



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105505465 B

(45)授权公告日 2018.04.17

(21)申请号 201510802851.2

EP 0129167 A2,1984.12.27,

(22)申请日 2015.11.19

审查员 程晓晗

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105505465 A

(43)申请公布日 2016.04.20

(73)专利权人 万伟

地址 457500 河南省濮阳市范县辛庄乡后辛

(72)发明人 万伟

(51)Int.Cl.

C10J 3/00(2006.01)

C10K 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102373097 A,2012.03.14,

CN 102101122 A,2011.06.22,

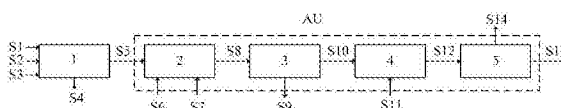
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

一种利用含碳原料生产合成气的方法

(57)摘要

本发明公布了一种利用含碳原料生产合成气的方法,通过将气化单元和超临界水单元进行系统集成,含碳原料在气化单元所产的产品气依次进入超临界水混合器、超临界水分离器、超临界水反应器进行净化和调节处理,以脱除有机及无机污染物,生产洁净合成气和调节合成气组成,超临界水反应器出口流出物再通过降压装置对外做功以回收能量,系统能量利用效率提高。本发明有效地克服了常规气体净化单元步骤较多,且对污染物净化处理能力有限的问题;以及系统能量利用效率较低的问题。



1. 一种利用含碳原料生产合成气的方法,其特征在于,包括如下步骤:

含碳原料(S1)与气化剂(S2)在水或者水蒸气(S3)存在时,在气化炉气化室(1)内发生反应;灰渣(S4)从气化单元(1)中排出;气化炉气化室(1)所产的产品气(S5)在超临界水混合器(2)与补充水(S6)进行混合;在超临界水混合器(2)中,加入添加剂(S7)以使出气化单元(1)的产品气(S5)中的部分污染物以无机物的形式析出;超临界水混合器(2)出口的流出物(S8)进入超临界水分离器(3),以脱除流出物(S8)中的无机不溶物(S9);不含无机不溶物的流出物(S10)和氧化剂(S11)进入超临界水反应器(4)以脱除流出物(S10)中的污染物;超临界水反应器(4)出口流出物(S12)进入降压装置(5)降压,并对外做功(S14);降压装置出口合成气(S13)进后续处理单元;

所述气化炉气化室或者气化单元(1)是任何形式的气化炉气化室或者气化技术;气化炉气化室(1)的操作压力可以大于等于超临界水单元(AU)的最高操作压力;气化炉气化室(1)的操作压力也可低于超临界水单元(AU)的最高操作压力,此时,气化炉气化室(1)出口产品气(S5)需要经压缩后进入超临界水单元(AU)。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述超临界水混合器(2),超临界水分离器(3)及超临界水反应器(4)的操作温度和操作压力至少分别等于水的超临界点对应的温度和压力;超临界水混合器(2)的操作压力大于等于超临界水分离器(3)的操作压力,超临界水分离器(3)的操作压力大于等于超临界水反应器(4)的操作压力。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述超临界水分离器(3)是任何形式的高压连续的无机相-超临界相分离设备。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述超临界水反应器(4)是任何形式的能够支持催化剂参与反应的高温高压反应器。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述气化单元(1)、超临界水混合器(2)、超临界水分离器(3)、超临界水反应器(4)及降压装置(5)是由单个设备或诸多设备组成,且以上单元及设备之间可以进行集成以组成新的单元或新的装置。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述补充水(S6)、添加剂(S7)及氧化剂(S11)的添加并非必需,且以上物质在系统中的添加位置可以变化。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述补充水(S6)、添加剂(S7)及氧化剂(S11)是两两混合或相互混合或与其它物流混合后进入超临界水单元(AU),或各自进入超临界水单元(AU)。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述降压装置(5)是任何形式的降压装置,包括膨胀装置。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述降压装置(5)出口合成气(S13)的压力为大于等于0.1Mpa小于等于超临界水反应器出口流出物(S12)的压力;降压装置(5)出口合成气(S13)的温度为大于等于0℃小于等于超临界水反应器出口流出物(S12)的温度。

