

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 3/02

C01B 3/34 C10J 3/00

C10B 49/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03133799.6

[43] 公开日 2004年3月17日

[11] 公开号 CN 1482056A

[22] 申请日 2003.7.25 [21] 申请号 03133799.6

[71] 申请人 大连理工大学

地址 116026 辽宁省大连市中山路158号

[72] 发明人 徐绍平 胡冠 李世光 刘淑琴

张洪岗 魏立刚

[74] 专利代理机构 大连八方专利事务所

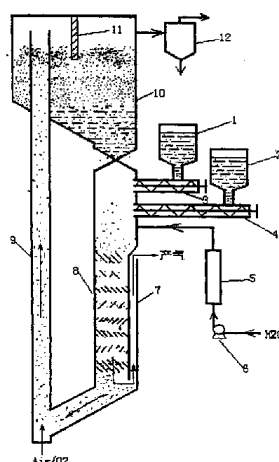
代理人 卫茂才

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称 固体热载体催化气化生物质制取富氢气体的方法

[57] 摘要

本发明涉及在生物质中提取氢气的方法，尤其是一种固体热载体催化气化生物质制取富氢气体的方法。由固体热载体催化剂与生物质混合加热、生物质快速热解、催化气化、催化剂固体颗粒加热再生循环构成。催化剂作为固体热载体，在连续再生过程中同时也积蓄了生物质气化所需的热量。该工艺装置由移动床反应器、加料器、再生提升管、催化剂储槽等组成。本发明使生物质中的氢最大程度地转化为产品氢气，催化剂连续无切换再生解决了催化剂快速失活问题，焦油产量少，操作简单，产气纯度高，是极具潜力的新工艺。



ISSN 1008-4274

- 1、一种固体热载体催化气化生物质制取富氢气体的方法，其特征是，生物质在固体催化剂热载体循环体系中与固体热载体紧密接触，发生快速热解气化反应，固体热载体催化剂和生物质的比范围为 1: 1~8: 1，反应温度范围为 700℃~850℃左右，压力为 0~0.02MPa，水蒸气/生物质比范围为 0.2~2，生物质热解焦油进一步在固体催化剂的作用下与水蒸气发生催化重整反应，生成不含焦油或焦油含量很少的富氢气体，经分离净化系统得产品气，催化剂颗粒同时也是热载体，通过燃烧催化剂表面积炭和气化产物木炭，使催化剂颗粒在连续再生的同时也积蓄了生物质热解气化所需的热量，以完成制取富氢气体的循环，再生提升温度控制在 800℃~950℃。
- 2、根据权利要求 1 所述的一种固体热载体催化气化生物质制取富氢气体的方法，其特征是，所述的生物质为经过破碎烘干或自然风干处理的粒度 <5~10mm、水分含量<20%的农作物或生物废弃物，也可以为年轻煤。
- 3、根据权利要求 1 所述的一种固体热载体催化气化生物质制取富氢气体的方法，其特征是，所述的固体热载体催化剂为天然矿物（白云石、橄榄石）及其负载 Ni 改性催化剂、钙钛矿结构 Ni 基催化剂、工业负载型 Ni 基催化剂。
- 4、根据权利要求 1 所述的一种固体热载体催化气化生物质制取富氢气体的方法，其特征是所述的燃烧催化剂表面积炭和气化产物木炭的活化剂为空气、富氧空气和热烟气。
- 5、根据权利要求 1 所述的一种固体热载体催化气化生物质制取富氢气体的

方法，其特征是所述的反应温度范围为 $700^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

- 6、 根据权利要求 1 所述的一种固体热载体催化气化生物质制取富氢气体的方法，其特征是所述的水蒸气/生物质比范围为 0.4~1.2。

固体热载体催化气化生物质制取富氢气体的方法

所属技术领域

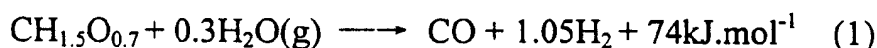
本发明涉及在生物质中提取氢气的方法，尤其是一种固体热载体催化气化生物质制取富氢气体的方法。

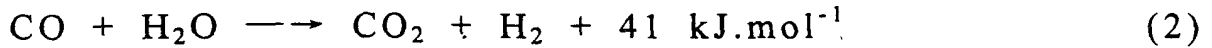
背景技术

氢气是一种重要的化工原料，同时也是可用于燃料电池和内燃机的清洁燃料。氢主要来源于两个途径，即水电解和碳氢化合物的转化。目前制氢的主要工艺是天然气（甲烷）、低碳烃或石脑油的水蒸气催化重整，重油渣油的部分氧化和煤气化也是可供选择的工艺。基于天然气或其他化石燃料的制氢工艺受原料供给的制约，从长远看，制氢原料应立足于可再生资源。

