(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110776941 B
(45)授权公告日 2020.07.31

(21)申请号 201911021140.6
(22)申请日 2019.10.25
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110776941 A
(43)申请公布日 2020.02.11
(73)专利权人 菏泽学院
地址 274015 山东省菏泽市牡丹区菏泽市大学路2269号菏泽学院
(72)发明人 赵玉军 武利顺 薛守庆 段升霞 李风海
(74)专利代理机构 济南泉城专利商标事务所 37218
代理人 张贵宾
(51)Int.Cl.
C10B 53/02(2006.01)
C10J 3/00(2006.01)
C10J 3/72(2006.01)
B01D 53/18(2006.01)
B01D 53/14(2006.01)
C01B 3/48(2006.01)
C01B 3/34(2006.01)
C01B 3/52(2006.01)
C01B 3/56(2006.01)
C01B 17/04(2006.01)

审查员 朱利勇

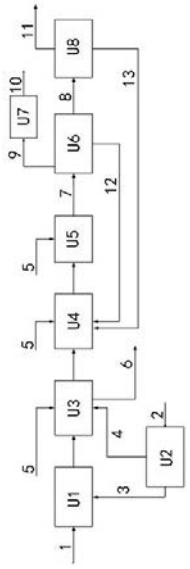
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种带有甲烷三重整的生物质制氢装置及方法

(57)摘要

本发明涉及生物质能源的开发和应用领域，特别公开了一种带有甲烷三重整的生物质制氢装置及方法。该装置主要包括生物质预处理单元、空分单元、气化炉、甲烷三重整单元、水煤气变换单元、低温甲醇洗单元、变压吸附单元；方法步骤为生物质预处理单元处理的生物质送入气化炉进行气化反应，得到生物质合成气经水蒸气洗涤，进入水煤气转换装置，转化后进入低温甲醇洗单元进一步提纯，净化后的合成气进入变压吸附装置分离得到甲烷和氢气。本发明在生物质制氢过程中集成甲烷三重整反应，解决了生物质制氢能耗高的难题，可实现近零CO_2排放，大量节约能耗，甲烷三重整反应可将CO_2回收利用，是化工生产过程中一种有效的减排途径。



CN 110776941 B

1.一种带有甲烷三重整的生物质制氢装置，包括连接生物质送料管(1)的生物质预处理单元(U1)，其特征在于：所述生物质预处理单元(U1)通过管道依次连接EFB汽化炉(U3)、甲烷三重整单元(U4)、水煤气转换单元(U5)、低温甲醇洗单元(U6)和变压吸附单元(U8)，空分单元(U2)通过氮气管(3)连通生物质预处理单元(U1)并通过氧气管(4)连通EFB汽化炉(U3)；

所述低温甲醇洗单元(U6)包括串联的酸性气体吸收塔、CO_2解析塔、H_2S富集塔和甲醇再生塔；

所述EFB汽化炉(U3)、甲烷三重整单元(U4)、水煤气转换单元(U5)上均连通有水蒸气管(5)；所述空分单元(U2)包括依次连通的膨胀机和氮氧分离塔；

甲烷三重整单元(U4)包括串联的甲烷水蒸气重整反应器和平推流反应器；水煤气转换单元(U5)为固定床反应器；

变压吸附单元(U8)为吸收塔；

所述CO_2解析塔通过二氧化碳输送管(12)、变压吸附单元(U8)通过甲烷输送管(13)分别连接甲烷三重整单元(U4)；

H_2S富集塔通过硫化氢输送管(9)连接克劳斯单元(U7)；

所述克劳斯单元(U7)为硫磺回收装置。

2.采用权利要求1所述装置进行生物质制氢的方法，其特征为，包括如下步骤：(1)空分单元为EFB汽化炉提供高纯度氧气，并为生物质预处理单元提供高纯度氮气用于装置内部的扫气，生物质为燃料进入EFB汽化炉反应得到生物质粗合成气，并经水蒸气洗涤得到生物质气化气；(2)生物质气化气送入甲烷三重整单元，将其中的甲烷、二氧化碳进一步转化为一氧化碳和氢气，之后送入水煤气转换单元，使得到的气体的氢碳比具有可调性；(3)合成气体在送入低温甲醇洗单元进行提纯，净化后的合成气送入变压吸附单元进行氢气分离，得到甲烷和氢气。

3.根据权利要求2所述的生物质制氢的方法，其特征在于：步骤(1)中，EFB汽化炉中的气化反应温度为1200-1300℃，氧气当量比为0.35-0.45，水蒸气与生物质的质量比为0.5-0.7，水蒸气洗涤后去除生物质粗合成气中的焦油、苯酚、氨杂质，上述杂质经底部释放管排出。

