



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107413284 A

(43)申请公布日 2017. 12. 01

(21)申请号 201710319049.7

(22)申请日 2017.05.08

(71)申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72)发明人 魏进家 王新赫 靳亚斌

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 安彦彦

(51) Int. Cl.

B01J 8/00(2006.01)

B01J 8/08(2006.01)

B01J 19/24(2006.01)

F24J 2/04(2006.01)

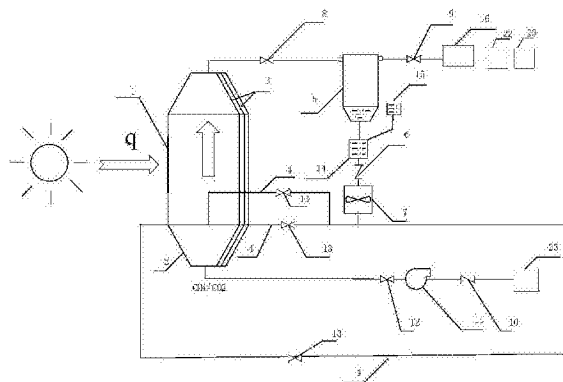
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器及其使用方法

(57)摘要

一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器及其使用方法,包括吸热和反应腔体,吸热和反应腔体上开设有用于透射太阳光的进口,太阳光的进口处设置有石英玻璃窗体,与石英玻璃窗体相对的壁面上设有膜式水冷壁;吸热和反应腔体包括从下向上依次设置并且相连通的渐阔段管道、反应段管道以及渐缩段管道。本发明中石英窗体透过太阳光并大幅屏蔽腔体内部的红外线,对流和辐射热损失很小,通过催化剂粒子对太阳光和壁面辐射的吸收和散射作用,还可以均匀化太阳能热流密度。吸热和反应腔体的渐阔段管道可以减缓反应气体流速并延长反应物的停留时间。本发明反应器的空间利用率高,并且催化效率高,可以实现控制化学反应速度,减小成本同时提高运行安全性。



1. 一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器,其特征在於,包括旋风分离器(5)以及两端密封的吸热和反应腔体(2),吸热和反应腔体(2)上开设有用于透射太阳光的进口,太阳光的进口处设置有石英玻璃窗体(1),与石英玻璃窗体(1)相对的吸热和反应腔体(2)壁面上设有膜式水冷壁(3);吸热和反应腔体(2)包括从下向上依次设置并且相连通的渐阔段管道、反应段管道以及渐缩段管道;渐阔段管道底部设置有用于通入反应气体的管道,渐缩段管道顶部设置有用于排出生成气体的管道,并且渐缩段管道顶部的管道出口与旋风分离器(5)入口相连通,旋风分离器(5)底部的固体出口与开设在反应段管道底部的催化剂入口相连通。

2. 根据权利要求1所述的一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器,其特征在於,渐阔段管道的母线和入口平面的夹角为 45° ,反应段管道呈圆柱状;渐缩段管道的母线和出口平面的夹角为 45° 。

3. 根据权利要求1所述的一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器,其特征在於,旋风分离器(5)顶部的气体出口与生成物储罐(16)相连通,生成物储罐(16)经放热反应器(22)与反应物储罐(23)相连通。

4. 根据权利要求3所述的一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器,其特征在於,反应物储罐(23)出口经过反应气进口逆止阀(10)、循环风机(11)、流量控制阀(12)与渐阔段管道底部设置的管道相连通。

5. 根据权利要求1所述的一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器,其特征在於,旋风分离器(5)底部的固体出口与储料仓(14)入口相连通,储料仓(14)出口经供料逆止阀(6)与转速能够调节的供料风机(7)入口相连。

6. 根据权利要求5所述的一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器,其特征在於,储料仓(14)上方设置有与储料仓(14)相连通的催化剂注料口(15);膜式水冷壁(3)在吸热和反应腔体(2)上沿周向分布,且所对应的圆心角为 120° 。