生物质（包括木材、农作物秸秆等）是重要的可再生资源，是世界第四大能源，提供着 14% 的一次能源。中国 1998 年仅农作物秸秆的产量就达 8.1 亿吨，相当于标准煤 3.9 亿吨，占一次能源生产总量的 32.1%。生物质作为太阳能载体不同于煤炭和石油，其 S 含量相对很低，能源转化过程温室气体净排放为零。基于生物质的制氢技术是环境友好的可持续发展技术。

生物质木质燃料典型的质量组成为：C 48%，O 45%，H 6% 和少量 N、S 及矿物质。考虑主要元素，生物质的分子组成可表示为 $\text{CH}_{1.5}\text{O}_{0.7}$ ，以此为依据可计算氢的理论产率。如果生物质与含氢物质反应，则氢产率高于生物质最大氢含量 6%。典型的过程是生物质的水蒸汽气化：





由以上反应途径可计算出最大产氢量 $165\text{gH}_2/(\text{kg 生物质})$ 。

(1)、(2) 反应净热效应为吸热，为使反应进行完全必须额外供热。可通过生物质部分燃烧以提供所需热量。在气化过程中用于提供反应所需热量的生物质质量高达 30-40%，这部分生物质中的氢以水的形式流失：



反应(1)即 H_2O -生物质反应比 $\text{C}-\text{O}_2$ 和 $\text{C}-\text{CO}_2$ 反应慢，升高反应温度、增大水蒸汽量可加快 H_2O -生物质反应速度并缩短其产物的停留时间。因此，生物质制氢过程中氢产率、能耗、反应器类型和投资是相互制约的。

目前通用的生物质催化热解/气化反应器形式是固定床和流化床，从获取富氢气体目的看它们各自都存在不足。固定床中催化剂和生物质紧密接触，有利于生产富氢气体，但是固定床难以达到快速热解，并且催化剂失活问题突出；流化床是相对稀相体系，固体催化剂和生物质的密度差异也会带来突出问题。从 80 年代开始，科学家们为了解决两种反应器各自的缺陷进行了大量的研究尝试，其中对固定床的改进集中在对催化剂活性和抗积碳方面的研究，希望发现新型有效的催化剂减少积碳和延长活性时间，而对流化床的改进集中在寻找机械强度适合的流化介质，传统的流化床流化介质为沙，其机械强度基本达到要求。后来逐渐开发具有催化性能的流化介质，尝试使用白云石，其催化性能甚佳，但机械强度无法适应流化床。而最近所研究的橄榄石的机械强度和催化性能均能满足流化床的要求。为了解决流化床催化剂迅速失活这一缺点而在流化床下游增置一个燃烧器，专用于烧除催化剂的表面积碳。对流化床的另一方面的改进是开发了循环流化床 CFB (Circulating fluidized Bed)，其特点是实现了

利用流化介质的循环实现了整个体系热量的循环再利用，但其流化介质仅仅充当热载体，对整个气化过程无加速或优化作用。也有相当一部分工作重点放在流化床与固定床联用工艺的开发，利用流化床的快速热解的优点和固定床焦油转化的长处以解决两种反应器各自的缺陷。国内的相关研究报告明显较少且集中在非催化生物质气化方面，有代表性的是中国科学院广州能源研究所细颗粒生物质物料为原料的循环流化床气化装置。尽管大量的生物制氢研究工作致力于传统装置和工艺的改进，但仍然没有找到更为有效的工艺，而且不论是固定床还是流化床，系统所需的热量都是由生物质的部分燃烧提供的，从而消耗了生物质中部分氢，降低了氢产率。由此可见，应积极开发新的生物质催化气化制取富氢气体工艺方法。

