



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102897712 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201210339913. 7

CN 1597104 A, 2005. 03. 23, 全文.

(22) 申请日 2012. 09. 13

CN 102616740 A, 2012. 08. 01, 全文.

(73) 专利权人 上海合既得动氢机器有限公司
地址 201612 上海市松江区新飞路 1500 弄
18 号楼

审查员 白璐

(72) 发明人 向华 庞娟娟 向德成

(74) 专利代理机构 上海金盛协力知识产权代理
有限公司 31242

代理人 王松

(51) Int. Cl.

C01B 3/32(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 202808344 U, 2013. 03. 20, 权利要求 1,
5.

JP 2755685 B2, 1998. 03. 06, 全文.

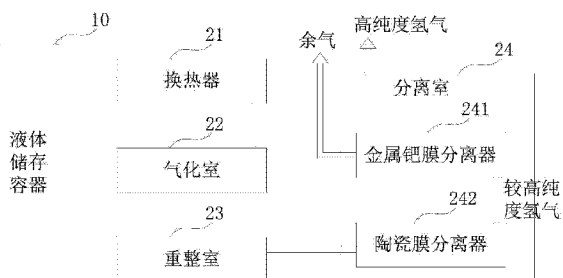
权利要求书4页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

一种甲醇水制氢系统及其制氢方法

(57) 摘要

本发明揭示了一种甲醇水制氢系统及其制氢方法,所述系统包括液体储存容器、换热器、气化室、重整室、分离室;液体储存容器、换热器、气化室、重整室、分离室通过管路依次连接;分离室内设有陶瓷膜分离器、金属钯膜分离器,进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理,得到较高纯度的氢气;较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器,得到更高纯度的氢气。本发明提出的甲醇水制氢系统及其制氢方法,在分离室中,将经过重整的气体先通过陶瓷膜分离器分离出较高纯度的氢气(纯度为 99% 左右),而后经过金属钯膜分离器分离出高纯度的氢气(纯度为 99. 9999% 以上)。从而可以满足制得高纯度氢气的前提下,大幅度降低制备成本,同时提高生产效率。



1. 一种甲醇水制氢系统,其特征在于,所述系统包括:液体储存容器、主制氢设备、一个或多个子制氢设备;

一个或多个子制氢设备制得的氢气或 / 和余气作为主制氢设备的初始启动能源,当子制氢设备制得的部分氢气或 / 和余气满足设定量时,启动主制氢设备;此后,主制氢设备制得的氢气或 / 和余气维持主制氢设备运行;

所述子制氢设备包括:小功率电机、子换热器、子气化室、子重整室、子分离室;所述液体储存容器、子换热器、子气化室、子重整室、子分离室通过管路依次连接;

所述小功率电机用以满足子气化室、子重整室、子分离室的环境参数;液体储存容器中的甲醇和水经过处理输送至子重整室重整、子分离室分离;将制得的氢气及余气燃烧,为主制氢设备需要加热的元件提供热量;待主制氢设备正常工作后子制氢设备停止工作;

所述主制氢设备包括:换热器、气化室、重整室、分离室;所述液体储存容器、换热器、气化室、重整室、分离室通过管路依次连接;

所述液体储存容器中的甲醇和水通过输送装置输送至换热器换热,换热后进入气化室气化;

气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室,重整室内设有催化剂:Cu-ZnO-Al₂O₃ 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO;重整室内的温度为 370° -409° ;

重整室与分离室之间的传送通道设有一预热控温机构,该预热控温机构用以加热从重整室输出的气体;所述预热控温机构作为重整室与分离室之间的缓冲,使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近;

所述分离室的温度设定为 410° -430° ,重整室内的温度低于分离室内的温度;所述分离室内设有陶瓷膜分离器、金属钯膜分离器,进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理,得到较高纯度的氢气,余气排出;较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器,得到更高纯度的氢气,余气排出;

所述分离室连接有氢气管路、余气管路,氢气从氢气管路输出,余气通过余气管路输出;

通过分离室输出的余气为所述换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构提供加热能源;所述设备还包括余气量检测单元,当检测到余气不足设定量时,将设定氢气分流输送至换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构,以保证换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构的温度条件。

2. 一种甲醇水制氢系统,其特征在于,所述系统包括:液体储存容器、换热器、气化室、重整室、分离室;

所述液体储存容器、换热器、气化室、重整室、分离室通过管路依次连接;

所述分离室内设有陶瓷膜分离器、金属钯膜分离器,进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理,得到较高纯度的氢气;较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器,得到更高纯度的氢气。

3. 根据权利要求 2 所述的甲醇水制氢系统,其特征在于:

所述重整室内的温度设定为 370° -409° ,所述分离室的温度设定为 410° -430° ,重整室内的温度低于分离室内的温度;

所述重整室与分离室之间的传送通道设有一预热控温机构,该预热控温机构用以加热

从重整室输出的气体；所述预热控温机构作为重整室与分离室之间的缓冲，使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近。

4. 根据权利要求 3 所述的甲醇水制氢系统，其特征在于：

所述分离室连接有氢气管路、余气管路，氢气从氢气管路输出，余气通过余气管路输出；

通过分离室输出的余气为所述换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构提供加热能源；所述设备还包括余气量检测单元，当检测到余气不足设定量时，将设定氢气流输送至换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构，以保证换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构的温度条件。

5. 根据权利要求 2 所述的甲醇水制氢系统，其特征在于：

所述系统包括主制氢设备，所述换热器、气化室、重整室、分离室构成了主制氢设备的主要部件；

所述系统还包括一个或多个子制氢设备；所述子制氢设备制得的氢气或 / 和余气作为主制氢设备的初始启动能源，当子制氢设备制得的部分氢气或 / 和余气满足设定量时，启动主制氢设备；此后，主制氢设备制得的氢气或 / 和余气维持主制氢设备运行；

所述子制氢设备包括：小功率电机、子换热器、子气化室、子重整室、子分离室；所述液体储存容器、子换热器、子气化室、子重整室、子分离室通过管路依次连接；

所述小功率电机用以满足子气化室、子重整室、子分离室的环境参数；液体储存容器中的甲醇和水经过处理输送至子重整室重整、子分离室分离；将制得的氢气及余气燃烧，为主制氢设备需要加热的元件提供热量；待主制氢设备正常工作后子制氢设备停止工作。

