



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112374458 A

(43) 申请公布日 2021.02.19

(21) 申请号 202011276858.2

(22) 申请日 2020.11.16

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72) 发明人 宁平 张秋林 殷梁淘 殷在飞
殷颖 王学谦 王郎郎

(74) 专利代理机构 天津煜博知识产权代理事务
所(普通合伙) 12246

代理人 朱维

(51) Int.Cl.

C01B 3/14 (2006.01)

C01B 3/56 (2006.01)

权利要求书3页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

一种炼铁高炉煤气制氢的方法及装置

(57) 摘要

本发明涉及一种炼铁高炉煤气制氢的方法及装置,属于烟气资源化技术领域。本发明将炼铁高炉煤气进行脱硫处理得到脱硫高炉煤气,将脱硫高炉煤气进行变压吸附CO₂和CO,除去氮气得到浓缩煤气,将浓缩煤气的CO经水蒸气变换制氢处理得到含氢变换气,将含氢混合气经脱碳变压吸附分离纯化得到纯净氢气。本发明炼铁高炉煤气制氢的方法,无需化石燃料,成本低,附加值提高,效益显著,据预算1m³氢气成本0.7~0.8元,销售价1.1~1.2元,作为燃料电池车用与汽油车用费用相当,具有很高的经济价值。

1. 一种炼铁高炉煤气制氢的方法,其特征在于:具体步骤为:

- (1) 脱硫:将炼铁高炉煤气进行脱硫处理得到脱硫高炉煤气;
- (2) CO浓缩:将脱硫高炉煤气进行变压吸附CO₂和CO,除去氮气得到浓缩煤气;
- (3) CO变换制氢:将浓缩煤气的CO经水蒸气变换制氢处理得到含氢变换气;
- (4) 分离纯化:将含氢混合气经脱碳变压吸附分离纯化得到纯净氢气。

2. 根据权利要求1所述炼铁高炉煤气制氢的方法,其特征在于:

步骤(1) 脱硫处理的具体方法为

1) 将炼铁高炉煤气压缩至0.3~0.8MPa,冷却至温度为60~70℃,炼铁高炉煤气中的COS经水解催化剂水解为H₂S得到含H₂S的高炉煤气;

2) 将含H₂S的高炉煤气经初步脱硫和深度脱硫处理至硫含量不高于1ppm得到脱硫高炉煤气;

步骤(2) CO浓缩的具体方法为

1) 脱硫高炉煤气加压至0.8~1.2MPa,冷却至温度不高于35℃,分离去除凝结水,干燥除去水雾得到无水脱硫煤气;

2) 无水脱硫煤气经吸附剂变压吸附CO₂和CO,排除CH₄、N₂和H₂;

3) 吸附剂经膨胀减压后析出CO₂和CO得到浓缩煤气,浓缩煤气中CO体积含量不低于50%;

步骤(3) CO变换制氢的具体方法为

1) 浓缩煤气加压至0.8~1.2MPa,温度为150~160℃,升温至温度为320~330℃;

2) 在温度为480~550℃条件下,浓缩煤气与水蒸气进行高温变换制氢反应至CO体积含量为18~22%得到含氢混合气A;

3) 在温度为420~480℃条件下,含氢混合气A进行一段中温变换制氢反应至CO体积含量为8~13%得到含氢混合气B;

4) 在温度为300~310℃条件下,含氢混合气B进行二段中温变换制氢反应至CO体积含量为1%~3%得到含氢混合气C;

5) 在温度为180~200℃条件下,含氢混合气C进行低温变换制氢反应至CO体积含量不高于0.5%得到富氢变换气;

6) 富氢变换气冷却至温度不高于35℃,分离去除凝结水,干燥除去水雾得到含氢变换气。

3. 权利要求1或2所述炼铁高炉煤气制氢的方法的制取装置,其特征在于:包括依次连接的高炉煤气脱硫装置、CO浓缩装置、CO变换制氢装置和氢气纯化装置。

4. 根据权利要求1所述制取装置,其特征在于:高炉煤气脱硫装置包括压缩机I(1)、水冷却器I(2)、COS水解槽(3)、氧化铁脱硫槽(4)、多功能脱硫槽(5),压缩机I(1)的一段出口通过脱硫气输送管道I与水冷却器I(2)的底部气体入口连通,水冷却器I(2)的顶部气体出口通过脱硫气输送管道II与COS水解槽(3)顶部气体入口连通,COS水解槽(3)底部气体出口通过脱硫气输送管道III与氧化铁脱硫槽(4)顶部气体入口连通,氧化铁脱硫槽(4)底部气体出口通过脱硫气输送管道IV与多功能脱硫槽(5)顶部气体入口连通,多功能脱硫槽(5)底部气体出口通过脱硫气输送管道V与压缩机I(1)的二段入口连通,压缩机I(1)的二段出口通过脱硫气输送管道VI与CO浓缩装置连通。

5. 根据权利要求4所述制取装置,其特征在于:C0浓缩装置包括水冷却器II (6)、干燥器I (7)、浓缩变压吸附塔 (8)、稳压罐I (9) 和真空泵I (10),压缩机I (1) 的二段出口通过脱硫气输送管道VI与水冷却器II (6) 的底部气体入口连通,水冷却器II (6) 的顶部气体出口通过浓缩气输送管道I与干燥器I (7) 顶部气体入口连通,干燥器I (7) 底部气体出口通过浓缩气输送管道II与浓缩变压吸附塔 (8) 底部气体入口连通,浓缩变压吸附塔 (8) 的顶部外接真空泵I (10),浓缩变压吸附塔 (8) 的顶部气体出口通过浓缩气输送管道III与稳压罐I (9) 顶部气体入口连通,稳压罐I (9) 底部气体出口通过浓缩气输送管道IV与C0变换制氢装置连通。

6. 根据权利要求5所述制取装置,其特征在于:浓缩变压吸附塔 (8) 包括两个以上串联、并联或串并联组合的浓缩变压吸附塔。

7. 根据权利要求5所述制取装置,其特征在于:C0变换制氢气装置包括压缩机II (11)、饱和热水塔 (12)、混合器I (13)、换热器I (14)、高温变换炉 (15)、氧化锌脱硫槽 (16)、混合器II (17)、换热器II (18)、中温变换炉 (19)、余热锅炉 (20)、低温变换炉 (21)、水加热器 (22)、热水泵 (23)、变换气冷却器 (24)、干燥器II (25),

