



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103359688 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 23

(21) 申请号 201310289552. 4

(22) 申请日 2013. 07. 10

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路 28 号

申请人 西北大学

(72) 发明人 杨福胜 李云 王玉琪 张诗伟

张凡 魏凌霄

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任

公司 61200

代理人 汪人和

(51) Int. Cl.

C01B 3/38 (2006. 01)

C01B 3/50 (2006. 01)

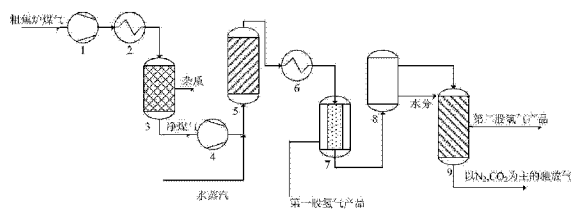
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法及其系统

(57) 摘要

一种利用兰炭焦炉煤气为原料制取不同纯度等级氢气的方法及其系统,属于煤化工技术领域。包括以下步骤:炼制兰炭的伴生焦炉煤气,首先经过加压冷冻除杂,接下来与过量水蒸汽混合进行甲烷的催化重整反应制取氢气,产物冷却后进入水煤气变换膜反应器,一边反应、一边分离。经过膜分离出第一级氢气产品,同时,促进水煤气反应一氧化碳向氢气的深度转化,将前者浓度降至1%以下。水煤气变换反应的产物在脱除水分后进入金属氢化物变温吸附分离装置,得到第二级氢气,且最终以氮气和二氧化碳为主的弛放气较易进行处理。本发明使用兰炭焦炉煤气制取氢气,并利用膜分离和基于金属氢化物的变温吸附分离技术获得了不同纯度等级的氢气产品,实现了回收资源和减量排放的双重目的。



1. 一种利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法,其特征在于,包括以下步骤:

- 1)、对兰炭焦炉煤气加压后冷却,分离出焦炉煤气中的重组分杂质,得到净煤气;
- 2)、将净煤气进行二次加压后与过热水蒸汽混合,在高温、加压和催化剂 A 的作用下,使净煤气中的甲烷与过热水蒸汽发生反应,得到混合气体 A;
- 3)、混合气体 A 经过冷却降温后,在催化剂 B 的作用下进行反应,使混合气体 A 中的一氧化碳与水发生反应,得到包含氢气的混合气体 B,同时,混合气体 B 中的氢气组分透过水煤气变换膜反应器的选择渗透性膜被分离,得到第一级氢气产品;
- 4)、将混合气体 B 脱去水蒸汽后,通入装填有金属氢化物吸附剂的金属氢化物吸附装置进行吸附,待金属氢化物吸附剂达到饱和状态后停止混合气体 B 进气;
- 5)、对金属氢化物吸附剂加热,使金属氢化物吸附剂中的氢气排出,并吹净残余杂质气体后,得到第二级氢气。

2. 根据权利要求 1 所述的利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法,其特征在于:所述步骤 2) 中在高温、加压和催化剂 A 的作用下,使净煤气中的甲烷与水发生反应的条件为:温度范围为 $600 \sim 900^{\circ}\text{C}$, 压力范围为 $1 \sim 2\text{MPa}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法,其特征在于:所述步骤 2) 甲烷与过热水蒸汽发生反应中,过热水蒸汽摩尔数与碳原子摩尔数之比值范围为 $2.5 \sim 4.5$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法,其特征在于:所述催化剂 A 为以 Ni 或贵金属为活性成分,以 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 或 MgAl_2O_4 的一种或一种以上为载体制备而成,其中,所述贵金属包括 Au, Pt, Pd 或 Rh。

5. 根据权利要求 1 所述的利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法,其特征在于:所述催化剂 B 包括 Fe-Cr 催化剂、Co-Mo 催化剂或 Pt-CeO₂ 催化剂中的一种或一种以上。