4.根据权利要求2所述的生物质制氢的方法，其特征在于：步骤(2)中，甲烷三重整单元中的三重整反应是800℃下的常压反应，氢碳比在1.5-2.5范围内可调，进行氢碳元素互补，能量匹配，匹配后的混合气中氢气摩尔分数为31.34%，送入水煤气转换单元，转换温度为250-300℃，压力为3.5-4MPa，转化后的合成气中氢气摩尔分数为58.52%。

5.根据权利要求2所述的生物质制氢的方法，其特征在于：步骤(3)中，低温甲醇洗单元的温度为-50-60℃，理论塔板数为35块，净化后的合成气中氢气摩尔份数为97.32%；其中，酸性气体吸收塔吸收酸性气体，CO_2解析塔对酸性气体进行分析、脱除CO_2，并将CO_2送回甲烷三重整单元；H_2S富集塔将H_2S气体分离富集后送入克劳斯单元生产硫磺，甲醇再生塔将回收的吸甲醇送回酸性气体吸收塔；变压吸附单元分离出的甲烷送回甲烷三重整单元，分离出的氢气摩尔分数为99.96%。

一种带有甲烷三重整的生物质制氢装置及方法

[0001] (一)技术领域

[0002] 本发明涉及生物质能源的开发和应用领域,特别涉及一种带有甲烷三重整的生物质制氢装置及方法。

[0003] (二)背景技术

[0004] 每单位质量的氢气释放出的热量是每单位质量汽油的三倍,且氢气燃烧的最终产物只有水,可被认为是一种绝对清洁的燃料,因此,长期以来被认为是一种有潜力取代化石燃料的清洁能源。其中,制氢技术是氢能利用最重要的技术环节。

[0005] 生物质资源分布广、储量大,地球上每年生长的生物质总量约1400亿-1800亿t(吨),相当于目前世界总能耗的10倍。生物质自身是氢的载体,其中包含的氢元素的重量组分约为6%,相当于每千克生物质可产生约0.672m ^{3}的气态氢,占生物质总能量的40%以上。与其他能源相比,生物质具有挥发分高、炭活性强、硫、氮含量低、灰分小、燃烧时对环境污染小等特点,被喻为绿色煤炭。因此,无论从能源角度还是环境角度,发展生物质制氢技术都具有积极和重要的意义。

[0006] 生物质制氢新方法不仅可以通过控制组分进料比来调节合成气产物比,并且可以实现系统的自供热,将CO_2回收利用,提高氢气产率,降低能耗,因此受到人们的高度重视和广泛关注。

[0007] 专利(CN1214972C)公开了一种生物质下吸式气化炉催化制氢方法,对生物质气化制燃气催化从而制的富氢气体。这些方法实现了制备高纯度氢,但也存在着很多问题,比如生物质催化重整制氢方法需要寻求高效的催化剂及催化剂反应器,同时催化重整制氢中催化剂本身也有催化剂失活的难题需要解决。

[0008] 专利(CN1292979C)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,使得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进行处理,从而实现二氧化碳零排放制氢。但这种方法对于反应器和反应条件较为苛刻,系统控制较为复杂。

[0009] (三)发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种带有甲烷三重整的生物质制氢新方法。

[0011] 本发明的另一个目的是提供一种环境友好、成本低、工艺简单的生物质制氢的装置。此装置集生物质热解、气化、重整过程于一体,气化产物中氢气含量高,焦油含量少,并可将CO_2回收利用,对建立可持续的能源系统具有重要的意义。

[0012] 本发明是通过如下技术方案实现的:

[0013] 一种带有甲烷三重整的生物质制氢装置,包括连接生物质送料管的生物质预处理单元,其特征在于:所述生物质预处理单元通过管道依次连接EFB汽化炉、甲烷三重整单元、水煤气转换单元、低温甲醇洗单元和变压吸附单元,空分单元通过氮气管连通生物质预处理单元并通过氧气管连通EFB汽化炉。

[0014] 本发明的更优技术方案为:

[0015] 所述EFB汽化炉、甲烷三重整单元、水煤气转换单元上均连通有水蒸气管,实现装

置内部混合气的水蒸气洗涤。

[0016] 所述空分单元包括依次连通的膨胀机和氮氧分离塔;甲烷三重整单元包括串联的甲烷水蒸气重整反应器和平推流反应器;水煤气转换单元为固定床反应器;变压吸附单元为吸收塔。

