



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109181779 B

(45) 授权公告日 2021.07.27

(21) 申请号 201811079937.7

(56) 对比文件

(22) 申请日 2018.09.14

CN 107804824 A, 2018.03.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 张钰

申请公布号 CN 109181779 A

(43) 申请公布日 2019.01.11

(73) 专利权人 东南大学

地址 211100 江苏省南京市江宁区东南大  
学路2号

(72) 发明人 孙朝 向文国 陈时熠 段伦博

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51) Int. Cl.

C10J 3/60 (2006.01)

C01B 3/32 (2006.01)

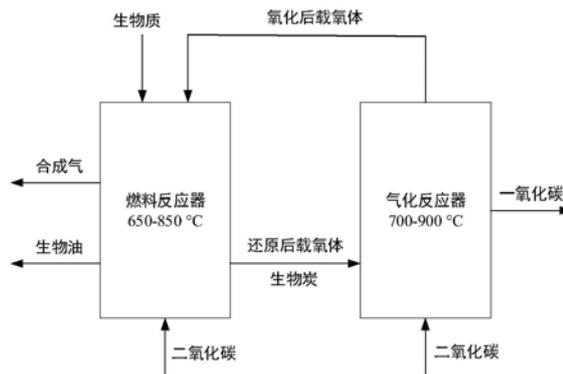
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种化学链油气联产协同二氧化碳还原方法

(57) 摘要

本发明公开了一种化学链油气联产协同二氧化碳还原方法,在燃料反应器及气化反应器两个反应装置中循环交替运行。燃料反应器中,将生物质与载氧体混合,CO<sub>2</sub>气氛下进行生物质快速热解。生物质热解产生的合成气与焦油实现了载氧体还原、载氧体中的晶格氧促进了生物焦油裂解,最终得到轻质生物油、富CO合成气、还原后低价态载氧体及未反应的生物炭;气化反应器中,还原后载氧体与未反应生物炭进入气化反应器,在高温及CO<sub>2</sub>气氛下,同时实现载氧体的氧化及生物炭的气化,并得到CO气体。该方法采用生物质作为原料、CO<sub>2</sub>作为燃料反应器与气化反应器反应介质,实现了生物质油气联产及CO<sub>2</sub>气体减排。



CN 109181779 B

1. 一种化学链油气联产协同二氧化碳还原方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

1) 将氧化后的高价态载氧体及过量的生物质加入到燃料反应器中,在650-850 °C及CO<sub>2</sub>气氛下,进行生物质快速热解,得到气态的富CO合成气、液态的生物油、固态生物炭与还原后低价态的载氧体;

2) 将所述步骤1)中生成的过量的固态生物炭与还原后低价态的载氧体输送进入气化反应器中,在700-900 °C及CO<sub>2</sub>气氛下,将固态生物炭与还原后低价态的载氧体氧化,得到CO气体与高价态载氧体,然后将所述高价态载氧体再输送到燃料反应器中。

2. 根据权利要求1所述的一种化学链油气联产协同二氧化碳还原方法,其特征在于,所述步骤1)中的高价态载氧体为价态可变的金属氧化物或其中一种元素价态可变的复合金属氧化物。

3. 根据权利要求2所述的一种化学链油气联产协同二氧化碳还原方法,其特征在于,所述价态可变的金属氧化物为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,所述其中一种元素价态可变的复合金属氧化物为Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SrFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>。

4. 根据权利要求1、2或3所述的一种化学链油气联产协同二氧化碳还原方法,其特征在于,所述燃料反应器为移动床反应器,所述高价态载氧体及生物质由移动床反应器上部下落,到达底部后再送入气化反应器中。

5. 根据权利要求1、2或3所述的一种化学链油气联产协同二氧化碳还原方法,其特征在于,所述步骤1)中液态的生物油是通过将生物质快速热解产生的气态产物冷凝后收集得到的。