6. 一种基于权利要求 1 所述的利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的系统,其特征在于:包括甲烷重整反应器(5)、第一换热器(6)、水煤气变换膜反应器(7)、第一分离装置(8)、以及金属氢化物吸附装置(9);净煤气以及过热水蒸汽的混合气体在甲烷重整反应器(5)中发生反应,得到包含氢气和一氧化碳的混合气体 A,混合气体 A 经过第一换热器(6)冷却降温后进入水煤气变换膜反应器(7),混合气体 A 中的一氧化碳与水在水煤气变换膜反应器(7)中发生反应,得到包含氢气的混合气体 B,氢气通过水煤气变换膜反应器(7)的渗透侧出口排出,得到第一级氢气产品,混合气体 B 进入第一分离装置(8),并在第一分离装置(8)中脱去水蒸汽,脱去水蒸汽的混合气体 B 经过金属氢化物吸附装置(9)吸附后,杂质气体通过排出口排放,氢气被吸附到金属氢化物吸附装置(9)中的金属氢化物吸附剂上,对金属氢化物吸附剂加热,吹净残留杂质气体后,即可得到第二级氢气产品。

7. 根据权利要求 6 所述的利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的系统,其特征在于:所述水煤气变换膜反应器(7)包括壳体(7-4),壳体(7-4)的两端设有入口和出口,壳体(7-4)内设置有与入口和出口相连通的选择渗透性膜(7-3),选择渗透性膜(7-3)将壳体(7-4)分为反应侧(7-1)和渗透侧(7-2),反应侧(7-1)中填充有反应材料,壳体(7-4)上设置有与渗透侧(7-2)相连通的渗透侧出口。

8. 根据权利要求 7 所述的利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的系统,其特征在

于:所述选择渗透性膜(7-3)包括金属密度膜、无机材料多孔膜或金属-无机多孔复合膜,其中,所述金属密度膜包括Pd、Pd75Ag25或V-Ni,所述无机材料多孔膜包括陶瓷或硅石材料多孔膜,所述多孔复合膜包括Pd-陶瓷复合膜、Pd75Ag25-陶瓷复合膜、Pd-硅石复合膜、Pd75Ag25-硅石复合膜。

9. 根据权利要求6所述的利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的系统,其特征在于:所述金属氢化物吸附装置(9)包括若干组反应器单元,其中,至少一组反应器单元在打开上游进气、吸附氢气时,其余反应器单元处于关闭上游进气、脱附获得第二级氢气的状态。

10. 根据权利要求6所述的利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的系统,其特征在于:还包括与兰炭焦炉煤气相连通的第一压缩机(1),第一压缩机(1)的出口与第二换热器(2)的冷端入口相连接,第二换热器(2)的冷端出口与第二分离装置(3)的入口相连接,第二分离装置(3)的出口通过第二压缩机(4)与甲烷重整反应器(5)相连接。

利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法及其系统

技术领域：

[0001] 本发明属于煤化工领域，涉及一种利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法及其系统。

背景技术：

[0002] 兰炭又称半焦，是通过煤低温热解工艺制取的一种优质炭素材料，可在包括冶金工业在内的多种场合应用。在低温热解过程（在约 600℃ 的温度下进行）中，同时生成了副产物焦炉煤气，其成分较为复杂，见表 1，但与高温炼焦得到的通常意义的焦炉煤气不同，该混合气中除氮气外其它组分含量均不太高，总体热值也偏低（约 7113 ~ 8368kJ/Nm³），因此，在工业中除部分作为燃料提供热解所需的热量外，大量直接通过安全火炬点燃后排空，造成了资源浪费。

[0003] 表 1 兰炭焦炉煤气典型成分

[0004]

H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂ S	NH ₃	焦油及粉尘	萘
23.55%	12.41%	7.72%	7.57%	1.29%	46.94%	0.12%	0.40%	230	240	0.0821	8.866
								ppm	ppm	mg/l	mg/l

[0005] 氢气是重要的化工原料，在合成氨、炼油、电子和冶金工业中都有着广泛的应用。此外，作为一种清洁且制备方法多样的二次能源，氢气作为燃料也得到了人们的关注和青睐，更有研究者预测，一个以氢能为主要非电能源的能源结构会在不久的将来成为现实。兰炭焦炉煤气中含有可观的氢气组分，另外甲烷和一氧化碳也都有转化制氢的可能，因此若能设计工艺以焦炉煤气作为原料制备氢气，不仅可以变废为宝、实现资源的有效利用，还能够减少污染物及温室气体排放，同时得到的氢气可以用于兰炭炼制过程另一种副产物—煤焦油的精制，从而延长产业链、优化产业结构，因此具有显著的经济和社会效益。

