



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102963866 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201210506452. 8

(22) 申请日 2012. 11. 30

(73) 专利权人 安徽理工大学

地址 232001 安徽省淮南市舜耕中路 168 号

(72) 发明人 刘少敏 陈明强 方文惠 杨忠连

王君 陈明功 孔黎红 李峰

汪涓

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有

限责任公司 34101

代理人 何梅生 王伟

(51) Int. Cl.

C01B 3/22 (2006. 01)

C01B 3/32 (2006. 01)

C10G 1/00 (2006. 01)

C10B 53/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102559273 A, 2012. 07. 11,

CN 102408918 A, 2012. 04. 11,

CN 101811071 A, 2010. 08. 25,

US 20110286901 A1, 2011. 11. 24,

CN 102199440 A, 2011. 09. 28,

US 20060032139 A1, 2006. 02. 16,

吴层等. 生物质快速裂解油水蒸气催化重整制氢的研究. 《太阳能学报》. 2008, 第 29 卷 (第 9 期),

审查员 王蕾

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种生物质裂解制备富氢合成气的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种生物质裂解制备富含氢气的合成气的方法,以生物质颗粒($\leq 2\text{mm}$)为原料,以 0.005-0.01t/h 速率通过螺旋进料器进入流化床反应器,流化床 N_2 进量为 1.0-1.5 m^3/h ,压力 0.01-0.08MPa,在 450-550 $^\circ\text{C}$ 的条件下进行裂解,裂解反应产生的高热蒸汽通过微波催化床,在催化剂表面发生催化重整,生物油蒸汽进一步转变为合成气,微波催化床通入少量氧气抑制催化剂表面结焦生成。本发明通过第一阶段流化床裂解后的生物油蒸汽接着在微波固定床发生催化重整反应,降低了能耗,提高了氢气和生物质转化率。

1. 一种生物质裂解制备富氢合成气的方法,以生物质颗粒为原料,其特征是,生物质先后经流化床裂解和微波催化重整两个步骤,所述流化床裂解条件为:氮气保护,温度450-550℃,气压为0.01-0.08Mpa,按流化床生物质进料量同时通入水蒸气,生物质和水蒸汽的质量比为0.5-2:1;流化床裂解所得生物油蒸汽进入微波催化重整,所述微波裂解条件为:采用含氧体积量1-3%的氮气保护,温度650-900℃,气压为常压,微波频率为2400-2500MHz,经微波催化重整制得富氢合成气体;所述原料包括预处理步骤,首先将裂解的生物质原料粉碎至平均粒径小2mm,再将催化剂用蒸馏水配成悬浊液,然后生物质浸渍在催化剂悬浊液中与催化剂充分混合,混合料经自然晾干、干燥后得到除去自由水分的含有催化剂的生物质混合料;所述浸渍时间为1-3小时,所述干燥是指将混合料置于干燥箱内于105℃下鼓风干燥3-5小时;所述生物质混合料中催化剂量为生物质碎料质量的7-9wt%;所述生物质为稻壳、松木或棉杆。

一种生物质裂解制备富氢合成气的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生物质制氢的方法,即以流化床-微波催化重整床两段裂解转化装置制备优质合成气的方法。

