



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104129754 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201410326789. X

CN 103204464 A, 2013. 07. 17, 全文.

(22) 申请日 2014. 07. 09

审查员 程维高

(73) 专利权人 中国科学院广州能源研究所

地址 510640 广东省广州市天河区五山能源
路 2 号

(72) 发明人 魏国强 何方 黄振 赵坤
郑安庆 李海滨

(74) 专利代理机构 广州科粤专利商标代理有限
公司 44001

代理人 莫瑶江

(51) Int. Cl.

C01B 3/02(2006. 01)

C01B 3/06(2006. 01)

C10B 53/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 201501787 U, 2010. 06. 09, 全文.

CN 102198934 A, 2011. 09. 28, 全文.

CN 102515096 A, 2012. 06. 27, 全文.

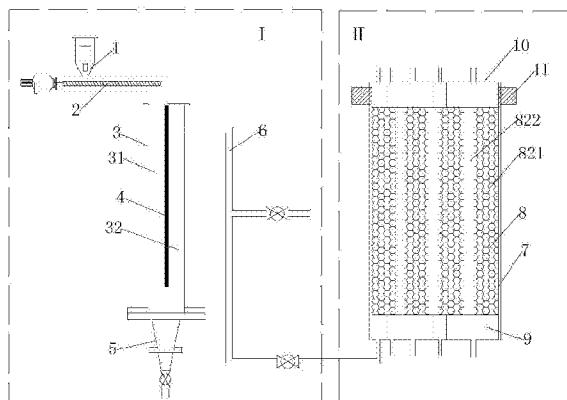
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种生物质热解及化学链制氢耦合连续反应
装置及利用该装置制备氢气的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置及利用该装置制备氢气的方法，属于新能源技术领域。本发明采用热解气化装置和旋转化学链膜制氢装置耦合的装置，利用该装置制备氢气，原料采用生物质、水蒸气等环保可再生资源，制备过程中无须复杂的分离和提纯装置，制备得到的氢气纯度较高，且不含焦油。本发明具有广阔的市场前景和环境效益。



1. 一种生物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置,其特征在于该装置包括:用于将生物质热解生成生物质热解气的生物质热解气化装置、用于与生物质热解气和水蒸气交替发生氧化还原反应制备氢气的旋转化学链膜反应制氢装置;

所述生物质热解气化装置包括进料口(1)、热解气化反应器(3)和热解气输出通道(6);

所述旋转化学链膜反应制氢装置为圆柱体状,包括耐温壳体(7)、反应气体进气装置(9)、旋转氧载体反应器(8)和生成气体输出装置(10);所述旋转氧载体反应器(8)由中轴(81)及可绕中轴旋转的氧载体转子(82)构成;所述氧载体转子(82)内部为由若干气体通道(822)间隔的蜂窝状孔道(821)结构,蜂窝状孔道(821)上设有负载晶格氧的氧载体膜,所述气体通道(822)与中轴(81)平行;所述反应气体进气装置(9)及生成气体输出装置(10)分别设置在旋转氧载体反应器(8)中轴轴向的两端;所述反应气体进气装置(9)被与中轴平行的气体密封板(12)分成至少三个扇形的气室,分别为热解气进气室(91)、水蒸气进气室(92)和空气进气室(93);所述生成气体输出装置(10)也被与中轴平行的气体密封板分成至少三个扇形的气室,分别为热解气尾气输出室(101)、氢气输出室(102)和空气尾气输出室(103);所述热解气进气室(91)与热解气尾气输出室(101)的位置相对应,水蒸气进气室(92)与氢气输出室(102)的位置相对应,空气进气室(93)和空气尾气输出室(103)的位置相对应;所述热解气输出通道(6)与热解气进气室(91)连通。

2. 如权利要求1所述的装置,其特征在于,所述反应气体进气装置(9)的两个相邻气室之间还设有惰性气体进气室;所述生成气体输出装置(10)的两个相邻气室之间相应所述惰性气体进气室的位置之处也设有惰性气体输出室。

3. 如权利要求1所述装置,其特征在于,所述氧载体转子的蜂窝状孔道的材料为水滑石结构材料;氧载体转子的工作温度为800~1000°C,蜂窝状孔道直径为2~6mm。