一种利用含碳原料生产合成气的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用含碳原料生产合成气的方法,具体涉及一种通过将气化单元和超临界水单元进行系统集成,含碳原料在气化单元所产的产品气依次进入超临界水混合器、超临界水分离器、超临界水反应器进行净化和调节处理,以脱除有机及无机污染物,生产洁净合成气和调节合成气组成,超临界水反应器出口流出物再通过降压装置对外做功以回收能量,提高系统能量利用效率的方法。

技术背景

[0002] 能量生产和环境保护是当今能源领域的两大挑战。面对能源和环境危机,需要调整能源结构以实现能源利用方式的多样化、清洁和高效。

[0003] 目前,能源原料的转化方法包括生化转化法(发酵、消化)和热化学转化法(热解、气化、液化、燃烧)。生化转化法不需要外部供给太多能量,但该方法的反应速率较低,从而导致生产效率较低。气化是将原料转化为气体产品(包括CO, H₂, CO₂, CH₄等)的热化学转化技术之一,气体产品可进一步用于发电、产热及生产燃料或化学品。在诸多气化技术中,固定床气化技术的碳转化率较高,但所产气体需经过大量净化处理,且该技术进行规模化生产的能力有限。气流床气化技术所产气体几乎不含焦油等物质,但气流床较高的操作温度导致系统整体能耗增加,且气化炉所产气体携带的能量难以高效回收利用。流化床的操作温度相对较低,但该技术所产气体中含有焦油、颗粒物、碱金属及酸性气体等,增加后续净化单元的处理负荷,通常,气体净化单元步骤较多,能耗较大,且对污染物净化处理的能力有限。因此,需要一种高效且环境友好的原料利用方式。

[0004] 超临界水具有有机溶剂的性质,可以与有机或非极性化合物完全互溶;中国专利(申请号:200780021165.5)利用甲苯、辛烷和模型汽油作为模型碳氢化合物以测试这些碳氢化合物在超临界水中的重整性能,结果表明,当以Ru/Al₂O₃为催化剂,碳氢化合物质量浓度为2%,操作温度和压力分别为730 - 800 °C 和3500 psi时,碳氢化合物可以在秒级停留时间内被完全转化。此外,超临界水对无机盐的溶解度很低。因此,超临界水可以为有机化合物及气体提供一个均相的反应环境,同时也可以将无机物质分离出来。鉴于超临界水的这些特殊性质,其已经作为反应介质被用于超临界水氧化及超临界水气化过程。

[0005] 尽管超临界水具有以上特殊性质,但是相较于常规气化技术,原料在超临界水气化过程中的转化率较低,尤其是当进料浓度较高时。若将超临界水单元(指的是与超临界水相关的各个操作单元)与气化单元进行集成,该集成系统既可获得较高的原料转化率,又有效地将复杂的有机物分解,还能将无机物质脱除。

发明内容

[0006] 本发明需要解决的技术问题是公开一种利用含碳原料生产合成气的方法,通过将气化单元和超临界水单元进行系统集成,含碳原料在气化单元所产的产品气依次进入超临界水混合器、超临界水分离器、超临界水反应器进行净化和调节处理,以脱除有机及无机污

染物,生产洁净合成气和调节合成气组成,超临界水反应器出口流出物再通过降压装置对外做功以回收能量,提高系统能量利用效率的方法。具体技术方案如下:

[0007] 一种利用含碳原料生产合成气的方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0008] 含碳原料S1与气化剂S2在水或者水蒸气S3存在时,在气化炉气化室1内发生反应;灰渣S4从气化单元1中排出;气化炉气化室1所产的产品气S5在超临界水混合器2与补充水S6进行混合;在超临界水混合器2中,加入添加剂S7以使出气化单元1的产品气S5中的部分污染物以无机物的形式析出;超临界水混合器2出口的流出物S8进入超临界水分离器3,以脱除流出物S8中的无机不溶物S9;不含无机不溶物的流出物S10和氧化剂S11进入超临界水反应器4以脱除流出物S10中的污染物;超临界水反应器4出口流出物S12进入降压装置5降压,并对外做功S14;降压装置出口合成气S13进后续处理单元。

