



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113562695 A

(43) 申请公布日 2021. 10. 29

(21) 申请号 202110916307.6

(22) 申请日 2021.08.11

(71) 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工
路2号

(72) 发明人 肖武 韩晓艺 程安迪 阮雪华
贺高红 姜晓滨 李祥村 吴雪梅

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心
21200

代理人 刘秋彤

(51) Int. Cl.

C01B 3/50 (2006.01)

C01B 3/56 (2006.01)

C01B 3/34 (2006.01)

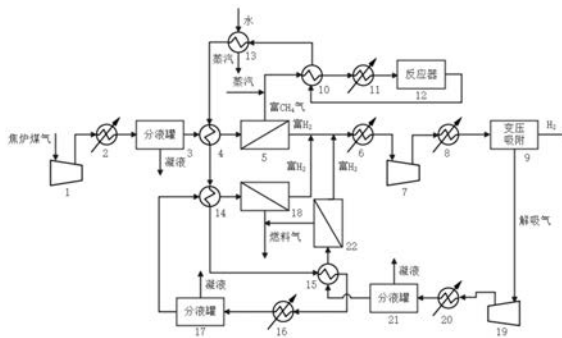
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种焦炉煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附
联用制氢方法

(57) 摘要

本发明属于化工技术领域,提供了一种焦炉
煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用制氢方法,
膜分离装置用于提浓H₂、反应装置用于生成大量
H₂,变压吸附装置用于提纯H₂。首先,净化后的焦
炉煤气通过氢膜分离器富集H₂,渗透侧的富H₂进
入变压吸附装置制取燃料电池氢产品,渗余侧的
富CH₄气进入重整反应器与水蒸汽发生重整反
应,生成的大量H₂进入氢膜分离器提纯,渗透侧
的富H₂进入变压吸附装置。变压吸附的解吸气通
过氢膜分离器回收H₂,同样,渗透侧的富H₂进
入变压吸附装置获得燃料电池氢产品。本发明利用
分离和反应单元协同增效和能量集成,实现了由
焦炉煤气高效低耗制取燃料电池用超纯H₂,具有
很好的经济和环境效益。



CN 113562695 A

1. 一种焦炉煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用制氢方法,其特征在于,实现该方法的系统包括第1#压缩机(1)、第1#换热器(2)、第1#分液罐(3)、第2#换热器(4)、第1#氢膜分离器(5)、第3#换热器(6)、第2#压缩机(7)、第4#换热器(8)、变压吸附装置(9)、第5#换热器(10)、第6#换热器(11)、蒸汽重整反应器(12)、锅炉(13)、第7#换热器(14)、第8#换热器(15)、第9#换热器(16)、第2#分液罐(17)、第2#氢膜分离器(18)、第3#压缩机(19)、第10#换热器(20)、第3#分液罐(21)、第3#氢膜分离器(22);