[0006] 对于普通焦炉煤气（即中高温热解产品）中的氢气回收利用已经有了很多的研究报道，包括文章和多项相关的发明专利，提出的技术路线包括变压吸附、膜分离和低温精馏等多种方法。但是值得注意的是，普通焦炉煤气中的氢气浓度（>50%）明显高于本专利所述的兰炭焦炉煤气（20 ~ 30%），而氮气的含量则远少于后者，因此相关的技术对于兰炭焦炉煤气的回收很难说有直接的参考意义。

[0007] 兰炭焦炉煤气的氢气回收难点在于其成分复杂、氢气含量相对较低，因此，充分利用其中的甲烷和一氧化碳成分转化为氢气是必要的，且需要回收率较高的氢气分离方法。

发明内容：

[0008] 针对上述缺陷或不足，本发明提供了一种利用兰炭焦炉煤气为原料制取不同纯度等级氢气的方法，通过甲烷蒸汽重整和膜分离增强水煤气变换反应制取氢气，并利用渗透

膜和金属氢化物吸附分离装置获得不同纯度等级的氢气产品,实现较高的氢气回收率。

[0009] 为达到以上目的,本发明的技术方案为:

[0010] 包括以下步骤:

[0011] 1)、对兰炭焦炉煤气加压后冷却,分离出焦炉煤气中的重组分杂质,得到净煤气;

[0012] 2)、将净煤气进行二次加压后与过热水蒸汽混合,在高温、加压和催化剂 A 的作用下,使净煤气中的甲烷与过热水蒸汽发生反应,得到包含氢气和一氧化碳的混合气体 A;

[0013] 3)、混合气体 A 经过冷却降温后,在催化剂 B 的作用下进行反应,使混合气体 A 中的一氧化碳与水发生反应,得到包含氢气的混合气体 B,同时,混合气体 B 中的氢气组分透过水煤气变换膜反应器的选择渗透性膜被分离,得到第一级氢气产品;

[0014] 4)、将混合气体 B 脱去水蒸汽后,通入装填有金属氢化物吸附剂的金属氢化物吸附装置进行吸附,待金属氢化物吸附剂达到饱和状态后停止混合气体 B 进气;

[0015] 5)、对金属氢化物吸附剂加热,使金属氢化物吸附剂中的氢气排出,并吹净残余杂质气体后,得到第二级氢气。

[0016] 所述步骤 2) 中在高温、加压和催化剂 A 的作用下,使净煤气中的甲烷与水发生反应的条件为:温度范围为 600 ~ 900℃,压力范围为 1 ~ 2MPa。

[0017] 所述步骤 2) 甲烷与过热水蒸汽发生反应中,过热水蒸气摩尔数与碳原子摩尔数之比范围 2.5 ~ 4.5。

[0018] 所述催化剂 A 为以 Ni 或贵金属为活性成分,以 Al_2O_3 、MgO、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 或 $MgAl_2O_4$ 的一种或一种以上为载体制备而成,其中,所述贵金属包括 Au, Pt, Pd 或 Rh。

[0019] 所述催化剂 B 包括 Fe-Cr 催化剂、Co-Mo 催化剂或 Pt-CeO₂ 催化剂中的一种或一种以上。

[0020] 本发明的利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的系统:

[0021] 包括甲烷重整反应器、第一换热器、水煤气变换膜反应器、第一分离装置、以及金属氢化物吸附装置;净煤气以及过热水蒸气的混合气体在甲烷重整反应器中发生反应,得到包含氢气和一氧化碳的混合气体 A,混合气体 A 经过第一换热器冷却降温后进入水煤气变换膜反应器,混合气体 A 中的一氧化碳与水在水煤气变换膜反应器中发生反应,得到包含氢气的混合气体 B,氢气通过水煤气变换膜反应器的渗透侧出口排出,得到第一级氢气产品,混合气体 B 进入第一分离装置,并在第一分离装置中脱去水蒸汽,脱去水蒸汽的混合气体 B 经过金属氢化物吸附装置吸附后,杂质气体通过排出口排放,氢气被吸附到金属氢化物吸附装置中的金属氢化物吸附剂上,对金属氢化物吸附剂加热,吹净残留杂质气体后,即可得到第二级氢气产品。

