[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 3/34 (2006.01)
C10K 3/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03820129.1

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100564247C

[22] 申请日 2003.8.27 [21] 申请号 03820129.1

[30] 优先权

[32] 2002.8.27 [33] JP [31] 246811/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/010878 2003.8.27

[87] 国际公布 WO2004/020331 日 2004.3.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.25

[73] 专利权人 株式会社日本计画机构

地址 日本东京都

[72] 发明人 堂胁直城 堂胁清志 龟山光男

[56] 参考文献

CN1100745A 1995.3.29

US4421524A 1983.12.20

审查员 索大鹏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 王景朝

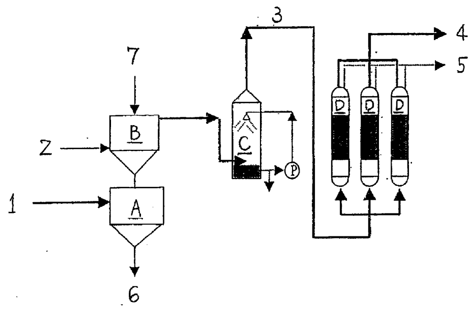
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

从有机废弃物中回收氢的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种将有机废弃物在非氧化性环境下于500～600℃加热，所产生的热分解气体在900～1000℃下和蒸汽混合，然后精制得到的改质气体以回收氢的方法。 本发明提供一种可以有效利用来自于例如间伐木材、浮木材、废木材、废塑料、含水垃圾、污泥、刈草、造纸污泥等有机废弃物中的能量和气体的方法。



1、一种回收氢的方法，其特征在于：将有机废弃物在非氧化性环境下于500～600℃加热，去除产生的炭和焦油后，使所产生的热分解气体在900～1000℃下和蒸汽混合，然后精制得到的改质气体以回收氢。

2、权利要求 1 记载的方法，其中有机废弃物选自间伐木材、浮木材、废木材、废塑料、含水垃圾、污泥、刈草和造纸污泥。

3、权利要求 1 记载的方法，其中有机废弃物选自间伐木材、浮木材和废木材。

4、权利要求 1～3 中任一项记载的方法，其中精制改质气体以回收氢的方法选自 PSA、膜分离和深冷分离。

5、权利要求 1～3 中任一项记载的方法，其中精制改质气体以回收氢的方法为 PSA。

6、权利要求 1～5 中任一项记载的方法，其中上述将有机废弃物在非氧化性环境下加热时的温度为 530～570℃。

7、权利要求 1～6 中任一项记载的方法，其中使产生的热分解气体和蒸汽混合时的温度为 950～1000℃。

8、权利要求 1～7 中任一项记载的方法，其中上述将有机废弃物在非氧化性环境下加热时的压力以及使产生的热分解气体和蒸汽混合时的压力在 1MPa 以下。

9、权利要求 1～7 中任一项记载的方法，其中上述将有机废弃物在非氧化性环境下加热时的压力以及使产生的热分解气体和蒸汽混合时的压力为 0.1～1MPa。

10、权利要求 1～9 中任一项记载的方法，其中进一步包含使上述与蒸汽混合得到的改质气体中所含的一氧化碳和水反应，制造氢的工序。

从有机废弃物中回收氢的方法

技术领域

本发明涉及有效利用未利用资源和可再生资源等有机废弃物的方法，更详细地说，涉及从上述有机废弃物中回收氢的方法。

背景技术

以往，对间伐木材和废木材进行焚烧处理。近年来，从节省能源和有效利用热能的角度出发，对于利用这些焚烧热能进行发电的方法展开了研究。关于废塑料已经展开了将其加热分解变成油的方法，以及将其作为高炉还原材料循环使用方面的研究，并且已经实际应用。此外，虽然含水垃圾等还基本上作焚烧处理，但是在最近，对其进行甲烷发酵处理以回收甲烷的方法，以及由此发电的方法也开始实际应用。

作为间伐木材和废木材的处理方法，可以列举直接燃烧方式和气化方式。直接燃烧方式是指将上述木材完全燃烧的方法，作为该焚烧炉，有司炉、沸腾型流动床炉、循环流动床炉、循环移动床炉等。在直接燃烧方式中可以回收、利用的仅有热能，从而，由该热能产生温水或蒸汽进行发电。另一方面，气化方式是指通过氧气或空气将上述材料部分氧化的方式，作为该气化炉，有固定床炉、移动床炉、循环流动床炉、2 段循环移动床炉、喷淋床炉等。在气化方式中可以回收、利用的是热能和气体。从而，利用该热能可以收集热水和电力。此外，也可以将该气体作为燃料而回收温水和电力。但是目前的现状是，在任一种方法中，即使产生出热水、温水和电力，也没有能利用的工厂，不能有效利用。