6. 根据权利要求 2 所述的甲醇水制氢系统，其特征在于：

所述分离室内设有一个或多个陶瓷膜分离器、一个或多个金属钯膜分离器；

将从重整室输送来的气体先经过串联的陶瓷膜分离器分离出较高纯度的氢气，而后将分离得到的氢气经过串联的各金属钯膜分离器进一步分离，得到高纯度的氢气。

7. 一种权利要求 1 所述甲醇水制氢系统的制氢方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：

步骤一、子制氢设备制氢步骤；

步骤 S11、所述小功率电机启动，满足子气化室、子重整室、子分离室的环境参数；

步骤 S12、液体储存容器中的甲醇和水经过加热进入子气化室气化；

步骤 S13、气化后的气体输送至子重整室重整，重整室内的温度为 370° - 409° ；重整室内设有催化剂： $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO ；

步骤 S14、将制得的气体通过子分离室分离出氢气及余气，所述分离室的温度设定为 410° - 430° ；或者，不经过分离直接进入步骤 S15；

步骤 S15、将制得的氢气及余气燃烧，为主制氢设备需要加热的元件提供热量；待主制氢设备正常工作后子制氢设备停止工作；

步骤二、主制氢设备制氢步骤；

步骤 S21、所述液体储存容器中的甲醇和水通过输送装置输送至换热器换热，换热后进入气化室气化；

步骤 S22、气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室，重整室内设有催化剂；

Cu-ZnO-Al₂O₃ 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO ;重整室内的温度为 370° -409° ;

步骤 S23、重整室与分离室之间的传送通道设有一预热控温机构,该预热控温机构用以加热从重整室输出的气体 ;所述预热控温机构作为重整室与分离室之间的缓冲,使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近 ;

步骤 S24、所述分离室的温度设定为 410° -430° ,重整室内的温度低于分离室内的温度 ;所述分离室内设有陶瓷膜分离器、金属钯膜分离器,进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理,得到较高纯度的氢气,余气排出 ;较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器,得到更高纯度的氢气,余气排出 ;所述分离室连接有氢气管路、余气管路,氢气从氢气管路输出,余气通过余气管路输出 ;

步骤 S25、通过分离室输出的余气为所述换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构提供加热能源 ;所述设备还包括余气量检测单元,当检测到余气不足设定量时,将设定氢气流输送至换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构,以保证换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构的温度条件。

8. 一种权利要求 2 所述甲醇水制氢系统的制氢方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤 :

步骤 21、所述液体储存容器中的甲醇和水通过输送装置输送至换热器换热,换热后进入气化室气化 ;

步骤 22、气化后的气体进入重整室重整 ;

步骤 23、进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理,得到较高纯度的氢气,余气排出 ;较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器,得到更高纯度的氢气,余气排出。

9. 根据权利要求 8 所述的制氢方法,其特征在于 :

所述方法在步骤 21 之前还包括子制氢设备制氢步骤,通过子制氢设备制氢,将制得的氢气及余气燃烧,产生的能量提供给换热器、气化室、重整室、分离室 ;所述子制氢设备包括 :小功率电机、子换热器、子气化室、子重整室、子分离室 ;所述液体储存容器、子换热器、子气化室、子重整室、子分离室通过管路依次连接 ;具体包括 :

步骤 11、所述小功率电机启动,满足子气化室、子重整室、子分离室的环境参数 ;

步骤 12、液体储存容器中的甲醇和水经过加热进入子气化室气化 ;

步骤 13、气化后的气体输送至子重整室重整,重整室内的温度为 370° -409° ;重整室内设有催化剂 :Cu-ZnO-Al₂O₃ 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO ;

步骤 14、将制得的气体通过子分离室分离出氢气及余气,所述分离室的温度设定为 410° -430° ;或者,不经过分离直接进入步骤 S15 ;

步骤 15、将制得的氢气及余气燃烧,为主制氢设备需要加热的元件提供热量 ;待主制氢设备正常工作后子制氢设备停止工作。

10. 根据权利要求 8 所述的制氢方法,其特征在于 :

所述步骤 21、步骤 22、步骤 23 构成了主制氢设备制氢流程的一部分,主制氢设备制氢流程具体包括 :

步骤 21、所述液体储存容器中的甲醇和水通过输送装置输送至换热器换热,换热后进入气化室气化 ;

步骤 22、气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室,重整室内设有催化剂 :Cu-ZnO-Al₂O₃

或 / 和 Cu-ZnO-ZrO₂ ;重整室内的温度为 370° -409° ;

步骤 220、重整室与分离室之间的传送通道设有一预热控温机构,该预热控温机构用以加热从重整室输出的气体 ;所述预热控温机构作为重整室与分离室之间的缓冲,使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近 ;

步骤 23、所述分离室的温度设定为 410° -430° ,重整室内的温度低于分离室内的温度 ;所述分离室内设有陶瓷膜分离器、金属钯膜分离器,进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理,得到较高纯度的氢气,余气排出 ;较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器,得到更高纯度的氢气,余气排出 ;所述分离室连接有氢气管路、余气管路,氢气从氢气管路输出,余气通过余气管路输出 ;

步骤 24、通过分离室输出的余气为所述换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构提供加热能源 ;所述设备还包括余气量检测单元,当检测到余气不足设定量时,将设定氢气分流输送至换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构,以保证换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构的温度条件。

一种甲醇水制氢系统及其制氢方法

技术领域

[0001] 本发明属于氢气制备技术领域,涉及一种制氢系统,尤其涉及一种甲醇水制氢系统;同时,本发明还涉及一种甲醇水制氢方法。

背景技术

[0002] 在众多的新能源中,氢能将会成为 21 世纪最理想的能源。这是因为,在燃烧相同重量的煤、汽油和氢气的情况下,氢气产生的能量最多,而且它燃烧的产物是水,没有灰渣和废气,不会污染环境;而煤和石油燃烧生成的是二氧化碳和二氧化硫,可分别产生温室效应和酸雨。煤和石油的储量是有限的,而氢主要存于水中,燃烧后唯一的产物也是水,可源源不断地产生氢气,永远不会用完。

[0003] 氢是一种无色的气体。燃烧一克氢能释放出 142 千焦耳的热量,是汽油发热量的 3 倍。氢的重量特别轻,它比汽油、天然气、煤油都轻多了,因而携带、运送方便,是航天、航空等高速飞行交通工具最合适的燃料。氢在氧气里能够燃烧,氢气火焰的温度可高达 2500℃,因而人们常用氢气切割或者焊接钢铁材料。

[0004] 在大自然中,氢的分布很广泛。水就是氢的大“仓库”,其中含有 11% 的氢。泥土里约有 1.5% 的氢;石油、煤炭、天然气、动植物体内等都含有氢。氢的主体是以化合物水的形式存在的,而地球表面约 70% 为水所覆盖,储水量很大,因此可以说,氢是“取之不尽、用之不竭”的能源。如果能用合适的方法从水中制取氢,那么氢也将是一种价格相当便宜的能源。