4. 如权利要求1所述的装置,其特征在于,所述生成气体输出装置(10)还与气体冷凝收集装置相连接。

5. 如权利要求1所述的装置,其特征在于,所述生物质热解气化装置的进料口(1)连接有螺旋进料器。

6. 如权利要求1所述的装置,其特征在于,所述生物质热解气化装置的底部设有排灰装置。

7. 如权利要求1所述的装置,其特征在于,所述生物质热解气化装置的热解气化反应器(3)中设有用于分隔固体物料和气体的折流板,所述折流板将热解气化反应器分成与进料口(1)相通的第一腔室和与热解气输出通道(6)相通的第二腔室。

8. 如权利要求1所述的装置,其特征在于,所述热解气化反应器的工作温度为800~850°C。

9. 利用权利要求2所述的生物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置制备氢气的方法,其特征在于:

(1) 将生物质置于生物质热解气化装置中,800~850°C下进行热解,生成含有H₂、CO、CH₄、CO₂的热解气;热解气通过热解气输出通道进入到热解气进气室,并进入到与热解气进气室位置对应的氧载体转子中,发生氧化还原反应,区域的氧载体膜的晶格氧将热解气氧化,生成尾气,晶格氧被还原;

(2) 往水蒸气进气室通入水蒸气, 空气进气室通入空气, 惰性气体进气室通入氮气; 保持旋转氧载体反应器的温度在 800 ~ 1000℃;

(3) 启动氧载体转子使其绕中轴旋转, 使得被热解气还原的区域氧载体膜依次被氮气 - 水蒸汽 - 氮气 - 空气 - 氮气吹扫; 被热解气还原的氧载体膜与水蒸汽发生反应, 水蒸汽被还原成氢气, 被还原的氧载体膜得以复原; 氧载体膜继续与空气发生反应, 保证氧载体膜重新负载晶格氧; 氮气的作用是使两区域间的反应气体和尾气分隔彻底;

(4) 热解气的尾气进入热解气尾气输出室; 氢气进入到氢气输出室; 氮气进入惰性气体输出室; 空气反应后的尾气进入到空气尾气输出室; 生成的各种气体经冷凝后排放或收集;

(5) 氧载体转子不断旋转, 即循环上述(1)-(4)的制氢过程。

一种生物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置及利用该装置制备氢气的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种清洁能源的生成反应装置及利用该装置制备纯净氢气的方法，具体涉及一种生物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置及利用该装置制备氢气的方法。

背景技术

[0002] 氢是一种清洁高效环保的理想能源，随着氢燃料电池在世界各大汽车公司相继试用，氢能的应用范围正在不断扩大。目前全球 90%以上的氢气来自于化石燃料的水蒸气重整或部分氧化，但在生产过程中产生的粉尘、 SO_x 、 NO_x 等会造成严重的环境污染。

[0003] 生物质是来源丰富的可再生资源，具有储量大、碳循环等特点。目前研究发现，利用生物质制氢，可以大大减少能源不合理利用方式带来的二次污染，实验结果 CO_2 接近零排放，从根本上解决化石能源利用过程中带来的环境污染及温室效应等问题，对于改善自然环境，促进人类可持续发展有重要的意义。

[0004] 现有的生物质制氢技术可以分为两类，一类以生物质为原料，通过热化学方法和技术制取氢气，如生物质热解气化制氢、等离子体气化制氢、超临界水气化制氢等；另一类是利用生物途径转化制氢，如微生物光解制氢，发酵制氢及二者耦合等。热化学制氢和生物转化制氢各自具有不同的特点和原料适应性，近年来国内外对上述几种制氢方法都开展了广泛的研究，但总体而言，等离子体气化制氢，超临界水气化制氢能耗过大，生物质转化制氢又存在发酵条件苛刻，发酵过程中有机酸积累，产能不易放大等问题，还需进一步深入研究，而生物质热解气化制氢技术以其热化学反应速度快、生产强度大、能够实现自热化、容易规模化等特点而显示出广阔的应用前景。

