



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105967144 B

(45)授权公告日 2017.12.29

(21)申请号 201610302025.6

(22)申请日 2016.05.09

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105967144 A

(43)申请公布日 2016.09.28

(73)专利权人 中国船舶重工集团公司第七一二  
研究所

地址 430064 湖北省武汉市洪山区狮子山  
街汽校一村

专利权人 湖北长海新能源科技有限公司

(72)发明人 吴飞 范晶 周阳宁 周琰 李俊

(74)专利代理机构 武汉凌达知识产权事务所  
(特殊普通合伙) 42221

代理人 宋国荣

(51)Int.Cl.

C01B 3/32(2006.01)

(56)对比文件

CN 101033059 A, 2007.09.12, 说明书第4页  
实施例1-3段, 附图1.

CN 201343445 Y, 2009.11.11, 权利要求1,  
说明书第2页倒数第一段至第三页第二段, 附图  
1.

审查员 索大鹏

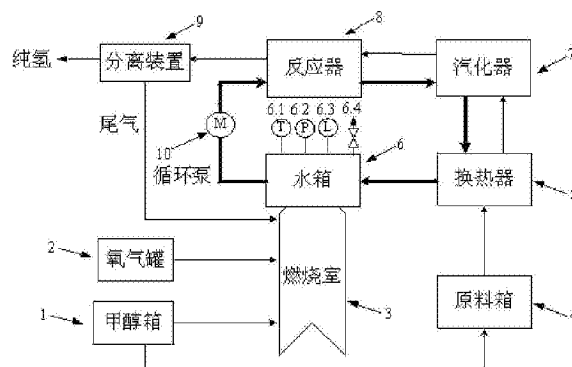
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种用于甲醇重整制氢反应的供热方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于甲醇重整制氢反应的供热方法,其供热系统包括甲醇箱、氧气罐、燃烧室、原料箱、换热器、水箱、汽化器、反应器、分离装置、循环泵;所述供热系统以甲醇和通过分离装置得到的含氢尾气为燃料,以压缩氧气为氧化剂,两者在燃烧室进行燃烧,为水箱供热,将水箱中的水和乙二醇或丙三醇的混合物转化为高温高压蒸汽,并通过循环泵呈闭式循环流动,高温高压蒸汽先后为重整反应器、汽化器、换热器提供热量,使甲醇水反应原料逐步升温、汽化,达到重整反应温度,在反应器中进行重整反应制取氢气。本发明提供的一种用于甲醇重整制氢反应的供热方法具有结构简单、热量利用率高、可靠性好、维护方便、运营成本低等优点。



1. 一种用于甲醇重整制氢反应的供热方法,其特征在于,供热系统包括甲醇箱(1)、氧气罐(2)、燃烧室(3)、原料箱(4)、换热器(5)、水箱(6)、汽化器(7)、反应器(8)、分离装置(9)、循环泵(10);所述供热系统以甲醇和通过分离装置(9)得到的含氢尾气为燃料,以压缩氧气为氧化剂,两者在燃烧室(3)进行燃烧,为水箱(6)供热,将水箱(6)中的水和乙二醇或丙三醇的混合物转化为高温高压蒸汽,并通过循环泵(10)呈闭式循环流动,高温高压蒸汽先后为重整反应器(8)、汽化器(7)、换热器(5)提供热量,使甲醇水反应原料逐步升温、汽化,达到重整反应温度,在反应器(8)中进行重整反应制取氢气;氧气罐(2)中的氧气为压缩气态或液态的工业级氧气,氧气罐(2)中的氧气其表压压力为0.1~2.0MPa;所述工业级氧气纯度 $\geq 99.5\%$ ;所述水箱(6)中的水为去离子水,水中添加的乙二醇或丙三醇的比例为1~10wt%。

2. 根据权利要求1所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法,其特征在于,所述甲醇箱(1)中的甲醇既作为燃料供给燃烧室(3),也作为反应原料供给原料箱(4),甲醇的供应通过计量泵和质量流量控制器进行控制。

3. 根据权利要求1所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法,其特征在于,所述水箱(6)上安装包括温度变送器(6.1)、压力变送器(6.2)、液位传感器(6.3)、安全阀(6.4)部件,用于监控水箱(6)内高温高压蒸汽的温度、压力和水的液位值,当水箱(6)内压力超过设定值时,通过安全阀(6.4)及时泄压。

4. 根据权利要求1所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法,其特征在于,所述水箱(6)内的水汽化后得到的高温高压蒸汽的温度范围为120~300℃,压力范围为0.5~3.0MPa,高温高压蒸汽与流经换热器(5)、汽化器(7)、反应器(8)的原料形成对流换热。