[0005] 氢的用途很广,适用性强。它不仅能用作燃料,而且金属氢化物具有化学能、热能和机械能相互转换的功能。例如,储氢金属具有吸氢放热和吸热放氢的本领,可将热量储存起来,作为房间内取暖和空调使用。

[0006] 氢作为气体燃料,首先被应用在汽车上。1976 年 5 月,美国研制出一种以氢作燃料的汽车;后来,日本也研制成功一种以液态氢为燃料的汽车;70 年代末期,前联邦德国的奔驰汽车公司已对氢气进行了试验,他们仅用了五千克氢,就使汽车行驶了 110 公里。

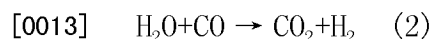
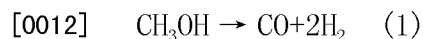
[0007] 用氢作为汽车燃料,不仅干净,在低温下容易发动,而且对发动机的腐蚀作用小,可延长发动机的使用寿命。由于氢气与空气能够均匀混合,完全可省去一般汽车上所用的汽化器,从而可简化现有汽车的构造。更令人感兴趣的是,只要在汽油中加入 4% 的氢气。用它作为汽车发动机燃料,就可节油 40%,而且无需对汽油发动机作多大的改进。

[0008] 氢气在一定压力和温度下很容易变成液体,因而将它用铁罐车、公路拖车或者轮船运输都很方便。液态的氢既可用于汽车、飞机的燃料,也可用作火箭、导弹的燃料。美国飞往月球的“阿波罗”号宇宙飞船和我国发射人造卫星的长征运载火箭,都是用液态氢作燃料的。

[0009] 另外,使用氢—氢燃料电池还可以把氢能直接转化成电能,使氢能的利用更为方便。目前,这种燃料电池已在宇宙飞船和潜艇上得到使用,效果不错。当然,由于成本较高,一时还难以普遍使用。

[0010] 现在世界上氢的年产量约为 3600 万吨,其中绝大部分是从石油、煤炭和天然气中制取的,这就得消耗本来就很紧缺的矿物燃料;另有 4%的氢是用电解水的方法制取的,但消耗的电能太多,很不划算,因此,人们正在积极探索研究制氢新方法。而用甲醇、水重整制氢可减少化工生产中的能耗和降低成本,有望替代被称为“电老虎”的“电解水制氢”的工艺,利用先进的甲醇蒸气重整——变压吸附技术制取纯氢和富含 CO₂ 的混合气体,经过进一步的后处理,可同时得到氢气和二氧化碳气。

[0011] 甲醇与水蒸气在一定的温度、压力条件下通过催化剂,在催化剂的作用下,发生甲醇裂解反应和一氧化碳的变换反应,生成氢和二氧化碳,这是一个多组份、多反应的气固催化反应系统。反应方程如下:



[0015] 重整反应生成的 H₂ 和 CO₂,再经过变压吸附法(PSA)或钯膜分离将 H₂ 和 CO₂ 分离,得到高纯氢气。变压吸附法的耗能高、设备大,且不适合小规模制氢。

[0016] 然而,现有的钯膜分离过程中,通常有两种钯膜,一种是陶瓷钯膜,一种是金属钯膜。陶瓷钯膜的优势在于成本低,效率高,产量大;缺点在于制得氢气的纯度较低,通常利用陶瓷钯膜的分离方式,制得氢气的纯度在 99% 左右。金属钯膜的优势在于制得氢气的纯度高,通常为 99.999% 以上;缺点在于设备成本高,制备过程消耗的能量多,效率低,产量小。如今还没有一套方案,可以在低成本条件下制备高纯度的氢气。

[0017] 如今制备高纯度氢气通常仅能使用金属钯膜分离器,成本非常昂贵、且生产效率低下,从而大幅提升了制造成本,生产效率却很低。这项难题使得氢气的产业化道路停滞不前,本发明找到了解决方案。

[0018] 此外,现有的氢气制造设备为了让设备启动,需要大功率的电机,通常在 3000KW 以上,单单电机就需要占用大量的空间,使得设备无法小型化,移动性也很差。

发明内容

[0019] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种甲醇水制氢系统,可在低成本的前提下大幅提高高纯度氢气的制备效率。

[0020] 此外,本发明还提供一种甲醇水制氢方法,可在低成本的前提下大幅提高高纯度氢气的制备效率。

[0021] 为解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0022] 一种甲醇水制氢系统,所述系统包括:液体储存容器、主制氢设备、一个或多个子制氢设备;

[0023] 一个或多个子制氢设备制得的氢气或 / 和余气作为主制氢设备的初始启动能源,当子制氢设备制得的部分氢气或 / 和余气满足设定量时,启动主制氢设备;此后,主制氢设备制得的氢气或 / 和余气维持主制氢设备运行;

[0024] 所述子制氢设备包括:小功率电机、子换热器、子气化室、子重整室、子分离室;所述液体储存容器、子换热器、子气化室、子重整室、子分离室通过管路依次连接;

[0025] 所述小功率电机用以满足子气化室、子重整室、子分离室的环境参数;液体储存容

器中的甲醇和水经过处理输送至子重整室重整、子分离室分离；将制得的氢气及余气燃烧，为主制氢设备需要加热的元件提供热量；待主制氢设备正常工作后子制氢设备停止工作；

[0026] 所述主制氢设备包括：换热器、气化室、重整室、分离室；所述液体储存容器、换热器、气化室、重整室、分离室通过管路依次连接；

[0027] 所述液体储存容器中的甲醇和水通过输送装置输送至换热器换热，换热后进入气化室气化；

[0028] 气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室，重整室内设有催化剂： $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO ；重整室内的温度为 $370^\circ - 409^\circ$ ；

[0029] 重整室与分离室之间的传送通道设有一预热控温机构，该预热控温机构用以加热从重整室输出的气体；所述预热控温机构作为重整室与分离室之间的缓冲，使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近；

[0030] 所述分离室的温度设定为 $410^\circ - 430^\circ$ ，重整室内的温度低于分离室内的温度；所述分离室内设有陶瓷膜分离器、金属钯膜分离器，进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理，得到较高纯度的氢气，余气排出；较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器，得到更高纯度的氢气，余气排出；

[0031] 所述分离室连接有氢气管路、余气管路，氢气从氢气管路输出，余气通过余气管路输出；

[0032] 通过分离室输出的余气为所述换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构提供加热能源；所述设备还包括余气量检测单元，当检测到余气不足设定量时，将设定氢气流输送至换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构，以保证换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构的温度条件。