[0005] 当前研究较多的生物质热解气化制氢技术是生物质在气化介质如空气、水蒸气、纯氧等参与下经气化产生含氢的燃料气，再经重整、净化、分离、提纯制取氢气，气化反应器一般为固定床和流化床反应器。虽然这种先产生氢气再净化、分离提纯的工艺和技术路线可以实现生物质热解制氢，如美国夏威夷大学 turn S 等在富氧条件下研究生物质流化床水蒸气气化制氢，获得氢气产量 128g/kg 生物质，扣除惰性气体氢气最高组成为 57.4%，国内中科院广州能源研究所，中国科技大学、东南大学等单位也从理论和实验上对该工艺路线进行了研究，证实了其可行性，但该技术方案因需加重整、净化、分离提纯等环节使得工艺复杂，能耗较高，极大地推高了制氢成本，并且制取氢气纯度较低，焦油含量相对也较高，而一种良好的生物质制氢装置不仅能实现生物质重整制氢技术路线，还应考虑到装置的能耗、制氢成本、制氢纯度、焦油含量及装置操作性等。

发明内容

[0006] 本发明目的在于克服现有生物质热解气化制氢装置中存在的缺点，设计一种新型的生物质热解气化制氢反应装置，以制取纯度较高的氢气，不需要复杂的提纯分离工艺，能耗低，成本少，焦油含量低，操作简单，制氢产生的生物炭还可以用于改善土壤环境，修复土

壤重金属污染 (Pb, Cd) 等用途, 达到生物燃料的高效清洁转化的目的。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种生物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置, 该装置包括: 用于将生物质热解生成生物质热解气的生物质热解气化装置、用于与生物质热解气和水蒸气交替发生氧化还原反应制备氢气的旋转化学链膜反应制氢装置;

[0009] 所述生物质热解气化装置包括进料口、热解气化反应器和热解气输出通道;

[0010] 所述旋转化学链膜反应制氢装置为圆柱体状, 包括耐温壳体、反应气体进气装置、旋转氧载体反应器和生成气体输出装置; 所述旋转氧载体反应器由中轴及可绕中轴旋转的氧载体转子构成; 所述氧载体转子内部为由若干气体通道间隔的蜂窝状孔道结构, 蜂窝状孔道上设有负载晶格氧的氧载体膜, 所述气体通道与中轴平行; 所述反应气体进气装置及生成气体输出装置分别设置在旋转氧载体反应器中轴轴向的两端; 所述反应气体进气装置被与中轴平行的气体密封板分成至少三个扇形的气室, 分别为热解气进气室、水蒸气进气室和空气进气室; 所述生成气体输出装置也被与中轴平行的气体密封板分成至少三个扇形的气室, 分别为热解气尾气输出室、氢气输出室和空气尾气输出室; 所述热解气进气室与热解气尾气输出室的位置相对应, 水蒸气进气室与氢气输出室的位置相对应, 空气进气室和空气尾气输出室的位置相对应;

[0011] 所述热解气输出通道与热解气进气室连通。

[0012] 具体地, 所述反应气体进气装置的热解气进气室、水蒸气进气室和空气进气室, 两个相邻气室之间还设有惰性气体进气室; 所述生成气体输出装置热解气尾气输出室、氢气输出室和空气尾气输出室, 两个相邻气室之间相应所述惰性气体进气室的位置之处也设有惰性气体输出室。

[0013] 具体地, 所述氧载体转子的蜂窝状孔道的材料为水滑石结构材料; 氧载体转子的工作温度为 800 ~ 1000℃, 蜂窝状孔道直径为 2~6mm。

[0014] 具体地, 所述生成气体输出装置还与气体冷凝收集装置相连接。

[0015] 具体地, 所述生物质热解气化装置的进料口连接有螺旋进料器。

[0016] 具体地, 所述生物质热解气化装置的底部设有排灰装置。

[0017] 具体地, 所述生物质热解气化装置的热解气化反应器中设有用于分隔固体物料和气体的折流板, 所述折流板将热解气化反应器分成与进料口相通的第一腔室和与热解气输出通道相通的第二腔室。