[0017] 所述低温甲醇洗单元包括串联的酸性气体吸收塔、CO_2解析塔、H_2S富集塔和甲醇再生塔,对酸性气体、二氧化碳、硫化氢和甲醇进行回收处理,实现合成气的提纯。

[0018] 所述CO_2解析塔通过二氧化碳输送管、变压吸附单元通过甲烷输送管分别连接甲烷三重整单元;H_2S富集塔通过硫化氢输送管连接克劳斯单元,实现回收废气的利用。

[0019] 所述克劳斯单元为硫磺回收装置,将硫化氢转化为硫磺进行回收。

[0020] 采用上述装置进行生物质制氢的方法,包括如下步骤:

[0021] (1)空分单元为EFB汽化炉提供高纯度氧气,并为生物质预处理单元提供高纯度氮气用于装置内部的扫气,生物质为燃料进入EFB汽化炉反应得到生物质粗合成气,并经水蒸气洗涤得到生物质气化气;

[0022] (2)生物质气化气送入甲烷三重整单元,将其中的甲烷、二氧化碳进一步转化为一氧化碳和氢气,之后送入水煤气转换单元,使得到的气体的氢碳比具有可调性;

[0023] (3)合成气体在送入低温甲醇洗单元进行提纯,净化后的合成气送入变压吸附单元进行氢气分离,得到甲烷和氢气。

[0024] 根据本发明的另一优选实施方式,EFB汽化炉中的气化温度为1200-1300℃;氧气当量比为0.35-0.45;所述水蒸气与所述生物质的质量比为0.5-0.7,水蒸气洗涤后去除生物质粗合成气中的焦油、苯酚、氨杂质,上述杂质经底部释放管排出;所述水煤气转换单元温度为250-300℃;压力为3.5-4MPa,所述低温甲醇洗单元温度为-50--60℃,理论塔板数为35块。

[0025] 根据本发明的另一优选实施方式,三重整反应是在800℃左右反应温度下的常压反应,氢碳比可在1.5-2.5范围内调节。

[0026] 根据本发明的另一优选实施方式,甲烷三重整单元中进行氢碳元素互补,能量匹配,匹配后的混合气中氢气摩尔分数为31.34%,送入水煤气转换单元,转化后的合成气中氢气摩尔分数为58.52%,低温甲醇洗单元净化后的合成气中氢气摩尔分数为97.32%,变压吸附单元分离出产品氢中氢气摩尔分数为99.96%。

[0027] 低温甲醇洗单元中,酸性气体吸收塔吸收酸性气体,CO_2解析塔对酸性气体进行分析、脱除CO_2,并将CO_2送回甲烷三重整单元;H_2S富集塔将H_2S气体分离富集后送入克劳斯单元生产硫磺,甲醇再生塔将回收的吸甲醇送回酸性气体吸收塔;变压吸附单元分离出的甲烷送回甲烷三重整单元。

[0028] 本发明与现有技术相比,主要有以下有益效果:

[0029] 在生物质制氢过程中集成甲烷三重整反应,可实现近零CO_2排放,大量节约能耗,甲烷三重整反应可将CO_2回收利用,对建立可持续的能源系统,促进国民经济发展和保护生态环境具有重要的意义;

[0030] 氢气产率提高,可副产蒸汽、硫磺等产品,提高了生物质制氢技术的经济性。

[0031] (四)附图说明

[0032] 下面结合附图对本发明作进一步的说明。

[0033] 图1为本发明的设备工艺连接示意图。

[0034] 图中，U1生物质预处理单元，U2空分单元，U3 EFB汽化炉，U4甲烷三重整单元，U5水煤气转换单元，U6低温甲醇洗单元，U7克劳斯单元，U8变压吸附单元，1生物质送料管，2空气管，3氮气管，4氧气管，5水蒸气管，6杂质输送管，7合成气管路，8净化气管路，9硫化氢输送管，10硫磺输送管，11氢气管，12二氧化碳输送管，13甲烷输送管。

[0035] （五）具体实施方式

[0036] 附图为本发明的一种具体实施例。该实施例

[0037] 以下结合附图进一步说明，并非限制本发明所涉及的范围。

[0038] 实施例1：一种带有甲烷三重整的生物质制氢装置

[0039] 该生物质制氢装置包括连接生物质送料管1的生物质预处理单元U1，生物质预处理单元U1通过管道依次连接EFB汽化炉U3、甲烷三重整单元U4、水煤气转换单元U5、低温甲醇洗单元U6和变压吸附单元U8，空分单元U2通过氮气管3连通生物质预处理单元U1并通过氧气管4连通EFB汽化炉U3。