[0009] 所述气化炉气化室或者气化单元1是任何形式的气化炉气化室或者气化技术;气化炉气化室1的操作压力可以大于等于超临界水单元AU的最高操作压力;气化炉气化室1的操作压力也可低于超临界水单元AU的最高操作压力,即大于等于0.1 Mpa小于超临界水单元AU的最高操作压力,此时,气化炉气化室1出口产品气S5需要经压缩后进入超临界水单元AU。

[0010] 所述超临界水混合器2、超临界水分离器3及超临界水反应器4的操作温度和操作压力至少分别等于水的超临界点对应的温度和压力;超临界水混合器2的操作压力大于等于超临界水分离器3的操作压力,超临界水分离器3的操作压力大于等于超临界水反应器4的操作压力。

[0011] 所述超临界水分离器3是任何形式的高压连续的无机相-超临界相分离设备。

[0012] 所述超临界水反应器4是任何形式的能够支持催化剂参与反应的高温高压反应器。

[0013] 所述气化单元1、超临界水混合器2、超临界水分离器3、超临界水反应器4及降压装置5是由单个设备或诸多设备组成,且以上单元及设备之间可以进行集成以组成新的单元或新的装置。

[0014] 所述补充水S6、添加剂S7及氧化剂S11的添加并非必需,且以上物质在系统中的添加位置可以变化。

[0015] 所述补充水S6、添加剂S7及氧化剂S11是两两混合或相互混合或与其它物流混合后进入超临界水单元AU,或各自进入超临界水单元AU。

[0016] 所述降压装置5是任何形式的降压装置,包括膨胀装置。

[0017] 所述降压装置5出口合成气S13的压力为大于等于0.1 Mpa小于等于超临界水反应器出口流出物S12的压力;降压装置5出口合成气S13的温度为大于等于0 °C小于等于超临界水反应器出口流出物S12的温度。

[0018] 本发明的有益效果:将含碳原料在气化单元所产的产品气送入超临界水单元进行净化和调节处理,可有效脱除有机及无机污染物,克服了常规气体净化单元步骤较多且对污染物净化处理的能力有限的问题;在超临界水单元还发生水气变换和甲烷化反应,有助于调节合成气组成,可减少或省略后续水气变换及甲烷化反应装置,使得系统整体布置更加紧凑;此外,系统的能量利用效率较高。因此,本发明所提出的方法,是一种高效、清洁地利用含碳原料生产合成气的方法。

附图说明

[0019] 图1是实施例中气化单元和超临界水单元系统集成示意图。

[0020] 图2是实施例中以气化单元和超临界水单元这一集成系统所产合成气为原料的热电联产系统示意图。

[0021] 符号说明

[0022] AU 超临界水单元;1 气化单元/气化炉气化室;2 超临界水混合器;3 超临界水分离器;4 超临界水反应器;5 降压装置;6 气体分离装置;7 第二降压装置;8 换热装置;9 固体燃料电池;10 燃烧器;11 热量回收蒸汽发生器;12 蒸汽轮机;13 烟气冷却装置;S1 入气化单元的含碳原料;S2 氧化剂和气化剂/氧化剂 (空气、富氧空气、氧气或二氧化碳);S3 水/水蒸气;S4 出气化单元的灰渣;S5 出气化单元的产品气;S6 超临界水混合器进口补充水;S7超临界水混合器进口添加剂;S8 超临界水混合器出口流出物;S9 不溶物;S10 超临界水分离器出口流出物;S11 超临界水单元氧化剂;S12 超临界水反应器出口流出物;S13 降压装置出口合成气;S14 降压装置对外所做功;S15 非反应组分和污染物;S16 气体分离装置出口燃料气;S17 经第二降压装置降压后的燃料气;S18固体燃料电池氧化剂(空气或氧气);S19 预热后的燃料气;S20 固体燃料电池对外发电;S21 未转化的燃料气和氧化剂;S22 烟气;S23 热回收蒸汽发生器出口烟气;S24 过热蒸汽;S25 高温热水;S26 蒸汽轮机对外所做功;S27气相尾气;S28 液相冷凝液。

[0023] 具体实施方式:

[0024] 以下为本发明的实施例,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,其目的仅在于更好的理解本发明的内容。因此,本发明的保护范围不受所举实施例的限制。