7. 根据权利要求1所述的一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器,其特征在於,反应段管道的底部沿周向开设有3个催化剂入口,并且相邻两个催化剂入口之间对应的圆心角为 90° ;供料风机(7)出口经进料阀(13)与开设在反应段管道的底部3个催化剂入口相连通;膜式水冷壁(3)的入口通入 105°C 的给水,给水在膜式水冷壁(3)中吸收能量被加热成为过热蒸汽,从膜式水冷壁(3)的出口排出后进入汽轮机做功,随后经过冷凝系统和给水加热系统,再由给水泵输送到膜式水冷壁(3)中,完成水工质循环。

8. 一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器的使用方法,其特征在於,当太阳能辐射热流密度超过 $600\text{kW}/\text{m}^2$ 时,先由循环风机(11)向吸热和反应腔体(2)内通入氩气,然后由反应物储罐(23)向吸热和反应腔体(2)内通入甲烷与二氧化碳的混合气体,通过催化剂入口向吸热和反应腔体(2)内通入铂钨氧化铝载体催化剂催化甲烷二氧化碳重整反应,稳态时维持催化剂颗粒浓度为 $1\sim 5\times 10^8/\text{m}^3$,反应时,水工质通过水冷壁进行冷却。

9. 根据权利要求8所述的一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器的使用方法,其特征在於, CH_4 与 CO_2 的摩尔比为 $(0.5\sim 1):1$ 。

10. 根据权利要求8所述的一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器的使用方法,其特征在於,铂钨氧化铝载体催化剂的粒径为 $10\sim 50\mu\text{m}$ 。

一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器及其使用方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能高效热化学储能和太阳能吸热器壁面热流密度均匀化利用领域,具体涉及一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器及其使用方法。

背景技术

[0002] 太阳能热发电技术是缓解能源危机改善生态环境的重要技术,“十三五”是我国推进经济转型、能源革命、体制机制创新的重要时期,也是太阳能产业升级的关键阶段,我国太阳能产业迎来难得的发展机遇,基本任务是产业升级、降低成本、扩大应用,实现不依赖国家补贴的市场化自我持续发展。但是太阳能具有间歇性、低密度和不稳定性、难以持续供应的缺点,一个有效安全的储能系统对太阳能热发电来说是十分必要的。

[0003] 太阳能热储存技术将阳光充沛时空下的热能储存到阳光不足的时空下备用,以维持热发电系统的稳定性。热化学储能利用可逆反应进行能量的存储和释放,储能密度很高,在常温下长期储存分解物,并实现其远距离运输。甲烷热化学重整作为一种太阳能热化学储能方式,甲烷重整反应器可以分为直接式反应系统和间接式反应系统,直接式反应系统太阳能接收器即为反应器,混合器直接在接收器内反应;间接式反应系统接收器与反应器分离,需要传热流体将接收的太阳能传递给反应气体。

[0004] 现有的重整反应器主要使用直接式固定床反应器,这种反应器阳光直接照射催化床层,由于入口热流密度的不均匀性,会导致催化床的温度分布不均,不利于化学反应的进行和转化率的提高。固定床反应器布置空间有限,催化剂与反应气体接触面积小,造成反应器空间的冗余,不利于反应器空间的节省,也不利于催化剂效率的提高,也会带来反应器一次造价过高的问题。并且直接式反应器不适用于吸热工质与化学反应工质不同的系统,如使用水工质作为吸热工质,但是利用 CH_4/CO_2 作为反应工质实现化学反应储能,需要同时安装化学反应器与水工质吸热腔体。常规太阳能吸热腔体暴露在空气,膜式水冷壁的对流热损失很大。因此,需要开发一种既能高效催化、控制化学反应又能均匀化太阳能入口热流密度,减少膜式水冷壁对流换热损失的装置。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种太阳能颗粒催化式腔体吸热和反应器和使用方法,能够均匀化太阳能入口热流密度,降低腔体的对流换热损失,同时实现高速、可控的化学反应,并优化高温设备,提高光能利用率,减小成本同时提高运行安全性。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器,包括旋风分离器以及两端密封的吸热和反应腔体,吸热和反应腔体上开设有用于透射太阳光的进口,太阳光的进口处设置有石英玻璃窗体,与石英玻璃窗体相对的吸热和反应腔体壁面上设有膜式水冷壁;吸热和反应腔体包括从下向上依次设置并且相连通的渐阔段管道、反应段管道以及渐缩段管道;渐阔段管道底部设置有用于通入反应气体的管道,渐缩段管道顶部设置有用于排出生成气体的管