[0018] 具体地, 所述热解气化反应器的工作温度为 800 ~ 850℃。

[0019] 本发明还提供了利用所述装置制备氢气的方法:(1) 将生物质置于生物质热解气化装置中, 800 ~ 850℃下进行热解, 生成含有 H₂、CO、CH₄、CO₂的热解气; 热解气通过热解气输出通道进入到热解气进气室, 并进入到与热解气进气室位置对应的氧载体转子中, 发生氧化还原反应, 区域的氧载体膜的晶格氧将热解气氧化, 生成尾气, 主要成分为 CO₂和 H₂O, 晶格氧被还原;(2) 往水蒸气进气室通入水蒸气, 空气进气室通入空气, 惰性气体进气室通入氮气; 保持旋转氧载体反应器的温度在 800 ~ 1000℃;(3) 启动氧载体转子使其绕中轴旋转, 使得被热解气还原的区域氧载体膜依次被氮气 - 水蒸汽 - 氮气 - 空气 - 氮气吹扫; 被热解气还原的氧载体膜与水蒸汽发生反应, 水蒸汽被还原成氢气, 被还原的氧载体膜得以复原; 氧载体膜继续与空气发生反应, 保证氧载体膜重新负载晶格氧; 氮气的作用是两区

域间的反应气体和尾气分隔彻底；(4) 热解气的尾气进入热解气尾气输出室；氢气进入到氢气输出室；氮气进入惰性气体输出室；空气反应后的尾气进入到空气尾气输出室；生成的各种气体经冷凝后排放或收集；(5) 氧载体转子不断旋转，即循环上述(1)-(4)的制氢过程。

[0020] 本发明采用生物质热解气化及化学链制氢耦合连续反应装置，与现有的技术相比，本发明的优点和创新点在于：1) 采用生物质热解及化学链制氢耦合连续系统来制备H₂，无需复杂的气体分离提纯系统，成本低，操作简单。2) 氧载体高温下对焦油具有催化裂解作用，可以降低产物中焦油含量。3) 蜂窝状孔道结构的旋转氧载体转子，不需驱动床料循环，使用寿命长，能耗小，同时可确保持续和等温的操作。4) 蜂窝状孔道的氧载体转子具有蓄热功能，可直接将水蒸气制氢区和空气反应区部分反应热传递给燃料反应区，减少能耗。5) 生物质热解系统产生的生物碳可以用于改善土壤环境，修复土壤的重金属污染等领域。本发明一旦推广应用后具有广阔的市场前景和环境效益。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1生物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置示意图；
[0022] 图2为本发明实施例1旋转化学链膜反应制氢装置的仰视剖面图；
[0023] 图3为本发明实施例1旋转化学链膜反应制氢装置的立体示意图；
[0024] 附图标记：I - 生物质热解气化装置；II - 旋转化学链膜反应制氢装置；
[0025] 1- 进料口；2- 螺旋进料器；3- 热解气化反应器；31- 第一腔室；32- 第二腔室；4- 折流板；5- 排灰装置；6- 热解气输出通道；7- 耐温壳体；8- 旋转氧载体反应器；81- 中轴；82- 氧载体转子；821- 蜂窝状孔道；822- 气体通道；9- 反应气体进气装置；91- 热解气进气室；92- 水蒸气进气室；93- 空气进气室；94、95、96- 惰性气体进气室；10- 生成气体输出装置；101- 热解气尾气输出室；102- 氢气输出室；103- 空气尾气输出室；104、105、106- 惰性气体输出室；11- 气体冷凝装置；12- 气体密封板。

具体实施方式

[0026] 以下结合附图和实施例对本发明做进一步说明，实施例并非用以限制本发明的专利范围，凡未脱离本发明所为的等效实施或变更，均应包含于本专利保护范围中。

[0027] 实施例1：

[0028] 一种生物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置，如图1所示，该系统由两部分组成，生物质热解气化装置和旋转化学链膜反应制氢装置。

[0029] 生物质热解气化装置包括依次连接的进料口1、热解气化反应器3、热解气输出通道6；进料口1连接螺旋进料器2；在热解气化反应器3内设有用于分隔固体物料和气体的折流板4，折流板4将热解气化反应器3分隔成第一腔室31和第二腔室32，进料口1与第一腔室31相通，第二腔室32与热解气输出通道6相通；在热解气化反应器3的底部还设有排灰装置5。热解气化反应器3的直径80mm、高1000mm，由耐高温不锈钢材料(904L)制成，有炉膛式加热系统提供热量。