[0025] 参见图1,本申请的核心内容是将气化单元和超临界水单元进行系统集成,含碳原料在气化单元所产的产品气依次进入超临界水混合器、超临界水分离器、超临界水反应器进行净化和调节处理,以脱除有机及无机污染物,生产洁净合成气和调节合成气组成,超临界水反应器出口流出物再通过降压装置对外做功以回收能量,提高系统能量利用效率的方法。

[0026] 含碳原料S1与气化剂S2在水或者水蒸气S3存在时,在气化炉气化室1内发生反应;灰渣S4从气化单元1中排出;气化炉气化室1所产的产品气S5在超临界水混合器2与补充水S6进行混合;在超临界水混合器2中,加入添加剂S7以使出气化单元1的产品气S5中的部分污染物以无机物的形式析出;超临界水混合器2出口的流出物S8进入超临界水分离器3,以脱除流出物S8中的无机不溶物S9;不含无机不溶物的流出物S10和氧化剂S11进入超临界水反应器4以脱除流出物S10中的污染物;超临界水反应器4出口流出物S12进入降压装置5降压,并对外做功S14;降压装置出口合成气S13进后续处理单元。

[0027] 气化炉气化室或者气化单元1是任何形式的气化炉气化室或者气化技术;气化炉气化室1的操作压力可以大于等于超临界水单元AU的最高操作压力;气化炉气化室1的操作压力也可低于超临界水单元AU的最高操作压力,即大于等于0.1 Mpa小于超临界水单元AU的最高操作压力,此时,气化炉气化室1出口产品气S5需要经压缩后进入超临界水单元AU。

[0028] 超临界水混合器2、超临界水分离器3及超临界水反应器4的操作温度和操作压力至少分别等于水的超临界点对应的温度和压力;超临界水混合器2的操作压力大于等于超

临界水分离器3的操作压力,超临界水分离器3的操作压力大于等于超临界水反应器4的操作压力。

[0029] 超临界水分离器3是任何形式的高压连续的无机相 - 超临界相分离设备。

[0030] 超临界水反应器4是任何形式的能够支持催化剂参与反应的高温高压反应器。

[0031] 气化单元1、超临界水混合器2,超临界水分离器3、超临界水反应器4及降压装置5是由单个设备或诸多设备组成,且以上单元及设备之间可以进行集成以组成新的单元或新的装置。

[0032] 补充水S6、添加剂S7及氧化剂S11的添加并非必需,且以上物质在系统中的添加位置可以变化;补充水S6、添加剂S7及氧化剂S11是两两混合或相互混合或与其它物流混合后进入超临界水单元AU,或各自进入超临界水单元AU。

[0033] 降压装置5是任何形式的降压装置,包括膨胀装置;降压装置5出口合成气S13的压力为大于等于0.1 Mpa小于等于超临界水反应器出口流出物S12的压力;降压装置5出口合成气S13的温度为大于等于0 °C小于等于超临界水反应器出口流出物S12的温度。

[0034] 该方法所提出的集成系统包括气化单元、超临界水混合器、超临界水分离器、超临界水反应器、降压装置、泵、压缩机、及各主要部分之间的连接管道与阀门等基本结构。

[0035] 实施例1

[0036] 以生物质、水及纯氧为气化单元进料,按如图1所示方法生产合成气,降压装置5出口合成气S13按照图2所示方法进行热电联产。图2所示方法包括如下步骤:

[0037] 降压装置5出口合成气S13进入气体分离装置6以脱除非反应性气体和污染物S15;气体分离装置6出口的气体S16采用第二降压装置7进一步减压至大于等于固体燃料电池9的操作压力;是否在系统中设置第二降压装置,需由气体分离装置6及固体燃料电池9的操作压力,以及系统的经济性等确定;固体燃料电池氧化剂S18及减压装置出口气体S17在换热装置8与烟气S22换热;预热后的燃料气S19及固体燃料电池氧化剂S18进入固体燃料电池9发生电化学反应,固体燃料电池9通过外电路对外发电S20;是否需要加入额外的水蒸气以调节固体燃料电池入口燃料气S19中水蒸气与可燃碳的比值,由实际过程中固体燃料电池燃料气S19中的水蒸气与可燃碳的比值来决定;固体燃料电池9中未转化的原料气和氧化剂S21在燃烧器10中进行燃烧;燃烧器10出口的烟气S22在换热装置8中预热固体燃料电池9的进料以回收一部分能量;出换热装置8的烟气S22在热回收蒸汽发生器11中产生过热蒸汽S24,过热蒸汽S24在蒸汽轮机12中对外做功S26;蒸汽发生器11还可对外提供高温热水S25;蒸汽发生器11出口烟气S23在烟气冷却装置13中冷却后分成两相,气相尾气S27主要含二氧化碳或者二氧化碳和氮气,可排放到大气,当固体燃料电池氧化剂为氧气时,气相尾气S27仅含二氧化碳,可以对二氧化碳进行固定和封存;液相S28主要是洁净的液态水,可作为气化单元1用水;系统所产生的电和功可以用于压缩机或者泵等耗能设备。