6. 根据权利要求1、2或3所述的一种化学链油气联产协同二氧化碳还原方法,其特征在于,所述气化反应器为流化床反应器。

## 一种化学链油气联产协同二氧化碳还原方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学链油气联产协同二氧化碳还原方法,属于能源与化工技术领域。

### 背景技术

[0002] 据估算,到2030年中国种植业总产量因全球变暖所带来的减产将达5%-10%左右,其中包括小麦、水稻和玉米的减产。气候变暖后的土壤有机质的微生物分解速度也将加快,造成土壤肥力下降。而人类活动为获取木材而过度砍伐森林、开垦土地等原因,对植被遭到了严重的破坏,并造成土地沙化、土壤侵蚀,使土壤肥力和保水性下降,形成恶性循环式生态恶化。据2009年,联合国粮农组织发布的报告预测显示,到2050年,全球变暖可导致发展中国家整体的农业生产能力大幅下降,并导致粮价攀升,世界各地的缺粮地区,特别是撒哈拉以南地区依赖进口粮食的非洲国家更是深受其害。

[0003] 人类活动所导致的CO<sub>2</sub>排放,其中40%来自发电厂,23%来自运输行业,22%来自水泥厂、钢厂及炼油厂。由煤、石油及天然气等化石燃料的燃烧及供能产生的CO<sub>2</sub>气体,是人类活动产生CO<sub>2</sub>的重要来源。自然界经历几百万年逐渐形成的化石燃料,可能在短时间几百年内全部被人类耗尽。在消耗化石燃料的同时,也向大气中排放了大量的CO<sub>2</sub>气体,并造成了环境的巨大危害。煤炭资源作为我国主要能源,为我国的能源生产与经济发展做出了重大的贡献,同时也造成了环境污染与温室气体排放。

[0004] 而生物质能作为一种重要的可再生能源,具有重要的可开发价值,它是近似碳中性的可再生能源,且在全球范围内分布广泛。植物通过光合作用将空气中的CO<sub>2</sub>固定后,以生物质能的形式储存起来。因此,在整个生命周期内,使用生物质作为燃料不会增加大气中的二氧化碳总量,若将其与CO<sub>2</sub>捕集与封存技术结合起来,可实现整个系统的碳负排放。

### 发明内容

[0005] 技术问题:本发明提供一种能够提高轻质生物质的百分含量以及合成气的产量,得到具有较高CO/H<sub>2</sub>摩尔比的高品质合成气,实现了生物质能的高效转化的化学链油气联产协同二氧化碳还原方法。

[0006] 技术方案:本发明的化学链油气联产协同二氧化碳还原方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 将氧化后的高价态载氧体及生物质加入到燃料反应器中,在650-850℃及CO<sub>2</sub>气氛下,进行生物质快速热解,得到气态的富CO合成气、液态的生物油及固态生物炭与还原后低价态的载氧体;

[0008] 2) 将所述步骤1)中生成的固态生物炭与还原后低价态的载氧体输送进入气化反应器中,在700-900℃及CO<sub>2</sub>气氛下,将固态生物炭与还原后低价态的载氧体氧化,得到CO气体与高价态载氧体,然后将所述高价态载氧体再输送到燃料反应器中。

[0009] 本发明制备方法的优选方案中,步骤1)中的高价态载氧体为价态可变的金属氧化物或其中一种元素价态可变的复合金属氧化物。

[0010] 本发明制备方法的优选方案中,价态可变的金属氧化物为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 或 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,所述其中一种元素价态可变的复合金属氧化物为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SrFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 或 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ 。

[0011] 本发明制备方法的优选方案中,燃料反应器为移动床反应器,高价态载氧体及生物质由移动床上部下落,到达底部后在送入气化反应器中;

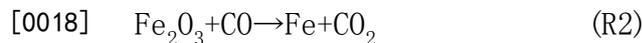
[0012] 本发明制备方法的优选方案中,步骤1)中液态的生物油是通过将生物质快速热解产生的气态产物冷凝后收集得到的。