所述焦炉煤气中含有浓度为55~60mol%的 H_2 和23~27mol%的 CH_4 ,经第1#压缩机(1)加压至2.0~4.0MPa,压缩后该股温度较高,使用第1#换热器(2)由公用工程冷却水降温到30~50℃,冷却后的该股可能会出现凝液,将凝液通过第1#分液罐(3)分离,气体经第2#换热器(4)换热到60~80℃,符合进入第1#氢膜分离器(5)的要求;第1#氢膜分离器(5)的渗透压为0.1~0.5MPa,膜渗透侧气体提纯得到浓度大于85mol%的 H_2 ,由第3#换热器(6)冷却至30~50℃,避免后续压缩过程温度过高;冷却后的富 H_2 经第2#压缩机(7)加压至2.0~4.0MPa,由第4#换热器(8)进一步冷却到30~50℃,进入变压吸附装置(9)进行最后的分离,获得 H_2 纯度>99.97%,CO纯度<0.2ppm,CO₂纯度<2ppm,CH₄纯度<2ppm的产品燃料电池氢;第1#氢膜分离器(5)渗余侧得到浓度为40~60mol%的 CH_4 ,提浓后的富 CH_4 气体与2.0~3.0MPa的饱和蒸汽混合,经第5#换热器(10)和第6#换热器(11)换热到600~800℃,进入蒸汽重整反应器(12)发生高温甲烷蒸汽重整反应,以转化 CH_4 生成大量 H_2 ;反应器出口气体含大量的 H_2 和CO,而且温度很高,将其用于反应器入口原料气及系统的热源,基于温度梯度利用原则进行能量集成设计;反应器出口气体先通过第5#换热器(10)预升温反应物,大幅减少公用工程的消耗;反应产物此时仍有大量余热,通过锅炉(13)自产饱和蒸汽,少量的余热通过第2#换热器(4)、第7#换热器(14)、第8#换热器(15)传给氢膜分离器的进料该股,最终由第9#换热器(16)冷却到30~50℃;冷却后的反应产物出现凝液,将凝液通过第2#分液罐(17)分离,气体经第7#换热器(14)换热到60~80℃,进入第2#氢膜分离器(18)分离,膜渗透侧的富 H_2 同样通过第3#换热器(6)、第2#压缩机(7)、第4#换热器(8),进入变压吸附装置(9)提纯,获得产品燃料电池氢;变压吸附装置(9)的解吸气中含有浓度为60~70mol%的 H_2 ,纯度较高,经第3#压缩机(19)加压至2.0~4.0MPa,由第10#换热器(20)冷却到30~50℃,通过第3#分液罐(21)分离凝液,气体经第8#换热器(15)换热到60~80℃,进入第3#氢膜分离器(22)分离回收 H_2 ,膜渗透侧的富 H_2 同样通过第3#换热器(6)、第2#压缩机(7)、第4#换热器(8),进入变压吸附装置(9)获得产品燃料电池氢;第2#氢膜分离器(18)和第3#氢膜分离器(22)的渗余侧气体主要为大量的CO和少量的 H_2 ,作为副产燃料气。

2. 根据权利要求1所述的一种焦炉煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用制氢方法,其特征在于,所述的第1#氢膜分离器(5)、第2#氢膜分离器(18)、第3#氢膜分离器(22)所使用膜结构为中空纤维膜或平板膜。

3. 根据权利要求2所述的一种焦炉煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用制氢方法,其特征在于,所述的中空纤维膜或平板膜为有机膜、无机膜或复合膜。

4. 根据权利要求1所述的一种焦炉煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用制氢方法,其特征在于,所述的蒸汽重整反应器(12)为固定床反应器。

5. 根据权利要求4所述的一种焦炉煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用制氢方法,其特征在于,所述的甲烷蒸汽重整反应为 $CH_4+H_2O=CO+3H_2$, $CH_4+CO_2=2CO+2H_2$ 。

6. 根据权利要求5所述的一种焦炉煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用制氢方法,其特征在于,所述的甲烷蒸汽重整反应过程蒸汽与甲烷组分摩尔比为0.90~1.30。

7. 根据权利要求1所述的一种焦炉煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用制氢方法,其特征在于,所述的变压吸附装置(9)中的吸附剂为硅胶、活性炭、分子筛或改进的CO专用分子筛吸附剂。

一种焦炉煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用制氢方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工技术领域,涉及一种焦炉煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用制氢方法。

背景技术

[0002] 随着氢燃料电池汽车销量的快速增长,低杂质高纯 H_2 (氢气)的需求大幅增加。 H_2 是未来动力系统的替代能源,其具有较高的含能特性、较高的能源转化效率以及碳的零排放等优点,是碳达峰、碳中和规划下具有前景的清洁能源。

[0003] 含氢尾气是获得 H_2 的重要来源,例如焦炉煤气是焦炭工业的副产物,其含有大量的 H_2 、较多的 CH_4 (甲烷)和CO(一氧化碳)组分。焦炉煤气资源丰富,但60%以上被烧掉,导致潜在的氢源浪费和严重的环境问题,从焦炉煤气制取燃料电池氢是一种合理的途径。