[0038] 生物质的性质分析数据、气化炉操作条件、系统进料条件分别如表1、表2、表3所示。超临界水混合器和超临界水分离器的操作压力为250 atm。超临界水反应器的操作温度和操作压力分别为858 °C 和250 atm,超临界水反应器内采用Ru/Al₂O₃作为催化剂。超临界水单元中不添加氧化剂。补充水和添加剂混合后添加到超临界水混合器。超临界水混合器补充水的温度、压力及流量分别为104 °C、1 atm、409 kg/h。降压装置出口压力为15 bar,对外膨胀做功的等熵效率为0.9,功转化为电的效率为0.9。气体分离装置的分离效率为1。

第二降压装置不对外做功,且出口气体压力为1 atm。固体燃料电池进口燃料气和氧化剂(空气)的预热温度均为800 °C。空气由21 % O₂, 78 % N₂和1 % Ar组成。固体燃料电池的操作温度、操作压力、燃料利用率、空气利用因子及发电效率分别为800 °C、1 atm、0.85、16.7 %和67 %。热回收蒸汽发生器所产高压过热蒸汽的温度和压力为418 °C、50 bar,所产低压过热蒸汽的温度和压力为270 °C、15 bar,换热温差为35 °C。蒸汽轮机出口压力25 bar、6 bar、4 bar和0.5 bar对应的等熵效率分别为0.9、0.89、0.38和0.33,蒸汽轮机做功转化为电的效率为0.8。泵效率为0.7。压缩机的等熵效率为0.75。环境温度和压力分别为25 °C、1 atm。

[0039] 表1 生物质的性质分析数据

项目	值
工业分析/wt%	
水分	6.600
固定碳	17.560
挥发分	81.240
灰分	1.200
元素分析/wt%	
碳	49.520
氢	6.000
氮	0.090
氯	0.005
硫	0.010
氧	43.175
高位热值/MJ·kg ⁻¹	20.26

[0041] 表2 气化炉操作条件

[0042]

温度/°C	压力/atm	碳转化率/%	热损失/kW
900	250	98	50

[0043] 表3 系统进料条件

[0044]

	生物质(干基)	水	氧气	燃料电池进口空气
温度/°C	50	50	25	25
压力/atm	1	1	1	1
流率/kg·h ⁻¹	685.1	199.6	256.5	3209.2

[0045] 表4和表5是气化炉气化室出口产品气组成和超临界水反应器出口流出物组成。表6是以气化单元和超临界水单元这一集成系统所产合成气为原料的热电联产系统的能量利

用分析结果。其中，系统能量输出仅计算系统发电和做功。

[0046] 表4 气化炉气化室出口产品气组成

[0047]

气体组分	干基体积含量
H ₂	33.59 %
CO	26.53 %
CO ₂	29.18 %
CH ₄	9.53 %
H ₂ O	23.05 % (湿基)
C ₂ H ₄	0.65 %
C ₂ H ₆	0.07 %
C ₆ H ₆	3147.26 ppm
C ₇ H ₈	170.85 ppm
C ₁₀ H ₈	449.61 ppm
H ₂ S	51.10 ppm

[0048] 表5 超临界水反应器出口流出物组成

[0049]

气体组分	干基体积含量
H ₂	18.63 %
CO	7.40 %
CO ₂	48.44 %
CH ₄	25.44 %
H ₂ O	49.37 % (湿基)
C ₂ H ₄	1.40 ppm
C ₂ H ₆	73.13 ppm
C ₆ H ₆	0.00 ppm
C ₇ H ₈	0.00 ppm
C ₁₀ H ₈	0.00 ppm
H ₂ S	0.00 ppm