背景技术

[0002] 目前能源和环境问题已成为全球关注的焦点,化石燃料资源仍然扮演着世界能源支柱和大宗有机化工产品来源的角色。能源问题逐渐成为制约我国经济持续发展的主要障碍,作为唯一可储存和运输的可再生资源,生物质能源在我国能源结构中占有非常重要的地位。生物质可以实现 CO₂ 零排放,从根本上解决能源消耗带来的温室效应问题。生物质气化技术是生物质能源应用的重要方面,它能够将农林废弃物,如秸秆、农产品加工废料等,转化为由 H₂、CH₄、CO、CO₂、N₂ 和其他副产品组成的可燃气体,称之为生物质合成气。与气态燃料相比,液体燃料便于运输、应用范围更加广泛,因此应用合成气液化技术,将生物质合成气进一步转化为液体燃料更有优势,应用前景广阔,这种洁净燃料燃烧后,无 SO_x、NO_x 等空气污染物排放,将其用作城市交通燃料,已引起国内外广泛关注。当前,比较成熟的合成气液化技术是费托合成技术,应用该技术将生物质合成气制备成液体燃料的主要障碍是合成气成份复杂,需要对其进行前处理,可归纳为三个方面:一是净化生物质合成气,除掉焦油、粉尘等杂质;二是将合成气中的 H₂ 和 CO 比率调配到符合费托合成技术的要求;三是降低合成气中的 CO₂ 含量。

[0003] 为了满足费托合成技术对生物质合成气质量的要求,国内外研究单位使用若干方法对生物质粗合成气进行处理,众多研究机构使用流化床富氧-水蒸气气化结合水煤气变换过程,研究生物质合成气的组分调变,一是通过向气化炉内通入过量高温水蒸气,将气化炉出口燃气的 H₂/CO 比率调为接近 2.0,二是在气化炉下游设置合成气催化裂解设备,通过水煤气变换调节 H₂/CO 比。然而,在气化炉通入高温水蒸气会降低气化炉燃烧效率,在气化炉下游设置水煤气变换单元仅能调节 H₂/CO 比,还需设置额外的 CO₂ 脱除装置,使整个过程复杂,成本较高。

[0004] 如何简化制氢工艺,降低能耗,提高氢产率将是生物质制氢中急需解决的问题。

发明内容

[0005] 本发明是为避免现有技术存在的不足之处,提供一种生物质两段转化制备优质合成气的方法,以克服现有生物质裂解油重整制氢产率不高,结焦严重的问题。

[0006] 本发明解决技术问题采用如下方案:

[0007] 一种生物质裂解制备富氢合成气的方法,以生物质颗粒为原料,其方法是,生物质先后经流化床裂解和微波催化重整两个步骤,所述流化床裂解条件为:氮气保护,温度 450-550℃,气压为 0.01-0.08Mpa,按流化床中生物质的进料量同时通入水蒸汽,生物质和水蒸汽的质量比为 0.5-2:1;流化床裂解所得生物油蒸汽进入微波催化重整,所述微波裂解条件为:采用含氧体积量 1-3% 的氮气保护,温度 650-900℃,气压为常压,微波频率为

2400-2500MHz ;经微波催化重整制得富氢合成气体。

[0008] 本发明方法还包括对裂解生物质原料的预处理步骤,首先将裂解的生物质原料粉碎至平均粒径小于 2mm,再将催化剂用蒸馏水配成悬浊液,然后生物质浸渍在催化剂悬浊液中与催化剂充分混合,混合料经自然晾干、干燥后得到除去自由水分的含有催化剂的生物质混合料。

[0009] 所述浸渍时间为 1-3 小时,所述干燥是指将混合料置于干燥箱内于 105℃下鼓风干燥 3-5 小时。

[0010] 所述生物质混合料中催化剂量为生物质碎料质量的 7-9wt%。

[0011] 与已有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0012] 1、本发明采用两段裂解方法,一段流化床快速裂解产生生物油蒸汽,生物油蒸汽含水蒸汽 40-80%,此时流化床的大部分裂解产物停留在生物油大分子阶段,在蒸汽没冷凝的情况下,接着在二段微波固定床中催化重整,在微波加热作用下,含水蒸汽的裂解油蒸汽进一步发生断链反应,生产合成气产物,经过冷凝,部分冷凝液体进入微波催化重整床循环重整。本发明在快速裂解生物油蒸汽没冷凝情况下进一步发生催化重整制氢反应,同时,微波催化床通入少量氧气抑制催化剂表面结焦生成,节省生物油加热和产生水蒸汽的能耗,减少生物油气化结焦,所得气体产物中的氢和一氧化碳的体积组分达到 50-80%,与单一流化床快速裂解气体含量相比具有很大幅度提高,二氧化碳含量减少。