[0013] 本发明制备方法的优选方案中,气化反应器为流化床反应器。

[0014] 本发明的化学链生物质转换油气联产协同 $\text{CO}_2$ 还原方法,化学链生物质快速热解实现轻质生物油与CO联产,以可再生生物质及 $\text{CO}_2$ 气体为原料,通过载氧体的氧化还原反应,最终将生物质能转化为高品质CO气体及轻质生物油,以备后续的精细加工与合成化工产品,有利于促进 $\text{CO}_2$ 气体的减排与再利用。

[0015] 有益效果:本发明与现有技术相比,具有以下优点:

[0016] 1) 燃料反应器中,金属氧化物与生物质的共同快速热解。由于移动床结构,生物质快速热解过程中与载氧体共同向下移动,产生的合成气与固体混合逆流移动,首先对氧化物进行还原。虽然合成气由一定量的 $\text{CO}_2$ 带动, $\text{CO}_2$ 气体的存在会影响金属氧化物还原过程的化学平衡移动,但过量生物炭的存在将促进载氧体最终向着载氧体还原的方向移动。以氧化铁为载氧体为例,反应方程式如R1、R2所示。由CO还原载氧体产生的 $\text{CO}_2$ 气体继续被过量的生物炭还原,因此燃料反应器中的气体产物是具有较高CO/ $\text{H}_2$ 摩尔比的高品质合成气。

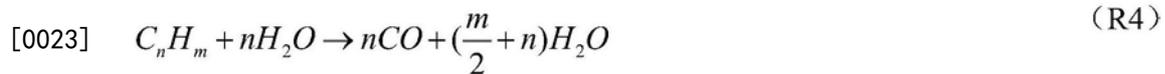


[0019] 2) 燃料反应器中,金属氧化物与生物质的共同快速热解,载氧体中的晶格氧释放用于焦油裂解、同时晶格氧氧化合成气产生的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 也将进一步促进焦油裂解,从而提高轻质生物质的百分含量以及合成气的产量,相关反应方程式如R3、R4、R5所示:

[0020]  $\text{CO}_2$ 裂解焦油:



[0022]  $\text{H}_2\text{O}$ 裂解焦油:



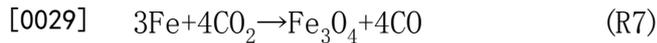
[0024] 晶格氧部分氧化焦油:



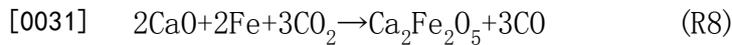
[0026] 此外,还发生在 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 或晶格氧存在条件下的焦油部分裂解反应,从重油分子裂解为轻质小分子。

[0027] 3) 从燃料反应器出口的固体混合物进入气化反应器,未反应的生物炭与还原后的低价态载氧体在高温 $\text{CO}_2$ 存在条件下1)实现了载氧体的氧化,得到高价态载氧体的同时制备得到CO气体;2)实现了未转化生物炭的气化,同样得到CO气体。同样以铁基载氧体为例,相关反应方程式R6、R7如下:





[0030] 此处,若采用如 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 等复合载氧体,还原后的 $\text{Fe}^0$ 在 $\text{CaO}$ 或 $\text{SrO}$ 存在的条件下,可被 $\text{CO}_2$ 一步氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,则在相同摩尔量载氧体加入的条件下,有更多的 $\text{CO}_2$ 气体被还原,如R8所示。



[0032] 4) 根据上述分析可知,该化学链循环方法,实现了生物质能的高效转化、首次提出了燃料反应器内,实现载氧体还原的同时又实现了 $\text{CO}_2$ 的气体还原、气化反应器内,实现载氧体氧化的同时,也实现了 $\text{CO}_2$ 气体的还原。由于生物质本身的碳在生命周期内属于零排放,而该技术完成了循环 $\text{CO}_2$ 减排的同时,又实现了油气联产,是未来 $\text{CO}_2$ 减排以遏制全球气候变暖的前景技术。