[0033] 一种上述甲醇水制氢系统的制氢方法，所述方法包括如下步骤：

[0034] 步骤一、子制氢设备制氢步骤；

[0035] 步骤 S11、所述小功率电机启动，满足子气化室、子重整室、子分离室的环境参数；

[0036] 步骤 S12、液体储存容器中的甲醇和水经过加热进入子气化室气化；

[0037] 步骤 S13、气化后的气体输送至子重整室重整，重整室内的温度为 $370^\circ - 409^\circ$ ；重整室内设有催化剂： $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO ；

[0038] 步骤 S14、将制得的气体通过子分离室分离出氢气及余气，所述分离室的温度设定为 $410^\circ - 430^\circ$ ；或者，不经过分离直接进入步骤 S15；

[0039] 步骤 S15、将制得的氢气及余气燃烧，为主制氢设备需要加热的元件提供热量；待主制氢设备正常工作后子制氢设备停止工作；

[0040] 步骤二、主制氢设备制氢步骤；

[0041] 步骤 S21、所述液体储存容器中的甲醇和水通过输送装置输送至换热器换热，换热后进入气化室气化；

[0042] 步骤 S22、气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室，重整室内设有催化剂： $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO ；重整室内的温度为 $370^\circ - 409^\circ$ ；

[0043] 步骤 S23、重整室与分离室之间的传送通道设有一预热控温机构，该预热控温机构用以加热从重整室输出的气体；所述预热控温机构作为重整室与分离室之间的缓冲，使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近；

[0044] 步骤 S24、所述分离室的温度设定为 410° - 430° ，重整室内的温度低于分离室内的温度；所述分离室内设有陶瓷膜分离器、金属钯膜分离器，进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理，得到较高纯度的氢气，余气排出；较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器，得到更高纯度的氢气，余气排出；所述分离室连接有氢气管路、余气管路，氢气从氢气管路输出，余气通过余气管路输出；

[0045] 步骤 S25、通过分离室输出的余气为所述换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构提供加热能源；所述设备还包括余气量检测单元，当检测到余气不足设定量时，将设定氢气流输送至换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构，以保证换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构的温度条件。

[0046] 一种甲醇水制氢系统，所述系统包括：液体储存容器、换热器、气化室、重整室、分离室；

[0047] 所述液体储存容器、换热器、气化室、重整室、分离室通过管路依次连接；

[0048] 所述分离室内设有陶瓷膜分离器、金属钯膜分离器，进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理，得到较高纯度的氢气；较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器，得到更高纯度的氢气。

[0049] 作为本发明的一种优选方案，所述重整室内的温度设定为 370° - 409° ，所述分离室的温度设定为 410° - 430° ，重整室内的温度低于分离室内的温度；

[0050] 所述重整室与分离室之间的传送通道设有一预热控温机构，该预热控温机构用以加热从重整室输出的气体；所述预热控温机构作为重整室与分离室之间的缓冲，使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近。

[0051] 作为本发明的一种优选方案，所述分离室连接有氢气管路、余气管路，氢气从氢气管路输出，余气通过余气管路输出；

[0052] 通过分离室输出的余气为所述换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构提供加热能源；所述设备还包括余气量检测单元，当检测到余气不足设定量时，将设定氢气流输送至换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构，以保证换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构的温度条件。

[0053] 作为本发明的一种优选方案，所述系统包括主制氢设备，所述换热器、气化室、重整室、分离室构成了主制氢设备的主要部件；

[0054] 所述系统还包括一个或多个子制氢设备；所述子制氢设备制得的氢气或 / 和余气作为主制氢设备的初始启动能源，当子制氢设备制得的部分氢气或 / 和余气满足设定量时，启动主制氢设备；此后，主制氢设备制得的氢气或 / 和余气维持主制氢设备运行；

[0055] 所述子制氢设备包括：小功率电机、子换热器、子气化室、子重整室、子分离室；所述液体储存容器、子换热器、子气化室、子重整室、子分离室通过管路依次连接；

[0056] 所述小功率电机用以满足子气化室、子重整室、子分离室的环境参数；液体储存容器中的甲醇和水经过处理输送至子重整室重整、子分离室分离；将制得的氢气及余气燃烧，为主制氢设备需要加热的元件提供热量；待主制氢设备正常工作后子制氢设备停止工作。

[0057] 作为本发明的一种优选方案，所述分离室内设有一个或多个陶瓷膜分离器、一个或多个金属钯膜分离器；将从重整室输送来的气体先经过串联的陶瓷膜分离器分离出较高纯度的氢气，而后再将分离得到的氢气经过串联的各金属钯膜分离器进一步分离，得到高纯

度的氢气。

[0058] 一种上述甲醇水制氢系统的制氢方法,所述方法包括如下步骤:

[0059] 步骤 21、所述液体储存容器中的甲醇和水通过输送装置输送至换热器换热,换热后进入气化室气化;

[0060] 步骤 22、气化后的气体进入重整室重整;

[0061] 步骤 23、进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理,得到较高纯度的氢气,余气排出;较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器,得到更高纯度的氢气,余气排出。

[0062] 作为本发明的一种优选方案,所述方法在步骤 21 之前还包括子制氢设备制氢步骤,通过子制氢设备制氢,将制得的氢气及余气燃烧,产生的能量提供给换热器、气化室、重整室、分离室;具体包括:

[0063] 步骤 11、所述小功率电机启动,满足子气化室、子重整室、子分离室的环境参数;

[0064] 步骤 12、液体储存容器中的甲醇和水经过加热进入子气化室气化;

[0065] 步骤 13、气化后的气体输送至子重整室重整,重整室内的温度为 370° - 409° ;重整室内设有催化剂:Cu-ZnO-Al₂O₃ 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO;

[0066] 步骤 14、将制得的气体通过子分离室分离出氢气及余气,所述分离室的温度设定为 410° - 430° ;或者,不经过分离直接进入步骤 S15;

[0067] 步骤 15、将制得的氢气及余气燃烧,为主制氢设备需要加热的元件提供热量;待主制氢设备正常工作后子制氢设备停止工作。

[0068] 作为本发明的一种优选方案,所述步骤 21、步骤 22、步骤 23 构成了主制氢设备制氢流程的一部分,主制氢设备制氢流程具体包括:

[0069] 步骤 21、所述液体储存容器中的甲醇和水通过输送装置输送至换热器换热,换热后进入气化室气化;

[0070] 步骤 22、气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室,重整室内设有催化剂:Cu-ZnO-Al₂O₃ 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO;重整室内的温度为 370° - 409° ;