道,并且渐缩段管道顶部的管道出口与旋风分离器入口相连通,旋风分离器底部的固体出口与开设在反应段管道底部的催化剂入口相连通。

[0008] 本发明进一步的改进在于,渐阔段管道的母线和入口平面的夹角为 45° ,反应段管道呈圆柱状;渐缩段管道的母线和出口平面的夹角为 45° 。

[0009] 本发明进一步的改进在于,旋风分离器顶部的气体出口与生成物储罐相连通,生成物储罐经放热反应器与反应物储罐相连通。

[0010] 本发明进一步的改进在于,反应物储罐出口经过反应气进口逆止阀、循环风机、流量控制阀与渐阔段管道底部设置的管道相连通。

[0011] 本发明进一步的改进在于,旋风分离器底部的固体出口与储料仓入口相连通,储料仓出口经供料逆止阀与转速能够调节的供料风机入口相连。

[0012] 本发明进一步的改进在于,储料仓上方设置有与储料仓相连通的催化剂注料口;膜式水冷壁在吸热和反应腔体上沿周向分布,且所对应的圆心角为 120° 。

[0013] 本发明进一步的改进在于,反应段管道的底部沿周向开设有3个催化剂入口,并且相邻两个催化剂入口之间对应的圆心角为 90° ;供料风机出口经进料阀与开设在反应段管道的底部3个催化剂入口相连通;膜式水冷壁的入口通入 105°C 的给水,给水在膜式水冷壁中吸收能量被加热成为过热蒸汽,从膜式水冷壁的出口排出后进入汽轮机做功,随后经过冷凝系统和给水加热系统,再由给水泵输送到膜式水冷壁中,完成水工质循环。

[0014] 一种太阳能颗粒催化式腔体吸热反应器的使用方法,当太阳能辐射热流密度超过 $600\text{kW}/\text{m}^2$ 时,先由循环风机向吸热和反应腔体内通入氩气,然后由反应物储罐向吸热和反应腔体内通入甲烷与二氧化碳的混合气体,再通过催化剂入口向吸热和反应腔体内通入铂钨氧化铝载体催化剂催化甲烷二氧化碳重整反应,稳态时维持催化剂颗粒浓度为 $1\sim 5\times 10^8/\text{m}^3$,反应时,水工质通过水冷壁进行冷却。

[0015] 本发明进一步的改进在于, CH_4 与 CO_2 的摩尔比为 $(0.5\sim 1):1$ 。

[0016] 本发明进一步的改进在于,铂钨氧化铝载体催化剂的粒径为 $10\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0017] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0018] 本发明通过设置将吸热和反应腔体和膜式水冷壁吸热器合二为一,即将甲烷二氧化碳吸热反应器和膜式水冷壁吸热器设计为一体,有利于充分利用太阳光能,同时简化了高温反应设备结构,减小了成本,增加了安全性能;采用封闭式吸热腔体反应器,石英窗体透过太阳光并大幅屏蔽腔体内部的红外线,对流和辐射热损失很小,通过催化剂粒子对太阳光和壁面辐射的吸收和散射作用,还可以均匀化太阳能热流密度。经旋风分离器分离后的催化剂进入吸热和反应腔体中,使得催化剂可以循环使用;吸热和反应腔体的渐阔段管道可以减缓反应气体流速并延长反应物的停留时间,渐缩段管道利于反应后气体的排出。采用本发明的反应器,反应器的空间利用率高,并且催化效率高,可以实现控制化学反应速度,减小成本同时提高运行安全性。