5. 根据权利要求4所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法,其特征在于,所述反应器(8)的原料为甲醇水混合液。

6. 根据权利要求1所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法,其特征在于,所述分离装置(9)为变压吸附装置或钯膜纯化装置。

7. 根据权利要求1所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法,其特征在于,所述循环泵(10)为高压循环泵。

## 一种用于甲醇重整制氢反应的供热方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于热量供应与传输技术领域,涉及一种供热方法,特别涉及一种用于甲醇重整制氢反应的供热方法。

### 背景技术

[0002] 环境污染、能源危机的日益严峻,使开发新能源成为解决该问题的有效途径。氢能高效、环保,是公认的未来理想能源,正吸引着越来越多的研究人员投入到氢能的研究与开发之中。电化学和热化学是氢利用的两种方式,电化学在常温下释放能量,产物是水,几乎对环境无任何污染。氢的燃烧热值高,热值为 $14.3 \times 10^7 \text{J/kg}$ ,每千克氢燃烧后的热量,约为汽油的3倍,酒精的3.9倍,焦炭的4.5倍;除核燃料外,氢的发热值是所有化石燃料和生物燃料中最高的。

[0003] 目前,主要的制氢技术包括化石燃料制氢、水电解制氢、太阳能制氢、生物质制氢等。燃料重整是化石燃料制氢的重要方式,它是将高能量密度的化石燃料在一定催化剂条件下转化为富氢气体的过程。众多可用于燃料重整的原料中,甲醇等低碳醇燃料来源广泛,可从生物质制取,价格低廉,制备工艺条件缓和,碳化污染较小,是用于移动氢源的理想原料选择。

[0004] 甲醇重整制氢方式主要有三种:自供热重整、部分氧化重整和蒸汽重整,采用哪种方式制氢取决于使用条件和燃料要求。甲醇水蒸汽重整制氢反应是甲醇、脱盐水混合后经加热汽化后进入重整反应器,在一定的温度、压力和催化剂条件下发生甲醇裂解和一氧化碳水气转化反应,产生氢气、二氧化碳及微量的一氧化碳。甲醇重整制氢具有反应温度低、出口 $\text{H}_2$ 含量高且 $\text{CO}$ 含量少等特点,其总反应式如下:

[0005]  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2 - 49.5 \text{kJ/mol}$

[0006] 甲醇重整制氢反应温度为 $220 \sim 280^\circ\text{C}$ ,是吸热反应,因此需要外界提供热量。目前,现有甲醇重整制氢反应装置普遍以导热油作为加热、传热载体。导热油多为高沸点的烷基苯型、矿物型硅油,其加热主要有两种方式,一种是采用电加热,即采用220V或380V的电源,通过电热丝对导热油进行加热;另一种是通过燃烧柴油、煤等化石燃料对导热油进行锅炉式加热。导热油为传热载体的优点在于控温较精确,重整反应器内部受热均匀,使用安全性好,其不足之处在于:随着使用时间延长,导热油容易发生热裂解、热聚合等反应,导致导热油的流动性变差而产生结焦、堵塞油管甚至引发爆管事故。因此,需要定期监测导热油的黏度、酸值、残炭、闪点等参数,并及时清除罐内油渣,定期更换新的导热油。这样,甲醇重整制氢反应中设备系统需定期停车,设备运行可靠性将受到极大影响。此外,受限于液体的不可压缩性,导热油设备系统为开放式的加热系统,其长期工作时,导热油中低分子量组分的挥发对作业环境也会造成严重污染。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是针对现有甲醇制氢反应供热技术中的不足,提供一种结构简单、

热量利用率高、可靠性好、维护方便、运营成本低等优点的用于甲醇重整制氢反应的供热方法。

[0008] 本发明为解决上述问题所采用的技术方案是：

[0009] 一种用于甲醇重整制氢反应的供热方法，其供热系统包括甲醇箱、氧气罐、燃烧室、原料箱、换热器、水箱、汽化器、反应器、分离装置、循环泵；所述供热系统以甲醇和通过分离装置得到的含氢尾气为燃料，以压缩氧气为氧化剂，两者在燃烧室进行燃烧，为水箱供热，将水箱中的水和乙二醇或丙三醇的混合物转化为高温高压蒸汽，并通过循环泵呈闭式循环流动，高温高压蒸汽先后为重整反应器、汽化器、换热器提供热量，使甲醇水反应原料逐步升温、汽化，达到重整反应温度，在反应器中进行重整反应制取氢气。