[0004] 变压吸附是 H_2 分离提纯过程中常见的气体物理分离技术,它有如下优点:产品纯度高,可达99%~99.99%,适合提纯燃料电池氢,该技术发展迅速,日益成熟。虽然变压吸附法操作灵活,但其也具有一些缺点: H_2 进料要求浓度较大,回收率不高,产品 H_2 中部分杂质的含量不易达到氢燃料电池指标。

[0005] 膜分离技术以其占地面积小、操作简单、分离效率高、投资及能耗低等明显优势,近几十年来得到快速发展。膜分离技术可以应用于从各种气体混合物中提纯 H_2 ,而且分离的 H_2 纯度可达到90%~99.9%,回收率达到85%~90%。同时,气体膜分离技术操作难度低,易于与其他分离技术耦合。

[0006] 甲烷蒸汽重整制氢是目前最为成熟的化学制氢方法,甲烷通过与水蒸汽发生重整反应,生成CO和 H_2 ,大幅提高 H_2 产量。

[0007] 实际石化工业生产中,焦炉煤气一般使用变压吸附装置提纯 H_2 ,产品 H_2 纯度可以满足氢燃料电池指标,但部分杂质含量较高和氢气回收率较低。而且解吸气中较多的 CH_4 没有得到高效的利用,可作为甲烷水蒸汽重整的原料气。

发明内容

[0008] 本发明目的在于提供一种焦炉煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用制氢方法,使用膜分离装置提浓 H_2 、反应装置生成大量 H_2 、变压吸附装置提纯 H_2 ,通过分离和反应单元协同增效和能量集成,实现由焦炉煤气高效低耗制取燃料电池用超纯 H_2 ,具有很好的经济和环境效益。

[0009] 为达到上述目的,本发明的技术方案:

[0010] 一种焦炉煤气膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用制氢方法,实现该方法的系统包括第1#压缩机1、第1#换热器2、第1#分液罐3、第2#换热器4、第1#氢膜分离器5、第3#换热器6、第2#压缩机7、第4#换热器8、变压吸附装置9、第5#换热器10、第6#换热器11、蒸汽重整反应器12、锅炉13、第7#换热器14、第8#换热器15、第9#换热器16、第2#分液罐17、第2#氢膜分离器18、第3#压缩机19、第10#换热器20、第3#分液罐21、第3#氢膜分离器22。

[0011] 净化后的焦炉煤气主要成分为 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 和 N_2 。首先,焦炉煤气通入第1#氢膜分离器5富集 H_2 ,渗透侧的富 H_2 进入变压吸附装置9制取燃料电池氢产品,渗余侧的富 CH_4 气进入蒸汽重整反应器12与水蒸汽发生蒸汽重整反应,生成的大量 H_2 进入第2#氢膜分离器18提纯,渗透侧的富 H_2 进入变压吸附装置9。变压吸附的解吸气通过第3#氢膜分离器22进行 H_2 回收,同样,渗透侧的富 H_2 进入变压吸附装置9获得燃料电池氢产品。