[0050] 表6 系统能量利用分析

	项目	能量/MJ·h ⁻¹
[0051]	生物质	13880.1
	生物质料浆加压能耗 (250 atm)	7.4
	空分能耗	387.4
	氧气压缩能耗 (250 atm)	288.4
	空气压缩能耗 (1.1 atm)	35.4
	水泵能耗	18.2
	总计	14616.9
能量输出	膨胀装置做功	1125.3
	燃料电池发电	5098.6
	高压蒸汽轮机做功	168.8
	低压蒸汽轮机做功	74.8
	总计	6467.5
	能量利用效率/%	44
	发电效率/%	43

[0052] 由表4和表5可知,超临界反应器出口流出物组成中几乎不含焦油 (C₆H₆、C₇H₈及C₁₀H₈) 和H₂S,因而,将气化单元与超临界水单元进行系统集成后,可以得到洁净的合成气,而且该集成系统的整体操作步骤相对简单,避免了常规气体净化单元繁杂的步骤;流出物组成中H₂和CO的含量减少,CO₂和CH₄的含量增加,因此,超临界水单元还发生水气变换反应和甲烷化反应,有助于调节气体组成,可减少或省略后续水气变换及甲烷化反应装置,使得系统整体布置更加紧凑。

[0053] 由表6可知,基于气化单元和超临界水单元这一集成系统的热电联产系统的能量利用效率和发电效率分别为44 %和43 %,其中,发电效率高于以往报道的将常压固体燃料电池与生物质蒸汽气化过程进行集成的系统的发电效率 (36 %),也高于整体气化联合循环技术 (IGCC) 的发电效率 (40 %)。因而,将气化单元与超临界水单元进行系统集成有助于提高系统的能量利用效率。当固体燃料电池氧化剂采用氧气时,系统可以副产高纯度二氧化碳,有助于进行二氧化碳固定和封存。

[0054] 实施例2

[0055] 以生物质、水蒸气及纯氧为气化单元进料,按如图1所示方法生产合成气,降压装置5出口合成气S13按照图2所示方法进行热电联产。图2所示方法包括如下步骤:

[0056] 降压装置5出口合成气S13进入气体分离装置6以脱除非反应性气体和污染物S15;气体分离装置6出口的气体S16采用第二降压装置7进一步减压至大于等于固体燃料电池9的操作压力;是否在系统中设置第二降压装置,需由气体分离装置6及固体燃料电池9的操作压力,以及系统的经济性等确定;固体燃料电池氧化剂S18及减压装置出口气体S17在换热装置8与烟气S22换热;预热后的燃料气S19及固体燃料电池氧化剂S18进入固体燃料电池

9发生电化学反应,固体燃料电池9通过外电路对外发电S20;是否需要加入额外的水蒸气以调节固体燃料电池入口燃料气S19中水蒸气与可燃碳的比值,由实际过程中固体燃料电池燃料气S19中的水蒸气与可燃碳的比值来决定;固体燃料电池9中未转化的原料气和氧化剂S21在燃烧器10中进行燃烧;燃烧器10出口的烟气S22在换热装置8中预热固体燃料电池9的进料以回收一部分能量;出换热装置8的烟气S22在热回收蒸汽发生器11中产生过热蒸汽S24,部分过热蒸汽S24用作气化单元进口水蒸气S3,其余过热蒸汽S24在蒸汽轮机12中对外做功S26;热回收蒸汽发生器11还可对外提供高温热水S25;蒸汽发生器11出口烟气S23在烟气冷却装置13中冷却后分成两相,气相尾气S27主要含二氧化碳或者二氧化碳和氮气,可排放到大气,当固体燃料电池氧化剂为氧气时,气相尾气S27仅含二氧化碳,可以对二氧化碳进行固定和封存;系统中所产生的电和功可以用于压缩机或者泵等耗能设备。