发明内容

为了克服目前制取富氢气体工艺方法中的不足，本发明提出一种新的生物质催化气化制富氢气体方法，即固体热载体催化气化生物质制氢工艺，由生物质与催化剂混合加热、生物质快速热解、催化气化、催化剂固体颗粒加热再生循环，使生物质中的氢最大限度地转化为目的产物氢气。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：生物质在固体催化剂热载体循环体系中与固体热载体紧密接触，发生快速热解气化反应，固体热载体催化剂和生物质的比范围为 1~8: 1，反应温度范围为 700℃~850℃左右，压力为 0~0.02MPa，水蒸气/生物质比范围为 0.2~2，生物质热解焦油进一步在固体催化剂的作用下与水蒸气发生催化重整反应，生成不含焦油或焦油含量很少的富氢气体，经分离净化系统得产品气。催化剂颗粒同时也是热载体，通过燃烧催化剂表面积炭和气化产物木炭，使催化剂颗粒在连续再生的同时也积蓄了生物质

热解气化所需的热量，以完成制取富氢气体的循环，再生提升温度控制在 800℃~950℃。所述的生物质为经过破碎烘干或自然风干处理的粒度<5~10mm、水分含量<20%的杏核、豆秸、稻草、稻壳等各种农作物或生物废弃物，也可以为年轻煤。

所述的固体热载体催化剂可以为天然矿物（白云石、橄榄石等）及其负载 Ni 改性催化剂、钙钛矿结构 Ni 基催化剂、工业负载型 Ni 基催化剂等。

所述的燃烧催化剂表面积炭和气化产物木炭的活化剂为空气、富氧空气和热烟气等。

主反应器的反应温度范围为 700℃~850℃左右，压力为 0~0.02MPa，水蒸气/生物质比范围为 0.2~2。在反应温度范围为 750℃~800℃左右，水蒸气/生物质比范围为 0.4~1.2 时，反应效果较好。

从移动床反应器出来的催化剂和部分未反应的生物质木炭从再生提升管底部进入加热再生活化阶段，再生提升管温度控制在 800℃~950℃。

实施本发明的固体热载体循环装置，包括进料系统（螺旋加料器、电磁调速电机、水蒸气泵、汽化器等）、反应系统（移动床反应器、提升管、混合槽）以及辅助分离净化系统。所述的固体热载体循环装置，其生物质和催化剂的加料口位于主反应器的顶部，由螺旋加料器加入反应器；所用水蒸气也由主反应器顶部加入，其加料口位于生物质和催化剂加料口下方。根据权利要求 1 所述的反应器，其特征是在反应器内固体热载体催化剂、生物质、未反应的生物质木炭、气化剂及产品气全并流，反应器内部设有一产气通道，从移动床底部通往上部，以供产气引出反应器。所述的混合槽，其内部有一挡板，作用是使从提升管出来的固体催化剂和半焦等停留在混合槽中继续循环，而不至于被烟气

带出反应器。

在这里，催化剂颗粒同时也是热载体。通过燃烧催化剂表面积炭和气化产物木炭，使催化剂颗粒在连续再生的同时也积蓄了生物质气化所需的热量。由于气化所需热量是通过燃烧催化剂积炭和贫氢的木炭实现的，这使得生物质中的氢最大限度地转化为目的产物氢气成为可能。催化剂和生物质快速混合加热，克服了一般第一类催化气化工序中生物质慢速升温的缺点。新工艺的突出特点还表现在广泛的原料适应性、灵活的操作弹性、低投资和运行成本、常压操作、环境友好等方面。此工艺也适用于年轻煤。

本发明的有益效果是：

1) 固体热载体催化剂催化气化生物质循环体系可十分方便地实现包括固体催化剂加热、催化剂和生物质快速混合加热、生物质快速热解、生物质气化等各工艺过程和条件的独立运行控制。

2) 以固体催化剂作为热载体，生物质热解和气化反应所需热量由燃烧催化剂积炭和生物质木炭提供，使生物质中的氢最大限度地转化为产品氢气成为可能。

3) 固体热载体加热法实现生物质颗粒快速升温、热解气化，有利于提高生物质碳转化率和抑制催化剂积炭。

4) 实现生物质的快速热解、催化气化，热解焦油/烃类原位催化水蒸气重整，以及固体热载体的加热和催化剂的无切换再生同时连续进行。催化剂的连续无切换再生则从工艺上解决了催化剂快速失活带来的问题。

5) 整个循环系统中固体热载体催化剂、生物质、气化剂、及热解气化反应产物全并流。采用全并流移动床反应器流程可有效减少产物分离净化负荷，

并在工程上为连续循环工艺过程反应装置结构和操作的优化创造了条件。

附图说明

下面结合附图和实施例对本技术方案进行进一步说明：

图 1 是本发明的流程图

- | | | |
|-----------|----------|----------|
| 1、生物质槽 | 2、补充催化剂槽 | |
| 3、4、螺旋加料器 | 5、汽化器 | 6、水蒸气泵 |
| 7、产气通道 | 8、落下床反应器 | 9、提升管 |
| 10、混合槽 | 11、挡板 | 12、旋风分离器 |

