



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101837954 A

(43) 申请公布日 2010.09.22

(21) 申请号 201010177358.3

(22) 申请日 2010.05.18

(71) 申请人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区朝晖六区
(化材学院)

(72) 发明人 计建炳

(74) 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公
司 33101

代理人 陈继亮

(51) Int. Cl.

C01B 3/20(2006.01)

C01B 3/50(2006.01)

C01B 31/24(2006.01)

B01D 53/78(2006.01)

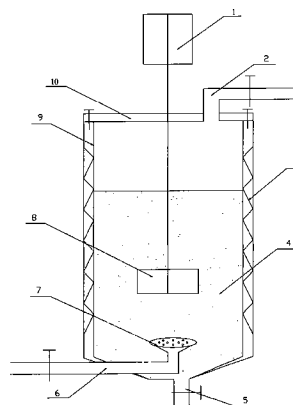
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种利用电石炉尾气制备氢气的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用电石炉尾气制备氢气的方法,包括如下步骤:(1)除尘后的电石炉尾气通入温度为 350~600℃的熔融碱中,并通入惰性气体作为保护气;(2)电石炉尾气与熔融态的碱反应生成的混合气体,将混合气体通过吸附塔高压吸附和低压解吸,提纯得到高纯度的产品氢气,(3)反应后的熔融碱残液进行熔融结晶处理,将熔融碱残液输送至结晶器,使产品晶体在管壁结晶析出,分离得到碳酸盐副产物。本发明有益的效果是:1、熔融碱既是热载体,又是反应物;2、工艺条件相对温和、装置简洁,可以在多种压力下操作,可控性高;3、利用了电石炉尾气中的 CO 为原料制备 H₂,变废为宝,同时处理了尾气中的其它污染物。



1. 一种利用电石炉尾气制备氢气的方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1)、对电石炉的尾气进行除尘预处理,除尘后的电石炉尾气通入温度为 350 ~ 600℃ 的熔融碱中,并通入惰性气体作为保护气;

(2)、电石炉尾气与熔融态的碱反应生成的混合气体,将混合气体送变压吸附提氢装置,通过吸附塔高压吸附和低压解吸,提纯得到高纯度的产品氢气,吸附压力范围在 0.4 ~ 1MPa,吸附剂为活性炭与 5A 沸石分子筛的组合吸附剂;

(3)、反应后的熔融碱残液进行熔融结晶处理,将熔融碱残液输送至结晶器,使产品晶体在管壁结晶析出,分离得到碳酸盐副产物,结晶操作温度范围在 400 ~ 600℃。

2. 根据权利要求 1 所述的利用电石炉尾气制备氢气的方法,其特征是:所述惰性气体为氮气或氩气。

3. 根据权利要求 1 所述的利用电石炉尾气制备氢气的方法,其特征是:熔融态的碱加入量 800 ~ 1000g,尾气通入量为 40 ~ 50L/h。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的利用电石炉尾气制备氢气的方法,其特征是:熔融态的碱为 NaOH、KOH、LiOH、RbOH、CsOH 熔融碱的一种,或任意两种以上的混合物。

一种利用电石炉尾气制备氢气的方法

技术领域

[0001] 本发明主要涉及化工领域,主要是一种利用电石炉尾气制备氢气的方法。

背景技术

[0002] 化石能源的大量消耗,不仅导致能源形势紧张,而且造成了严重的环境污染。开发新能源是增加能源供应和减少环境污染的重要途径之一,氢能作为一种污染零排放的清洁能源,是发展新能源的重点方向。空气中氢气含量很低且难以直接利用,水电解法、煤转化法和天然气转化法等传统的制氢方法存在能耗高和排放二氧化碳等问题,利用工业废气制备氢气,既可以克服上述制氢方法的缺点,又可以变废为宝。

[0003] 我国每年产生的电石炉尾气超过 150 亿立方米,处置方式基本为直接排放或点火炬,每年因此损失的能源相当于 240 万吨标准煤,同时向大气中排放 1200 万吨的 CO_2 和 90 多万吨的粉尘,不仅浪费了大量能源,也造成了比较严重的环境污染。电石炉尾气的成分复杂,主要成分有:75%~90%的 CO 、2%~10%的 H_2 、2%~4%的 CH_4 ,另外还有硫化物、磷化物、碳化物、钙镁氧化物、煤焦油等十几种成份。由于电石炉尾气具有含尘量大、出炉温度高、易析出焦油、易燃易爆、成分复杂、气体压力小等特点,无论输送还是净化的难度都很大。虽然可以通过旋风分离、静电除尘、多级布袋除尘等手段,使电石炉尾气中粉尘的含量降至 $20\text{mg}/\text{m}^3$, CO 的含量提升至 85%以上。但若要进一步分离其中的 CO 、 CH_4 、 H_2 等组份,使其变成可生产合成氨和甲醇等化工产品的原料气,不仅投资大,运行成本高,而且可供选择的成熟技术很少。

