

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C01B 3/02 (2006.01)  
C10J 3/16 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510041633.8

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1292979C

[22] 申请日 2005.1.17

[21] 申请号 200510041633.8

[73] 专利权人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁路 28 号

[72] 发明人 郭烈锦 闫秋会 张西民

[56] 参考文献

JP2002275478A 2002.9.25 C10G1/00

US5338442A 1994.8.16 C10G1/04

CN1544580A 2004.11.10 C10G1/00

CN1418932A 2003.5.21 C10G1/04

审查员 李 杰

[74] 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司  
代理人 陈翠兰

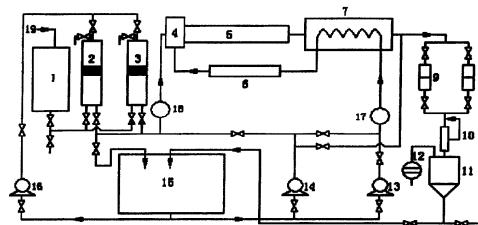
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

煤与生物质共超临界水催化气化制氢装置及方法

[57] 摘要

本发明公开了一种煤与生物质共超临界水催化气化制氢装置及方法，该装置加料器的一个入口端与料泵的出口端连通，另一个入口端与加料槽出口端连通，预热水进口端与预热器出口端相连通，预热器的入口端与冷却器内管出口端连通，冷却器内管入口端与水泵入口端连通，水泵出口端与水箱连通，冷却器套管出口端分别与第一过滤器和第二过滤器入口端相连通，第一过滤器和第二过滤器的出口端与背压阀入口端连通。采用本发明的方法及超临界水直接加热和反应器壁面电加热的共同供热这种方式，实现了反应原料的迅速升温，不仅使气体产物中氢气含量升高，而且使气体产物中二氧化碳的浓度提高，二氧化碳容易被分离出来并放到处理终端中。本发明简单、有效、易行。



1. 一种煤与生物质共超临界水催化气化制氢方法，其特征在于，

1) 以含氢氧化钠 0.1~0.5wt%、煤 1~10wt%、羧甲基纤维素钠 0.2~3.0wt%，其余为水的混合物作为反应原料，将其搅匀混合后，倒入加料槽(1)，用 1~2Mpa 的氮气将加料槽(1)中混合物压入加料器(2)，氮气量取决于压入的反应原料量，将加料槽(1)中 80%~90%的反应原料压入加料器(2)，加料槽(1)中要求剩余 20%~10%的反应原料；

2) 用水泵对反应原料 2~5 倍的水进行升压，压力为 20~35MPa，然后再对水进行升温，温度为 650~800℃，制得预热水；

3) 开启料泵(16)，将加料器(2)内的反应原料送入混合器(4)内，与预热水混合；之后，两者共同进入反应器(5)内，在压力为 20~35MPa，温度为 650~800℃条件下进行气化，气化时间为 15~120 秒，反应产物经冷却器(7)降至 100℃以下，再经过背压阀(10)降为常压，之后经气液分离器(11)将反应产物分离为气液两态，由此制得以氢气为主的气体产物。

在一个加料器(2)的反应原料用完后，接通另一已加好料的加料器(3)与混合器(4)之间的阀门重复进行。

2. 实现权利要求 1 所述方法的装置，包括第一加料器(2)和第二加料器(3)，第一加料器(2)和第二加料器(3)出口端与混合器(4)的一个入口端，即与反应原料入口端连通，混合器(4)出口端与反应器(5)入口端相连，反应器(5)出口端与冷却器(7)套管入口端相连通，冷却器(7)套管出口端与背压阀(10)入口端相连通，背压阀(10)出口端与气液分离器(11)入口端相连通，气液分离器(11)出口端与水箱(15)相连通，其特

征在于，第一加料器（2）和第二加料器（3）有两个入口端，一个入口端与料泵（16）的出口端连通，另一个入口端与加料槽（1）出口端连通，加料槽（1）入口端设置气体入口（19），混合器（4）的另一入口端，即预热水进口端与预热器（6）出口端相连通，预热器（6）的入口端与冷却器（7）内管出口端连通，冷却器（7）内管入口端与水泵（13）入口端连通，水泵（13）出口端与水箱（15）连通，冷却器（7）套管出口端分别与第一过滤器（8）和第二过滤器（9）入口端相连通，第一过滤器（8）和第二过滤器（9）的出口端与背压阀（10）入口端连通。