稳压罐I (9) 底部气体出口通过浓缩气输送管道IV与压缩机II (11) 一段进口连通,压缩机II (11) 一段气体出口通过变换气输送管I与压缩机II (11) 二段进口连通,压缩机II (11) 二段气体出口通过变换气输送管II与饱和热水塔 (12) 下部饱和塔连通,饱和热水塔 (12) 下部饱和塔顶部通过变换气输送管III与混合器I (13) 连通,混合器I (13) 顶部气体出口通过变换气输送管IV与换热器I (14) 底部管内进气口连通,换热器I (14) 顶部管内排气口通过变换气输送管V与高温变换炉 (15) 顶部气体入口连通,高温变换炉 (15) 底部排气口通过变换气输送管VI与换热器I (14) 顶端管外气体入口连通,换热器I (14) 底端管外气体出口通过变换气输送管VII与氧化锌脱硫槽 (16) 的顶部气体入口连通,氧化锌脱硫槽 (16) 的底部气体出口通过变换气输送管VIII与混合气II (17) 的气体入口连通,混合气II (17) 顶部气体出口通过变换气输送管IX与换热器II (18) 管内底部气体入口连通,换热器II (18) 管内顶部气体出口通过变换气输送管X与中温变换炉 (19) 上段顶部气体入口连通,中温变换炉 (19) 上段气体出口通过变换气输送管XI与换热器II (18) 管外顶端气体入口连通,换热器II (18) 管外底端气体出口通过变换气输送管XII与中温变换炉 (19) 下段气体入口连通,中温变换炉 (19) 下段底端气体出口通过变换气输送管XIII与余热锅炉 (20) 底部气体入口连通,余热锅炉 (20) 顶部气体出口通过变换气输送管XIV与低温变换炉 (21) 顶部气体入口连通,低温变换炉 (21) 顶部气体出口通过变换气输送管XV与水加热器 (22) 底部管内气体入口连通,水加热器 (22) 顶部管内气体出口通过变换气输送管XVI与饱和热水塔 (12) 上部热水塔底连通,饱和热水塔 (12) 下部热水经U形管与饱和热水塔 (12) 上部连通,饱和热水塔 (12) 上部热水塔顶通过变换气输送管XVII与变换气冷却器 (24) 底部进气口连通,变换气冷却器 (24) 顶部排气口通过变换气输送管XVIII与干燥器II (25) 顶部进气口连通,干燥器II (25) 底部排气口通过变换气输送管XIX与氢气纯化装置连通。

8. 根据权利要求7所述制取装置,其特征在于:氢气纯化装置包括脱碳变压吸附塔 (26)、均压罐 (27)、氢压缩机 (28)、钢瓶 (29)、真空泵 (30),干燥器II (25) 底部排气口通过变换气输送管XIX与脱碳变压吸附塔 (26) 底部气体入口连通,脱碳变压吸附塔 (26) 顶部排气口通过纯化气输送管与均压罐 (27) 顶部进气口连通,均压罐 (27) 底部排气口通过氢压缩机 (28) 与钢瓶 (29) 连接,脱碳变压吸附塔 (26) 外接真空泵II (30)。

9. 根据权利要求8所述制取装置, 其特征在于: 脱碳变压吸附塔 (26) 包括两个以上串联、并联或串并联组合的脱碳变压吸附塔。

一种炼铁高炉煤气制氢的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种炼铁高炉煤气制氢的方法及装置,属于烟气资源化技术领域。

背景技术

[0002] 在众多的新能源中,氢能将会成为最理想的能源。在燃烧相同重量的煤、汽油和氢气的情况下,氢气产生的能量最多,而且它燃烧的产物是水,没有灰渣和废气,不会污染环境;而煤和石油燃烧生成的是二氧化碳和二氧化硫,可分别产生温室效应和酸雨。

[0003] 目前,全球人工制氢的主要原料以石油、天然气、煤炭等化石资源为主,相较其他的制氢工艺(如:电解水制氢、光解水制氢、微生物制氢等工艺),化石资源制氢的工艺相对成熟。2017年,全球主要人工制氢原料的96%以上是化石资源,其中约48%为天然气,仅4%左右来源于电解水。从国内的制氢原料结构看,煤炭是我国人工制氢的主要原料,占比高达62%,天然气制氢的占比次之,约19%。

[0004] 化石原料制氢需要消耗大量化石燃料,化石燃料制氢工艺本身环境污染严重,化石燃料制氢用于燃料电池的氢源,只是将分散污染转化为集中污染而已,对环保经济无明显效果,应该是一个迫不及待而为之措施。

[0005] 高炉炼铁是现代钢铁生产的重要工艺之一,炼铁高炉所用的还原剂是焦炭、煤、重油等,用空气鼓风生产还原剂CO并提供高温热量,由于空气中氮含量很高,稀释了还原气中的CO,故高炉煤气中的CO含量低,氮含量高,高炉排出的煤气中含CO:20-26%;CO₂14-22%;H₂1-2%;CH₄0.3-0.8%;N₂56-59%。热值:3200-4000kJ/Nm³。目前,由于高炉煤气品质低,用处不大,只作为热风炉、加热炉、焦炉、锅炉等的燃料用,多余部分用于余热发电,高炉煤气用来发电,网上查得,发1度电需要35-40m³,高炉煤气用于发电节能效率很低只有15~17%左右。余热发电CO₂不但不减排,反而大大增大了二氧化碳排放量,余热发电的CO₂排放量比高炉煤气中的CO₂增大3.3倍以上。根据2019年4月生态环境部等五部委《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》(以下简称“意见”)的颁布,当前燃烧废气中外排SO₂浓度(SO₂限值30mg/Nm³)。由于高炉煤气中有机硫较复杂,含量较高,单独采用某种方法脱硫均无法满足国家超低排放浓度限值要求。由此可见,高炉煤气使用价值不高,并未实现节能减排之目的。

[0006] 因此,目前尚未有廉价且不需要化石燃料的低碳型制取氢源的方法,更没有利用炼铁高炉煤气制氢的方法及装置。

发明内容

[0007] 针对现有制取氢源昂贵且需要消耗化石燃料的技术问题,本发明提供一种炼铁高炉煤气制氢的方法及装置,本发明将高炉煤气中的一氧化碳浓缩至50%以上,利用水蒸汽将中浓度的CO转化为氢气和CO₂,然后采用变压吸附的方法脱除变换气中CO₂,获取高纯度的氢气产品,以达到节能减排之目的。

[0008] 高炉炼铁是用还原剂(焦炭或煤)在高温下将铁矿石或含铁原料还原成液态生铁,

同时产生高炉煤气；

[0009] 高炉炉缸内的燃烧反应与一般燃烧过程不同，更确切地说应为固体燃料气化反应，所用的气化剂为空气，碳与空气反应获得的煤气称为空气煤气。故高炉煤气中CO含量低，且氮含量很高，属于低浓度一氧化碳的可燃气体，有害杂质有：粉尘、H₂S、COS、CS₂。高炉煤气一般已经过电除尘或布袋除尘和冷却处理，尘含量在5mg/m³以下，温度在40℃以下；高炉煤气一氧化碳含量较低，容积庞大，含有少量的H₂S、COS、CS₂等杂质。

[0010] 一种炼铁高炉煤气制氢的方法，具体步骤为：

[0011] (1) 脱硫：将炼铁高炉煤气进行脱硫处理得到脱硫高炉煤气；

[0012] (2) CO浓缩：将脱硫高炉煤气进行变压吸附CO₂和CO，除去氮气得到浓缩煤气；

[0013] (3) CO变换制氢：将浓缩煤气的CO经水蒸气变换制氢处理得到含氢变换气；反应如下：

[0014] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{热量}$

[0015] (4) 分离纯化：将含氢混合气经脱碳变压吸附分离纯化得到纯净氢气；其中脱碳变压吸附采用6-1-3工艺流程（即6塔1塔吸附3次均压），脱碳变压吸附塔内装有硅胶以吸附CO₂，排除H₂气。

[0016] 进一步的，所述步骤(1)脱硫处理的具体方法为

[0017] 1) 将炼铁高炉煤气压缩至0.3~0.8mPa，冷却至温度为60~70℃，炼铁高炉煤气中的COS经水解催化剂水解为H₂S得到含H₂S的高炉煤气，H₂S含量为100~120mg/m³；优选的，水解催化剂为T504水解催化剂，反应如下：