[0057] 生物质的性质分析数据、气化炉操作条件、系统进料条件分别如表7、表8、表9所示。气化炉气化室操作压力低于超临界水单元最高操作压力,气化单元所产的合成气需要经过压缩至250 atm后,再进入超临界水单元。超临界水混合器和超临界水分离器的操作压力为250 atm。超临界水反应器的操作温度和操作压力分别为774 °C 和250 atm,超临界水反应器内采用Ru/Al₂O₃作为催化剂。超临界水单元中不添加氧化剂。补充水和添加剂混合后添加到超临界水混合器。超临界水混合器补充水的温度、压力及流量分别为104 °C、1 atm、361 kg/h。降压装置出口压力为15 bar,对外膨胀做功的等熵效率为0.9,功转化为电的效率为0.9。气体分离装置的分离效率为1。第二降压装置不对外做功,且出口气体压力为1 atm。固体燃料电池进口燃料气和氧化剂(空气)的预热温度均为800 °C。空气由21 % O₂, 78 % N₂和1 % Ar组成。固体燃料电池的操作温度、操作压力、燃料利用率、空气利用因子及发电效率分别为800 °C、1 atm、0.85、16.7 %和67 %。热回收蒸汽发生器所产高压过热蒸汽的温度和压力为425 °C、50 bar,所产低压过热蒸汽的温度和压力为270 °C、11 bar,换热温差为35 °C。蒸汽轮机出口压力25 bar、6 bar、4 bar和0.5 bar对应的等熵效率分别为0.9、0.89、0.38和0.33,蒸汽轮机做功转化为电的效率为0.8。泵效率为0.7。压缩机的等熵效率为0.75。环境温度和压力分别为25 °C、1 atm。

[0058] 表7 生物质的性质分析数据

项目	值
工业分析/wt%	
水分	8
固定碳	17.16
挥发分	82.29
灰分	0.55
元素分析/wt%	
碳	50.54
氢	7.08
氮	0.15
氯	0.00
硫	0.57
氧	41.11
高位热值/MJ·kg ⁻¹	20.35

[0059] 表8 气化炉操作条件

[0060]

温度/°C	压力/bara	碳转化率/%	热损失/kW
900	10	98	50

[0061] 表9 系统进料条件

[0062]

	生物质 (干基)	水蒸汽	氧气	燃料电池进口空气
温度/°C	50	270	25	25
压力/bara	10	11	1.01	1.01
流率/kg·h ⁻¹	685.1	199.6	295.4	3270.7

[0063] 表10和表11是气化炉气化室出口产品气组成和超临界水反应器出口流出物组成。表12是以气化单元和超临界水单元这一集成系统所产合成气为原料的热电联产系统的能量利用分析结果。其中,系统能量输出仅计算系统发电和做功。

[0064] 表10 气化炉气化室出口产品气组成

[0065]

气体组分	干基体积含量
H ₂	35.35 %
CO	23.67 %
CO ₂	30.52 %
CH ₄	9.04 %
H ₂ O	25.83 % (湿基)
C ₂ H ₄	0.61 %

C ₂ H ₆	0.07 %
C ₆ H ₆	2985.56 ppm
C ₇ H ₈	162.07 ppm
C ₁₀ H ₈	426.51 ppm
H ₂ S	2776.84 ppm

[0067] 表11 超临界水反应器出口流出物组成

[0068]

气体组分	干基体积含量
H ₂	21.36 %
CO	9.29 %
CO ₂	45.87 %
CH ₄	23.03 %
H ₂ O	48.48 % (湿基)
C ₂ H ₄	1.82 ppm
C ₂ H ₆	67.30 ppm
C ₆ H ₆	0.00 ppm
C ₇ H ₈	0.00 ppm
C ₁₀ H ₈	0.00 ppm
H ₂ S	0.00 ppm

[0069] 表12 系统能量利用分析

	项目	能量/MJ·h ⁻¹
能量输入	生物质	13880.1
	空分能耗	521.1
	氧气压缩能耗 (10 bara)	103.3
	空气压缩能耗 (1.1 atm)	36.0
	水泵能耗	16.3
	总计	14556.8
能量输出	膨胀装置做功	1211.5
	燃料电池发电	5257.8
	高压蒸汽轮机做功	181.5
	低压蒸汽轮机做功	16.4
	总计	6667.2
能量利用效率/%		46
发电效率/%		43