3. 根据权利要求 2 所述的装置，其特征在于，反应器（5）水平放置，反应器（5）管壁采用电加热或太阳能加热。

4. 根据权利要求 2 所述的装置，其特征在于，混合器（4）的反应原料入口端和冷却器（7）内管入口端与冲洗泵（14）出口端相连通，冲洗泵（14）入口端与水箱（15）连通。

## 煤与生物质共超临界水催化气化制氢装置及方法

### 技术领域

本发明属于洁净能源转化领域以及煤化工领域，特别涉及一种煤、生物质以及煤与生物质混合物等含碳有机物，利用超临界水作为气化剂连续催化气化制取高氢气含量的装置和方法。

### 技术背景

能源与环境日益成为国际社会关注的焦点问题，将丰富的煤炭资源和绿色的生物质能源转化为清洁的氢能具有能源环境双重意义。

目前煤气化转化为氢可采用固定床、流化床、气流床及熔融床等，气化过程主要涉及三个阶段，即主反应阶段、水煤气转换反应阶段与纯化及压缩阶段。存在的主要问题是：煤气化过程中产生的污染物绝大多数无控或少控排放，造成了严重的污染；气化产物中氢气含量低；对含湿量高的煤，要进行预处理；气化炉体积大，气化系统复杂。上述问题严重制约着煤气化制氢技术的快速、健康发展。

生物质的气化方式主要有热解气化、空气气化、富氧气化、水蒸气气化，存在的主要问题是气化率低，要获得高产氢量气体，需要制氧设备或蒸气发生器和过热设备，系统复杂，成本也高。

根据现有技术存在的缺陷和不足，国内外研究机构开发了一些新的煤或生物质制氢方法。国内中科院工程热物理研究所肖云汉等和山西煤化所的毕继诚等用间隙式反应器分别对煤和木屑的超临界水气化制氢进行研究，他们均加入氧化钙来固化二氧化碳，使气体产物中氢气含量提高，但他们所用反

应器为间隙式，此外加入氧化钙造成系统复杂。西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室研究的用间隙式和连续式反应器对麦秆、玉米秸秆、锯屑等生物质的超临界水气化制氢进行研究，虽然气化率较高，但气体产物中氢气含量有待提高。目前未见国内煤与生物质共气化制氢的有关报道。

国外 MIT 的 Modell 等最早研究煤的超临界水气化，在其专利 US4113446 中，用煤等固体或液体有机材料在超临界水中以制取高热值气体为目标，获得的气体产物以一氧化碳、甲烷和氢气为主，氢气含量不高。日本 Hatano Hiroyuki 等在其专利 EP1001002(同等专利 AU2813999, JP2000143202 和 JP2979149B2)中，在加入足量二氧化碳吸收剂条件下，研究煤等有机材料的超临界水气化制氢，制得的气体产物中氢气含量较高，但该方法由于加入氧化钙吸收二氧化碳后，生成碳酸钙，容易堵塞管路，另外加入氧化钙需要设置氧化钙分离器和再生反应器，造成系统复杂。美国能源部资助 General Atomics 对生物质、高硫煤等进行超临界水部分氧化研究，生物质部分氧化制得的气体产物中氢气含量较高，没有给出煤部分氧化制氢的具体结果，只说明气化不好。该方法由于要加入氧化剂，需要配备氧化剂储存、输送等设备，增加投资，且系统复杂。国外煤与生物质共气化研究主要以流化床为主，气化剂以空气和水蒸汽为主，存在的主要问题是气化温度较高，气化炉体积较大，气化系统复杂，煤气净化系统成本较高，气体产物中二氧化碳含量低，不利于二氧化碳的分离和处理。未见以超临界水为气化剂的煤与生物质共气化制氢报道。

## 发明内容

本发明的一个目的在于提供一种煤与生物质共超临界水催化气化制氢装

置，其结构紧凑、简单，能够将煤、生物质以及煤与生物质的混合物，快速、高效、连续地转化为洁净、能量密度高的富氢气体。

本发明的另一个目的是提供一种煤与生物质共超临界水催化气化制氢方法，产生的气体产物中不含 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 等污染物，同时产生高浓度的二氧化碳，二氧化碳容易被分离出来并放到处理终端中。

本发明的技术方案是：一种煤与生物质共超临界水催化气化制氢方法，如下步骤：

1) 以含氢氧化钠 0.1~0.5wt%、煤 1~10wt%、羧甲基纤维素钠 0.2~3.0wt%，其余为水的混合物作为反应原料，将其搅匀混合后，倒入加料槽，用 1~2Mpa 的氮气将加料槽中混合物压入加料器，氮气量取决于压入的反应原料量，将加料槽中 80%~90% 的反应原料压入加料器，加料槽中要求剩余 20%~10% 的反应原料；