[0018] $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$

[0019] 2) 将含H₂S的高炉煤气经初步脱硫和深度脱硫处理至硫含量不高于1ppm得到脱硫高炉煤气；

[0020] 其中初步脱硫为采用T703氧化铁脱硫剂脱除高炉煤气中的H₂S，H₂S脱至5mg/m³以下，深度脱硫为采用T104转化吸收型多功能精脱硫剂脱除高炉煤气中的CS₂，再在温度200~250℃下采用氧化锌同时脱除微量H₂S和碳基硫；

[0021] 进一步的，所述步骤(2)CO浓缩的具体方法为

[0022] 1) 脱硫高炉煤气加压至0.8~1.2mpa，冷却至温度不高于35℃，分离去除凝结水，干燥除去水雾得到无水脱硫煤气；

[0023] 2) 采用6-1-3工艺流程（即6塔1塔吸附3次均压），无水脱硫煤气经13A分子筛吸附剂变压吸附CO₂和CO，排除CH₄、N₂和H₂；

[0024] 3) 吸附剂经膨胀减压后析出CO₂和CO得到浓缩煤气，浓缩煤气中CO体积含量不低于50%；

[0025] 进一步的，所述步骤(3)CO变换制氢的具体方法为

[0026] 1) 浓缩煤气加压至0.8~1.2mpa，温度为150~160℃，直接进入饱和热水塔回收热量，饱和塔出口煤气温度125~130℃，然后再升温至温度为320~330℃；

[0027] 2) 在温度为480~550℃条件下，浓缩煤气与水蒸气进行高温变换制氢反应至CO体积含量为18~22%得到含氢混合气A；其中水蒸气与浓缩煤气中CO的体积比为0.8~1:1；高温变换触媒为B111或B112；

[0028] 3) 在温度为420~480℃条件下，含氢混合气A进行一段中温变换制氢反应至CO体

积含量为8~13%得到含氢混合气B;其中一段中温变换触媒为B107或B110;

[0029] 4) 在温度为300~310℃条件下,含氢混合气B进行二段中温变换制氢反应至C0体积含量为1~3%得到含氢混合气C;其中二段中温变换触媒为B107或B110;

[0030] 5) 在温度为180~200℃条件下,含氢混合气C进行低温变换制氢反应至C0体积含量不高于0.5%得到富氢变换气;其中低温变换触媒为B202或B204;

[0031] 6) 富氢变换气冷却至温度不高于35℃,分离去除凝结水,干燥除去水雾得到含氢变换气。

[0032] 所述炼铁高炉煤气制氢的方法的制取装置,包括依次连接的高炉煤气脱硫装置、C0浓缩装置、C0变换制氢装置和氢气纯化装置。

[0033] 所述高炉煤气脱硫装置包括压缩机I1、水冷却器I2、COS水解槽3、氧化铁脱硫槽4、多功能脱硫槽5,压缩机I1的一段出口通过脱硫气输送管道I与水冷却器I2的底部气体入口连通,水冷却器I2的顶部气体出口通过脱硫气输送管道II与COS水解槽3顶部气体入口连通,COS水解槽3底部气体出口通过脱硫气输送管道III与氧化铁脱硫槽4顶部气体入口连通,氧化铁脱硫槽4底部气体出口通过脱硫气输送管道IV与多功能脱硫槽5顶部气体入口连通,多功能脱硫槽5底部气体出口通过脱硫气输送管道V与压缩机I1的二段入口连通,压缩机I1的二段出口通过脱硫气输送管道VI与C0浓缩装置连通。

[0034] 所述C0浓缩装置包括水冷却器II6、干燥器I7、浓缩变压吸附塔8、稳压罐I9和真空泵I10,压缩机I1的二段出口通过脱硫气输送管道VI与水冷却器II6的底部气体入口连通,水冷却器II6的顶部气体出口通过浓缩气输送管道I与干燥器I7顶部气体入口连通,干燥器I7底部气体出口通过浓缩气输送管道II与浓缩变压吸附塔8底部气体入口连通,浓缩变压吸附塔8的顶部外接真空泵I10,浓缩变压吸附塔8的顶部气体出口通过浓缩气输送管道III与稳压罐I9顶部气体入口连通,稳压罐I9底部气体出口通过浓缩气输送管道IV与C0变换制氢装置连通。

[0035] 进一步的,所述浓缩变压吸附塔8包括两个以上串联、并联或串并联组合的浓缩变压吸附塔。

[0036] 所述C0变换制氢气装置包括压缩机III11、饱和热水塔12、混合器I13、换热器I14、高温变换炉15、氧化锌脱硫槽16、混合器II17、换热器II18、中温变换炉19、余热锅炉20、低温变换炉21、水加热器22、热水泵23、变换气冷却器24、干燥器II25,

[0037] 稳压罐I9底部气体出口通过浓缩气输送管道IV与压缩机III11一段进口连通,压缩机III11一段气体出口通过变换气输送管I与压缩机III11二段进口连通,压缩机III11二段气体出口通过变换气输送管II与饱和热水塔12下部饱和塔连通,饱和热水塔12下部饱和塔顶部通过变换气输送管III与混合器I13连通,混合器I13顶部气体出口通过变换气输送管IV与换热器I14底部管内进气口连通,换热器I14顶部管内排气口通过变换气输送管V与高温变换炉15顶部气体入口连通,高温变换炉15底部排气口通过变换气输送管VI与换热器I14顶端管外气体入口连通,换热器I14底端管外气体出口通过变换气输送管VII与氧化锌脱硫槽16的顶部气体入口连通,氧化锌脱硫槽16的底部气体出口通过变换气输送管VIII与混合气II17的气体入口连通,混合气II17顶部气体出口通过变换气输送管IX与换热器II18管内底部气体入口连通,换热器II18管内顶部气体出口通过变换气输送管X与中温变换炉19上段顶部气体入口连通,中温变换炉19上段气体出口通过变换气输送管XI与换热器II18管外

顶端气体入口连通,换热器II18管外底端气体出口通过变换气输送管XII与中温变换炉19下段气体入口连通,中温变换炉19下段底端气体出口通过变换气输送管XIII与余热锅炉20底部气体入口连通,余热锅炉20顶部气体出口通过变换气输送管XIV与低温变换炉21顶部气体入口连通,低温变换炉21顶部气体出口通过变换气输送管XV与水加热器22底部管内气体入口连通,水加热器22顶部管内气体出口通过变换气输送管XVI与饱和热水塔12上部热水塔底连通,饱和热水塔12下部热水经U形管与饱和热水塔12上部连通,饱和热水塔12上部热水塔顶通过变换气输送管XVII与变换气冷却器24底部进气口连通,变换气冷却器24顶部排气口通过变换气输送管XVIII与干燥器II25顶部进气口连通,干燥器II25底部排气口通过变换气输送管XIX与氢气纯化装置连通。

[0038] 所述氢气纯化装置包括脱碳变压吸附塔26、均压罐27、氢压缩机28、钢瓶29、真空泵30,干燥器II25底部排气口通过变换气输送管XIX与脱碳变压吸附塔26底部气体入口连通,脱碳变压吸附塔26顶部排气口通过纯化气输送管与均压罐27顶部进气口连通,均压罐27底部排气口通过氢压缩机28与钢瓶29连接,脱碳变压吸附塔26外接真空泵II30。

[0039] 进一步的,所述脱碳变压吸附塔26包括两个以上串联、并联或串并联组合的脱碳变压吸附塔。

[0040] 本发明的有益效果:

[0041] (1) 本发明炼铁高炉煤气制氢的方法,无需化石燃料,成本低,附加值提高,效益显著,据预算 1m^3 氢气成本 $0.7\sim 0.8$ 元,销售价 $1.1\sim 1.2$ 元,作为燃料电池车用与汽油车费用相当,具有很高的经济价值;

[0042] (2) 本发明炼铁高炉煤气制氢的方法,节能减排效果显著, 1m^3 氢气相当于 0.368kg 标煤,扣除自身所用电,蒸汽、水等后纯节能, 1m^3 氢气相当于 0.065kg 标煤, CO_2 减排量扣除自身所用电,蒸汽、水等折算 CO_2 后纯 CO_2 减排量 1m^3 氢气 0.173kg ;

[0043] (3) 与以煤为原料制取氢气比较,本发明炼铁高炉煤气制取氢工艺简单,投资少,运行费用低,能耗低,无污染;并且氢气中无硫、磷等有害杂质,纯氢含量可达95%以上。

附图说明

[0044] 图1为炼铁高炉煤气制取氢气的装置结构示意图;

[0045] 图2为高炉煤气脱硫装置结构示意图;

[0046] 图3为 CO 浓缩装置结构示意图;

[0047] 图4为 CO 变换制氢装置结构示意图;

[0048] 图5为氢气纯化装置结构示意图;

[0049] 图中:1-压缩机I、2-水冷却器I、3- COS 水解槽、4-氧化铁脱硫槽、5-多功能脱硫槽、6-水冷却器II、7-干燥器I、8-浓缩变压吸附塔、9-稳压罐I、10-真空泵I、11-压缩机II、12-饱和热水塔、13-混合器I、14-换热器I、15-高温变换炉、16-氧化锌脱硫槽、17-混合器II、18-换热器II、19-中温变换炉、20-余热锅炉、21-低温变换炉、22-水加热器、23-热水泵、24-变换气冷却器、25-干燥器II、26-脱碳吸附塔、27-均压罐、28-氢压缩机、29-钢瓶、30-真空泵II。

具体实施方式

[0050] 下面结合具体实施方式,对本发明作进一步说明。

[0051] 实施例1:采用炼铁高炉煤气转化制取高纯度的氢气,具体步骤为:

[0052] (1) 脱硫:将炼铁高炉煤气进行脱硫处理得到脱硫高炉煤气;其中脱硫处理的具体方法为

[0053] 1) 将炼铁高炉煤气压缩至0.3~0.8MPa,冷却至温度为60~70℃,炼铁高炉煤气中的COS经水解催化剂水解为H₂S得到含H₂S的高炉煤气,H₂S含量为100~120mg/m³;优选的,水解催化剂为T504水解催化剂,反应如下:

[0054] $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$

[0055] 2) 将含H₂S的高炉煤气经初步脱硫和深度脱硫处理至硫含量不高于1ppm得到脱硫高炉煤气;其中初步脱硫为采用T703氧化铁脱硫剂脱除高炉煤气中的H₂S,H₂S脱至5mg/m³以下,深度脱硫为采用T104转化吸收型多功能精脱硫剂脱除高炉煤气中的CS₂,再在温度200~250℃下采用氧化锌同时脱除微量H₂S和碳基硫;

[0056] (2) CO浓缩:将脱硫高炉煤气进行变压吸附CO₂和CO,除去氮气得到浓缩煤气;其中CO浓缩的具体方法为

[0057] 1) 脱硫高炉煤气加压至0.8~1.2MPa,冷却至温度不高于35℃,分离去除凝结水,干燥除去水雾得到无水脱硫煤气;

[0058] 2) 采用6-1-3工艺流程(即6塔1塔吸附3次均压),无水脱硫煤气经13A分子筛吸附剂变压吸附CO₂和CO,排除CH₄、N₂和H₂;

[0059] 3) 吸附剂经膨胀减压后析出CO₂和CO得到浓缩煤气,浓缩煤气中CO体积含量不低于50%;

[0060] (3) CO变换制氢:将浓缩煤气的CO经水蒸气变换制氢处理得到含氢变换气;反应如下:

[0061] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{热量}$

[0062] 其中CO变换制氢的具体方法为

[0063] 1) 浓缩煤气加压至0.8~1.2MPa,温度为150~160℃,直接进入饱和热水塔回收热量,饱和塔出口煤气温度125~130℃,然后再升温至温度为320~330℃;

[0064] 2) 在温度为480~550℃条件下,浓缩煤气与水蒸气进行高温变换制氢反应至CO体积含量为18~22%得到含氢混合气A;其中水蒸气与浓缩煤气中CO的体积比为0.8~1:1;高温变换触媒为B111或B112;

[0065] 3) 在温度为420~480℃条件下,含氢混合气A进行一段中温变换制氢反应至CO体积含量为8~13%得到含氢混合气B;其中一段中温变换触媒为B107或B110;

[0066] 4) 在温度为300~310℃条件下,含氢混合气B进行二段中温变换制氢反应至CO体积含量为1~3%得到含氢混合气C;其中二段中温变换触媒为B107或B110;

[0067] 5) 在温度为180~200℃条件下,含氢混合气C进行低温变换制氢反应至CO体积含量不高于0.5%得到富氢变换气;其中低温变换触媒为B202或B204;

[0068] 6) 富氢变换气冷却至温度不高于35℃,分离去除凝结水,干燥除去水雾得到含氢变换气;

[0069] (4) 分离纯化:将含氢混合气经脱碳变压吸附分离纯化得到纯净氢气;其中脱碳变

压吸附采用6-1-3工艺流程(即6塔1塔吸附3次均压),脱碳变压吸附塔内装有硅胶以吸附CO₂,排除H₂气。

[0070] 实施例2:一种炼铁高炉煤气制取氢气的装置(见图1),包括依次连接的高炉煤气脱硫装置、CO浓缩装置、CO变换制氢装置和氢气纯化装置;

[0071] 如图2所示,高炉煤气脱硫装置包括压缩机I1、水冷却器I2、COS水解槽3、氧化铁脱硫槽4、多功能脱硫槽5,压缩机I1的一段出口通过脱硫气输送管道I与水冷却器I2的底部气体入口连通,水冷却器I2的顶部气体出口通过脱硫气输送管道II与COS水解槽3顶部气体入口连通,COS水解槽3底部气体出口通过脱硫气输送管道III与氧化铁脱硫槽4顶部气体入口连通,氧化铁脱硫槽4底部气体出口通过脱硫气输送管道IV与多功能脱硫槽5顶部气体入口连通,多功能脱硫槽5底部气体出口通过脱硫气输送管道V与压缩机I1的二段入口连通,压缩机I1的二段出口通过脱硫气输送管道VI与CO浓缩装置连通;

[0072] 如图3所示,CO浓缩装置包括水冷却器II6、干燥器I7、浓缩变压吸附塔8、稳压罐I9和真空泵I10,压缩机I1的二段出口通过脱硫气输送管道VI与水冷却器II6的底部气体入口连通,水冷却器II6的顶部气体出口通过浓缩气输送管道I与干燥器I7顶部气体入口连通,干燥器I7底部气体出口通过浓缩气输送管道II与浓缩变压吸附塔8底部气体入口连通,浓缩变压吸附塔8的顶部外接真空泵I10,浓缩变压吸附塔8的顶部气体出口通过浓缩气输送管道III与稳压罐I9顶部气体入口连通,稳压罐I9底部气体出口通过浓缩气输送管道IV与CO变换制氢装置连通;