[0071] 由表10和表11可知,气化炉气化室出口产品气中的焦油 (C₆H₆、C₇H₈及C₁₀H₈) 和H₂S

组分,经超临界水单元处理后几乎完全被脱除,系统可以得到洁净的合成气;将气化单元与超临界水单元相集成的这一集成系统的整体步骤相对简单,避免了常规气体净化单元繁杂的步骤;超临界水单元还发生水气变换反应和甲烷化反应,使得超临界水反应器出口流出物中 H_2 和 CO 的含量减少, CO_2 和 CH_4 的含量增加,有助于调节气体组成,可减少或省略后续水气变换及甲烷化反应装置,使得系统整体布置更加紧凑。

[0072] 由表12可知,基于气化单元和超临界水单元这一集成系统的热电联产系统的能量利用效率和发电效率分别为46 %和43 %,其中,发电效率高于以往报道的将常压固体燃料电池与生物质蒸汽气化过程进行集成的系统的发电效率 (36 %),也高于整体气化联合循环技术 (IGCC) 的发电效率 (40 %)。因而,将气化单元与超临界水单元进行系统集成后,系统能量利用效率和发电效率均提高。当氧气作为固体燃料电池氧化剂时,系统可以副产高纯度二氧化碳,有助于进行二氧化碳固定和封存。

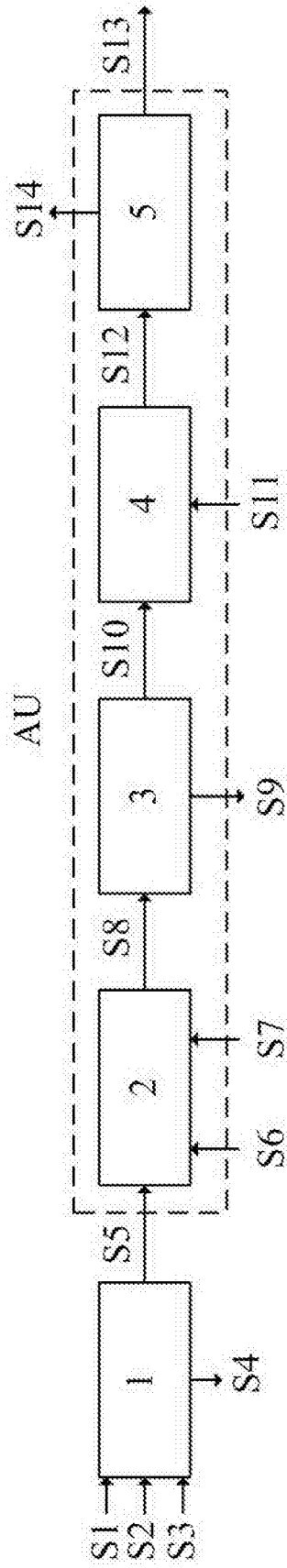


图1

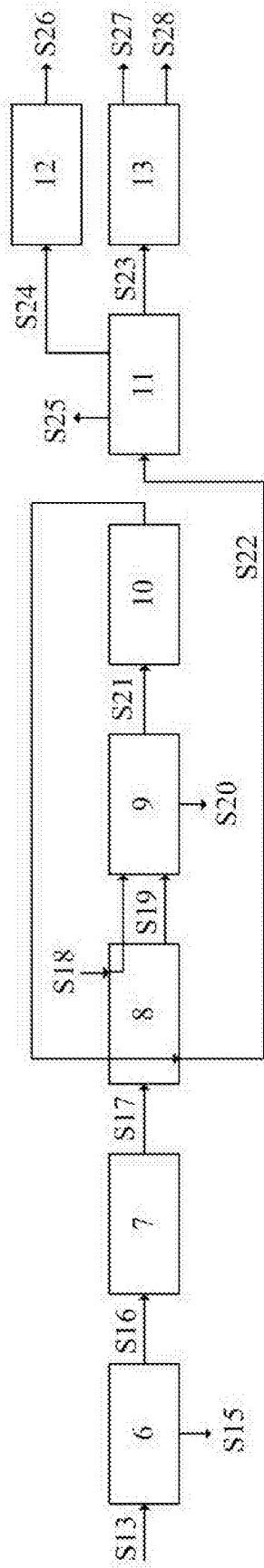


图2