### 附图说明

[0033] 图1化学链油气联产协同二氧化碳还原方法示意图。

[0034] 图2不同载氧体还原阶段快速热解产物分布对比图。

[0035] 图3载氧体氧化阶段 $\text{CO}$ 及 $\text{CO}_2$ 浓度随时间变化图。

[0036] 图4不同载氧体还原阶段快速热解 $\text{CO}$ 产量随时间变化图。

[0037] 图5不同载氧体添加量对载氧体氧化阶段 $\text{CO}$ 及 $\text{CO}_2$ 浓度的影响。

[0038] 图6载氧体氧化阶段载氧体的添加量对 $\text{CO}$ 产量的影响。

### 具体实施方式

[0039] 下面结合实施例和说明书附图对本发明作进一步的说明。

[0040] 本发明的化学链油气联产协同二氧化碳还原方法,包括以下步骤:

[0041] 1) 将氧化后的高价态载氧体及生物质加入到燃料反应器中,在 $650-850^\circ\text{C}$ 及 $\text{CO}_2$ 气氛下,进行生物质快速热解,得到气态的合成气、液态的生物油及固态生物炭与还原后低价态的载氧体;

[0042] 2) 步骤1) 中生成的固体混合物进入气化反应器中,在 $700-900^\circ\text{C}$ 及 $\text{CO}_2$ 气氛下,将低价态载氧体及生物炭氧化,得到高品质 $\text{CO}$ 气体与高价态载氧体;

[0043] 3) 按照步骤1) 和步骤2) 的方法循环往复。

[0044] 本发明的优选实施例中,步骤1) 中的生物质与载氧体在移动床反应器中,自上而下靠重力自然下降,生物质在高温床层内快速热解, $\text{CO}_2$ 作为气化介质带动产生的合成气自下向上移动,逐渐还原自上而下的载氧体。其中,载氧体可以是价态可变的金属氧化物,如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。载氧体也可以是其中一种元素价态可变的复合金属氧化物,如 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SrFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ 等。

[0045] 反应后的合成气由上部流出,经过降温后,冷凝得到轻质生物油;步骤2) 中的气化反应器为流化床反应器,固体物料从流化床下部逐渐流动到上部,经过旋风分离器分离,得到 $\text{CO}$ 气体,固体物料从旋风分离器返料至燃料反应器的顶部。

[0046] 实施例1:

[0047] 本发明的化学链油气联产协同二氧化碳还原方法,包括以下步骤:

[0048] 1) 将氧化后的高价态载氧体及生物质加入到燃料反应器中,在 $650^\circ\text{C}$ 及 $\text{CO}_2$ 气氛

下,进行生物质快速热解,得到气态的合成气、液态的生物油及固态生物炭与还原后低价态的载氧体;

[0049] 2) 步骤1) 中生成的固体混合物进入气化反应器中,在900℃及CO<sub>2</sub>气氛下,将低价态载氧体及生物炭氧化,得到高品质CO气体与高价态载氧体;

[0050] 3) 步骤2) 中生成的高价态载氧体再返料至燃料反应器,循环往复。

[0051] 实施例2:

[0052] 1) 将氧化后的高价态载氧体及生物质加入到燃料反应器中,在700℃及CO<sub>2</sub>气氛下,进行生物质快速热解,得到气态的合成气、液态的生物油及固态生物炭与还原后低价态的载氧体;

[0053] 2) 步骤1) 中生成的固体混合物进入气化反应器中,在800℃及CO<sub>2</sub>气氛下,将低价态载氧体及生物炭氧化,得到高品质CO气体与高价态载氧体;

[0054] 3) 步骤2) 中生成的高价态载氧体再返料至燃料反应器,循环往复。

[0055] 实施例3:

[0056] 1) 将氧化后的高价态载氧体及生物质加入到燃料反应器中,在850℃及CO<sub>2</sub>气氛下,进行生物质快速热解,得到气态的合成气、液态的生物油及固态生物炭与还原后低价态的载氧体;

[0057] 2) 步骤1) 中生成的固体混合物进入气化反应器中,在700℃及CO<sub>2</sub>气氛下,将低价态载氧体及生物炭氧化,得到高品质CO气体与高价态载氧体;

[0058] 3) 步骤2) 中生成的高价态载氧体再返料至燃料反应器,循环往复。

[0059] 实施例4:

[0060] 1) 将氧化后的高价态载氧体及生物质加入到燃料反应器中,在800℃及CO<sub>2</sub>气氛下,进行生物质快速热解,得到气态的合成气、液态的生物油及固态生物炭与还原后低价态的载氧体;

[0061] 2) 步骤1) 中生成的固体混合物进入气化反应器中,在750℃及CO<sub>2</sub>气氛下,将低价态载氧体及生物炭氧化,得到高品质CO气体与高价态载氧体;

[0062] 3) 步骤2) 中生成的高价态载氧体再返料至燃料反应器,循环往复。

[0063] 实施例5:

[0064] 1) 将氧化后的高价态载氧体及生物质加入到燃料反应器中,在820℃及CO<sub>2</sub>气氛下,进行生物质快速热解,得到气态的合成气、液态的生物油及固态生物炭与还原后低价态的载氧体;

[0065] 2) 步骤1) 中生成的固体混合物进入气化反应器中,在850℃及CO<sub>2</sub>气氛下,将低价态载氧体及生物炭氧化,得到高品质CO气体与高价态载氧体;