[0073] 浓缩变压吸附塔8包括两个以上串联、并联或串并联组合的浓缩变压吸附塔;

[0074] 如图4所示,CO变换制氢气装置包括压缩机II11、饱和热水塔12、混合器II13、换热器II14、高温变换炉15、氧化锌脱硫槽16、混合器II17、换热器II18、中温变换炉19、余热锅炉20、低温变换炉21、水加热器22、热水泵23、变换气冷却器24、干燥器II25,

[0075] 稳压罐I9底部气体出口通过浓缩气输送管道IV与压缩机II11一段进口连通,压缩机II11一段气体出口通过变换气输送管I与压缩机II11二段进口连通,压缩机II11二段气体出口通过变换气输送管II与饱和热水塔12下部饱和塔连通,饱和热水塔12下部饱和塔顶部通过变换气输送管III与混合器II13连通,混合器II13顶部气体出口通过变换气输送管IV与换热器II14底部管内进气口连通,换热器II14顶部管内排气口通过变换气输送管V与高温变换炉15顶部气体入口连通,高温变换炉15底部排气口通过变换气输送管VI与换热器II14顶端管外气体入口连通,换热器II14底端管外气体出口通过变换气输送管VII与氧化锌脱硫槽16的顶部气体入口连通,氧化锌脱硫槽16的底部气体出口通过变换气输送管VIII与混合气II17的气体入口连通,混合气II17顶部气体出口通过变换气输送管IX与换热器II18管内底部气体入口连通,换热器II18管内顶部气体出口通过变换气输送管X与中温变换炉19上段顶部气体入口连通,中温变换炉19上段气体出口通过变换气输送管XI与换热器II18管外顶端气体入口连通,换热器II18管外底端气体出口通过变换气输送管XII与中温变换炉19下段气体入口连通,中温变换炉19下段底端气体出口通过变换气输送管XIII与余热锅炉20底部气体入口连通,余热锅炉20顶部气体出口通过变换气输送管XIV与低温变换炉21顶部气体入口连通,低温变换炉21顶部气体出口通过变换气输送管XV与水加热器22底部管内气体入口连通,水加热器22顶部管内气体出口通过变换气输送管XVI与饱和热水塔12上部热水塔底连通,饱和热水塔12下部热水经U形管与饱和热水塔12上部连通,饱和热水塔12上部

热水塔顶通过变换气输送管XVII与变换气冷却器24底部进气口连通,变换气冷却器24顶部排气口通过变换气输送管XVIII与干燥器II25顶部进气口连通,干燥器II25底部排气口通过变换气输送管XIX与氢气纯化装置连通;

[0076] 如图5所示,氢气纯化装置包括脱碳变压吸附塔26、均压罐27、氢压缩机28、钢瓶29、真空泵30,干燥器II25底部排气口通过变换气输送管XIX与脱碳变压吸附塔26底部气体入口连通,脱碳变压吸附塔26顶部排气口通过纯化气输送管与均压罐27顶部进气口连通,均压罐27底部排气口通过氢压缩机28与钢瓶29连接,脱碳变压吸附塔26外接真空泵II30;

[0077] 脱碳变压吸附塔26包括两个以上串联、并联或串并联组合的脱碳变压吸附塔;

[0078] 采用本实施例炼铁高炉煤气制取氢气的装置进行氢气制取的方法,具体步骤为

[0079] (1) 脱硫:将炼铁高炉煤气进行脱硫处理得到脱硫高炉煤气;其中脱硫处理的具体方法为

[0080] 1) 将炼铁高炉煤气经除尘冷却后收集在气柜内,采用压缩机I压缩至0.3~0.8mPa(绝压),温度150~160℃,经水冷却器I冷却至温度为60~70℃,炼铁高炉煤气中的COS通过COS水解槽中的T504水解催化剂水解为H₂S得到含H₂S的高炉煤气,水解过程中高炉煤气自上而下与水解催化剂接触,H₂S含量为100~120mg/m³;反应如下:

[0081] $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$

[0082] 2) 将含H₂S的高炉煤气经氧化铁脱硫槽中的T703氧化铁脱硫剂初步脱硫以脱除高炉煤气中的H₂S,使H₂S脱至5mg/m³以下;再经多功能脱硫槽中的T104转化吸收型多功能精脱硫剂深度脱硫以脱除高炉煤气中的CS₂,再在温度200~250℃下采用氧化锌同时脱除微量H₂S和碳基硫,使硫含量不高于1ppm得到脱硫高炉煤气;

[0083] (2) CO浓缩:将脱硫高炉煤气进行变压吸附CO₂和CO,除去氮气得到浓缩煤气;其中CO浓缩的具体方法为

[0084] 1) 脱硫高炉煤气进入压缩机I二段加压至0.8~1.2mpa,温度150~160℃,经水冷却器II冷却至温度不高于35℃,经水分离器分离去除凝结水,经干燥器I干燥除去水雾得到无水脱硫煤气;

[0085] 2) 采用6-1-3工艺流程(即6塔1塔吸附3次均压),无水脱硫煤气经浓缩变压吸附塔中的13A分子筛吸附剂变压吸附CO₂和CO,排除CH₄、N₂和H₂;

[0086] 3) 13A分子筛吸附剂经膨胀减压(压力为2kPa)后析出CO₂和CO得到浓缩煤气,浓缩煤气中CO体积含量不低于50%;浓缩煤气经稳压罐稳压;

[0087] 浓缩变压吸附塔中的13A分子筛吸附剂经真空泵I抽至0.8mPa以下进行再生,再生气送往稳压罐进行稳压;

[0088] (3) CO变换制氢:将浓缩煤气的CO经水蒸气变换制氢处理得到含氢变换气;反应如下:

[0089] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{热量}$

[0090] 其中CO变换制氢的具体方法为

[0091] 1) 浓缩煤气经压缩机II一段和二段加压至0.8~1.2mpa,温度为150~160℃,直接进入饱和热水塔下部饱和塔中回收热量,饱和塔出口煤气温度125~130℃,通入混合器I中与水蒸气混合使H₂O与CO的体积比值为0.75~0.85,通入换热器I的管内与换热器I管外480~550℃的含氢混合气A进行换热使换热器I的管内的混合气升温至温度为320~330℃;

[0092] 2) 在温度为480~550℃条件下,浓缩煤气与水蒸气的混合气通入高温变换炉内与高温变换触媒如B111或B112进行高温变换制氢反应至CO体积含量为18~22%得到含氢混合气A;含氢混合气A通入换热器I的管外与换热器I的管内混合气进行换热使换热器I的管内的混合气升温至温度为320~330℃,并使换热器I管外的含氢混合气A降温至250~260℃;为了保护低温触媒,含氢混合气A经氧化锌脱硫槽中氧化锌脱除气体中硫化物(包括有机硫)脱至0.1ppm以下得到精脱硫含氢混合气A,精脱硫含氢混合气A的温度降至230~250℃;

[0093] 3) 在温度为420~480℃条件下,含氢混合气A通入混合器II中补入水蒸气形成混合气,再通入热交换器II的管内与热交换器II管外的含氢混合气B进行热交换,使混合气的温度升高至300~320℃,通入中温变换炉一段中经一段中温变换触媒为B107或B110进行一段中温变换制氢反应至CO体积含量为8~13%得到含氢混合气B;含氢混合气B通入热交换器II的管外与热交换器II管内的混合气热交换,降温至300~310℃;