[0071] 步骤 220、重整室与分离室之间的传送通道设有一预热控温机构,该预热控温机构用以加热从重整室输出的气体;所述预热控温机构作为重整室与分离室之间的缓冲,使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近;

[0072] 步骤 23、所述分离室的温度设定为 410° - 430° ,重整室内的温度低于分离室内的温度;所述分离室内设有陶瓷膜分离器、金属钯膜分离器,进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理,得到较高纯度的氢气,余气排出;较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器,得到更高纯度的氢气,余气排出;所述分离室连接有氢气管路、余气管路,氢气从氢气管路输出,余气通过余气管路输出;

[0073] 步骤 24、通过分离室输出的余气为所述换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构提供加热能源;所述设备还包括余气量检测单元,当检测到余气不足设定量时,将设定氢气流输送至换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构,以保证换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构的温度条件。

[0074] 本发明的有益效果在于:本发明提出的甲醇水制氢系统及其制氢方法,在分离室中,将经过重整的气体先通过陶瓷膜分离器分离出较高纯度的氢气(氢气纯度为 99%-99.9%左右,成本较低,流量较高,生产效率较高),而后较高纯度的氢气经过金属钯膜分离器分离

出高纯度的氢气(氢气纯度为 99.9999% 以上)。从而可以大幅度降低制备高纯度氢气的成本,提高生产效率,为高纯度氢气制备的产业化提供了可能。

[0075] 此外,本发明还通过增加子制氢设备制备一定的氢气,将该部分氢气(还可以包括余气)燃烧作为主制氢设备的启动能源;而后通过主制氢设备制得的氢气(还可以包括余气)作为主制氢设备的运行加热源。因此,本发明制氢设备只需要小功率电机(如 30W)即可保证设备的正常启动及运行,从而可以保证设备的小型化及移动性。

附图说明

[0076] 图 1 为本发明甲醇水制氢系统的组成示意图。

[0077] 图 2 为本发明甲醇水制氢方法的流程图。

[0078] 图 3 为实施例二中本发明甲醇水制氢系统的组成示意图。

[0079] 图 4 为实施例二中本发明甲醇水制氢方法的流程图。

具体实施方式

[0080] 下面结合附图详细说明本发明的优选实施例。

[0081] 实施例一

[0082] 请参阅图 1,本发明揭示了一种甲醇水制氢系统,所述系统包括:液体储存容器 10、换热器 21、气化室 22、重整室 23、分离室 24。所述液体储存容器 10、换热器 21、气化室 22、重整室 23、分离室 24 通过管路依次连接。

[0083] 所述分离室 24 内设有陶瓷膜分离器 241、金属钯膜分离器 242,进入分离室 24 的气体先经过陶瓷膜分离器 241 做预处理,得到较高纯度的氢气;较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器 242,得到更高纯度的氢气。

[0084] 当然,所述分离室内也可以设有多个陶瓷膜分离器、多个金属钯膜分离器;将从重整室输送来的气体先经过串联的陶瓷膜分离器分离出较高纯度的氢气,而后将分离得到的氢气经过串联的各金属钯膜分离器进一步分离,得到高纯度的氢气。

[0085] 本实施例中,所述重整室内的温度设定为 370° - 409° ,所述分离室的温度设定为 410° - 430° ,重整室内的温度低于分离室内的温度。所述重整室与分离室之间的传送通道经过预热控温机构,该预热控温机构用以加热从重整室输出的气体;所述预热控温机构作为重整室与分离室之间的缓冲,使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近。

[0086] 所述分离室连接有氢气管路、余气管路,氢气从氢气管路输出,余气通过余气管路输出。所述换热器 21、气化室 22、重整室 23、分离室 24、预热控温机构可以通过分离室输出的余气为其加热。此外,所述设备还包括余气量检测单元,当检测到余气不足设定量时,将设定氢气流输送至换热器 21、气化室 22、重整室 23、分离室 24、预热控温机构,以保证换热器 21、气化室 22、重整室 23、分离室 24、预热控温机构的温度条件。

[0087] 以上介绍了本发明甲醇水制氢系统的组成,本发明在揭示上述系统的同时,还揭示一种上述甲醇水制氢系统的制氢方法;请参阅图 2,所述方法包括如下步骤:

[0088] 步骤 21、所述液体储存容器中的甲醇和水通过输送装置输送至换热器换热,换热后进入气化室气化;

[0089] 步骤 22、气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室,重整室内设有催化剂:Cu-ZnO-Al₂O₃ 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO;重整室内的温度为 370° -409° ;

[0090] 步骤 23、重整室与分离室之间的传送通道设有一预热控温机构,该预热控温机构用以加热从重整室输出的气体;所述预热控温机构作为重整室与分离室之间的缓冲,使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近;

[0091] 步骤 24、所述分离室的温度设定为 410° -430° ,重整室内的温度低于分离室内的温度;所述分离室内设有陶瓷膜分离器、金属钯膜分离器,进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理,得到较高纯度的氢气,余气排出;较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器,得到更高纯度的氢气,余气排出;所述分离室连接有氢气管路、余气管路,氢气从氢气管路输出,余气通过余气管路输出;

[0092] 步骤 25、通过分离室输出的余气为所述换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构提供加热能源;所述设备还包括余气量检测单元,当检测到余气不足设定量时,将设定氢气分流输送至换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构,以保证换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构的温度条件。

[0093] 实施例二

[0094] 请参阅图 3,本发明揭示一种甲醇水制氢系统,所述系统包括:液体储存容器 10、主制氢设备 20、一个或多个子制氢设备 30。一个或多个子制氢设备 30 制得的氢气或 / 和余气最终作为主制氢设备 20 的初始启动能源。当子制氢设备 30 制得的部分氢气或 / 和余气满足设定量时,启动主制氢设备 20;此后,主制氢设备 20 制得的氢气或 / 和余气维持主制氢设备 20 运行。

[0095] 如前所述,所述制氢系统可以有一个或多个子制氢设备 30,在系统包括多个子制氢设备 30 的情况下,各子制氢设备 30 可以一次串联,一个子制氢设备 30 制得的气体作为下一个子制氢设备 30 的初始启动能源,直至最后一个子制氢设备 30 制得的气体作为作为主制氢设备 20 的初始启动能源。

[0096] 所述子制氢设备包括:小功率电机、子换热器、子气化室、子重整室、子分离室;所述液体储存容器、子换热器、子气化室、子重整室、子分离室通过管路依次连接。所述小功率电机用以满足子气化室、子重整室、子分离室的环境参数;液体储存容器中的甲醇和水经过处理输送至子重整室重整、子分离室分离;将制得的氢气及余气燃烧,为主制氢设备需要加热的元件提供热量;待主制氢设备正常工作后子制氢设备停止工作。