[0022] 所述水煤气变换膜反应器包括壳体,壳体的两端设有入口和出口,壳体内设置有与入口和出口相连通的选择渗透性膜,选择渗透性膜将壳体分为反应侧和渗透侧,反应侧中填充有反应材料,壳体上设置有与渗透侧相连通的渗透侧出口。

[0023] 所述选择渗透性膜包括金属或合金密度膜、无机材料多孔膜或金属-无机多孔复合膜,其中,所述合金密度膜包括 Pd、Pd75Ag25、V-Ni,所述无机材料多孔膜包括陶瓷或硅石材料多孔膜,所述复合膜包括 Pd-陶瓷复合膜、Pd75Ag25-陶复合膜、Pd-硅石复合膜、Pd75Ag25-硅石复合膜。

[0024] 所述金属氢化物吸附装置包括若干组反应器单元,其中,至少一组反应器单元在

打开上游进气、吸附氢气时,其余反应器单元处于关闭上游进气、脱附获得第二氢气的状态。

[0025] 还包括与兰炭焦炉煤气相连通的第一压缩机,第一压缩机的出口与第二换热器的冷端入口相连接,第二换热器的冷端出口与第二分离装置的入口相连接,第二分离装置的出口通过第二压缩机与甲烷重整反应器相连接。

[0026] 与现有技术相比较,本发明的有益效果为:

[0027] 由于兰炭焦炉煤气的氢气回收难点在于其成分复杂、氢气含量相对较低,因此,充分利用其中的甲烷和一氧化碳成分转化为氢气是必要的,且需要回收率较高的氢气分离方法,本发明中采用将兰炭焦炉煤气进行预处理,得到净煤气后,进行二次加压后与过热水蒸汽混合,在高温、高压和催化剂A的作用下,使净煤气中的甲烷与过热水蒸汽发生反应,使得甲烷转化为氢气,其次,在催化剂B的作用下进行反应,使一氧化碳与水发生反应,得到包含二氧化碳和氢气的混合气体,同时通过选择渗透性膜分离其中的部分氢气,得到第一级氢气产品,这个转移生成物的过程反过来促进了反应物一氧化碳的转化,再对反应后的混合气体通入装填有金属氢化物吸附剂的金属氢化物吸附装置进行吸附,获得纯度达到99.9999%以上的第二级氢气,使得兰炭焦炉煤气中的氢气根据实际需求,获得不同等级的氢气,进而,使得兰炭焦炉煤气得到充分回收和利用,节约了能源。

[0028] 本发明中采用的利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的系统,由于利用了水煤气变换膜反应器,使得水煤气在反应中经过膜分离出第一股纯度约为99%的氢气产品,同时促进水煤气反应一氧化碳向氢气的深度转化,将前者浓度降至1%以下;另外,水煤气变换反应的产物在脱除水分后进入金属氢化物变温吸附分离装置,得到第二级纯度在99.9999%以上的高纯氢气产品,相应的驰放气成分以CO₂和N₂为主,容易进行处理,可获得了不同纯度等级的氢气,实现了回收资源和减量排放的双重目的。

附图说明:

[0029] 图1是本发明利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的系统结构示意图;

[0030] 图2为本发明利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的系统的水煤气变换膜反应器结构示意图。

[0031] 图中,1为第一压缩机,2为第二换热器,3为第二分离装置,4为第二压缩机,5为甲烷重整反应器,6为第一换热器,7为水煤气变换膜反应器,8为第一分离装置,9为金属氢化物吸附装置,7-1为反应侧,7-2为渗透侧,7-3为选择渗透性膜,7-4为壳体。

具体实施方式:

[0032] 下面结合附图对本发明作进一步详细说明。

[0033] 参见图1所示,本发明提供了一种利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的系统,包括与兰炭焦炉煤气相连通的第一压缩机1,第一压缩机1的出口通过第二换热器2与第二分离装置3相连接,第二分离装置3的出口通过第二压缩机4与甲烷重整反应器5相连接,经过净煤气中的甲烷与过热水蒸汽发生反应,得到包含氢气和一氧化碳的混合气体A,甲烷重整反应器5的出口经过第一换热器6与水煤气变换膜反应器7相连接,经过水煤气变换膜反应器7后将第一级氢气通过渗透侧出口排出,水煤气变换膜反应器7的反应侧