[0094] 4) 在温度为300~310℃条件下,含氢混合气B通入中温变换炉二段中经二段中温变换触媒为B107或B110进行二段中温变换制氢反应至CO体积含量为1~3%得到含氢混合气C;含氢混合气C通入余热锅炉内,将多余的热量用以产生蒸汽返回混合器II中,含氢混合气C降温至180~200℃;

[0095] 5) 在温度为180~200℃条件下,含氢混合气C通入低温变换炉内经低温变换触媒为B202或B204进行低温变换制氢反应至CO体积含量不高于0.5%得到富氢变换气;富氢变换气通入水加热器中将热量传给热水,富氢变换气降温至140~150℃;

[0096] 6) 富氢变换气再输送至饱和热水塔上段的热水塔内,将热量传给热水,富氢变换气进一步降温至135~140℃,富氢变换气经变换气冷却器的冷水冷却至温度不高于35℃,分离去除凝结水,干燥除去水雾得到含氢变换气;从饱和热水塔下部的热水用热水泵加压后送往水加热器接受热量后进入饱和热水塔上部的热水塔顶部,与富氢变换气换热,继续提高热水温度至130~135℃,经U型管进入饱和热水塔下端,将回收的热量传给浓缩煤气,提高浓缩煤气的饱和温度,减少蒸汽用量;

[0097] 富氢变换气经水分离器分离出凝结水,再经干燥器II进行除去雾;

[0098] (4) 分离纯化:除雾的富氢变换气脱碳变压吸附分离纯化得到纯净氢气;其中脱碳变压吸附采用6-1-3工艺流程(即6塔1塔吸附3次均压),脱碳变压吸附塔内装有硅胶以吸附CO₂,排除H₂气;纯净氢气通入均压罐中均压得到含量为95%以上的纯净氢气,再经氢压缩机加压至15Mpa,装入钢瓶中即得氢气产品。

[0099] 实施例3:本实施例采用和实施例2的装置和方法进行大型炼铁高炉煤气、中型炼铁高炉煤气和小型炼铁高炉煤气制纯氢,其中大型炼铁高炉容积1000m³,引出高炉煤气量:66000m³/h,组分见表1,中型炼铁高炉容积500m³,引出高炉煤气量:33000m³/h,组分见表2,小型炼铁高炉容积120m³,引出高炉煤气量:7000m³/h,组分见表3;

[0100] 表1大型炼铁高炉煤气组分

[0101]

高炉煤气组分	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	O ₂
含量(体积)%	23.66	17.76	2.29	55.61	0.38	0.3
杂质组分	COS	H ₂ S	CS ₂			
含量mg/Nm ³	55	80	5			

[0102] 表2中型炼铁高炉煤气组分

[0103] 高炉煤气组分	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	O ₂
含量(体积) %	22.9	22.0	1.0	53.5	0.3	0.3
杂质组分	COS	H ₂ S	CS ₂			
含量mg/Nm ³	60	100	5			

[0104] 表3小型炼铁高炉煤气组分

[0105] 高炉煤气组分	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	O ₂
含量(体积) %	22.5	20.5	1.5	54.9	0.3	0.3
杂质组分	COS	H ₂ S	CS ₂			
含量mg/Nm ³	60	120	6			

[0106] (1) 脱硫:将炼铁高炉煤气进行脱硫处理得到脱硫高炉煤气;其中脱硫处理的具体方法为

[0107] 1) 将炼铁高炉煤气经除尘冷却后收集在气柜内,采用压缩机I (2M-300/0.8,4台、2台或1台)压缩至0.3~0.8mPa(绝压),温度150~160℃,经水冷却器I冷却至温度为60~70℃,炼铁高炉煤气中的COS通过COS水解槽中的T504水解催化剂水解为H₂S得到含H₂S的高炉煤气,水解过程中高炉煤气自上而下与水解催化剂接触,H₂S含量为100~120mg/m³;反应如下:



[0109] 2) 将含H₂S的高炉煤气经氧化铁脱硫槽中的T703氧化铁脱硫剂初步脱硫以脱除高炉煤气中的H₂S,使H₂S脱至5mg/m³以下;再经多功能脱硫槽中的T104转化吸收型多功能精脱硫剂深度脱硫以脱除高炉煤气中的CS₂,再在温度200~250℃下采用氧化锌同时脱除微量H₂S和碳基硫,使硫含量不高于1ppm得到脱硫高炉煤气;

[0110] (2) CO浓缩:将脱硫高炉煤气进行变压吸附CO₂和CO,除去氮气得到浓缩煤气;其中CO浓缩的具体方法为

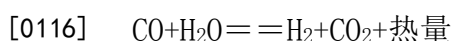
[0111] 1) 脱硫高炉煤气进入压缩机I二段加压至0.8~1.2mpa,温度150~160℃,经水冷却器II冷却至温度不高于35℃,经水分离器分离去除凝结水,经干燥器I干燥除去水雾得到无水脱硫煤气;

[0112] 2) 采用6-1-3工艺流程(即6塔1塔吸附3次均压),无水脱硫煤气经浓缩变压吸附塔(A、B、C、D、E、F)中的13A分子筛吸附剂变压吸附CO₂和CO,排除CH₄、N₂和H₂;

[0113] 3) 13A分子筛吸附剂经膨胀减压(压力为2kPa)后析出CO₂和CO得到浓缩煤气,浓缩煤气中CO体积含量不低于50%;浓缩煤气经稳压罐稳压,大型炼铁高炉煤气的浓缩煤气量为25500~25600m³/h,中型炼铁高炉煤气的浓缩煤气量为12700~12800m³/h,小型炼铁高炉煤气的浓缩煤气量为2500~2600m³/h;

[0114] 浓缩变压吸附塔中的13A分子筛吸附剂经真空泵I抽至0.8mPa以下进行再生,再生气送往稳压罐进行稳压;

[0115] (3) CO变换制氢:将浓缩煤气的CO经水蒸气变换制氢处理得到含氢变换气;反应如下:



[0117] 其中CO变换制氢的具体方法为

[0118] 1) 浓缩煤气经压缩机II一段和二段加压至0.8~1.2mpa,温度为150~160℃,直接进入饱和热水塔下部饱和塔中回收热量,饱和塔出口煤气温度125~130℃,通入混合器I中与水蒸气混合使H₂O与CO的体积比值为0.75~0.85,通入换热器I的管内与换热器I管外480~550℃的含氢混合气A进行换热使换热器I的管内的混合气升温至温度为320~330℃;

[0119] 2) 在温度为480~550℃条件下,浓缩煤气与水蒸气的混合气通入高温变换炉内与高温变换触媒如B111或B112进行高温变换制氢反应至CO体积含量为18~22%得到含氢混合气A;含氢混合气A通入换热器I的管外与换热器I的管内混合气进行换热使换热器I的管内的混合气升温至温度为320~330℃,并使换热器I管外的含氢混合气A降温至250~260℃;为了保护低温触媒,含氢混合气A经氧化锌脱硫槽中氧化锌脱除气体中硫化物(包括有机硫)脱至0.1ppm以下得到精脱硫含氢混合气A,精脱硫含氢混合气A的温度降至230~250℃;

[0120] 3) 在温度为420~480℃条件下,含氢混合气A通入混合器II中补入水蒸气形成混合气,再通入热交换器II的管内与热交换器II管外的含氢混合气B进行热交换,使混合气的温度升高至300~320℃,通入中温变换炉一段中经一段中温变换触媒为B107或B110进行一段中温变换制氢反应至CO体积含量为8~13%得到含氢混合气B;含氢混合气B通入热交换器II的管外与热交换器II管内的混合气热交换,降温至300~310℃;