[0097] 所述主制氢设备包括:换热器 21、气化室 22、重整室 23、分离室 24;所述液体储存容器 10、换热器 21、气化室 22、重整室 23、分离室 24 通过管路依次连接。

[0098] 主制氢设备 20 启动后,所述液体储存容器 10 中的甲醇和水通过输送装置输送至换热器 21 换热,换热后进入气化室 22 气化。气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室 23,重整室 23 内设有催化剂:Cu-ZnO-Al₂O₃ 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO;重整室内的温度为 370° -409° ;

[0099] 重整室 23 与分离室 24 之间的传送通道设有预热控温机构,该预热控温机构用以加热从重整室输出的气体。所述预热控温机构作为重整室与分离室之间的缓冲,使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近。

[0100] 所述分离室 24 的温度设定为 410° -430° ,重整室 23 内的温度低于分离室 24 内的温度;所述分离室 24 内设有陶瓷膜分离器 241、金属钯膜分离器 242,进入分离室 24 的气

体先经过陶瓷膜分离器 241 做预处理,得到较高纯度的氢气,余气排出;较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器 242,得到更高纯度的氢气,余气排出。所述分离室连接有氢气管路、余气管路,氢气从氢气管路输出,余气通过余气管路输出。

[0101] 通过分离室 24 输出的余气为所述换热器 21、气化室 22、重整室 23、分离室 24、预热控温机构提供加热能源。所述设备还包括余气量检测单元,当检测到余气不足设定量时,将设定氢气流输送至换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构,以保证换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构的温度条件。

[0102] 以上介绍了本发明甲醇水制氢系统的组成,本发明在揭示上述系统的同时,还揭示一种上述甲醇水制氢系统的制氢方法;请参阅图 4,所述方法包括如下步骤:

[0103] 步骤一、子制氢设备制氢步骤;

[0104] 【步骤 S11】所述小功率电机启动,满足子气化室、子重整室、子分离室的环境参数;

[0105] 【步骤 S12】液体储存容器中的甲醇和水经过加热进入子气化室气化;

[0106] 【步骤 S13】气化后的气体输送至子重整室重整,重整室内的温度为 370° - 409° ;重整室内设有催化剂:Cu-ZnO- Al_2O_3 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO;

[0107] 【步骤 S14】将制得的气体通过子分离室分离出氢气及余气,所述分离室的温度设定为 410° - 430° ;或者,不经过分离直接进入步骤 S15;

[0108] 【步骤 S15】将制得的氢气及余气燃烧,为主制氢设备需要加热的元件提供热量;待主制氢设备正常工作后子制氢设备停止工作;

[0109] 步骤二、主制氢设备制氢步骤;

[0110] 【步骤 S21】所述液体储存容器中的甲醇和水通过输送装置输送至换热器换热,换热后进入气化室气化;

[0111] 【步骤 S22】气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室,重整室内设有催化剂:Cu-ZnO- Al_2O_3 或 / 和 Cu-ZnO-ZrO;重整室内的温度为 370° - 409° ;

[0112] 【步骤 S23】重整室与分离室之间的传送通道设有一预热控温机构,该预热控温机构用以加热从重整室输出的气体;所述预热控温机构作为重整室与分离室之间的缓冲,使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近;

[0113] 【步骤 S24】所述分离室的温度设定为 410° - 430° ,重整室内的温度低于分离室内的温度;所述分离室内设有陶瓷膜分离器、金属钯膜分离器,进入分离室的气体先经过陶瓷膜分离器做预处理,得到较高纯度的氢气,余气排出;较高纯度的氢气再进入金属钯膜分离器,得到更高纯度的氢气,余气排出;所述分离室连接有氢气管路、余气管路,氢气从氢气管路输出,余气通过余气管路输出;

[0114] 【步骤 S25】通过分离室输出的余气为所述换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构提供加热能源;所述设备还包括余气量检测单元,当检测到余气不足设定量时,将设定氢气流输送至换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构,以保证换热器、气化室、重整室、分离室、预热控温机构的温度条件。

[0115] 综上所述,本发明提出的甲醇水制氢系统及其制氢方法,在分离室中,将经过重整的气体先通过陶瓷膜分离器分离出较高纯度的氢气(氢气纯度为 99%-99.9% 左右,成本较低,流量较高,生产效率较高),而后经过金属钯膜分离器分离出高纯度的氢气(氢气纯度为

99.9999%以上)。从而可以大幅度降低制备高纯度氢气的成本,提高生产效率,为高纯度氢气制备的产业化提供了可能。

[0116] 此外,本发明还通过增加子制氢设备制备一定的氢气,将该部分氢气(还可以包括余气)燃烧作为主制氢设备的启动能源;而后通过主制氢设备制得的氢气(还可以包括余气)作为主制氢设备的运行加热源。因此,本发明制氢设备只需要小功率电机(如30W)即可保证设备的正常启动及运行,从而可以保证设备的小型化及移动性。

[0117] 这里本发明的描述和应用是说明性的,并非想将本发明的范围限制在上述实施例中。这里所披露的实施例的变形和改变是可能的,对于那些本领域的普通技术人员来说实施例的替换和等效的各种部件是公知的。本领域技术人员应该清楚的是,在不脱离本发明的精神或本质特征的情况下,本发明可以以其它形式、结构、布置、比例,以及用其它组件、材料和部件来实现。在不脱离本发明范围和精神的情况下,可以对这里所披露的实施例进行其它变形和改变。