2) 用水泵对反应原料 2~5 倍的水进行升压，压力为 20~35MPa，然后再对水进行升温，温度为 650~800℃，制得预热水；

3) 开启料泵，将加料器内的反应原料送入混合器内，与预热水混合；之后，两者共同进入反应器内，在压力为 20~35MPa，温度为 650~800℃ 条件下进行气化，气化时间为 15~120 秒，反应产物经冷却器降至 100℃ 以下，再经过背压阀降为常压，之后经气液分离器将反应产物分离为气液两态，由此制得以氢气为主的气体产物。

在一个加料器的反应原料用完后，接通另一已加好料的加料器与混合器之间的阀门重复进行。

一种实现上述方法的装置，包括第一加料器和第二加料器，第一加料器

和第二加料器出口端与混合器的一个入口端，即与反应原料入口端连通，混合器出口端与反应器入口端相连，反应器出口端与冷却器套管入口端相连通，冷却器套管出口端与背压阀入口端相连通，背压阀出口端与气液分离器入口端相连通，气液分离器出口端与水箱相连通，第一加料器和第二加料器有两个入口端，一个入口端与料泵的出口端连通，另一个入口端与加料槽出口端连通，加料槽入口端设置气体入口，混合器的另一入口端，即预热水进口端与预热器出口端相连通，预热器的入口端与冷却器内管出口端连通，冷却器内管入口端与水泵入口端连通，水泵出口端与水箱连通，冷却器套管出口端分别与第一过滤器和第二过滤器入口端相连通，第一过滤器和第二过滤器的出口端与背压阀入口端连通。

反应器水平放置，反应器管壁采用电加热或太阳能加热。

混合器的反应原料入口端和冷却器内管入口端与冲洗泵出口端相连通，冲洗泵入口端与水箱连通。

本发明的突出效果是：

(1) 采用超临界水直接加热和反应器壁面电加热的共同供热这一特殊方式，实现了反应原料的迅速升温，再加之氢氧化钠和羧甲基纤维素钠离解的  $\text{Na}^+$  的共同作用，不仅使气体产物中氢气含量升高，而且使气体产物中二氧化碳的浓度提高，二氧化碳容易被分离出来并放到处理终端中。

(2) 反应条件较为温和，气体产物中不含  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  等污染物，含 N、S 物质以液体物排放，容易控制和处理。

(3) 选用超临界水取代水蒸气作为气化剂，超临界水密度远大于水蒸气密度，使得反应速率高，反应器结构简单，反应器体积大为减小。

(4) 设置预热器，减少超临界流体对反应器的腐蚀；在反应器出口设置具有回热作用的冷却器，极大地提高了整个装置的热效率；设置冲洗泵，可及时对系统进行正冲洗和反冲洗，保持系统畅通。

(5) 采用氮气将反应原料压入加料槽，该方法简单、有效、易行。

(6) 液体产物可循环利用。

## 附图说明

附图是本发明结构示意图。

## 具体实施例

附图是本发明的具体实施例；

下面结合附图对本发明作进一步的详细描述；

以下所述以煤和羧甲基纤维素钠的混合物为例，也可使用煤、其它生物质以及煤与其它生物质的混合物等种类的固态和液态含碳有机物。

参照附图所示，煤与生物质共超临界水催化气化制氢装置，包括第一加料器 2 和第二加料器 3，第一加料器 2 和第二加料器 3 出口端与混合器 4 的一个入口端，即与反应原料入口端连通，混合器 4 出口端与反应器 5 入口端相连，反应器 5 出口端与冷却器 7 套管入口端相连通，冷却器 7 套管出口端与背压阀 10 入口端相连通，背压阀 10 出口端与气液分离器 11 入口端相连通，气液分离器 11 出口端与水箱 15 相连通，第一加料器 2 和第二加料器 3 有两个入口端，一个入口端与料泵 16 的出口端连通，另一个入口端与加料槽 1 出口端连通，加料槽 1 入口端设置气体入口 19，混合器 4 的另一入口端，即预热水进口端与预热器 6 出口端相连通，预热器 6 的入口端与冷却器 7 内管出口端连通，冷却器 7 内管入口端与水泵 13 入口端连通，水泵 13 出口端与



水箱 15 连通,冷却器 7 套管出口端分别与第一过滤器 8 和第二过滤器 9 入口端相连通,第一过滤器 8 和第二过滤器 9 的出口端与背压阀 10 入口端连通。