[0030] 结合图2和图3，旋转化学链膜反应制氢装置为圆柱体状，包括耐温壳体7，反应气体进气装置9、旋转氧载体反应器8和生成气体输出装置10。耐温壳体7由耐高温不锈钢

材料(904L)制成,旋转氧载体反应器8由炉膛式加热系统提供热量。

[0031] 旋转氧载体反应器8包括中轴81和可绕中轴81旋转的氧载体转子82构成,氧载体转子82内部为由气体通道822间隔的蜂窝状孔道821结构,蜂窝状孔道821上设有负载晶格氧的氧载体膜。氧载体转子82为直径1000mm、高1600mm的圆柱形,材料为水滑石结构的NiFe₂O₄,所述水滑石结构材料还可以选自Ni、Fe、Sr、Cu中的一种或几种的纯金属或者氧化物等,蜂窝状孔道直径为3mm。气体通道822与中轴81平行。

[0032] 反应气体进气装置9置于旋转氧载体反应器8的底部,被若干块气体密封板12沿中轴方向分成六个气室,包括热解气进气室91、水蒸气进气室92、空气进气室93,以及在这三个气室两两相邻之间的惰性气体进气室94、95、96。

[0033] 生成气体输出装置10置于旋转氧载体反应器8的顶部,也被若干块气体密封板沿中轴方向分成六个气室,为热解气尾气输出室101、氢气输出室102、空气尾气输出室103,以及在这三个气室两两相邻之间的惰性气体输出室104、105、106。

[0034] 热解气进气室91与热解气尾气输出室101的位置相对应,水蒸气进气室92与氢气输出室102的位置相对应,空气进气室93和空气尾气输出室103的位置相对应;惰性气体进气室94、95、96分别与惰性气体输出室104、105、106的位置对应。

[0035] 所述热解气输出通道6与热解气进气室91连通。

[0036] 生成气体输出装置10还与气体冷凝装置11相连接。

[0037] 实施例 2

[0038] 利用生物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置制备氢气的方法:生物质在螺旋进料器2的推动下进入热解气化反应器3,在800℃下进行热解气化,主要生成H₂、CO、CH₄、CO₂等热解气。热解气经折流板4引导后进第二腔室32,并通过入热解气输出通道6进入热解气进气室91。反应完全的生物质灰渣经排灰装置5排除反应器。

[0039] 水蒸气被引入水蒸气进气室92,氮气被引入惰性气体进气室94、95、96,空气被引入空气进气室93。保持旋转氧载体反应器8的温度为1000℃,氧载体转子82在马达的带动下绕中轴81旋转。氧载体转子82中的氧载体821和孔道依次被热解气-氮气-水蒸气-氮气-空气吹扫。氧载体先将热解气氧化生成CO₂和H₂O尾气,氧载体被还原,热解气并与氧载体进行热量交换,尾气经热解气尾气输出室101排出;然后具有还原性的氧载体与水蒸气反应,高温水蒸气在氧载体膜表面分解为H₂和活性氧原子来恢复氧载体膜的晶格氧,生成的经氢气输出室102收集;最后氧载体膜进一步被空气氧化,使氧载体膜中的晶格氧得以完全复原,生成的尾气经空气尾气输出室103排出;氧载体转子旋转过程中,与前后两反应气体接触前先经氮气吹扫,保证反应气体之间不会混合发生副反应,氮气最终经惰性气体输出装置103、104、105排出。

[0040] 生物质热解反应器工作温度为800-850℃,化学链制氢反应器工作温度为800-1000℃;装置所用原料可以为秸秆、木屑、稻壳、甘蔗渣等生物质原料,本实施例中以松木粉为代表进行实验,进料速率5kg/h;所生成的生物燃气(流量为60L/min)及空气(60L/min)、水蒸气(流量50L/min,120℃)、惰性气体(N₂,50L/min),生成尾气经出口19流出,经冷凝后,约3~5min采样一次,通过气相色谱进行分析,结果如下:

[0041] 表1利用物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置制备氢气的条件及结果

[0042]