[0019] 进一步的,由于供料风机的转速可以调节,使得催化剂的注入量可以调节,对太阳光的间歇性具有很强的适应性,同时可以保证反应的高效可控。

[0020] 进一步的,放热反应生成的甲烷/二氧化碳气体或反应物储罐中的甲烷/二氧化碳气体经过反应气进口逆止阀后由循环风机经由流量控制阀泵入吸热和反应腔体,完成循环。

[0021] 进一步的,膜式水冷壁的入口通入105℃的给水,给水在膜式水冷壁中吸收能量被加热成为过热蒸汽,从膜式水冷壁的出口排出后进入汽轮机做功,随后经过冷凝系统和给水加热系统,再由给水泵输送到膜式水冷壁中,完成水工质循环,节约用水,并且减少了膜式水冷壁的对流换热损失。

[0022] 进一步的,本发明中生成物储罐经放热反应器与反应物储罐相连通,反应物储罐出口经过反应气进口逆止阀、循环风机、流量控制阀与渐阔段管道底部设置的管道相连通。生成物储罐中的CO和H₂在放热反应器中可以进行放热反应,生成甲烷和二氧化碳,放热反应产生的热量可以利用,同时放热反应后生成的甲烷和二氧化碳可以再次进入到吸热和反应腔体内进行催化反应,形成反应气体的循环。本发明通过吸热反应吸收太阳能转化为化学能,储存起来,需要的时候通过放热反应把能量释放出去以供利用。

[0023] 本发明中当太阳能辐射热流密度超过600kW/m²时,向吸热和反应腔体内通入甲烷与二氧化碳的混合气体,通过催化剂入口向吸热和反应腔体内通入铂钨氧化铝载体催化剂催化甲烷二氧化碳重整反应,稳态时维持催化剂颗粒浓度为1~5×10⁸/m³,反应时,通过水冷壁进行冷却,实现甲烷二氧化碳重整反应,本发明中的催化剂粒子对太阳光和壁面辐射的吸收和散射作用均匀化了太阳能入口热流密度,封闭腔体降低了对流换热损失,同时实现高速、可控的化学反应,并优化高温设备,提高光能利用率,减小成本同时提高运行安全性。本发明反应器的使用方法简便,并且易于控制反应。

[0024] 进一步的,由于采用10~50um的铂钨氧化铝载体催化剂以氧化铝粒子作为载体,而氧化铝粒子具有很大的比表面积,可以与反应气体充分接触,在填充的粒子浓度适宜的条件下,可以具有很大的接触面积,凭借铂-钨优良的催化性能,对化学反应的催化效率很高,可以达到很高的转化率,充分利用反应器的空间。

附图说明

[0025] 图1为本发明的整体结构示意图;

[0026] 图2为本发明的吸热反应腔体三维示意图;

[0027] 图3为图2中沿A-A线的剖视图。

[0028] 其中,1-石英玻璃窗体;2-吸热和反应腔体;3-膜式水冷壁;4-供料管道;5-旋风分离器;6-供料逆止阀;7-供料风机;8-反应气出口控制阀;9-分离器出口控制阀;10-反应气进口逆止阀;11-循环风机;12-流量控制阀;13-供料阀;14-储料仓;15-注料口,16-生成物储罐,17-进气集束管道,18-排气集束管道,19-第一催化剂入口,20-第二催化剂入口,21-第三催化剂入口,22-放热反应器,23-反应物储罐。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图进一步说明本发明的原理、具体结构和最佳实施方式:

[0030] 参见图1和图2,本发明的太阳能颗粒催化式腔体吸热和反应器包括旋风分离器5以及两端密封的吸热和反应腔体2,吸热和反应腔体2的两端密封防止气体泄露;吸热和反应腔体2上开设有用于透射太阳光的进口,太阳光的进口处设置有石英玻璃窗体1,与石英玻璃窗体1正对的吸热和反应腔体2壁面上设有膜式水冷壁3;吸热和反应腔体2包括从下向上依次设置并且相连通的渐阔段管道、反应段管道以及渐缩段管道。渐阔段管道底部设置