具体实施方式

生物质从生物质槽 1 由螺旋加料器 4 进入落下床反应器，与从混合槽 10 循环回来的催化剂混合。水蒸气由泵打入反应器，三者落下床反应器 8 内发生快速热解及水蒸气重整催化反应，产气经由通道 7 出反应器，经由分离净化系统处理后分析收集。反应剩余物（包括木炭/焦渣、固体粉尘以及催化剂）循环至提升管底部。空气或补充燃气由提升管 9 底部加入提升管，作为活化剂以烧掉木炭和催化剂表面的积炭，并使催化剂再生，同时聚集热量使催化剂的表面温度达到反应所要求。当上述混合物循环至混合槽 10 时，部分反应产生的烟气及固体粉尘经由旋风分离器 12 出反应系统，剩下的催化剂和部分半焦进入落下床反应器继续循环。

实施例 1：

将生物质（杏核）粉碎后进行筛分，选用 8~16 目粒度的生物质置于生物质槽中。将催化剂（白云石）粉碎到一定的粒度后进行筛分，对 12~16 目的原矿在马弗炉中进行煅烧，煅烧温度 900℃，煅烧时间 4h，之后放入催化剂槽。启

动电磁调速电机，将生物质和催化剂加入落下床反应器，控制反应温度为 750 °C，水蒸汽/生物质比的值为 0.8。产气组成及产率的指标见表 1。

实施例 2:

控制反应温度为 800°C，其余同实施例 1。

实施例 3:

控制反应温度为 850°C，其余同实施例 1。

实施例 4:

调整水蒸汽/生物质比的值为 0.4，其余同实施例 2。

实施例 5:

调整水蒸汽/生物质比的值为 1.2，其余同实施例 2。

表 1

例 项目		实 施				
		1	2	3	4	5
反应温度 (°C)		750	800	850	800	800
水蒸汽/生物质		0.8	0.8	0.8	0.4	1.2
气 体 组 成 (vol%)	H ₂	77.11	67.05	58.23	61.67	65.45
	CH ₄	7.97	5.91	6.27	5.92	4.61
	CO	9.98	15.79	23.58	22.45	12.67
	CO+H ₂	87.09	82.84	81.81	84.21	78.12
气 体 产 率	H ₂	43.44	60.12	73.24	53.76	70.08
	CH ₄	4.49	5.30	7.89	5.16	4.94

(g/kg 生	CO	5.57	14.07	28.48	18.95	13.53
物质(干 燥无灰 基))	CO+H ₂	49.06	74.29	102.91	73.33	83.65

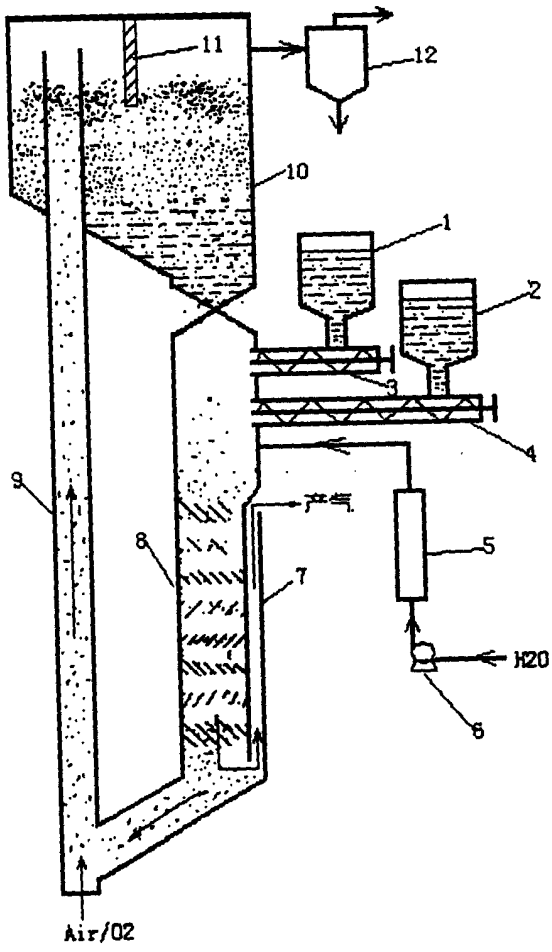


图 1