发明内容

[0004] 本发明要解决上述现有技术的缺点,提供一种利用电石炉尾气制备氢气的方法,该方法在利用电石炉尾气主要成份 CO 与熔融状态的碱反应制备氢气,同时实现对尾气的净化,降低对环境的污染,并可回收碳酸盐。方法简单,生产条件温和,可控性高,具有广泛的工业应用前景。

[0005] 本发明解决其技术问题采用的技术方案:这种利用电石炉尾气制备氢气的方法,包括如下步骤:

[0006] (1)、对电石炉的尾气进行除尘预处理,除尘后的电石炉尾气通入温度为 $350 \sim 600^\circ\text{C}$ 的熔融碱中,并通入惰性气体作为保护气;尾气中的 CO 与熔融碱发生反应产生氢气,同时,尾气中所含的焦油等有机物在反应的高温下裂解生成低碳烃类,而尾气中的硫化物、氰化物等有害成份被熔融碱吸收;

[0007] (2)、电石炉尾气与熔融态的碱反应生成的混合气体,主要含 H_2 、 N_2 、 CH_4 等气体,将混合气体送变压吸附提氢装置,通过吸附塔高压吸附和低压解吸,提纯得到高纯度的产品氢气,吸附压力范围在 $0.4 \sim 1\text{MPa}$,吸附剂为活性炭与 5A 沸石分子筛的组合吸附剂,体积比为 1:1;

[0008] (3)、反应后的熔融碱残液进行熔融结晶处理,将熔融碱残液输送至结晶器,逐步

降低残液的温度,使产品晶体在管壁结晶析出,分离得到碳酸盐副产物,结晶操作温度范围在 400 ~ 600℃。

[0009] 所述惰性气体为氮气或氩气。

[0010] 熔融态的碱加入量 800 ~ 1000g,尾气通入量为 40 ~ 50L/h。

[0011] 熔融态的碱为 NaOH、KOH、LiOH、RbOH、CsOH 熔融碱的一种,或任意两种以上的混合物。

[0012] 本发明的原理是将电石炉尾气中的 CO 与熔融碱反应生成 H₂,其反应如下:

[0013] $\text{OH}^- + \text{CO} = \text{COOH}^-$

[0014] $2\text{COOH}^- = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2$

[0015] $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}$

[0016] 总反应为: $2\text{OH}^- + \text{CO} = \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}$

[0017] 本发明有益的效果是:

[0018] 1、熔融碱既是热载体,又是反应物;

[0019] 2、工艺条件相对温和、装置简洁,可以在多种压力下操作,可控性高;

[0020] 3、利用了电石炉尾气中的 CO 为原料制备 H₂,变废为宝,同时处理了尾气中的其它污染物;

[0021] 4、回收碳酸盐副产物,既固定了 CO₂,又充分利用了资源,并提高了经济效益。

附图说明

[0022] 图 1 是本发明所采用的装置结构示意图。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明:

[0024] 本发明所述的这种利用电石炉尾气制备氢气的方法,包括如下步骤:

[0025] (1)、对电石炉的尾气进行除尘预处理,除尘后的电石炉尾气通入温度为 350 ~ 600℃ 的熔融碱中,并通入惰性气体作为保护气,惰性气体为氮气或氩气;尾气中的 CO 与熔融碱发生反应产生氢气,同时,尾气中所含的焦油等有机物在反应的高温下裂解生成低碳烃类,而尾气中的硫化物、氰化物等有害成份被熔融碱吸收;熔融态的碱加入量 800 ~ 1000g,尾气通入量为 40 ~ 50L/h。

[0026] 熔融态的碱为 NaOH、KOH、LiOH、RbOH、CsOH 熔融碱的一种,或任意两种以上的混合物。

[0027] (2)、电石炉尾气与熔融态的碱反应生成的混合气体,主要含 H₂、N₂、CH₄ 等气体,将混合气体送变压吸附提氢装置,通过吸附塔高压吸附和低压解吸,提纯得到高纯度的产品氢气,吸附压力范围在 0.4 ~ 1MPa,吸附剂为活性炭与 5A 沸石分子筛的组合吸附剂,体积比为 1 : 1;

[0028] (3)、反应后的熔融碱残液进行熔融结晶处理,将熔融碱残液输送至结晶器,逐步降低残液的温度,使产品晶体在管壁结晶析出,分离得到碳酸盐副产物,结晶操作温度范围在 400 ~ 600℃。