有用于通入反应气体的进气集束管道17,进气集束管道17相当于设置多个反应气体入口,通过设置多个反应气体入口,向吸热和反应腔体2通入反应气体,并且渐阔段管道的母线和入口平面的夹角为 45° ,用于减缓反应气体流速并延长反应物的停留时间;反应段管道呈圆柱状;渐缩段管道的母线和出口平面的夹角为 45° ,渐缩段管道顶部设置有用于排出生成气体的排气集束管道18,排气集束管道18上设置有反应气出口控制阀8,并且管道出口与加装耐火砖的旋风分离器5入口相连通,反应后的混合气体(CO_2 、 CO 、 CH_4 及 H_2)经分离后的气体经旋风分离器5的气体出口、分离器出口控制阀9进入生成物储罐16中,需要热源时通过放热反应器22将 CO 和 H_2 重新转化为甲烷和二氧化碳,进入反应物储罐23中。

[0031] 放热反应器22中放热反应生成的甲烷/二氧化碳气体或反应物储罐23中的甲烷/二氧化碳气体经过反应气进口逆止阀10后由循环风机11经由流量控制阀12泵入吸热和反应腔体2中,完成反应气体的循环。

[0032] 旋风分离器5底部开设有固体出口,催化剂颗粒通过固体出口排出,固体出口与储料仓14入口相连通,储料仓14出口经供料逆止阀6与供料风机7入口相连,供料风机7转速可调。储料仓14上方设置有与储料仓14相连通的催化剂注料口15。

[0033] 参见图3,膜式水冷壁3在反应段管道上沿周向分布,其所对应的圆心角为 120° 。反应段管道的底部沿周向开设有3个催化剂入口,分别为第一催化剂入口19、第二催化剂入口20、第三催化剂入口21,并且相邻两个催化剂入口之间对应的圆心角为 90° 。

[0034] 供料风机7出口经进料阀13与开设在反应段管道的底部3个催化剂入口相连通。催化剂入口的数量可根据实际需要进行调整。

[0035] 反应气体存储在反应物储罐23中,反应物储罐23的出口经反应气进口逆止阀10、循环风机11、流量控制阀12与吸热和反应腔体2底部的反应气体入口相连通,形成反应气体的循环。

[0036] 本发明中的催化剂为铂钌氧化铝载体催化剂(该铂钌氧化铝载体催化剂($\text{Pt-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂)采用等体积浸渍法制备,制备方法参考文献:杜娟,洪宇翔,杨晓西,等.甲烷重整热化学储能实验与数值模拟研究[C],中国工程热物理学会-传热传质.2013.)。

[0037] 在高度方向,膜式水冷壁3从吸热和反应腔体2的顶部设置到吸热和反应腔体2的底部,膜式水冷壁3的底部即渐缩段管道的底部设置有水入口,膜式水冷壁3的顶部设置有出口。通过给水泵将 105°C 的给水输送到吸热器腔体内部布置的膜式水冷壁3中,给水在膜式水冷壁3中吸收能量被加热成为过热蒸汽,从膜式水冷壁3的出口排出后进入汽轮机做功,随后经过冷凝系统和给水加热系统,再由给水泵输送到膜式水冷壁3中,完成水工质循环。

[0038] 当石英窗体中心太阳能辐射热流密度超过 $600\text{kW}/\text{m}^2$ 时,即可充分发生甲烷二氧化碳热化学重整反应。

[0039] 为了保证颗粒均匀热流密度的效果,吸热和反应腔体2内铂钌氧化铝载体催化剂的颗粒浓度为 $1\sim 5\times 10^8/\text{m}^3$ 左右,考虑到旋风分离器5的分离能力,铂钌氧化铝载体催化剂的颗粒粒径为 $10\sim 50\mu\text{m}$,为了保证反应气在反应器中的停留时间,又能维持循环的稳定性以及适当的对沸腾管对流换热,为了提高甲烷的转化率,应该尽量使 CO_2 的浓度高于甲烷的浓度, CH_4 、 CO_2 的摩尔浓度比为 $(0.5\sim 1):1$ 。

[0040] 下面对本发明的使用方法进行详细描述:

[0041] 本反应器主要包括三种循环体系,分别为反应气体循环、催化剂颗粒循环和水工质循环。反应系统启动压力(即反应气体的压力)为0.1~0.15MPa,启动时先由循环风机11向吸热和反应腔体2内部通入作为保护气体的氩气,确定反应气体管路容积内的空气被排净之后,由反应物储罐或加热反应器向吸热和反应腔体2内通入体积比可调的甲烷与二氧化碳的混合气体(CH_4 与 CO_2 的摩尔比为(0.5~1):1)。在通入一定量的反应气体后,打开供料逆止阀6、供料阀13以及供料风机7,供料风机7转速可调,随着反应气体流量的逐渐增大,逐渐增大供料风机转速,粒径为10~50um的铂钌氧化铝载体催化剂(使用等体积浸渍法制备铂钌氧化铝载体催化剂(Pt-Ru/ γ - Al_2O_3 催化剂),制备方法参考文献:杜娟,洪宇翔,杨晓西,等.甲烷重整热化学储能实验与数值模拟研究[C],中国工程热物理学会-传热传质.2013.)通过3根供料管道4进入吸热和反应腔体2内催化甲烷二氧化碳重整反应,稳态时维持催化剂颗粒浓度为 $1\sim 5\times 10^8/\text{m}^3$,并根据太阳光强弱和需要的反应速率灵活调节供料风机7转速以控制反应速率。反应气体经过渐阔段(渐阔段的母线和入口平面的夹角为 45°)、反应段和渐缩段(渐缩段的母线和出口平面的夹角为 45° .)从反应器顶部流出,此时生成气体混合物包含催化剂颗粒,进而进入旋风分离器5中进行气固分离,分离后的洁净气体进入生成物储罐16中存储,需要热能时可进入放热反应器22(甲烷化反应器)放热,生成甲烷/二氧化碳气体进入反应物储罐23存储起来。反应物储罐23中的气体可以再次经过反应气进口逆止阀10、循环风机11、流量控制阀12与渐阔段管道底部设置的管道进入到吸热和反应腔体2中进行反应,形成反应气体的循环。分离出的固体催化剂颗粒向下进入储料仓14中,并再度被供料风机7吸入,通过3根供料管道4进入吸热和反应腔体2,完成催化剂的循环。

[0042] 膜式水冷壁3中的水工质的循环同步启动,通过给水泵将 105°C 的给水输送到吸热器腔体内部布置的膜式水冷壁3中,给水在膜式水冷壁3中吸收能量被加热成为过热蒸汽,从膜式水冷壁3的出口排出后进入汽轮机做功,随后经过冷凝系统和给水加热系统,再由给水泵输送到膜式水冷壁3中,完成水工质循环。

[0043] 本发明在吸热和反应腔体内催化剂粒子的填充利用了粒子对太阳光和壁面辐射的吸收和散射作用,有利于拉平太阳光入口热流密度,对改善热流密度分布不均具有重要作用。

[0044] 定期对反应气管路做泄露性试验,人工定期收集反应腔体出口处堆积的催化剂颗粒重新由催化剂注入口注入储料仓,实现催化剂的循环利用。由于放热反应不能进行到底,需要定期向反应物储罐23内补充反应气。