[0012] 所述焦炉煤气中含有浓度为55~60mol%的 H_2 和23~27mol%的 CH_4 ,经第1#压缩机1加压至2.0~4.0MPa,压缩后该股温度较高,使用第1#换热器2由公用工程冷却水降温到30~50℃,冷却后的该股可能会出现凝液,将凝液通过第1#分液罐3分离,气体经第2#换热器4换热到60~80℃,符合进入第1#氢膜分离器5的要求。第1#氢膜分离器5的渗透压为0.1~0.5MPa,膜渗透侧气体提纯得到浓度大于85mol%的 H_2 ,由第3#换热器6冷却至30~50℃,避免后续压缩过程温度过高。冷却后的富 H_2 经第2#压缩机7加压至2.0~4.0MPa,由第4#换热器8进一步冷却到30~50℃,进入变压吸附装置9进行最后的分离,获得 H_2 纯度>99.97%, CO 纯度<0.2ppm, CO_2 纯度<2ppm, CH_4 纯度<2ppm的产品燃料电池氢。第1#氢膜分离器5渗余侧得到浓度为40~60mol%的 CH_4 ,提浓后的富 CH_4 气体与2.0~3.0MPa的饱和蒸汽(可来自锅炉13)混合,经第5#换热器10和第6#换热器11换热到600~800℃,进入蒸汽重整反应器12发生高温甲烷蒸汽重整反应,以转化 CH_4 生成大量 H_2 。反应器出口气体含大量的 H_2 和 CO ,而且温度很高,将其用于反应器入口原料气及系统的热源,基于温度梯度利用原则进行能量集成设计。反应器出口气体先通过第5#换热器10预升温反应物,大幅减少公用工程的消耗。反应产物此时仍有大量余热,通过锅炉13自产饱和蒸汽,少量的余热通过第2#换热器4、第7#换热器14、第8#换热器15传给氢膜分离器的进料该股,最终由第9#换热器16冷却到30~50℃。冷却后的反应产物出现凝液,将凝液通过第2#分液罐17分离,气体经第7#换热器14换热到60~80℃,进入第2#氢膜分离器18分离,膜渗透侧的富 H_2 同样通过第3#换热器6、第2#压缩机7、第4#换热器8,进入变压吸附装置9提纯,获得产品燃料电池氢。变压吸附装置9的解吸气的中含有浓度为60~70mol%的 H_2 ,纯度较高,经第3#压缩机19加压至2.0~4.0MPa,由第10#换热器20冷却到30~50℃,通过第3#分液罐21分离凝液,气体经第8#换热器15换热到60~80℃,进入第3#氢膜分离器22分离回收 H_2 ,膜渗透侧的富 H_2 同样通过第3#换热器6、第2#压缩机7、第4#换热器8,进入变压吸附装置9获得产品燃料电池氢。第2#氢膜分离器18和第3#氢膜分离器22的渗余侧气体主要为大量的 CO 和少量的 H_2 ,作为副产燃料气。

[0013] 所述的第1#氢膜分离器5、第2#氢膜分离器18、第3#氢膜分离器22所使用膜结构为中空纤维膜或平板膜。

[0014] 所述的中空纤维膜或平板膜为有机膜、无机膜或复合膜。

[0015] 所述的蒸汽重整反应器12类型包括但不限于固定床反应器。

[0016] 所述的甲烷蒸汽重整反应包括但不限于 $CH_4+H_2O=CO+3H_2$, $CH_4+CO_2=2CO+2H_2$ 。

[0017] 所述的甲烷蒸汽重整反应过程蒸汽与甲烷组分摩尔比为0.90~1.30。

[0018] 所述的变压吸附装置9中的吸附剂包括但不限于硅胶、活性炭、分子筛以及改进的 CO 专用分子筛吸附剂。

[0019] 本发明的有益效果:本发明使用膜分离、蒸汽重整、变压吸附联用的方法,利用分离和反应单元协同增效,通过组合优化和能量集成,实现了由焦炉煤气高效低耗制取燃料电池用超纯 H_2 ,具有很好的经济效益和环境效益。

附图说明

[0020] 图1为本发明的实施的工艺流程图；

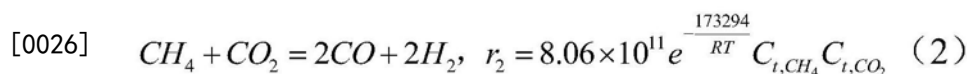
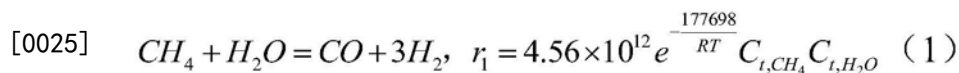
[0021] 图中：1第1#压缩机；2第1#换热器；3第1#分液罐；4第2#换热器；5第1#氢膜分离器；6第3#换热器；7第2#压缩机；8第4#换热器；9变压吸附装置；10第5#换热器；11第6#换热器；12蒸汽重整反应器；13锅炉；14第7#换热器；15第8#换热器；16第9#换热器；17第2#分液罐；18第2#氢膜分离器；19第3#压缩机；20第10#换热器；21第3#分液罐；22第3#氢膜分离器。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图对本发明作进一步详细描述。以下实例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