[0029] 本发明所采用的装置如图 1 所示,其中有搅拌装置(包括搅拌电机 1 和搅拌桨 8),

反应器（包括容器筒体 9 和顶盖 10），加热夹套 3，原料气进气管 6，产品气出气管 2，气体分布器 7，残液排放管 5，熔融碱 4。

[0030] 实施例 1：

[0031] 以 NaOH 为加热介质，将反应器加热到 400℃，通入氮气保护气，流量 100.0L/h，之后向熔融 NaOH 中通入 CO。经气相色谱分析，当 CO 流量由 6.0L/h 逐步增加至 24.0L/h，尾气中的氢气体积含量由 0.5% 增加至 5.0%，氢气体积流量由 0.5L/h 增加至 5.2L/h。

[0032] 实施例 2

[0033] 以 KOH 为加热介质，将反应器加热到 400℃，通入氮气保护气，流量 100.0L/h，之后向熔融 KOH 中通入 CO。经气相色谱分析，当 CO 流量由 6.0L/h 逐步增加至 24.0L/h，尾气中的氢气体积含量由 1.5% 增加至 15.8%，氢气体积流量由 1.5L/h 增加至 18.8L/h。

[0034] 实施例 3

[0035] 以质量比 1 : 1 的 NaOH、KOH 为加热介质。将反应器加热到 400℃，通入氮气保护气，流量 100.0L/h，之后向熔融的 NaOH、KOH 混合盐中通入 CO。经气相色谱分析，当 CO 流量由 6.0L/h 逐步增加至 24.0L/h，尾气中的氢气体积含量由 1.5% 增加至 10.0%，氢气体积流量由 1.5L/h 增加至 11.1L/h。

[0036] 除上述实施例外，凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案，均落在本发明要求的保护范围。

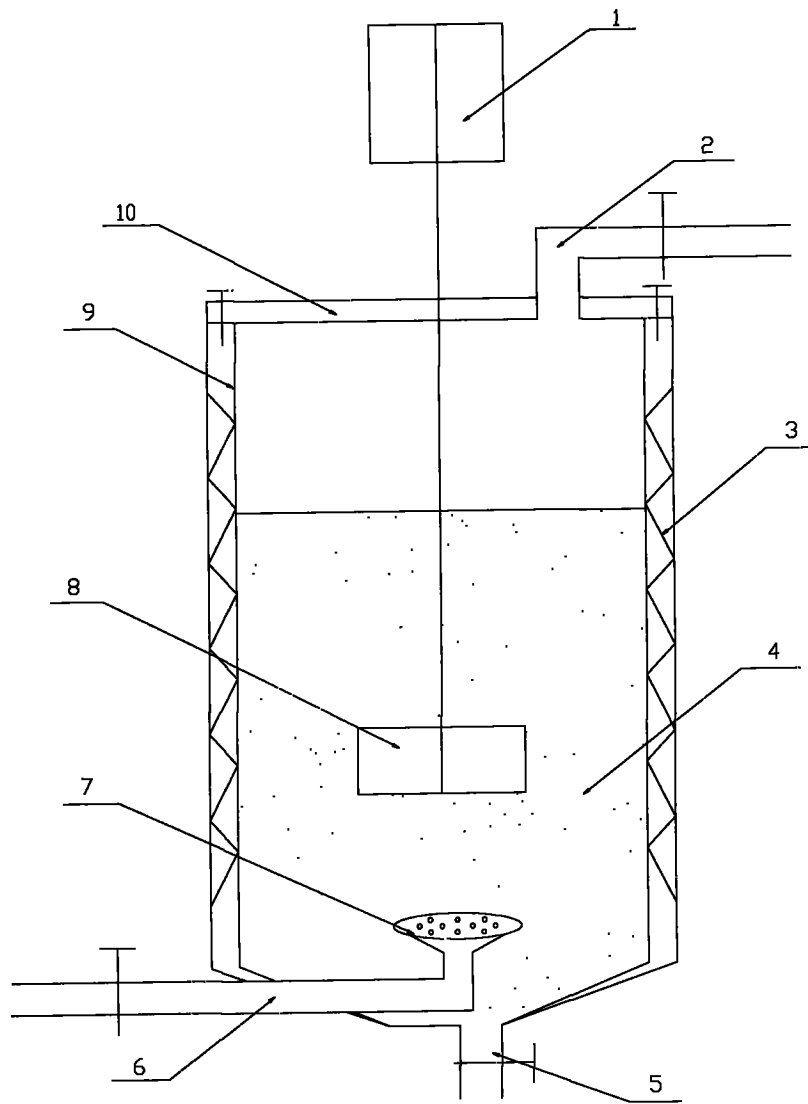


图 1