方案中包括将上述再生区内发生热及/或废弃热的至少一部分回收并有效地利用的步骤。由此回收的热量能够有效地用于干燥或加热生物质原料, 生成作为气化剂的水蒸气等。

由此, 在本发明中, 通过使经固体微粉化的气化促进剂有效果地流动接触, 首先, 在能够使气相游离的生物物质的高分子或热分解产物迅速分解方面是有效果的; 不仅如此, 利用生物物质和气化促进剂接触的热传导或气化促进剂发出的热辐射, 此气化促进剂作为将反应中必需的能量传导给生物物质的热传导介质也发挥了重要的作用。而且, 还具有如下作用: 在较低温度下进行运转时, 将副生的碳吸附在催化剂表面, 将伴随在再生塔中被吸附的碳的燃烧而产生的热量传导至反应区, 将生物物质加热。利用此气化促进剂的多项作用, 非常有效地改善了气化反应过程的热收支平衡, 能够在温和的温度·压力条件下有效率地制造甲醇合成用气体。

本发明包括由根据上述方法获得的有用原料气制造甲醇等液体燃料的方法。具体而言，将由上述步骤获得的生成气体根据需要在转移反应装置中进行成分调整，在二氧化碳除去装置中除去二氧化碳后，在甲醇合成装置中利用催化剂反应合成甲醇。因此，从获得的生成气体合成甲醇的方法可以利用公知装置适当地实施。

另外，在本发明中由于使用的气化促进剂由粘土组成，因此反应后废弃的废催化剂（粘土）与灰的混合物直接在土壤中还原，可以被有效用作土壤改良剂。特别是可能因连续采集生物质而导致土壤的肥沃度/生产率逐步降低时，此土壤改良剂的利用是有效的。此废弃物作为土壤改良剂的利用在改良酸性土壤、对土壤补给矿物质成分方面是优选的，另外，根据还原土壤的性状，也能够利用对粘土的养分吸附力或保水性的改良，提高土壤自身的生产率。

而且，本发明也能够将通过实施上述气化方法获得的有用气体直接作用气体燃料使用。

实施例

（实施例 1）

在内径 43mm、高 500mm 的不锈钢制反应容器内填充活性石膏粉或硅砂中的任一种作为流动介质，边用氮气及水蒸气使其流动化，边由反应容器的上部投入纤维素粉末，进行气化。在活性石膏粉中添加水进行造粒，干燥后在 600~650℃ 下煅烧，进行筛分，使用粒径 74~125 μm 部分。使用粒径 250~300 μm 的硅砂。主要的反应条件和实验结果如下所述。

表 1

实验 No.	1	2	3	4
流动介质	活性石膏粉	硅砂	活性石膏粉	硅砂
反应温度	650℃	650℃	550℃	550℃
反应压力	常压	常压	常压	常压
流动介质质量 (g)	98.0	152.3	80.5	105.4
流动化气体	氮气/水蒸气	氮气/水蒸气	氮气/水蒸气	氮气/水蒸气
纤维素投入量 (g)	1.04	1.08	1.05	0.99
水蒸气/纤维素比	2.07	1.78	1.87	1.98
Uo-Umf (m/s)	0.08	0.08	0.08	0.08
碳添加率	气体 (%)	65.0	47.5	51.2
	焦油 (%)	1.5	25.6	1.8
	碳 (%)	33.0	22.3	42.6
合计 (%)	99.5	95.4	95.6	98.3

由上述表 1 的结果可知, 使用活性石膏粉之类粘土催化剂的情况与使用无催化剂作用的硅砂的情况相比, 能够显著抑制焦油的生成, 而且也增加了气体的收率。这些实验中生成气体的氢气浓度为 15~20%, 一氧化碳浓度为 50~55%, 在之后的实验中为了进行甲醇合成, 希望此气体富含进行转移反应 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$) 所需的氢气, 但是根据 J.CORELLA 等的研究 (J.CORELLA, J. HERGUIDO, F.J.ALDAY “PYROLYSIS AND STEAM GASIFICATION OF BIOMASS IN FLUIDIZED BEDS: INFLUENCE OF THE TYPE AND LOCATION OF THE BIOMASS FEEDING POINT ON THE PRODUCT DISTRIBUTION” International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Phenix, Ariz pp384 ~ 389 (1998)), 与此实施例的上部投入型反应装置相比, 将生物质直接投入流动介质存在的反应器下部能够显著提高氢气的浓度 (650℃下, 上部投入型的氢气浓度为 20%, 而下部投入型为 47%)。

(实施例2)

在与实施例1同样的反应容器内,填充作为气化促进剂使用过一次后经再生的活性石膏粉作为流动介质,同样地边用氮气及水蒸气使其流动化,边由反应容器的上部投入纤维素粉末,进行气化。活性石膏粉再生时,在850℃下加热60分钟,完全除去吸附的碳后,使用经筛分后粒径为74~125 μm 的部分。主要的实验条件和结果如下所述。

表2

实验 No.	1	5	3	6
流动介质	活性石膏粉	再生活性石膏粉	活性石膏粉	再生活性石膏粉
反应温度	650℃	650℃	550℃	550℃
反应压力	常压	常压	常压	常压
流动介质质量(g)	98.0	95.5	80.5	82.3
流动化气体	氮气/水蒸气	氮气/水蒸气	氮气/水蒸气	氮气/水蒸气
纤维素投入量(g)	1.04	1.02	1.05	1.03
水蒸气/纤维素比	2.07	1.96	1.87	2.05
Uo-Umf (m/s)	0.08	0.08	0.08	0.08
碳添加率	气体 (%)	65.0	51.2	49.5
	焦油 (%)	1.5	1.8	2.2
	碳 (%)	33.0	42.6	44.8
合计 (%)	99.5	98.5	95.6	96.5

在上述表2中,为了与使用活性石膏粉的新产品的情况相比较,将上述表1中实验编号1及3的结果再次列出。由上述结果可知,活性石膏粉在再生后也具有很强的抑制焦油生成的效果。

根据本发明的方法,在将生物质原料气化制造甲醇等液体燃料制造用原料气时,在气化反应区内,由于使用由粘土组成的气化促进剂,因此能够使生物质的气化反应在较低温的条件下有效率且有效果地进行,而且消除了随着焦油或煤烟之类的产生而带来的问题。

而且，根据本发明，可以将利用此生物质气化获得的有用气体作为气体燃料使用，同时可以将通过实施此气化方法而作为副产物产生的含有废催化剂及灰的废弃物作为土壤改良材料有效地利用，作为适于循环型社会的产业技术非常有用。