出口与第一分离装置 8 相连接,第一分离装置 8 的气体出口与金属氢化物吸附装置 9 的气体入口相连接,经过金属氢化物吸附装置 9 吸附后,杂质气体通过排出口排放,氢气被吸附到金属氢化物吸附装置 9 中的金属氢化物吸附剂上,对金属氢化物吸附剂加热,吹净残留杂质气体后,即可得到第二级氢气,其中,所述金属氢化物吸附装置 9 包括若干组反应器单元,其中,至少一组反应器单元在打开上游进气、吸附氢气时,其余反应器单元处于关闭上游进气、脱附获得第二氢气的状态。

[0034] 本系统的工作过程为:

[0035] 净煤气以及过热水蒸气的混合气体在甲烷重整反应器 5 中发生反应,得到包含氢气和一氧化碳的混合气体 A,混合气体 A 经过第一换热器 6 冷却降温后进入水煤气变换膜反应器 7,混合气体 A 中的一氧化碳与水在水煤气变换膜反应器 7 中发生反应,得到包含氢气的混合气体 B,氢气通过水煤气变换膜反应器 7 的渗透侧出口排出,得到第一级氢气产品,混合气体 B 进入第一分离装置 8,并在第一分离装置 8 中脱去水蒸汽,脱去水蒸汽的混合气体 B 经过金属氢化物吸附装置 9 吸附后,杂质气体通过排出口排放,氢气被吸附到金属氢化物吸附装置 9 中的金属氢化物吸附剂上,对金属氢化物吸附剂加热,吹净残留杂质气体后,即可得到第二级氢气产品。

[0036] 参见图 2 所示,所述水煤气变换膜反应器 7 包括壳体 7-4,壳体 7-4 的两端设有入口和出口,壳体 7-4 内设置有与入口和出口相连通的选择渗透性膜 7-3,选择渗透性膜 7-3 将壳体 7-4 分为反应侧 7-1 和渗透侧 7-2,反应侧 7-1 中填充有反应材料,壳体 7-4 上设置有与渗透侧 7-2 相连通的渗透侧出口。所述的水煤气变换膜反应器 7 可采用同心管结构或平板结构;所述选择渗透性膜 7-3 包括金属密度膜、无机材料多孔膜或金属-无机多孔复合膜,其中,所述金属密度膜包括 Pd、Pd75Ag25 或 V-Ni,所述无机材料多孔膜包括陶瓷或硅石材料多孔膜,所述复合膜包括 Pd-陶瓷复合膜、Pd75Ag25-陶复合膜、Pd-硅石复合膜、Pd75Ag25-硅石复合膜。

[0037] 甲烷重整反应器 5 出口气体经过冷却降温,进入水煤气变换膜反应器 7。水煤气变换膜反应器 7 分为反应侧和渗透侧,反应侧装填水煤气变换的催化剂,渗透侧则为空腔,两者由选择渗透性膜分隔。待反应的混合气由反应侧进料,流经催化剂床层时发生水煤气变换反应,CO 与水结合生成 CO₂ 和 H₂;与此同时 H₂ 在膜两侧压力差的作用下不断透过膜流入渗透侧,从而降低了氢气在反应侧的浓度和分压,有利于反应平衡向右移动,实现 CO 的深度转化。从膜分离的氢气为第一级氢气,纯度相对较低,可满足一般用氢场合的要求。

[0038] 自水煤气变换膜反应器 7 反应侧流出的混合气中 CH₄ 和 CO 都实现了较为充分的转化,各自的浓度降到很低的水平(~1%),在第一分离装置 8 中脱去其中包含的水蒸气成分之后,将干气引入装填金属氢化物的变温吸附装置,氢化物材料选择性吸附氢气而与其它气体不发生作用,直接排出的驰放气成分以 CO₂ 和 N₂ 为主。待氢化物达到吸氢的饱和状态后关闭进气,将吸附的氢气在加热条件下排出,吹净少量残余杂质气体就可以得到 99.9999% 以上的高纯氢,作为第二级氢气产品。