其工作过程是开启水泵 13,从水箱 15 抽出反应原料 2-5 倍的水,使水经流水质量流量计 17、冷却器 7 内管、预热器 6、混合器 4、反应器 5、冷却器 7 外管、第一过滤器 8、背压阀 10、气液分离器 11、水箱 15 形成一个循环。调节背压阀 10,对水加压,直至达到 25-35Mpa,开启预热器 6 和反应器 5 的加热装置,对水升温,直至升到 650-850℃。反应原料流经反应原料质量流量计 18、混合器 4,在混合器 4 中反应原料与预热水混合,之后,反应原料和预热水一同进入反应器在上述的温度和压力下进行气化,反应产物流经冷却器 7 的套管、第一过滤器 8 (第二过滤器 9 备用)、背压阀 10、气液分离器 11,气体产物经湿式气体流量计 12 进行计量,湿式气体流量计 12 的另一端与气相色谱连通,实现气体产物的在线测量。液体产物在一定时间周期内收集、计量、取样、分析。

实现上述煤与生物质共超临界水催化气化制氢装置,其工作原理是利用具有独特性能的超临界水作为气化剂,将配置好的反应原料加入到超临界水中。通过采用超临界水直接加热和反应器壁面电加热的共同供热这一特殊方式,实现反应原料的迅速升温。在煤与生物质共气化时,利用生物质 H/C 比高,活性比煤高,可作为煤气化过程中很好的供氢剂,促进煤气化。在反应器内超临界水独特的反应性质使反应原料迅速分解,氢氧化钠和羧甲基纤维素钠中离解的  $\text{Na}^+$ ,进一步促进一氧化碳的转化反应向右进行,生成以氢气为主的产品气体,气体产物中不含  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  等污染物,同时产生高浓度的二氧化碳,二氧化碳容易被分离出来并放到处理终端中。

### 实施例 1:

(1) 按照 0.1wt% 氢氧化钠, 1wt% 煤, 0.25 wt% 羧甲基纤维素钠, 其余为水, 配好反应原料, 搅匀混合后倒入加料槽, 用 1MPa 氮气将反应原料从加料槽压入加料器, 氮气量取决于压入的反应原料量, 将加料槽中 80%~90% 的反应原料压入加料器, 加料槽中要求剩余 20%~10% 的反应原料以阻止氮气进入加料器;

(2) 用水泵使多于反应原料 2 倍的水流经水质量流量计 17、预热器 6、混合器 4、反应器 5, 冷却器 7、过滤器 8、背压阀 10、气液分离器 11。然后调节背压阀 10 进行升压, 压力为 25MPa。然后, 开启预热器 6 和反应器 5 的加热装置对水进行升温, 温度为反应器壁面温度 650℃, 由此制得预热水。

(3) 开启料泵, 将加料器的反应原料流经反应原料质量流量计 18 送入反应器入口前的混合器内, 与预热水混合。之后, 两者共同进入反应器内在 650℃、25MPa 进行气化, 气化时间为 15 秒。反应产物经冷却器冷却降至 100℃ 以下后, 经过背压阀 10 将压力降为常压, 常压下的反应产物进入气液分离器 11 进行气体和液体的分离。气体成分分析采用 HP6890 气相色谱, TCD 检测器, PLOT C-2000 柱, 六通阀进样。液体产物从气液分离器的出液口进行收集、分析、计量。液体产物中的含碳量由 Elementar high II 分析仪分析测试。

在一个加料器的反应原料用完后, 接通另一已加压好的加料器与混合器之间的阀门重复进行。

### 实施例 2:

(1) 按照 0.1wt% 氢氧化钠, 1wt% 煤, 0.5 wt% 羧甲基纤维素钠, 其余为水, 配好反应原料, 搅匀混合后倒入加料槽, 用 1.5MPa 氮气将反应原料

从加料槽压入加料器，氮气量取决于压入的反应原料量，将加料槽中 80%~90% 的反应原料压入加料器，加料槽中要求剩余 20%~10% 的反应原料；

(2) 用水泵使多于反应原料 3 倍的水流经水质量流量计 17、预热器 6、混合器 4、反应器 5，冷却器 7、过滤器 8、背压阀 10、气液分离器 11。然后调节背压阀 10 进行升压，压力为 22.5MPa。然后，开启预热器 6 和反应器 5 的加热装置对水进行升温，温度为反应器壁面温度 700℃，由此制得预热水。

(3) 开启料泵，将加料器的反应原料流经反应原料质量流量计 18 送入反应器入口前的混合器内，与预热水混合。之后，两者共同进入反应器内在 700℃、22.5MPa 进行气化，气化时间为 22.5 秒。反应产物经冷却器冷却降至 100℃以下后，经过背压阀 10 将压力降为常压，常压下的反应产物进入气液分离器 11 进行气体和液体的分离。气体成分分析采用 HP6890 气相色谱，TCD 检测器，PLOT C-2000 柱，六通阀进样。液体产物从气液分离器的出液口进行收集、分析、计量。液体产物中的含碳量由 Elementar high II 分析仪分析测试。