此外，由于为了减少由废弃物焚烧产生的二噁英而设的控制措施，使得间伐木材和建设废木材等工业废弃物以及一般废弃物的单纯焚烧处理受到限制，不能进行单纯的焚烧处理。另一方面，建设废木材的再循环的推进也包含在建设再循环法的基本方针当中，因此对于建设废木材的再循环处理是毋庸置疑的。

发明内容

本发明提供一种可以有效利用来自于例如间伐木材、浮木材、废木材、废塑料、含水垃圾、污泥、刈草、造纸污泥等有机废弃物中的能量和气体的方法。

本发明人为了促进间伐木材等未利用资源、废木材和其它有机废弃物的再循环处理，进而实现作为能源的有效活用，想到了从上述有机废弃物中回收氢的方法。由此，通过以氢的形式回收，能够贮存和运输能量，可以根据需要生产温水或发电，此外，还发现由于在氢的燃烧中不产生二氧化碳，因而对环境的影响较小，在防止地球温室化的对策方面也可以作出贡献，由此，完成了本发明。

即，本发明涉及：

（1）一种回收氢的方法，其特征在于：将有机废弃物在非氧化性环境下于 500～600℃加热，去除产生的炭和焦油后，使所产生的热分解气体在 900～1000℃下和蒸汽混合，然后精制得到的改质气体以回收氢。

作为优选的方式，可以列举：

（2）上述（1）记载的方法，其中有机废弃物选自间伐木材、浮木材、废木材、废塑料、含水垃圾、污泥、刈草、造纸污泥。

（3）上述（1）记载的方法，其中有机废弃物选自间伐木材、浮木材和废木材。

（4）上述（1）～（3）中任一项记载的方法，其中精制改质气体以回收氢的方法选自 PSA、膜分离和深冷分离。

（5）上述（1）～（3）中任一项记载的方法，其中精制改质气体以回收氢的方法为 PSA。

（6）上述（1）～（5）中任一项记载的方法，其中上述将有机废弃物在非氧化性环境下加热时的温度为 530～570℃。

（7）上述（1）～（6）中任一项记载的方法，其中使产生的热分解气体和蒸汽混合时的温度为 950～1000℃。

（8）上述（1）～（7）中任一项记载的方法，其中上述将有机废弃物在非氧化性环境下加热时的压力以及使产生的热分解气体和蒸汽混合时的压力在 1MPa 以下。

（9）上述（1）～（7）中任一项记载的方法，其中上述将有机废弃物在非氧化性环境下加热时的压力以及使产生的热分解气体和蒸汽混合时的压力为

0.1～1MPa。

（10）上述（1）～（9）中任一项记载的方法，其中进一步包含：使上述与蒸汽混合得到的改质气体中所含的一氧化碳和水反应，制造氢的工序。

通过本发明的方法，可以将未利用资源或有机废弃物作为能源原料再循环使用。以前，废弃物的处理和能源生产是分开进行的，通过在同一装置中进行，可以提高能源的利用效率。此外，还可以在不产生二氧化碳的条件下回收氢。

附图说明

图1是实施例中使用的装置的流程图。

具体实施方式

作为在本发明中使用的有机废弃物，可以例举间伐木材、浮木材、竹材、稻叶、稻壳、玉米、甜高粱、蔬菜、水果、花卉、海藻、其它从森林、河流、水坝、海岸回收的木材、植物等未利用资源以及废木材、木厂废料、竹废料、修剪的枝叶、刈草、废塑料、含水垃圾、食品残渣、蔬菜加工残渣、水果加工残渣、污泥、粪便污泥、村庄排水污泥、活性污泥、造纸污泥等。其中优选使用间伐木材、浮木材、废木材、废塑料、含水垃圾、污泥、刈草、造纸污泥。特别优选使用间伐木材、浮木材或废木材。

该有机废弃物只要具有粗粉碎处理程度的尺寸即可。例如可以是1mm以上15cm以下的板状、棒状、片状或其它形状的固体。此外，若不足1mm，也可以是粒状、粉末状或泥浆状中的任何一种形状。该有机废弃物的水分根据其形状而不同，优选在50重量%以下，更优选在30重量%以下。

在本发明中，上述有机废弃物首先在非氧化性环境中加热。通过该加热，上述有机废弃物热分解，产生热分解气体。

加热温度的上限为600℃，优选为570℃，下限为500℃，优选为530℃。通过采用上述的范围，可以增大气体的产生量。若不足上述下限，则有机废弃物不能充分地热分解。若超过上述上限，则不能提高气体的产生量。该加热时的压力的上限优选为1MPa，更优选为0.3MPa，下限优选为0.1MPa，更优选为0.103MPa。