实施条件					
氧载体转子材料	生物质进料速率	热解反应器温度	化学链制氢反应器温度	惰性气体流量	水蒸气流量(120℃)
NiFe ₂ O ₄	5kg/h	800℃	1000℃	50L/min	50L/min
实施结果					
H ₂ 含量	CO ₂ 含量	CO 含量	CH ₄	N ₂	
98.6%	0.42%	0.03%	0.01%	1.1%	

[0043] 实施例 3：

[0044] 利用实施例 1 的设备,按照施例 2 的工艺流程,按表 2 的实施条件制备氢气,并通过气相色谱对生成气体进行分析,结果如下:

[0045] 表 2 利用物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置制备氢气的条件及结果

[0046]

实施条件					
氧载体转子材料	生物质进料速率	热解反应器温度	化学链制氢反应器温度	惰性气体流量	水蒸气流量(120℃)
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	3kg/h	825℃	950℃	50L/min	50L/min
实施结果					
H ₂ 含量	CO ₂ 含量	CO 含量	CH ₄	N ₂	
96.2%	0.62%	0.06%	0.02%	3.1%	

[0047] 实施例 4：

[0048] 利用实施例 1 的设备,按照施例 2 的工艺流程,按表 3 的实施条件制备氢气,并通过气相色谱对生成气体进行分析,结果如下:

[0049] 表 3 利用物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置制备氢气的条件及结果

[0050]

实施条件					
氧载体转子材料	生物质进料速率	热解反应器温度	化学链制氢反应器温度	惰性气体流量	水蒸气流量(120℃)
CuO	6kg/h	850℃	850℃	60L/min	50L/min
实施结果					
H ₂ 含量	CO ₂ 含量	CO 含量	CH ₄	N ₂	
95.6%	0.52%	0.03%	0.01%	3.82%	

[0051] 实施例 5：

[0052] 利用实施例 1 的设备,按照施例 2 的工艺流程,按表 4 的实施条件制备氢气,并通

过气相色谱对生成气体进行分析,结果如下:

[0053] 表 4 利用物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置制备氢气的条件及结果

[0054]

实施条件					
氧载体转子 材料	生物质进 料速率	热解反应器 温度	化学链制氢 反应器温度	惰性气体流量	水蒸气流量 (120℃)
NiFe ₂ O ₄	5kg/h	800℃	800℃	50L/min	50L/min
实施结果					
H ₂ 含量	CO ₂ 含量	CO 含量	CH ₄	N ₂	
96.6%	0.62%	0.02%	0.16%	2.2%	

[0055] 实施例 6 :

[0056] 利用实施例 1 的设备,采用氧载体蜂窝状孔道直径为 2mm,按照施例 2 的工艺流程,按表 5 的实施条件制备氢气,并通过气相色谱对生成气体进行分析,结果如下:

[0057] 表 5 利用物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置制备氢气的条件及结果

[0058]

实施条件					
氧载体转子 材料	生物质进 料速率	热解反应器 温度	化学链制氢 反应器温度	惰性气体流量	水蒸气流量 (120℃)
NiFe ₂ O ₄	5kg/h	850℃	800℃	50L/min	50L/min
实施结果					

[0059]

H ₂ 含量	CO ₂ 含量	CO 含量	CH ₄	N ₂
97.3%	0.42%	0.02%	0.26%	2.1%

[0060] 实施例 7 :

[0061] 利用实施例 1 的设备,采用氧载体蜂窝状孔道直径为 6mm,按照施例 2 的工艺流程,按表 6 的实施条件制备氢气,并通过气相色谱对生成气体进行分析,结果如下:

[0062] 表 6 利用物质热解及化学链制氢耦合连续反应装置制备氢气的条件及结果

[0063]

实施条件					
氧载体转子 材料	生物质进 料速率	热解反应器 温度	化学链制氢 反应器温度	惰性气体流量	水蒸气流量 (120℃)
NiFe ₂ O ₄	5kg/h	800℃	1000℃	50L/min	50L/min
实施结果					
H ₂ 含量	CO ₂ 含量	CO 含量	CH ₄	N ₂	
98.1%	0.48%	0.03%	0.01%	1.2 %	