[0121] 4) 在温度为300~310℃条件下,含氢混合气B通入中温变换炉二段中经二段中温变换触媒为B107或B110进行二段中温变换制氢反应至CO体积含量为1~3%得到含氢混合气C;含氢混合气C通入余热锅炉内,将多余的热量用以产生蒸汽返回混合器II中,含氢混合气C降温至180~200℃;

[0122] 5) 在温度为180~200℃条件下,含氢混合气C通入低温变换炉内经低温变换触媒为B202或B204进行低温变换制氢反应至CO体积含量不高于0.5%得到富氢变换气;富氢变换气通入水加热器中将热量传给热水,富氢变换气降温至140~150℃;

[0123] 6) 富氢变换气再输送至饱和热水塔上段的热水塔内,将热量传给热水,富氢变换气进一步降温至135~140℃,富氢变换气经变换气冷却器的冷水冷却至温度不高于35℃,分离去除凝结水,干燥除去水雾得到含氢变换气;从饱和热水塔下部的热水用热水泵加压后送往水加热器接受热量后进入饱和热水塔上部的热水塔顶部,与富氢变换气换热,继续提高热水温度至130~135℃,经U型管进入饱和热水塔下端,将回收的热量传给浓缩煤气,提高浓缩煤气的饱和温度,减少蒸汽用量;

[0124] 富氢变换气经水分离器分离出凝结水,再经干燥器II进行除去雾;

[0125] (4) 分离纯化:除雾的富氢变换气脱碳变压吸附分离纯化得到纯净氢气;其中脱碳变压吸附采用6-1-3工艺流程(即6塔1塔吸附3次均压),脱碳变压吸附塔内装有硅胶以吸附CO₂,排除H₂气;纯净氢气通入均压罐中均压得到含量为95%以上的纯净氢气,大型炼铁高炉煤气的纯净氢气量为11000~11500m³/h,中型炼铁高炉煤气的纯净氢气量为5400~5500m³/h,小型炼铁高炉煤气的纯净氢气量为1200~1250m³/h,再经氢压缩机加压至15Mpa,装入钢瓶中即得氢气产品;

[0126] 大型炼铁高炉煤气的年产95%的氢气8700~9100m³,年总成本:6600~6900万元,年产值达10000~10500万元;中型炼铁高炉煤气的年产95%的氢气4200~4300万m³,年总成本:3300~3500万元,年产值达5000~5500万元;小型炼铁高炉煤气的年产95%的氢气

950~1000万m³,年总成本:720~750万元,年产值达1000~1200万元。

[0127] 上面结合附图对本发明的具体实施例作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施例,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。