[0066] 3) 步骤2) 中生成的高价态载氧体再返料至燃料反应器,循环往复。

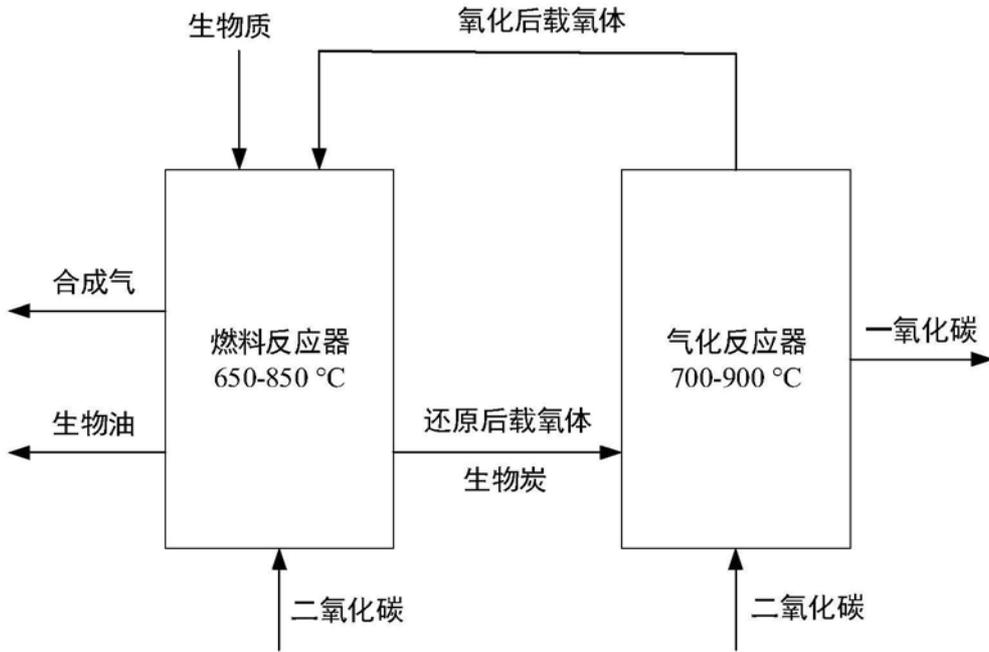


图1