[0039] 其中,氢化物吸附和脱附氢气的过程如下式所示:

[0040]



[0041] 其中 M 为储氢合金, MH_x 为相应的氢化物,吸氢反应为放热反应。

[0042] 下面通过具体的制取方法对发明利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气及进行说明。

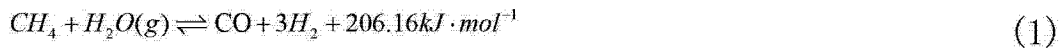
[0043] 实施例一：

[0044] 一种利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法，包括以下步骤：

[0045] 1)、对兰炭焦炉煤气加压后冷却，分离出焦炉煤气中的重组分杂质，如焦油、萘、芳香族化合物等，得到净煤气；

[0046] 2)、将净煤气进行二次加压后与过热水蒸汽混合，在温度为 600℃、压力为 2MPa 和催化剂 A 的作用下，使净煤气中的甲烷与过热水蒸汽发生反应，得到包含氢气和一氧化碳的混合气体 A，其中，过热水蒸气摩尔数与碳原子摩尔数之比为 2.5，所述催化剂 A 为以 Ni 为主要活性成分，以 Al_2O_3 为载体制备而成。反应的化学方程式为：

[0047]



[0048] 3)、混合气体 A 经过冷却降温后，在 Fe-Cr 催化剂的作用下进行反应，使混合气体 A 中的一氧化碳与水发生反应，生成二氧化碳和氢气，产物为混合气体 B，同时，混合气体 B 中的氢气组分透过水煤气变换膜反应器的选择渗透性膜被分离，得到第一级氢气产品；

[0049] 一氧化碳与水反应的方程式为：

[0050]



[0051] 4)、将混合气体 B 脱去水蒸气后，通入装填有金属氢化物吸附剂的金属氢化物吸附装置进行吸附，待金属氢化物吸附剂达到饱和状态后停止混合气体 B 进气；

[0052] 5)、对金属氢化物吸附剂加热，使金属氢化物吸附剂中的氢气排出，并吹净残余杂质气体后，得到第二级氢气。

[0053] 实施例二：

[0054] 一种利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法，包括以下步骤：

[0055] 1)、对兰炭焦炉煤气加压后冷却，分离出焦炉煤气中的重组分杂质，如焦油、萘、芳香族化合物等，得到净煤气；

[0056] 2)、将净煤气进行二次加压后与过热水蒸汽混合，在温度为 900℃、压力为 1MPa 和催化剂 A 的作用下，使净煤气中的甲烷与过热水蒸汽发生反应，得到包含氢气和一氧化碳的混合气体 A，其中，过热水蒸气摩尔数与碳原子摩尔数之比为 4.5，其中，所述催化剂 A 为以贵金属 Au 为活性成分，以 MgO 为载体制备而成。反应的化学方程式为：

[0057]



[0058] 3)、混合气体 A 经过冷却降温后，在 Co-Mo 催化剂的作用下进行反应，使混合气体 A 中的一氧化碳与水发生反应，生成二氧化碳和氢气，产物为混合气体 B，同时，混合气体 B 中的氢气组分透过水煤气变换膜反应器的选择渗透性膜被分离，得到第一级氢气产品；

[0059] 一氧化碳与水反应的方程式为：

[0060]



[0061] 4)、将混合气体 B 脱去水蒸气后, 通入装填有金属氢化物吸附剂的金属氢化物吸附装置进行吸附, 待金属氢化物吸附剂达到饱和状态后停止混合气体 B 进气;

[0062] 5)、对金属氢化物吸附剂加热, 使金属氢化物吸附剂中的氢气排出, 并吹净残余杂质气体后, 得到第二级氢气。

[0063] 实施例三:

[0064] 一种利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法, 包括以下步骤:

[0065] 1)、对兰炭焦炉煤气加压后冷却, 分离出焦炉煤气中的重组分杂质, 如焦油、萘、芳香族化合物等, 得到净煤气;