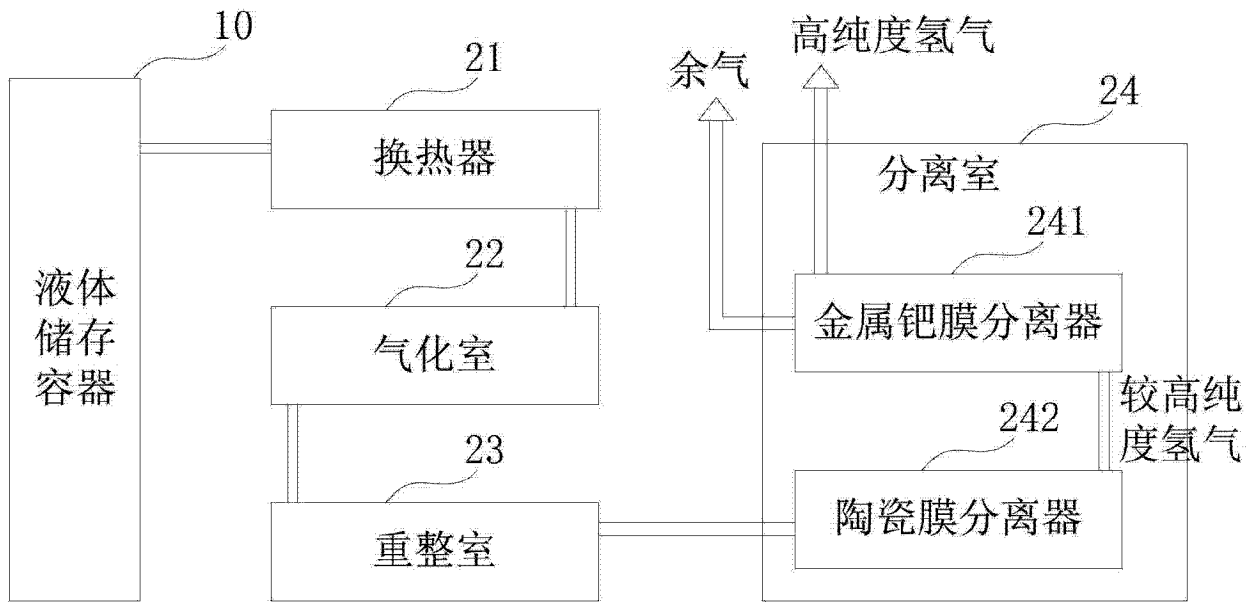


图 1

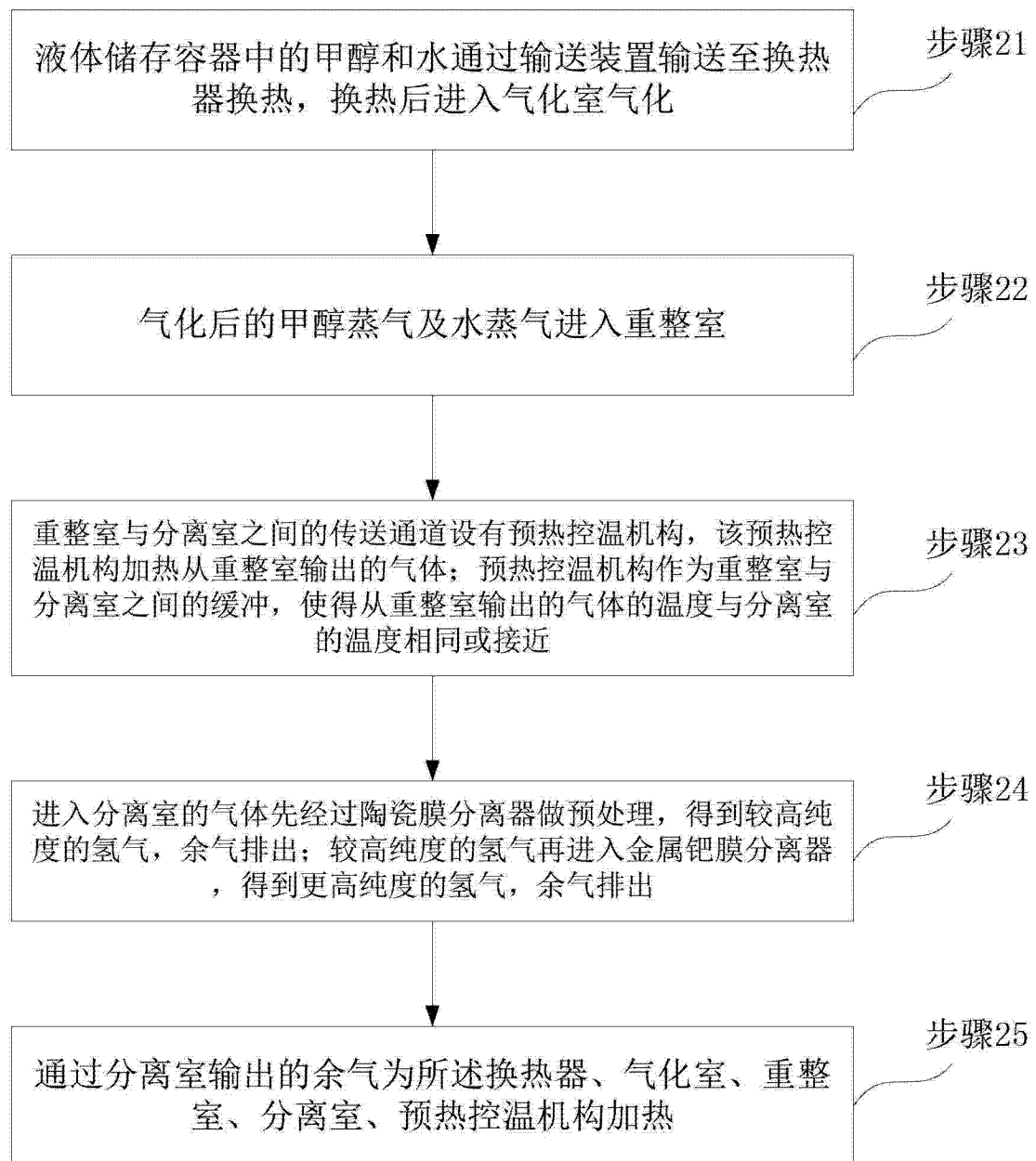


图 2