在一个加料器的反应原料用完后，接通另一已加压好的加料器与混合器之间的阀门重复进行。

### 实施例 3:

(1) 按照 0.1wt% 氢氧化钠，1wt% 煤，1.0 wt% 羧甲基纤维素钠，其余为水，配好反应原料，搅匀混合后倒入加料槽，用 2MPa 氮气将反应原料从加料槽压入加料器，氮气量取决于压入的反应原料量，将加料槽中 80%~90% 的反应原料压入加料器，加料槽中要求剩余 20%~10% 的反应原料；

(2) 用水泵使多于反应原料 4 倍的水流经水质量流量计 17、混合器 4、

反应器 5，冷却器 7、过滤器 8、背压阀 10、气液分离器 11。然后调节背压阀 10 进行升压，压力为 20MPa。然后，开启预热器 6 和反应器 5 的加热装置对水进行升温，温度为 750℃，由此制得预热水。

(3) 开启料泵，将加料器的反应原料流经反应原料质量流量计 18 送入反应器入口前的混合器内，与预热水混合。之后，两者共同进入反应器内在 750℃、20MPa 进行气化，气化时间为 30 秒。反应产物经冷却器冷却降至 100℃以下后，经过背压阀 10 将压力降为常压，常压下的反应产物进入气液分离器 11 进行气体和液体的分离。气体成分分析采用 HP6890 气相色谱，TCD 检测器，PLOT C-2000 柱，六通阀进样。液体产物从气液分离器的出液口进行收集、分析、计量。液体产物中的含碳量由 Elementar high II 分析仪分析测试。

在一个加料器的反应原料用完后，接通另一已加压好的加料器与混合器之间的阀门重复进行。

表 1 为水煤浆中加入不同量羧甲基纤维素钠时的气化制氢结果。说明以水煤浆和羧甲基纤维素钠为原料，利用本装置和方法制得的气体产物中氢气的摩尔含量较高，并且已经超过 60%。

表 2 为水煤浆在不同压力时的气化制氢结果。以水煤浆和羧甲基纤维素钠为原料，利用本装置和方法制取氢气时，升高压力对制取氢气有促进作用。

表 3 为水煤浆在不同预热水流量时的气化制氢结果。以水煤浆和羧甲基纤维素钠为原料，利用本装置和方法制取氢气时，预热水的流量范围较大。

表 1 水煤浆中加入不同量羧甲基纤维素钠时的气化制氢结果

水煤浆浓度	CMC 浓度	NaOH 浓度	预热水流量	反应原料流量	反应器外壁面温度	压力	生成气体产物中各组分的摩尔含量, %					
wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	°C	MPa	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1.0	0.25	0.1	1.0	0.5	650	25	66.46	0	7.73	24.7	0.502	0.535
1.0	0.5	0.1	1.0	0.5	650	25	58.4	0.086	9.07	30.9	0.734	0.851
1.0	0.75	0.1	1.0	0.5	650	25	57.1	0.053	8.43	33	0.663	0.809
1.0	1	0.1	1.0	0.5	650	25	56	0.561	8.13	34	0.557	0.771

表 2 水煤浆在不同压力时的气化制氢结果

水煤浆浓度	CMC 浓度	NaOH 浓度	预热水流量	反应原料流量	反应器外壁面温度	压力	生成气体产物中各组分的摩尔含量, %					
wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	°C	MPa	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1.0	1.0	0.1	1.0	0.5	650	20	50	1.71	9.68	36.4	1.1	1.19
1.0	1.0	0.1	1.0	0.5	650	22.5	53.2	0.191	9.4	35.2	0.926	1.1
1.0	1.0	0.1	1.0	0.5	650	25	56	0.561	8.13	34	0.557	0.771

表 3 水煤浆在不同预热水流量时的气化制氢结果

水煤浆浓度	CMC 浓度	NaOH 浓度	预热水流量	反应原料流量	反应器外壁面温度	压力	生成气体产物中各组分的摩尔含量, %					
wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	°C	MPa	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1.0	1.0	0.1	1.0	0.5	650	25	61	1.65	7.45	29.3	0	0.629
1.0	1.0	0.1	1.5	0.5	650	25	58.2	0.447	8.07	32	0.484	0.754
1.0	1.0	0.1	2.5	0.5	650	25	56	0.561	8.13	34	0.557	0.771