作为非氧化性环境，优选使用氮气。

使用的加热炉的形式、种类没有特别的限定。只要具有能够将作为原料的有机废弃物加热至上述温度的性能即可。可以列举例如，甑式炉、高炉、旋转

窑、固定床炉、移动层炉、流动层炉等。作为移动层炉、流动层炉的循环介质的材料，可以利用氧化铝、二氧化硅、砂等，对其形状没有特别的限定。

在本发明中，如上所述加热有机废弃物后，使产生的热分解气体和蒸汽混合。由此使热分解气体和蒸汽反应，可以将热分解气体改质为富含氢的气体。

气体与蒸汽混合的温度上限为1000℃，下限为900℃，优选950℃。若不足上述下限，则改质反应不能进行，此外，若超过上述上限，则会对改质炉的材质产生不良影响，因此不优选。

进行上述改质反应的热量由加热的热介质提供。作为该热介质的加热源，可以利用对上述有机废弃物在非氧化性环境中加热时产生的焦油和炭（碳和灰）进行燃烧处理而得到的热量。该燃烧处理优选在和上述非氧化性环境下加热有机废弃物的体系不同的体系中进行。

尤其是焦油，在上述非氧化性环境中加热有机废弃物时经常会对炉的连续运转产生妨碍，因此，通常优选从炉的底部排出。这样可以顺利地进行连续运转。此外，若将焦油和同时副产的炭排出而在另外的体系中进行燃烧处理，则可以避免装置的故障和维持安全运转，还可以有效地活用副产的焦油和炭。

利用从改质炉中排出的高温改质气体的热能，通过热交换器从工业用水或自来水可以得到用于改质热分解气体的蒸汽。或者也可以设置另外的锅炉以得到蒸汽。供给该蒸汽的温度优选在 140℃以上，压力优选在 0.376MPa 以上。虽然没有限定，该温度和压力可以是例如 180℃和 1MPa。可以连续地或间歇地向改质炉中喷气以供给蒸汽。

使用的改质炉的形式和种类没有特别的限定。可以列举例如甑式炉、高炉、旋转窑、固定床炉、移动层炉、流动层炉等。通常，可以使用与上述加热炉同一形式的改质炉，对其没有特别的限定，例如可以是使用旋转窑作为加热炉，另一方面使用甑式炉作为改质炉这种组合。作为移动层炉、流动层炉的循环介质的材料，可以利用氧化铝、二氧化硅、砂等，对其形状没有特别的限定。

从改质炉中排出的改质气体优选通过变换反应层。由此使改质气体中所含的一氧化碳和过量的蒸汽反应，可以回收更多的氢。该变换反应是公知的。例如可以使用二阶段工序。在第一阶段中，使用铁·铬类的高温转化催化剂，优选在 350～500℃下反应，气体中残余的一氧化碳浓度达到 3～4 体积%左右。然后，在第二阶段中，使用铜·锌类的低温转化催化剂，优选在 200～250℃

下反应，气体中残余的一氧化碳浓度达到 0.3～0.4 体积%左右。此外，反应时的压力优选在 1MPa 以上，更优选为 1～3MPa。该压力通常根据变换反应层前后的工序的压力而决定。

如上所述得到的气体优选用水冷却，然后精制该气体，将氢浓缩以回收氢。作为精制气体以回收氢的方法可以使用公知的方法。例如压力振动吸附方式（PSA）、膜分离方式、深冷分离方式，其中从可以自由调节气体浓度、且廉价的角度出发，PSA 较为合适。在 PSA 中，通过改变例如吸附时间、吸附层的高度等，可以适当控制回收的氢的浓度。如此，将如上所述得到的气体分离成氢和其以外的气体，可以回收氢。

通过本发明的方法，可以有效利用未利用资源和可再生资源。此外，可以不排放二氧化碳而回收有用的氢。因此，本发明的方法可以在广泛的领域中使用。例如可以在林业、木材工业、畜牧业、建筑业、环境事业、运输业、燃料供应业、气体供应业、塑料制造业等中利用。

以下通过实施例对本发明进行更详细的说明，但是本发明并不受这些实施例的限制。

实施例

实施例中使用的装置如图 1 所示。其中，A 是加热炉、B 是改质炉，C 是气体冷却装置，还有 D 是氢精制装置（PSA）。此外，1 是废木材，2 是蒸汽，3 是冷却气体，4 是氢富集气体，5 是废气，6 是焦油和炭，还有 7 是热介质。作为加热炉和改质炉，都使用底部成为研钵状的甑式炉，使用 PSA 作为氢精制装置。

<u>实施例 1</u>

使用由木材工厂废弃的废木材（柳杉废料）进行气体化。该废木材是粗粉碎的木材，是具有一次性筷子程度尺寸的棒状物、锯屑状物、纸牌程度尺寸的薄板状物等的混合物。该废木材的性状如表 1 所示。