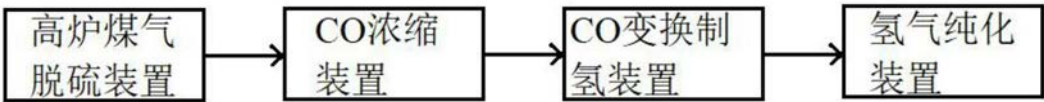


图1

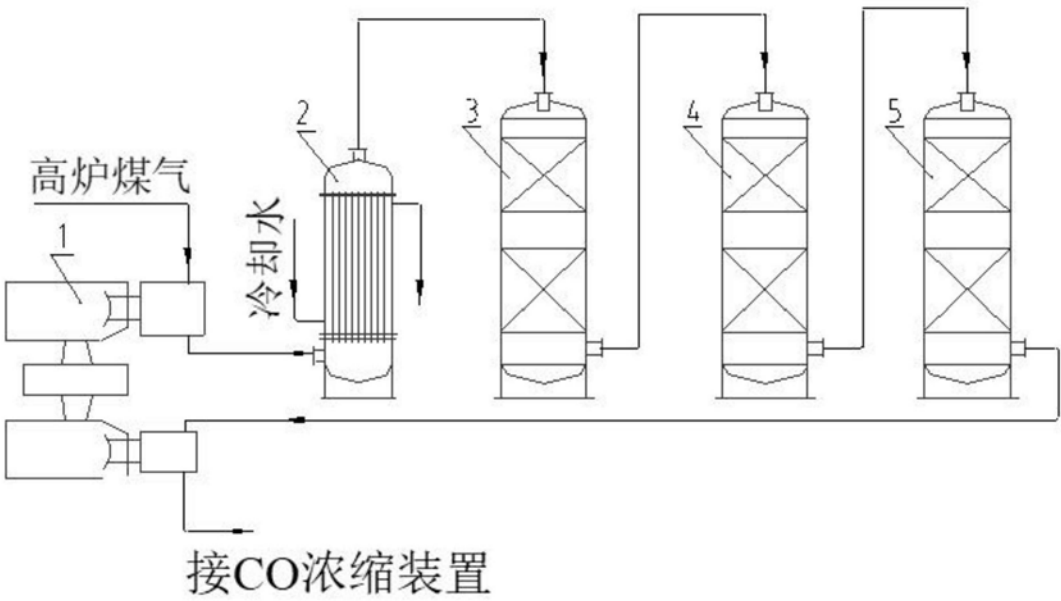


图2

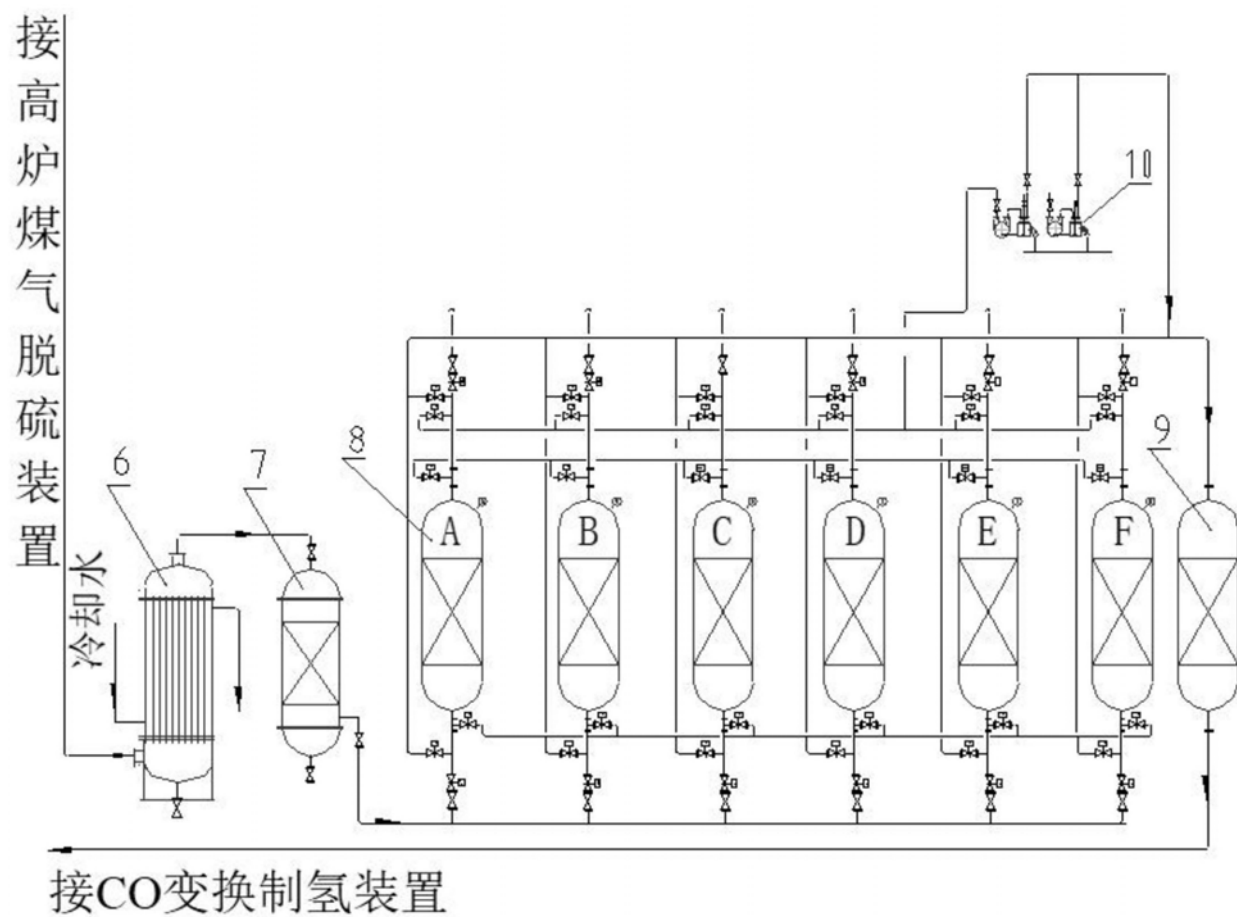


图3

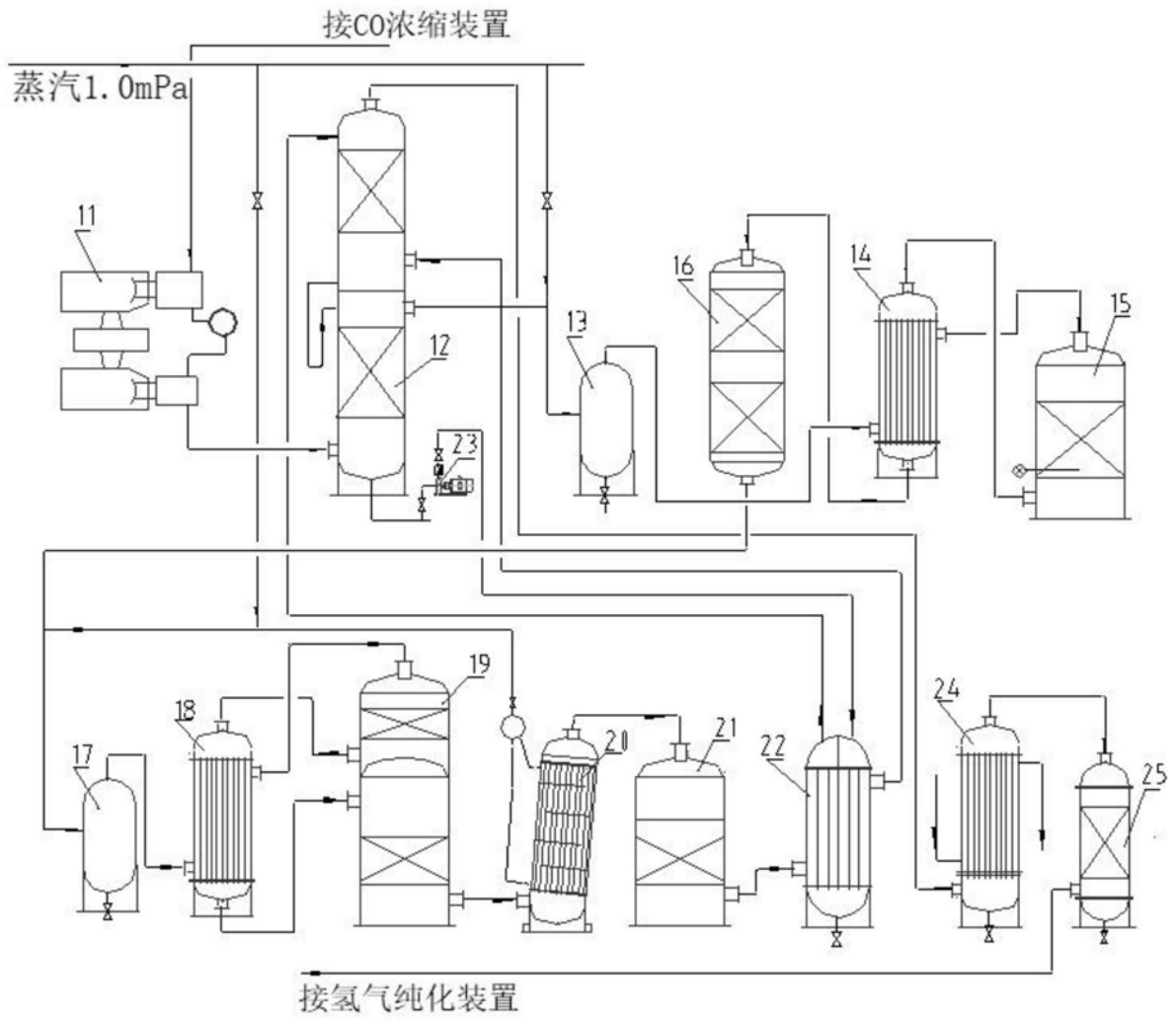


图4

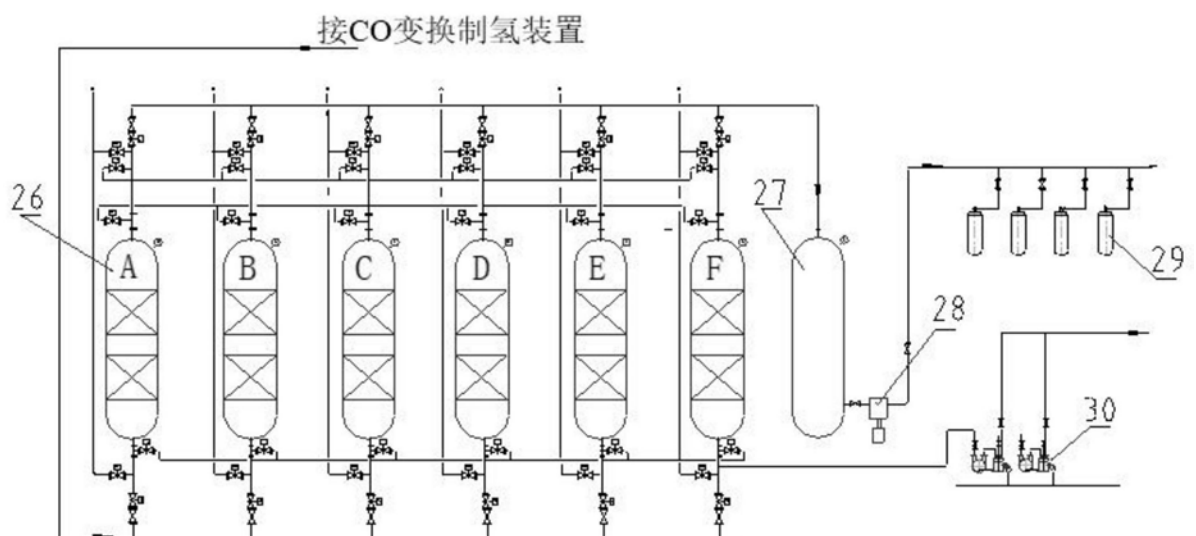


图5