[0040] 上述EFB汽化炉U3、甲烷三重整单元U4、水煤气转换单元U5上均连通有水蒸气管5；上述空分单元U2包括依次连通的膨胀机和氮氧分离塔；甲烷三重整单元U4包括串联的甲烷水蒸气重整反应器和平推流反应器；水煤气转换单元U5为固定床反应器；变压吸附单元U8为吸收塔；上述低温甲醇洗单元U6包括串联的酸性气体吸收塔、CO_2解析塔、H_2S富集塔和甲醇再生塔；上述CO_2解析塔通过二氧化碳输送管12、变压吸附单元U8通过甲烷输送管13分别连接甲烷三重整单元U4；H_2S富集塔通过硫化氢输送管9连接克劳斯单元U7；上述克劳斯单元U7为硫磺回收装置。

[0041] 空分单元U2提供高纯度的氧气（99.5mol%）经氧气管4用作EFB汽化炉U3的氧化剂，提供高纯度氮气经氮气管3用作低温精馏装置中的汽提气或者生物质处理装置中的扫气；生物质为燃料进入EFB汽化炉U3反应得到生物质粗合成气；主要含有CO、CO_2、H_2、H_2O和CH_4，生物质粗合成气经水蒸气管5中水蒸气洗涤，经杂质输送管6去除焦油、苯酚、氨等杂质。甲烷三重整单元U4将生物质气化气中的CH_4、CO_2进一步转化为CO和H_2，氢碳元素互补，能量匹配，达到制氢生产过程节能减排的目的，之后进入水煤气转换单元U5，使得反应出口得到的气体的氢碳比具有可调节性，合成气体中含有大量的杂质气体。因此，合成气体经合成气管路7进入低温甲醇洗单元U6进行下一步提纯，酸性气体吸收塔吸收酸性气体，CO_2解析塔对酸性气体进行分析，将稀甲醇返回酸性气体吸收塔回收甲醇。净化后的合成气经净化气管路8送入变压吸附单元U8进行氢气分离得到甲烷和氢气，氢气经氢气管11导出；酸性气体净化单元脱除的CO_2和变压吸附单元U8分离出的甲烷经二氧化碳输送管12、甲烷输送管13进入甲烷三重整单元U4生成三重整合成气，低温甲醇器单元U6分离出的富H_2S气体经硫化氢输送管9送入克劳斯单元U7生产硫磺，经硫磺输送管10送出。

[0042] 实施例2：一种带有甲烷三重整的生物质制氢方法

[0043] 本工艺以小麦秸秆为原料，原料消耗率为10.99t/h。第一步是对原料进行粉碎预处理，然后将粉碎后的原料与O_2一起送入EFB汽化炉U3进行气化反应得到生物质粗合成气；主要含有CO、CO_2、H_2、H_2O和CH_4，气化温度为1300℃，氧气当量比为0.39，EFB汽化炉U3中的生物质粗合成气冷却后离开气化炉，产生一定量的高压蒸汽；为了增加氢气的含量，生物质粗合成气升温后进入水煤气转换单元U5进行下一步反应，CO通过水煤气转换单元U5转化为

CO_2，水蒸气与生物质的质量比为0.65，水煤气转换单元U5温度为280℃，压力为3.8MPa，压降为0.05MPa；然后转化合成气温度降低到-58℃后送到低温甲醇洗单元U6，吸收塔塔板数为35块，塔板压降0.015MPa，选用PC-SAFT方程对低温甲醇洗单元进行建模，酸性气体吸收塔、CO_2解吸塔、甲醇再生塔都选用RadFrac模块，选用RK-Soave方程对变压吸附单元(U8)进行建模，吸附塔选用Sep模块。

[0044] 在甲烷三重整单元(U4)中的主要反应如下：

[0045] 甲烷干重整(DMR)：$CH_4+CO_2=2CO+H_2$；$\Delta H=247kJ/mol$；

[0046] 甲烷水蒸气重整(SMR)：$CH_4+H_2O=CO+3H_2$；$\Delta H=247kJ/mol$；

[0047] 甲烷部分氧化(MPO)：$CH_4+0.5O_2=CO+H_2$；$\Delta H=-36kJ/mol$。

[0048] 模拟结果如表1所示：

[0049]

	粗合成气	水煤气转换	净化气	产品
H_2	22.90	53.48	98.17	99.97
CO	47.10	0.08	0.14	0.00
CO_2	12.50	45.52	0.70	0.01
N_2	0.70	0.54	0.98	0.02
H_2O	16.30	0.00	0.00	0.00
H_2S	0.50	0.38	0.00	0.00