[0023] 参见图1，本发明的系统包括依次相连的第1#压缩机1、第1#换热器2、第1#分液罐3、第2#换热器4、第1#氢膜分离器5、第3#换热器6、第2#压缩机7、第4#换热器8、变压吸附装置9、第5#换热器10、第6#换热器11、蒸汽重整反应器12、锅炉13、第7#换热器14、第8#换热器15、第9#换热器16、第2#分液罐17、第2#氢膜分离器18、第3#压缩机19、第10#换热器20、第3#分液罐21、第3#氢膜分离器22。

[0024] 所述焦炉煤气主要组分及浓度为55.60mol% H₂, 0.56mol% O₂, 8.75mol% N₂, 6.26mol% CO, 2.14mol% CO₂, 24.35mol% CH₄, 1.60mol% C₂H₄, 0.40mol% C₂H₆, 0.20mol% C₃H₆, 0.14mol% C₃H₈，经第1#压缩机1加压至3.0MPa，压缩后该股温度较高，使用第1#换热器2由公用工程冷却水降温到40℃，冷却后的该股出现凝液，将凝液通过第1#分液罐3分离，气体经第2#换热器4升温到80℃，进入第1#氢膜分离器5初步分离。氢膜分离器的结构采用中空纤维膜，膜材料为PI（聚酰亚胺）有机膜，膜的渗透压为0.15MPa，渗透侧得到浓度为94.66mol%的H₂，由第3#换热器6冷却至40℃，避免后续压缩过程温度过高。冷却后的富H₂经第2#压缩机7加压至2.4MPa，由第4#换热器8进一步冷却至40℃，进入变压吸附装置9进行最后的分离，获得产品燃料电池氢，其主要组分及浓度为99.99mol% H₂, 0.03ppmCO, 0.07ppmCO₂, 0.10ppmCH₄。变压吸附装置9的吸附剂为硅胶、活性炭、分子筛以及改进的CO专用分子筛吸附剂。第1#氢膜分离器5渗余侧气体的主要组分及浓度为49.66mol% CH₄, 12.28mol% H₂, 12.69mol% CO, 2.14mol% CO₂，提浓后的富CH₄气体与3.0MPa的饱和蒸汽混合，经第5#换热器10和第6#换热器11升温到644℃，进入蒸汽重整反应器12发生甲烷蒸汽重整反应，以转化CH₄生成大量H₂。蒸汽重整反应器为等温固定床催化反应器，反应方程式如式(1)和(2)所示。



[0027] 所述反应过程蒸汽与甲烷摩尔比为1.12。反应器出口气体含大量的H₂和CO，而且温度很高，通过第5#换热器10预升温反应物，大幅减少公用工程的消耗。反应产物此时仍有大量余热，通过锅炉13自产饱和蒸汽，少量的余热通过第2#换热器4、第7#换热器14、第8#换热器15传给氢膜分离器的进料该股，最终由第9#换热器16冷却至40℃。冷却后的反应产物出现凝液，将凝液通过第2#分液罐17分离，气体经第7#换热器14升温到80℃，进入第2#氢膜

分离器18分离提纯,膜渗透侧得到浓度为96.29mol%的 H_2 ,同样通过第3#换热器6、第2#压缩机7、第4#换热器8,进入变压吸附装置9获得产品燃料电池氢。变压吸附装置9的解吸气中含有浓度为67.51mol%的 H_2 ,纯度较高,经第3#压缩机19加压至3.0MPa,由第10#换热器20冷却至40℃,通过第3#分液罐21分离凝液,气体经第8#换热器15升温到80℃,进入第3#氢膜分离器22分离回收 H_2 ,膜渗透侧的富 H_2 同样通过第3#换热器6、第2#压缩机7、第4#换热器8,进入变压吸附装置9获得产品燃料电池氢。第2#氢膜分离器18渗余侧气体的主要组分及浓度为64.57mol%CO,11.17mol% H_2 ,第3#氢膜分离器22的渗余侧气体的主要组分及浓度为28.20mol%CO,14.02mol% H_2 ,都作为副产燃料气。

[0028] 以上所述仅为本发明的较佳实施案例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