[0010] 进一步的技术方案是：

[0011] 所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法，其甲醇箱中的甲醇既作为燃料供给燃烧室，也作为反应原料供给原料箱，甲醇的供应通过计量泵和质量流量控制器进行控制。

[0012] 所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法，其氧气罐中的氧气为压缩气态或液态的工业级氧气，氧气罐中的氧气其表压压力为0.1~2.0MPa。

[0013] 所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法，所述工业级氧气纯度 $\geq 99.5\%$ 。

[0014] 所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法，其水箱上安装包括温度变送器、压力变送器、液位传感器、安全阀部件，用于监控水箱内高温高压蒸汽的温度、压力和水的液位值，当水箱内压力超过设定值时，通过安全阀及时泄压。

[0015] 所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法，其水箱内的水汽化后得到的高温高压蒸汽的温度范围为120~300℃，压力范围为0.5~3.0MPa，高温高压蒸汽与流经换热器、汽化器、反应器的原料形成对流换热。

[0016] 所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法，其反应器的原料为甲醇水混合液。

[0017] 所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法，其水箱中的水为去离子水，水中添加的乙二醇或丙三醇的比例为1~10wt%。

[0018] 所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法，其分离装置为变压吸附装置或钯膜纯化装置。

[0019] 所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法，其循环泵为高压循环泵。

[0020] 本发明的有益效果在于：

[0021] 1、本发明提供一种用于甲醇重整制氢反应的供热方法，其供热系统具有结构简单、可靠性高、操作方便等特点。

[0022] 2、本发明以高温高压蒸汽为传热载体，不会发生结垢、堵塞管道等现象，并通过高压循环泵呈闭式循环流动，不仅热量利用率高、使用维护方便，还提高了甲醇制氢装置的生产效率，大幅降低了运营成本，且对环境无任何污染。

## 附图说明

[0023] 图1是本发明提供的一种用于甲醇重整制氢反应的供热方法的系统连接关系与流程示意图。

[0024] 图中标记对应的设备名称为：1—甲醇箱，2—氧气罐，3—燃烧室，4—原料箱，5—换热器，6—水箱，6.1—温度变送器，6.2—压力变送器，6.3—液位变送器，6.4—安全阀，

7—汽化器,8—反应器,9—分离装置,10—循环泵。

### 具体实施方式

[0025] 结合附图和实施例对本发明作进一步说明如下:

[0026] 实施例1:如图1所示,是一个基本实施例。一种用于甲醇重整制氢反应的供热方法,其供热系统包括甲醇箱1、氧气罐2、燃烧室3、原料箱4、换热器5、水箱6、汽化器7、反应器8、分离装置9、循环泵10;所述供热系统以甲醇箱1中的甲醇和通过分离装置9得到的含氢尾气为燃料,以氧气罐2中的压缩氧气为氧化剂,两者在燃烧室3进行燃烧,为水箱6供热,将水箱6中的水和乙二醇或丙三醇的混合物转化为高温高压蒸汽,并通过循环泵10呈闭式循环流动,高温高压蒸汽先后为重整反应器8、汽化器7、换热器5提供热量,使甲醇水反应原料逐步升温、汽化,达到重整反应温度,在反应器8中进行重整反应制取氢气。

[0027] 所述甲醇箱1的一个出口以及氧气罐2的出口分别与燃烧室3进口联通;甲醇箱1的另一个出口与原料箱4进口联通;原料箱4、换热器5、汽化器7、反应器8、分离装置9顺序联通;燃烧室3与水箱6联通,同时燃烧室3还与分离装置9联通;从水箱6至循环泵10、反应器8、汽化器7、换热器5,再到水箱6联通构成闭式循环流动回路。

[0028] 实施例2:是在实施例1基础上的进一步的实施例。所述的用于甲醇重整制氢反应的供热方法,其甲醇箱1中的甲醇既作为燃料供给燃烧室3,也作为反应原料供给原料箱4,甲醇的供应通过计量泵和质量流量控制器进行控制。所述的氧气罐2中的氧气为压缩气态或液态的工业级氧气,氧气罐2中的氧气其表压压力为0.1~2.0MPa。所述的工业级氧气纯度 $\geq 99.5\%$ 。所述的水箱6上安装包括温度变送器6.1、压力变送器6.2、液位传感器6.3、安全阀6.4部件,用于监控水箱6内高温高压蒸汽的温度、压力和水的液位值,当水箱6内压力超过设定值时,通过安全阀6.4及时泄压。所述的水箱6内的水汽化后得到的高温高压蒸汽的温度范围为120~300℃,压力范围为0.5~3.0MPa,高温高压蒸汽与流经换热器5、汽化器7、反应器8的原料形成对流换热,以提高两种介质的换热效率。所述的反应器8的原料为甲醇水混合液。所述的水箱6中的水为去离子水,水中添加的乙二醇或丙三醇的比例为1~10wt%,既用于降低蒸汽的流阻,也可作为防冻剂。所述的分离装置9为变压吸附装置或钯膜纯化装置。所述的循环泵10为高压循环泵。