[0050] 经过模拟，生物质制氢工艺原料消耗量为10.99t/h，年制氢90000000Nm^3，粗合成气氢气摩尔分数为22.90%，转化合成气氢气摩尔分数为53.48%，净化气中氢气摩尔分数为98.17%，产品氢中氢气摩尔分数为99.97%。

[0051] 实施例3：一种带有甲烷三重整的生物质制氢方法

[0052] 本工艺以小麦秸秆为原料，原料消耗率为10.99t/h。第一步是对原料进行粉碎预处理，然后将粉碎后的原料与O_2一起送入EFB汽化炉U3进行气化反应得到生物质粗合成气；主要含有CO、CO_2、H_2、H_2O和CH_4，具体含量如表2所示，气化温度为1000℃，氧气当量比为0.39，EFB汽化炉U3中的生物质粗合成气冷却后离开气化炉，产生一定量的高压蒸汽；为了增加氢气的含量，生物质粗合成气升温后进入水煤气转换单元U5进行下一步反应，CO通过水煤气转换单元U5转化为CO_2，水蒸气与生物质的质量比为0.65，水煤气转换单元U5温度为280℃，压力为3.8MPa，压降为0.05MPa；然后转化合成气温度降低到-58℃后送到低温甲醇洗单元U6，吸收塔塔板数为35块，塔板压降0.015MPa，选用PC-SAFT方程对低温甲醇洗单元进行建模，酸性气体吸收塔、CO_2解吸塔、甲醇再生塔都选用RadFrac模块，选用RK-Soave方程对变压吸附单元(U8)进行建模，吸附塔选用Sep模块。

[0053]

	粗合成气	水煤气转换	净化气	产品
H_2	20.45	52.51	97.24	99.96
CO	49.26	0.12	0.20	0.00
CO_2	13.2	46.65	1.39	0.02
N_2	0.89	0.31	1.17	0.02
H_2O	15.44	0.00	0.00	0.00
H_2S	0.76	0.41	0.00	0.00

[0054] 经过模拟，生物质制氢工艺原料消耗量为10.99t/h，年制氢89991000Nm^3，粗合成气氢气摩尔分数为20.45%，转化合成气氢气摩尔分数为52.51%，净化气中氢气摩尔分数为97.24%，产品氢中氢气摩尔分数为99.96%。

[0055] 以上所述的具体实施例，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施例而已，并不用于限制本发名，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进，均应包含在本发明的保护范围之内。

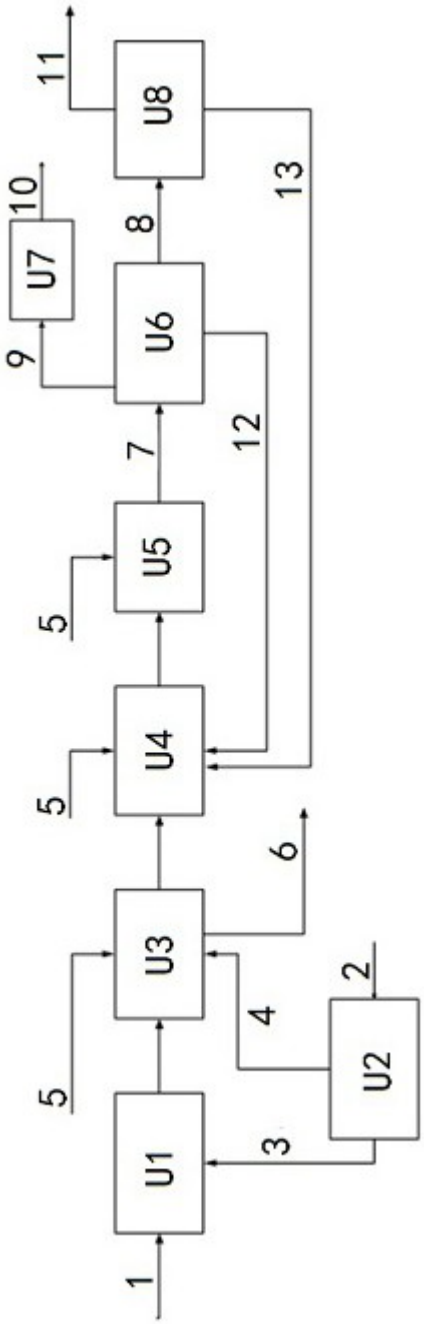


图1