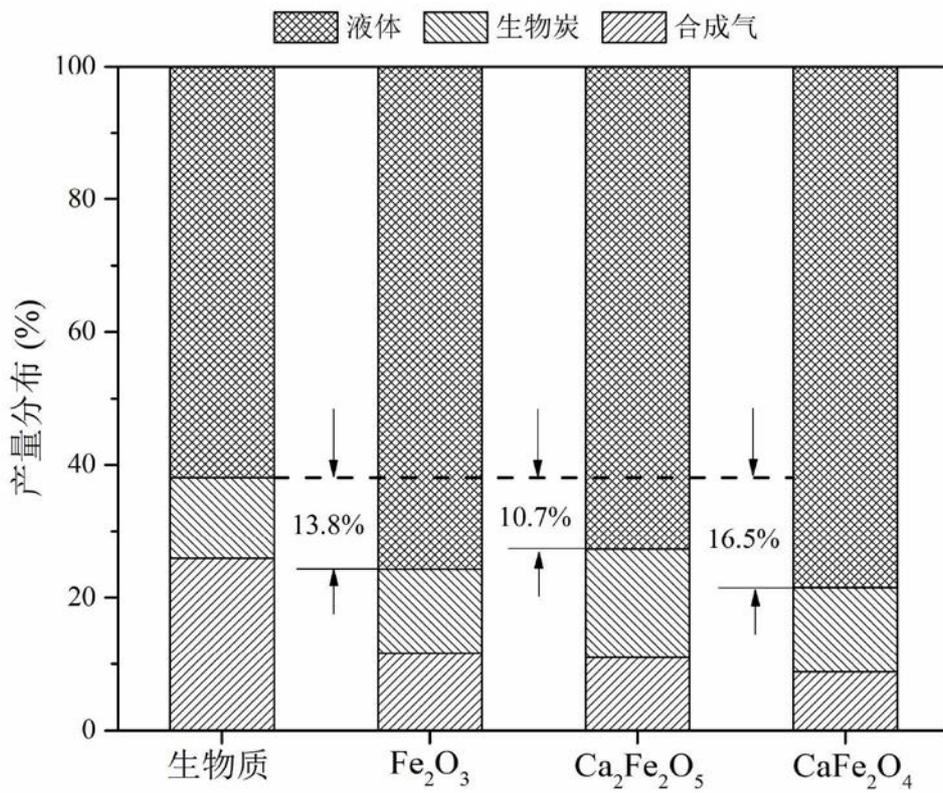


图2

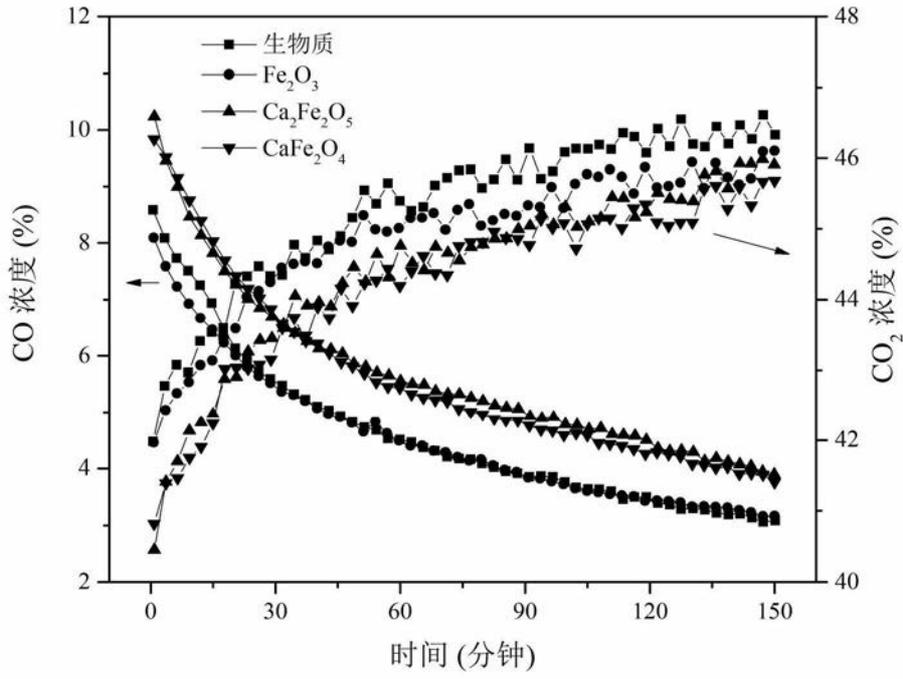


图3

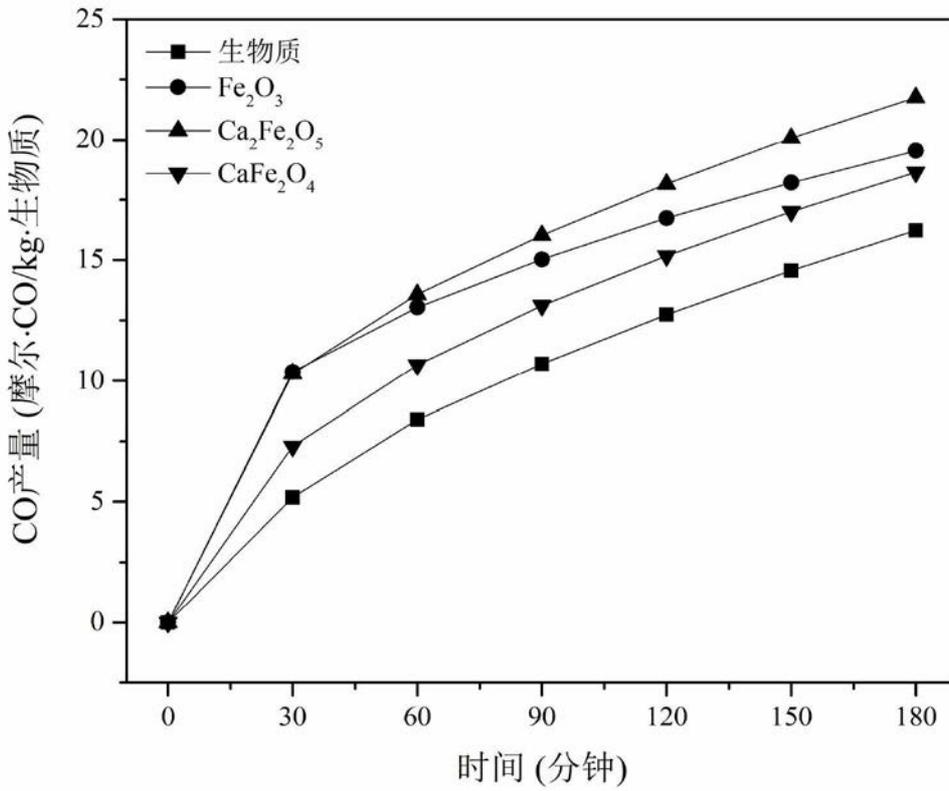