[0066] 2)、将净煤气进行二次加压后与过热水蒸汽混合, 在温度为 700℃、压力为 1.5MPa 和催化剂 A 的作用下, 使净煤气中的甲烷与过热水蒸汽发生反应, 得到包含氢气和一氧化碳的混合气体 A, 其中, 过热水蒸气摩尔数与碳原子摩尔数之比为 3, 其中, 所述催化剂 A 为以贵金属 Pt 为活性成分, 以 SiO₂、ZrO₂ 以及 TiO₂ 为载体制备而成。反应的化学方程式为:

[0067]



[0068] 3)、混合气体 A 经过冷却降温后, 在 Pt-CeO₂ 催化剂的作用下进行反应, 使混合气体 A 中的一氧化碳与水发生反应, 生成二氧化碳和氢气, 产物为混合气体 B, 同时, 混合气体 B 中的氢气组分透过水煤气变换膜反应器的选择渗透性膜被分离, 得到第一级氢气产品;

[0069] 一氧化碳与水反应的方程式为:

[0070]



[0071] 4)、将混合气体 B 脱去水蒸气后, 通入装填有金属氢化物吸附剂的金属氢化物吸附装置进行吸附, 待金属氢化物吸附剂达到饱和状态后停止混合气体 B 进气;

[0072] 5)、对金属氢化物吸附剂加热, 使金属氢化物吸附剂中的氢气排出, 并吹净残余杂质气体后, 得到第二级氢气。

[0073] 实施例四:

[0074] 一种利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法, 包括以下步骤:

[0075] 1)、对兰炭焦炉煤气加压后冷却, 分离出焦炉煤气中的重组分杂质, 如焦油、萘、芳香族化合物等, 得到净煤气;

[0076] 2)、将净煤气进行二次加压后与过热水蒸汽混合, 在温度为 900℃、压力为 1.5MPa 和催化剂 A 的作用下, 使净煤气中的甲烷与过热水蒸汽发生反应, 得到包含氢气和一氧化碳的混合气体 A, 其中, 过热水蒸气摩尔数与碳原子摩尔数之比为 3, 其中, 所述催化剂 A 为以贵金属 Pd 为活性成分, 以 SiO₂ 为载体制备而成。反应的化学方程式为:

[0077]



[0078] 3)、混合气体 A 经过冷却降温后, 在 Pt-CeO₂ 催化剂的作用下进行反应, 使混合气体 A 中的一氧化碳与水发生反应, 生成二氧化碳和氢气, 产物为混合气体 B, 同时, 混合气体 B 中的氢气组分透过水煤气变换膜反应器的选择渗透性膜被分离, 得到第一级氢气产品;

[0079] 一氧化碳与水反应的方程式为：

[0080]



[0081] 4)、将混合气体 B 脱去水蒸气后,通入装填有金属氢化物吸附剂的金属氢化物吸附装置进行吸附,待金属氢化物吸附剂达到饱和状态后停止混合气体 B 进气；

[0082] 5)、对金属氢化物吸附剂加热,使金属氢化物吸附剂中的氢气排出,并吹净残余杂质气体后,得到第二级氢气。

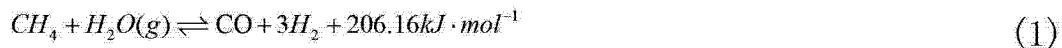
[0083] 实施例五：

[0084] 一种利用兰炭焦炉煤气制取不同纯度等级氢气的方法,包括以下步骤：

[0085] 1)、对兰炭焦炉煤气加压后冷却,分离出焦炉煤气中的重组分杂质,如焦油、萘、芳香族化合物等,得到净煤气；

[0086] 2)、将净煤气进行二次加压后与过热水蒸汽混合,在温度为 600℃、压力为 1.7MPa 和催化剂 A 的作用下,使净煤气中的甲烷与过热水蒸汽发生反应,得到包含氢气和一氧化碳的混合气体 A,其中,过热水蒸汽摩尔数与碳原子摩尔数之比为 4,所述催化剂 A 为以 Rh 为主要活性成分,以 TiO₂ 为载体制备而成。反应的化学方程式为：

[0087]



[0088] 3)、混合气体 A 经过冷却降温后,在 Fe-Cr 催化剂的作用下进行反应,使混合气体 A 中的一氧化碳与水发生反应,生成二氧化碳和氢气,产物为混合气体 B,同时,混合气体 B 中的氢气组分透过水煤气变换膜反应器的选择渗透性膜被分离,得到第一级氢气产品；