[0013] 2、本发明利用微波在生物质粒子中形成的独特温度效应,微波加热减少能耗,对生物油蒸汽及催化剂可能形成所谓“非热效应”,实现生物油产物的进一步裂解,同时, O₂ 在催化剂表面生成涉碳中间物种及其由界面向催化剂体相转移,将大分子物质进一步断链,获得优质合成气成分。

[0014] 3、本发明对裂解生物质原料进行预处理,将其粉碎后与催化剂充分混合,有利于生物油蒸汽产量的提高。

附图说明

[0015] 图 1 为本发明方法流程示意图。

[0016] 图中标号:1- 进料料器漏斗,2- 螺旋进料器,3- 流化床,4- 旋风分离器,5- 微波反应器,6- 固定催化重整床,7- 冷凝器。

具体实施方式

[0017] 以下通过具体实施方式,并结合附图对本发明作进一步说明。

[0018] 一、原料制备

[0019] 将裂解生物质粉碎至平均粒径小于 2mm,在催化剂水溶液中浸渍 1-3 小时,催化剂用量应使其中所含催化剂量为生物质碎料质量的 7-9%。充分搅拌后晾干,再在烘箱中 105℃下鼓风干燥 3-5 小时,除去自由水分后置于干燥器中作为备用料。

[0020] 二、进料

[0021] 称取 2000g 备用料,放入螺旋进料器漏斗 1,螺旋进料器 2 以 3Kg/h 的速率进料,当温度达到设定温度时开始进料。

[0022] 三、流化床裂解

[0023] 粒径较小的生物质混合料在流化床 3 内迅速达到高温并进行催化裂解,流化床高 1000cm,直径 150cm,氮气流量为 $1.5\text{m}^3/\text{h}$,在床内压力 0.01-0.08MPa,450-550℃的条件下进行裂解,喷动气与流化气体积之比为 1-8,喷动气为氮气,流化气为水蒸汽,流化床内热态气体通过的速度即流化态操作速度 0.3-0.8m/s,生物质和水蒸汽的质量比为 (0.1-2)/1,床层压降 1Kpa,其裂解气经管道输送到旋风分离器 4。

[0024] 四、旋风分离

[0025] 旋风分离器高 500cm,入口 35cm×55cm,流化床出来的流化蒸汽经旋风分离器分离,碳渣和石英砂与不凝蒸汽分离,碳渣与石英砂循环进入流化床,不凝蒸汽进入固定催化重整床 6 中通过微波反应器 5 进行进一步重整制氢(碳渣是反应产生的固态物质,石英砂是流化床中固有的热介质)。

[0026] 五、微波裂解

[0027] 开启微波(2400-2500MHz),起始功率 2.0kw 左右,通入含体积浓度 1-3% 氧气的氮气,待催化床层温度达到预定的温度 650-900℃,调低功率在 0.5kw 左右,维持催化床层温度,使生物油蒸汽重整时间保留在 1-10 分钟,待液体馏出完毕后,可关闭微波,停止催化。液体收集置于冰水浴二级 U 形管 7 的液体接着进入流化床气化重整,液体产品得率在 30~40% 之间。

[0028] 实施例 1

[0029] 以稻壳为原料,将其粉碎到粒径为 1mm 以下,并与含镍 10% 的改性凹凸棒土催化剂在水溶液中浸渍 0.5-2 小时,催化剂用量为生物质碎料质量的 9-11%。充分搅拌后晾干,再在烘箱中 75-105℃ 下干燥 1.5-3 小时,除去自由水分。然后在流化床装置中进行裂解,再经微波强化催化床进行催化重整,并采用 200g 镍钼改性的凹凸棒土催化剂放置在微波催化床中对生物油蒸汽进行催化重整,催化重整时间为 10 分钟,裂解条件为:流化床裂解温度为 500℃,气压为 0.01Mpa,二段微波裂解温度为 750℃,生物质与水蒸汽质量比 1:1,气压为常压,微波频率为 2500MHz;收集气体产物。气体产物的得率为 54.86%,含 H_2 55.4%,CO 26.8%, CH_4 2.19%, CO_2 15.61%。