[0029] 实施例3:与实施2不同的是,所述氧气罐2中的氧气为压缩气态的工业级氧气,纯度为:99.5%,其表压压力为0.5MPa。所述水箱6当箱内压力超过设定值1.5MPa时,可通过安全阀6.4及时泄压。所述水箱6内高温高压蒸汽的温度为 $220 \pm 10^\circ\text{C}$ ,压力范围 $1.2 \pm 0.1\text{MPa}$ ,高温高压蒸汽与流经换热器5、汽化器7、反应器8的原料甲醇水混合液形成对流热传递,以提高两种介质的换热效率。

[0030] 实施例4:与实施2不同的是,所述水箱6中的水为去离子水,水中添加有5wt%的乙二醇,既用于降低蒸汽的流阻,也可作为防冻剂。所述重整反应所得产物气的分离装置9为变压吸附装置。

[0031] 实施例5:所述氧气罐2中的氧气为压缩气态的工业级氧气纯度为:99.9%,其表压压力为2.0MPa。所述水箱6当箱内压力超过设定值3.0MPa时,可通过安全阀6.4及时泄压。所述水箱6内高温高压蒸汽的温度为 $280 \pm 10^\circ\text{C}$ ,压力范围 $2.5 \pm 0.1\text{MPa}$ ,高温高压蒸汽与流经换热器5、汽化器7、反应器8的原料为甲醇水混合液形成对流热传递,以提高两种介质的换

热效率。

[0032] 实施例6:所述水箱6中的水为去离子水,水中添加有10wt%的丙三醇,既用于降低蒸汽的流阻,也可作为防冻剂。所述重整反应所得产物气的分离装置9为钯膜纯化装置。

[0033] 本发明的权利要求保护范围不限于上述实施例。

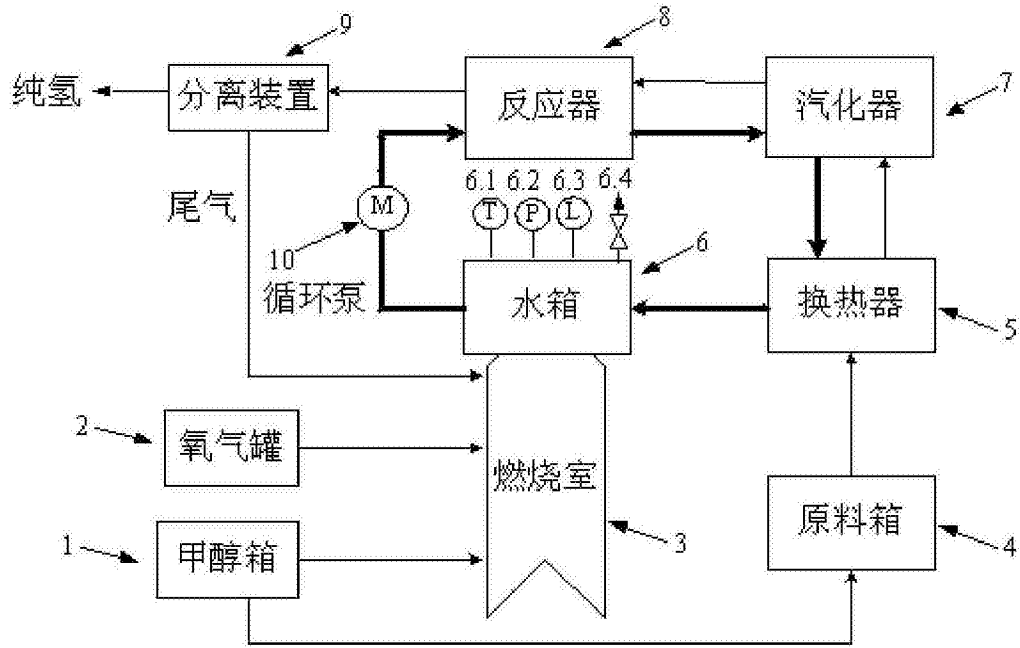


图1