[0089] 一氧化碳与水反应的方程式为：

[0090]



[0091] 4)、将混合气体 B 脱去水蒸气后,通入装填有金属氢化物吸附剂的金属氢化物吸附装置进行吸附,待金属氢化物吸附剂达到饱和状态后停止混合气体 B 进气；

[0092] 5)、对金属氢化物吸附剂加热,使金属氢化物吸附剂中的氢气排出,并吹净残余杂质气体后,得到第二级氢气。

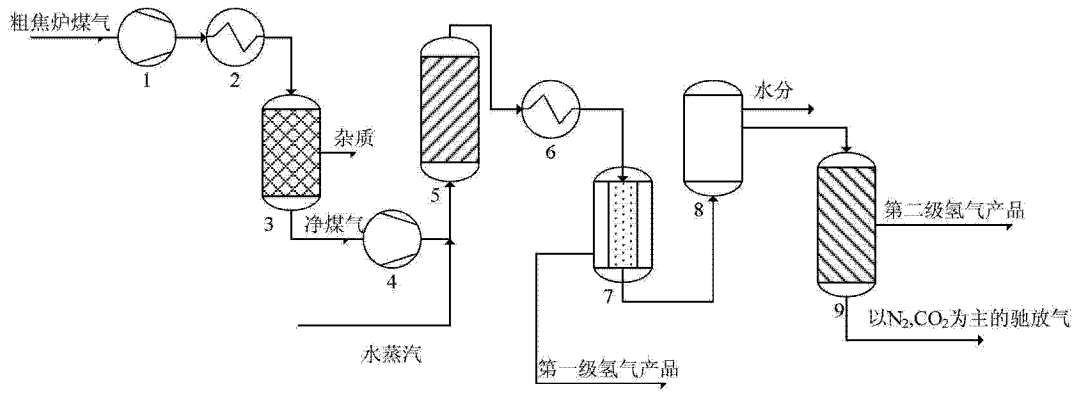


图 1

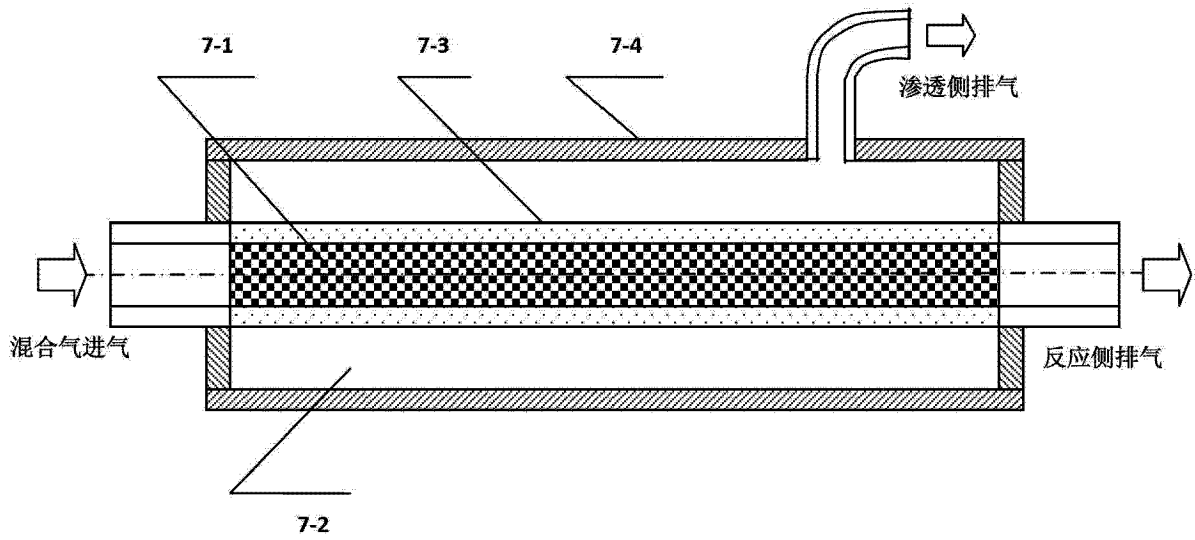


图 2