[0030] 实施例 2

[0031] 以松木为原料,采用与实施例 1 同样步骤,催化剂相同,不同的是,裂解步骤中,裂解条件为,流化床裂解温度为 500℃,气压为 0.08Mpa,生物质与水蒸汽质量比 1:1,微波裂解温度为 800℃,气压为常压,微波频率为 2500MHz。收集液体产物。气体产物的得率为 61.6%,气体产物含 H_2 65.8%,CO 19.75%, CH_4 1.84%, CO_2 12.61%。

[0032] 实施例 3

[0033] 以棉秆为原料,采用与实施例 1 同样步骤,催化剂相同,不同的是,裂解步骤中,裂解条件为:流化床裂解温度为 450℃,气压为 0.05Mpa,生物质与水蒸汽质量比 1:1,微波裂解温度为 800℃,气压为常压,微波频率为 2450MHz,收集液体产物。气体产物的得率为 68.4%,气体产物含 H_2 67.8%,CO 13.75%, CH_4 2.24%, CO_2 16.21%。

[0034] 本实施例中使用的催化剂可以是市售产品或按常规方法自行配制,其中改性凹凸棒土催化剂主要成分为 NiO 和凹凸棒土,Ni 含量为 10% 左右;镍钼改性的凹凸棒土催化剂主要成分为 NiO、MoO 和凹凸棒土,NiO 占 14wt%,MoO 占 12 wt%,凹凸棒土占 74wt%。

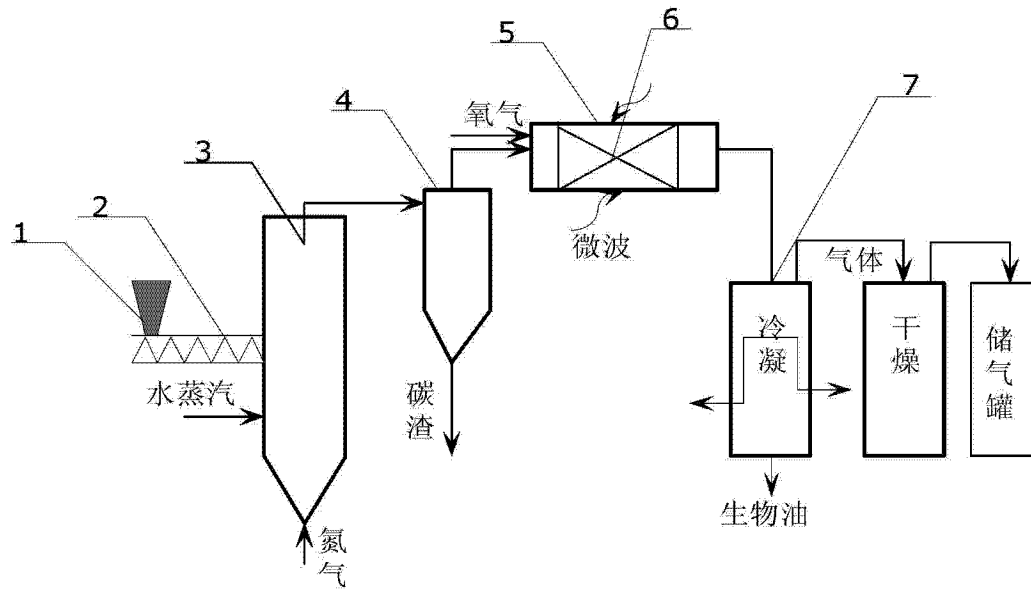


图 1