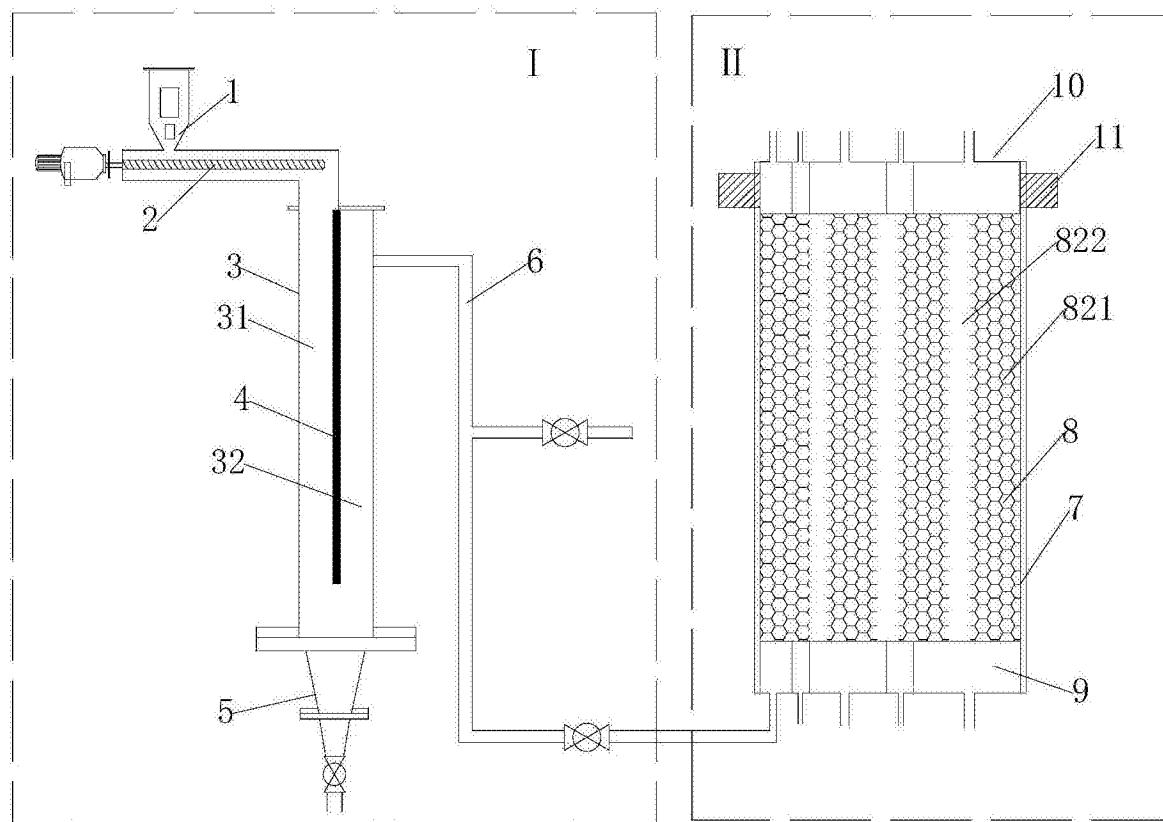


图 1

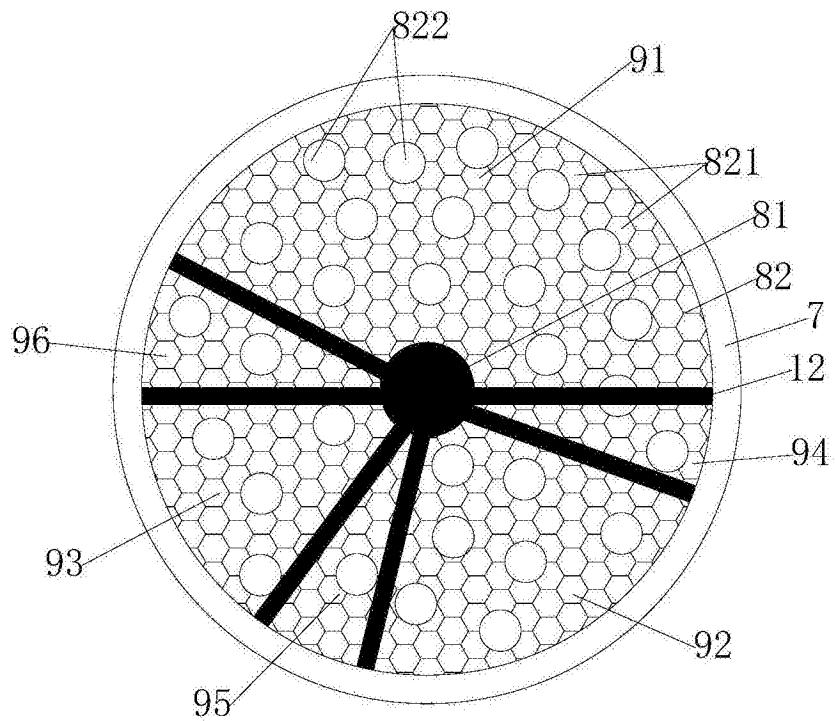