表 1.废木材的性状

水分		30 重量%
灰分		5 重量%
总发热量		19，600 kJ/kg
元素组成	C	49.90 重量%
	H	5.78 重量%
	N	0.36 重量%
	O	43.59 重量%
	S	0.37 重量%

表 1 的各值是根据下述的方法测定的。

水分、灰分：JIS—M8812（1993）

总发热量：JIS—M8814（1993）

元素组成：JIS—M8819（1997）

通过给料器，将该废木材连续导入保持在 550℃的温度和 0.103MPa 的压力的加热炉中。该废木材的供应量为 286kg/小时，该废木材在加热炉中的表观滞留时间为约 1 小时。

以 244kg/小时的速率从加热炉的顶部得到通过热分解产生的气体。该气体接着导入保持在 950℃的温度和 0.103MPa 的压力的改质炉中。同时向改质炉中以 50kg/小时的速率导入过热蒸汽（180℃，1MPa），进行气体改质。

以 294kg/小时的量得到 950℃的改质气体。然后该气体在冷却装置中与水接触，被冷却至 40℃。该气体的组成如表 2 所示。

表 2.改质后的气体组成

（体积%）

	N_2	O_2	CO_2	CO	H_2	CH_4	C_xH_y	H_2O
气体组成	0.00	0.00	21.4	16.7	58.5	1.4	0.0	2.0

表 2 的气体组成是通过气相色谱仪（株式会社岛津制作所制造，GC8A）进行测定的。

然后，将冷却的气体导入至氢精制装置中，以 30kg/小时的速率回收氢浓度为 95 体积%的氢富集气体。该氢富集气体的组成如表 3 所示。

表3.精制后的气体组成

（体积%）

	N_2	O_2	CO_2	CO	H_2	CH_4	C_xH_y	H_2O
气体组成	0.00	0.00	2.1	1.0	95.5	1.4	0.0	0.0

表3的气体组成与表2同样是通过气相色谱仪进行测定的。

工业实用性

本发明提供一种可以有效利用来自于例如间伐木材、浮木材、废木材、废塑料、含水垃圾、污泥、刈草、造纸污泥等有机废弃物中的能量和气体的方法。由此，可以将未利用资源或有机废弃物作为能源原料再循环使用。以前，废弃物的处理和能源生产是分开进行的，但通过在同一装置中进行，可以提高能源的利用效率。此外，还可以不产生二氧化碳而回收氢。

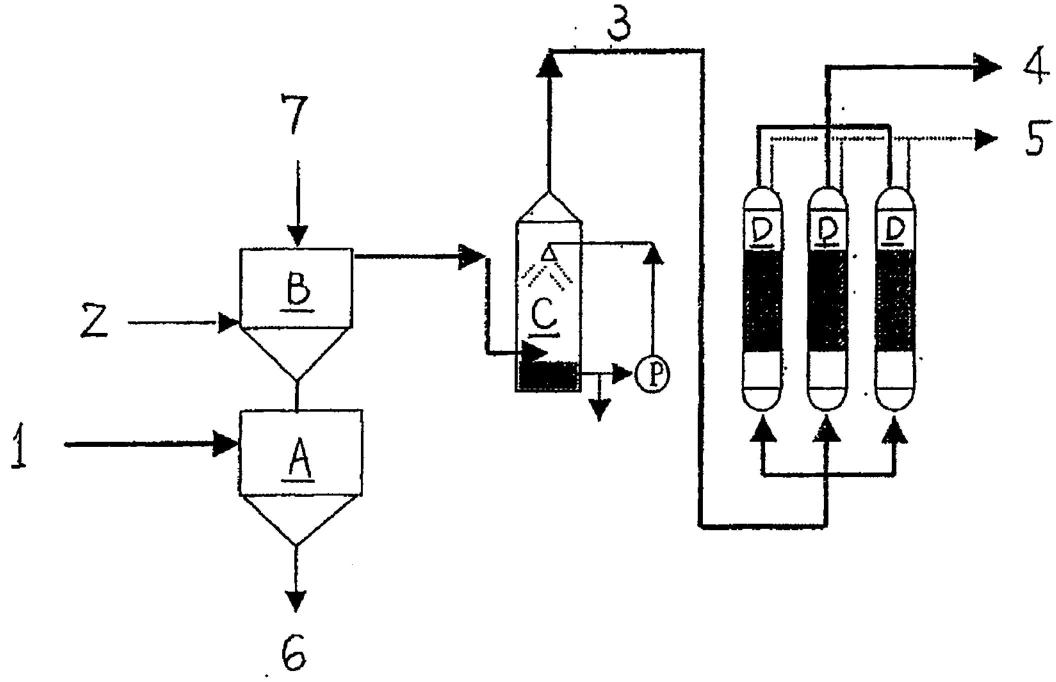


图 1