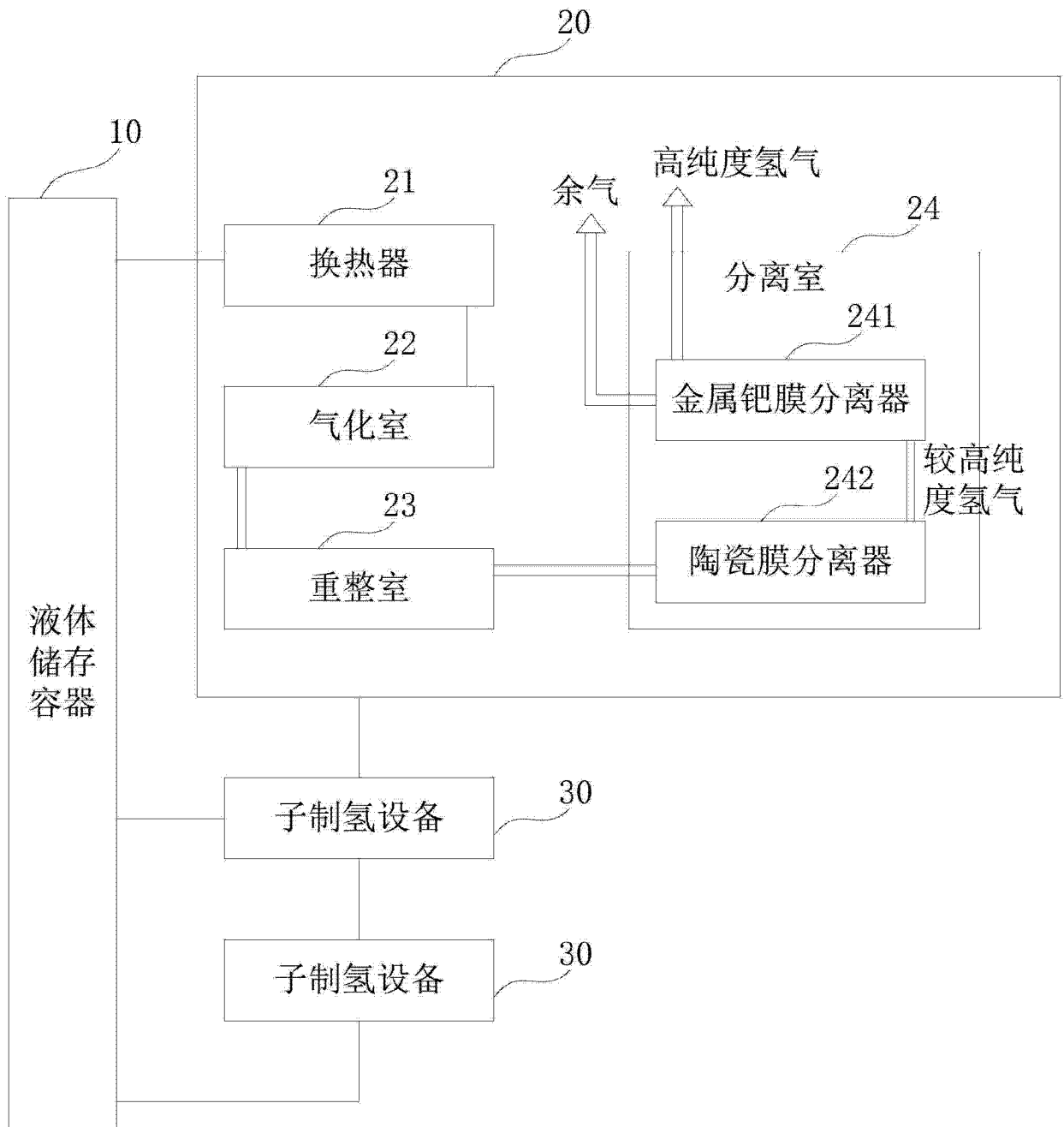


图 3

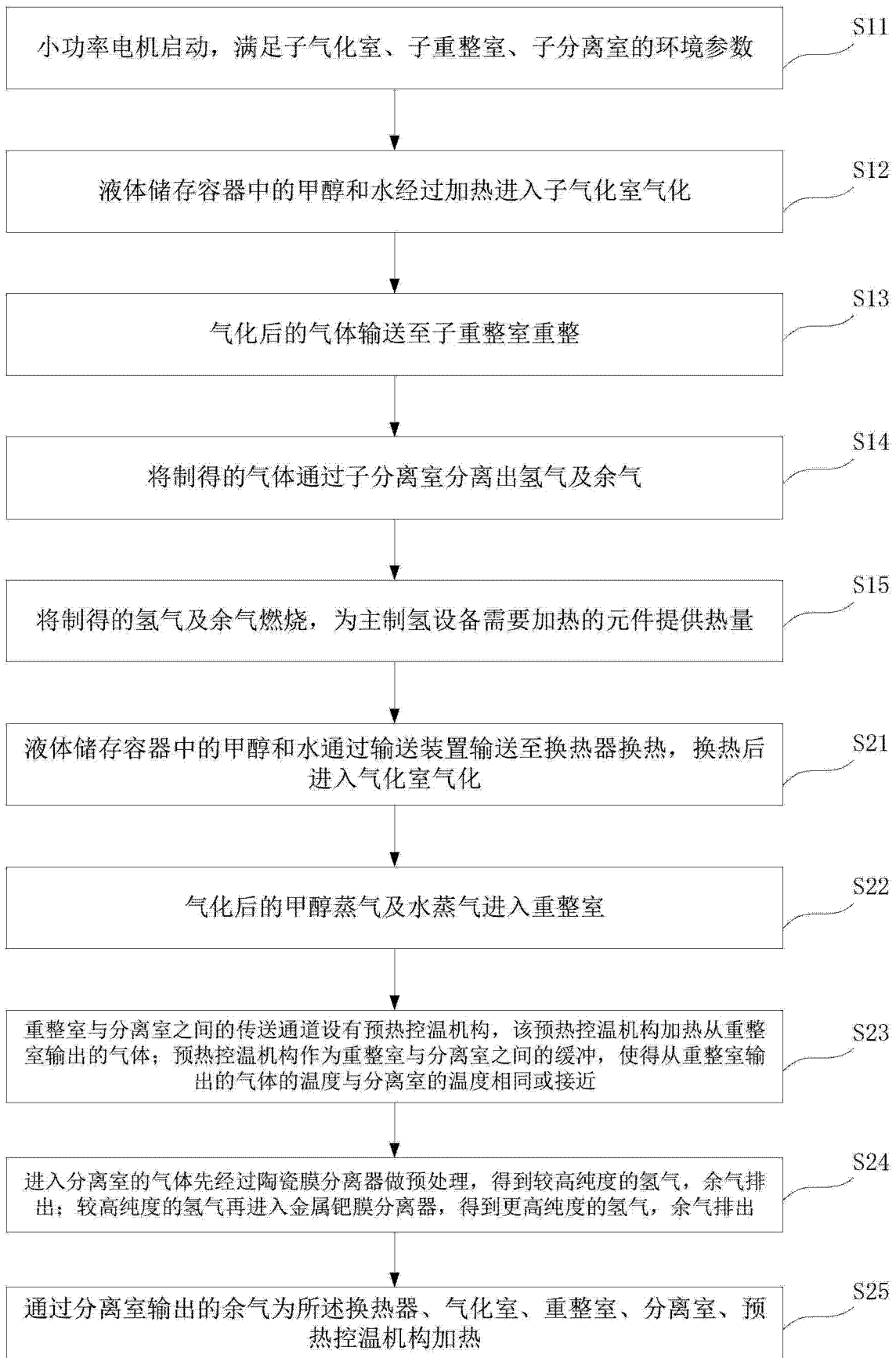


图 4