图 2

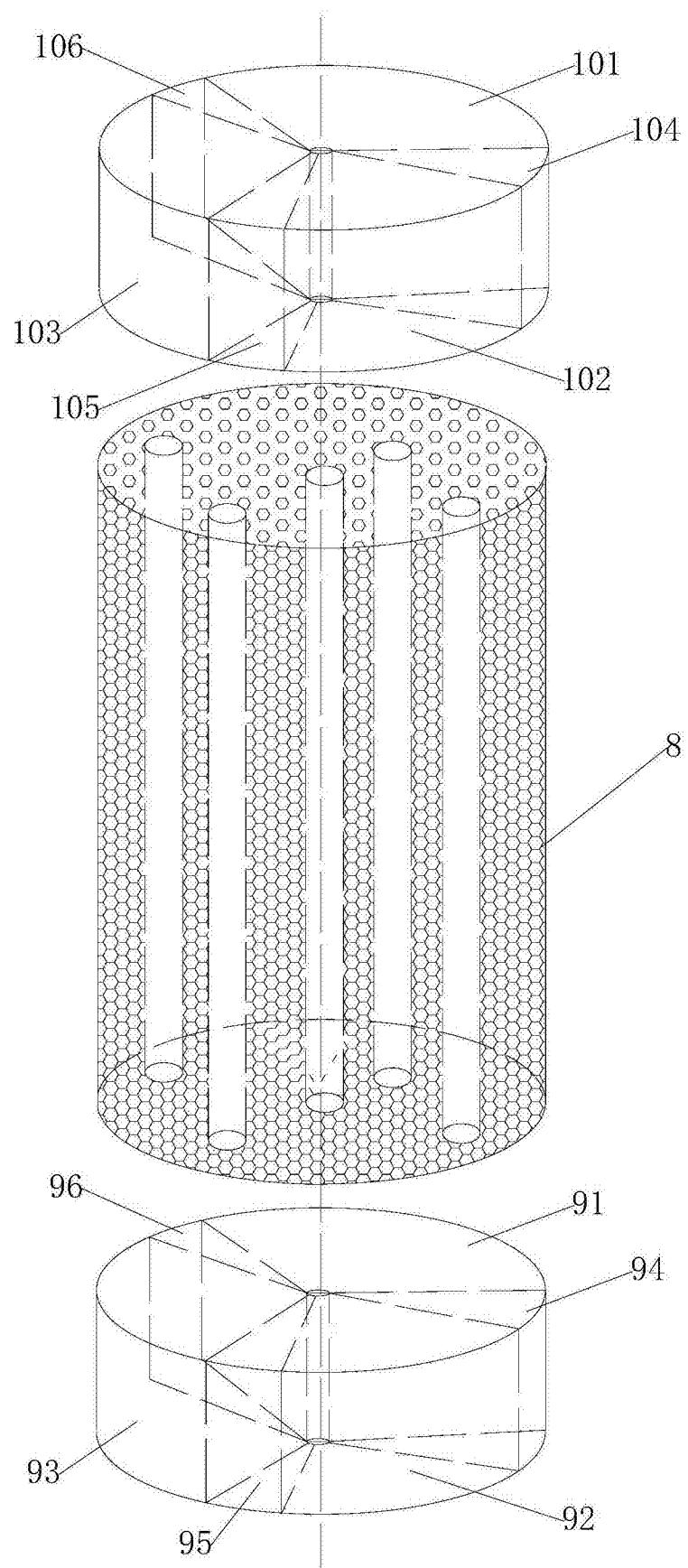


图 3