图4

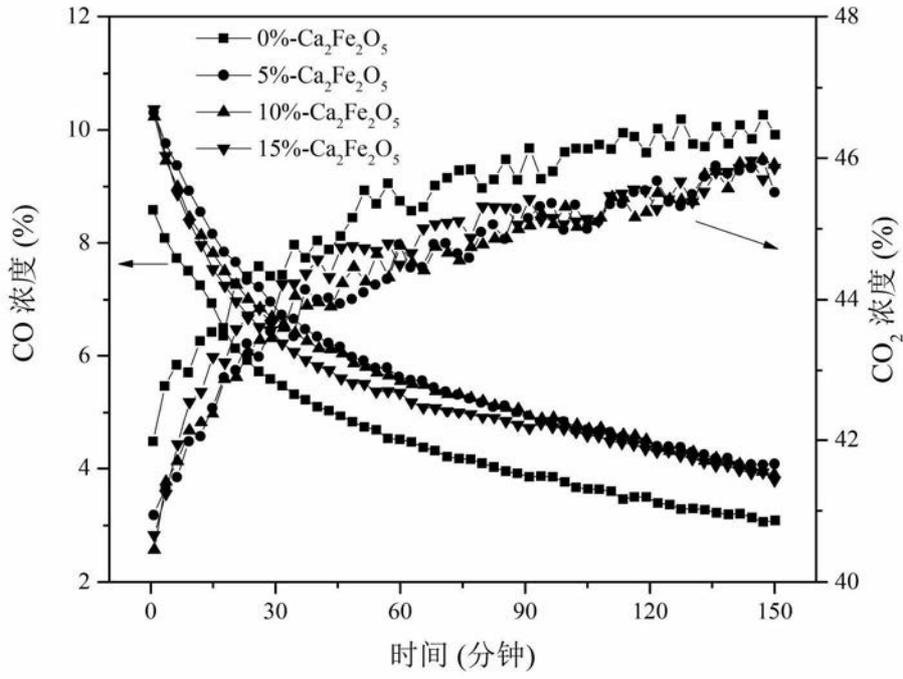


图5

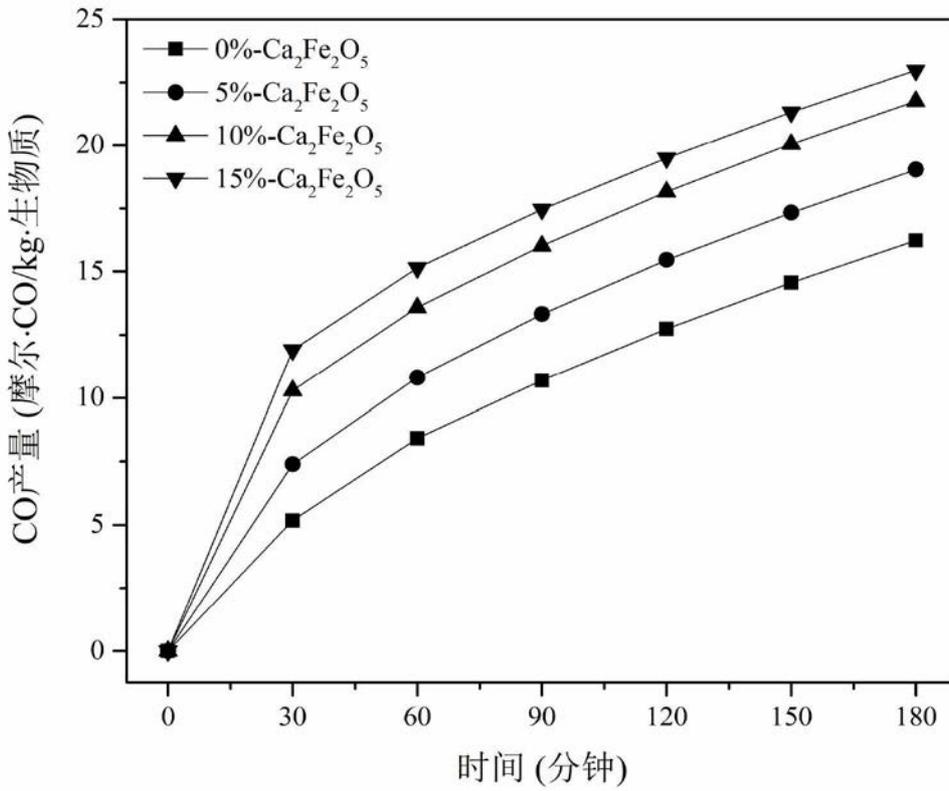


图6