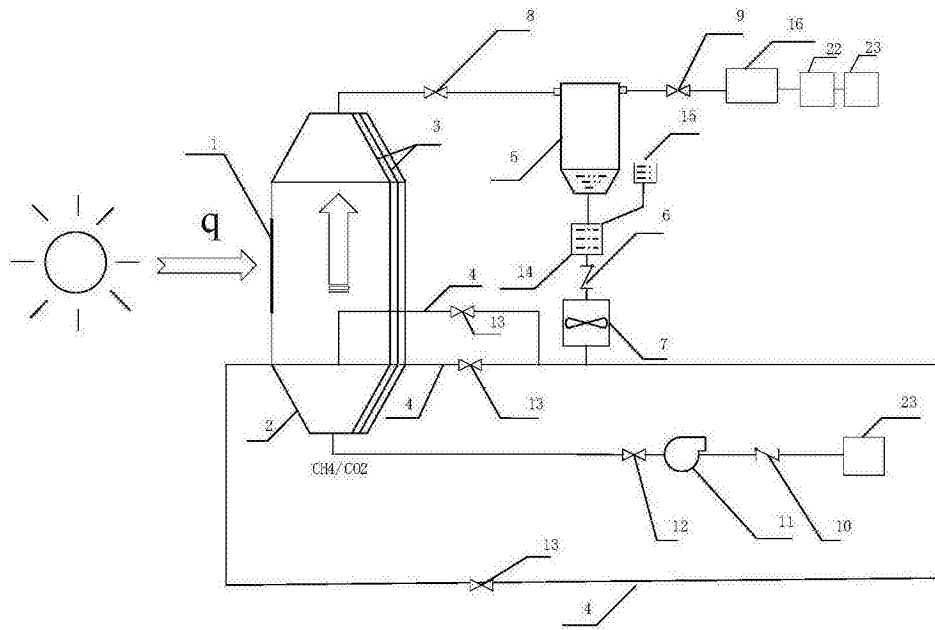


图1

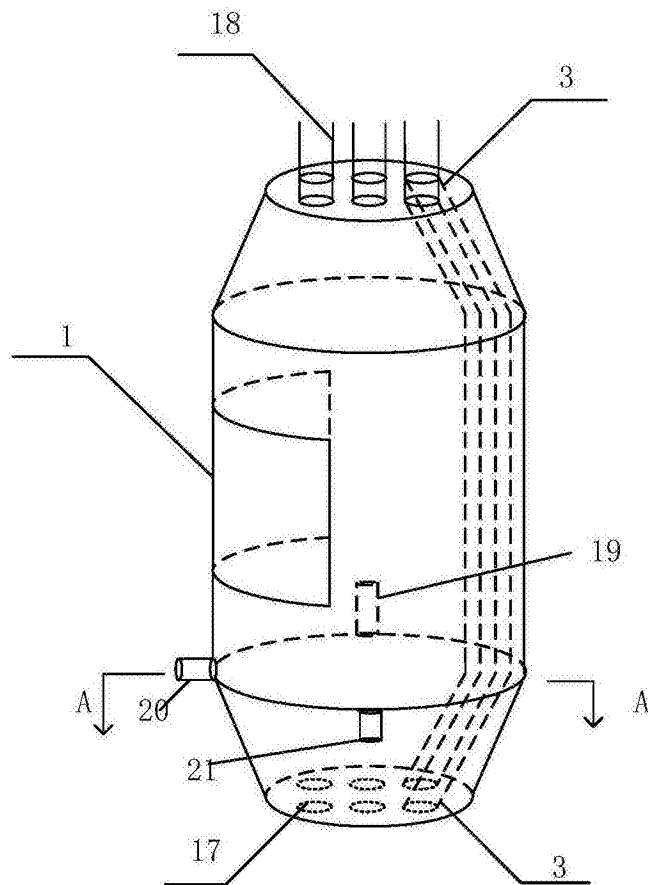


图2

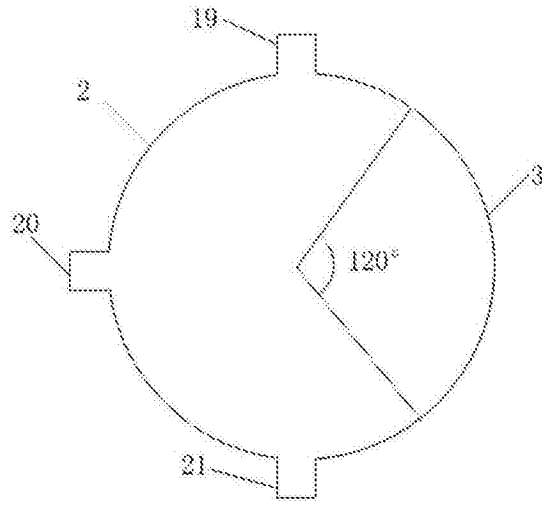


图3