



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102199433 A

(43) 申请公布日 2011.09.28

(21) 申请号 201110058345.9 *C10B 57/00* (2006.01)
(22) 申请日 2011.03.05 *C10B 57/10* (2006.01)
(71) 申请人 何巨堂 *C01B 17/02* (2006.01)
地址 471003 河南省洛阳市涧西区丽春东路 *C07C 31/04* (2006.01)
九街坊3号楼2单元201室 *C07C 29/152* (2006.01)

(72) 发明人 何巨堂

(51) Int. Cl.

- C10B 49/02* (2006.01)
- C10B 53/04* (2006.01)
- C10B 21/10* (2006.01)
- C10K 1/00* (2006.01)
- C10K 1/32* (2006.01)
- C10K 3/04* (2006.01)
- C01B 3/00* (2006.01)
- C01B 3/12* (2006.01)
- C01B 3/56* (2006.01)

权利要求书 8 页 说明书 44 页

(54) 发明名称

一种以 CO₂ 为燃烧过程控温组分的煤炭化工工艺

(57) 摘要

一种以 CO₂ 为燃烧过程控温组分的煤炭化工工艺,将常规煤炭化工工艺的燃烧过程控温组分氮气部分或全部更换为 CO₂,即可实现变更荒煤气组分体系为贫氮体系的目的。特别适合于兰炭制造过程,可以在基本不改变现有炭化设备结构和操作条件的前提下,以煤、水、氧气为原料,生产兰炭、焦油、氢气、天然气、CO₂气、硫磺、制甲醇原料气,能够大幅度提高资源回收率和纯度,大幅度提高调节产品质量的灵活性、显著增强控制产品质量的稳定性,显著降低能耗。本发明将制粗产品的常规煤炭化工工艺改变为生产精细产品的化工型工艺,提出了一条煤化工技术路线,可以用于新建项目,也可方便地用于已有项目改造。

1. 一种以 CO_2 为燃烧过程控温组分的煤炭化工艺,其特征在于包含以下步骤:

①造气部分包括炭化炉和炭化室载热组分内循环系统,炭化炉包括燃料气的燃烧室和煤的炭化室;

在炭化室内,按照煤料的前进路线,划分为第一段即煤预热段(或称气体冷却段)、第二段即煤炭化段、第三段即炭冷却段(或称气体预热段);在第三段区域,包含炭化室载热组分的第一路气体与二段过程料接触换热回收其热量升温后成为三段过程气,三段过程料离开三段区域;在第二段区域,燃烧室烟气、三段过程气,与一段过程料进行气固直接接触发生炭化作用,二段过程料离开第二段区域进入第三段区域,二段过程气离开第二段区域进入第一段区域;在第一段区域,二段过程气与自外部加入的煤料接触加热煤料传递热量冷却并混入一段产生气后成为一段产品气(荒煤气),煤料升温后成为一段过程料进入第二段区域;

至少一部分基于荒煤气的物流返回炭化室用作炭化室载热组分,构成造气部分炭化室载热组分内循环;

造气部分煤气产品作为离环煤气离开造气部分;

其特征在于:燃烧室供氧体为富氧或纯氧,以 CO_2 为主要燃烧室控温组分;

燃烧室控温组分的定义是:来自炭化炉外部的、在燃烧室与燃料组分共存的、具备控制燃烧烟气温度功能的、不参与燃烧反应的、穿过燃烧室并穿过炭化室与煤料接触的、离开炭化炉时进入荒煤气中的非可燃组分。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值大于 0.50。燃烧室控温组分比值的定义是:特定燃烧室控温组分体积量与全部燃烧室控温组分体积量之 比值。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值大于 0.85。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值大于 0.95。

5. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值大于 0.50,燃烧室燃烧烟气温度最终满足炭化室炭化段温度指标:块煤通过此段被加热到预期炭化温度。

6. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值大于 0.85,燃烧室燃烧烟气温度最终满足炭化室炭化段温度指标:块煤通过此段被加热到 $600 \sim 850^\circ\text{C}$ 。

7. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值大于 0.90,燃烧室燃烧烟气温度最终满足炭化室炭化段温度指标:块煤通过此段被加热到 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 。

8. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值大于 0.95,燃烧室燃烧烟气温度最终满足炭化室炭化段温度指标:块煤通过此段被加热到 $780 \sim 820^\circ\text{C}$ 。

9. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值大于 0.50,燃烧室燃烧烟气温度为

600 ~ 900℃。

10. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,燃烧室 CO₂ 组分的控温组分比值大于 0.85,燃烧室燃烧烟 气温度为 700 ~ 900℃。

11. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,燃烧室 CO₂ 组分的控温组分比值大于 0.90,燃烧室燃烧烟气温度为 750 ~ 850℃。

12. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,燃烧室全部进料气满足以下规定:

燃烧室全部进料气划分为虚拟供氧体和虚拟燃料体;

虚拟供氧体由氧气组分和第一部分 CO₂ 组分构成,第一部分 CO₂ 组分体积数量与氧气组分体积数量之比按 1.50 ~ 5.25 计算(即虚拟供氧体中氧气组分体积浓度为 16 ~ 40%),CO₂ 组分的控温组分比值大于 0.50;

虚拟燃料体体积热值为 1400 ~ 2600KCAL/Nm³。

13. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,燃烧室全部进料气满足以下规定:

燃烧室全部进料气划分为虚拟供氧体和虚拟燃料体;

虚拟供氧体由氧气组分和第一部分 CO₂ 组分构成,第一部分 CO₂ 组分体积数量与氧气组分体积数量之比按 1.85 ~ 3.76 计算(即虚拟供氧体中氧气组分体积浓度为 21 ~ 35%),CO₂ 组分的控温组分比值大于 0.90;

虚拟燃料体体积热值为 1700 ~ 2400KCAL/Nm³。

14. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,至少一部分脱油后荒煤气进入变压吸附分离部分 PSA1008,吸附工况时,脱油后荒煤气穿过吸附剂床层时,吸附剂选择性吸附 CO₂ 及更易被吸附组分,H₂、CH₄、CO 等组分穿过吸附剂床层成为脱 CO₂ 煤气;至少一部分脱 CO₂ 煤气用作炭化室载热组分返回炭化炉炭化室,形成炭化室载热组分内循环气体;解吸工况时,得到富 CO₂ 气体,至少一部分富 CO₂ 气体返回炭化炉燃烧室提供燃烧室控温组分,形成燃烧室控温组分内循环气体;在造气部分没有返回炭化炉的煤气(荒煤气和或脱 CO₂ 煤气)用作离环煤气。

15. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,基于脱油荒煤气的物流采用变压吸附分离方法分离出富 CO₂ 气体,至少一部分富 CO₂ 气体返回炭化炉燃烧室提供燃烧室控温组分,形成燃烧室控温组分内循环气体。

16. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法,其特征在于:

①在造气部分,基于脱油荒煤气的物流采用变压吸附分离方法分离出脱 CO₂ 煤气,至少一部分脱 CO₂ 煤气返回炭化炉炭化室提供炭化室载热组分,形成炭化室载热组分内循环气体。

17. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14

所述的方法,其特征在于:

②在离环煤气加工部分,基于离环煤气的物流采用变压吸附分离方法分离出富 CO₂ 气体 WH,至少一部分 WH 返回炭化炉燃烧室作燃烧室控温组分,形成燃烧室控温组分外循环气体。

18. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法,其特征在于:

②在离环煤气加工部分,基于离环煤气的物流采用变压吸附分离方法分离出贫 H₂、贫 CO₂ 气体返回炭化炉燃烧室提供燃烧室燃料组分,形成燃烧室燃料组分外循环气体。

19. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法,形成生产高热值燃料气工艺,其特征在于:

①在造气部分,脱油后荒煤气进入变压吸附分离部分 PSA1008,吸附工况时,脱油后荒煤气穿过吸附剂床层,吸附剂选择性吸附 CO₂ 及更易被吸附组分, H₂、CH₄、CO 等组分穿过吸附剂床层成为高热值煤气。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,形成生产高热值燃料气工艺,其特征在于:

①在造气部分,一部分高热值煤气返回炭化炉炭化室,用作炭化室载热组分,形成炭化室载热组分内循环气体。

21. 根据权利要求 19 所述的方法,形成生产高热值燃料气工艺,其特征在于:

①变压吸附分离分离部分 PSA1008 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.13 ~ 0.5MPa(绝压);均压降压过程结束时,吸附塔压力介于 0.07 ~ 0.13MPa(绝压);逆向抽真空步骤结束时,吸附塔压力介于 0.003 ~ 0.03MPa(绝压);吸附剂床层为活性氧化铝、活性炭、硅胶中的一种或由其中几种构成分层组合床,净化气的 CO₂ 体积浓度小于 15%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 90%。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,形成生产高热值燃料气工艺,其特征在于:

①变压吸附分离分离部分 PSA1008 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.15 ~ 0.3MPa(绝压);吸附剂床层为活性氧化铝、硅胶构成的分层组合床,净化气的 CO₂ 体积浓度小于 10%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 95%。

23. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法,形成生产高热值燃料气工艺,其特征在于:

①在造气部分,脱油后荒煤气进入变压吸附分离部分 PSA1008,吸附工况时,脱油后荒煤气穿过吸附剂床层时,吸附剂选择性吸附 CO₂ 及更易被吸附组分, H₂、CH₄、CO 等组分穿过吸附剂床层成为高热值煤气,部分或全部解吸气返回炭化炉燃烧室,提供燃烧室控温组分,形成燃烧室控温组分内循环气体。

24. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法,形成离环煤气生产氢气和燃料气工艺,其特征在于:

②离环煤气加工部分包含氢提纯部分 PSA2089;

在 PSA2089 部分,吸附工况时,原料气穿过吸附剂床层时,吸附剂选择性吸附非氢组分,氢气组分穿过吸附剂床层成为 PSA2089 净化气,PSA2089 解吸气用作燃料气。

25. 根据权利要求 24 所述的方法,形成离环煤气生产氢气和燃料气工艺,其特征在于:

① PSA2089 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.5 ~ 2.5MPa(绝压);均压降压过程

结束时,吸附塔压力介于 0.25 ~ 0.40MPa(绝压);逆向放气过程结束时,吸附塔压力介于 0.13 ~ 0.15MPa(绝压);吸附剂床层为活性炭、硅胶、沸石分子筛中的一种或由其中几种构成分层组合床,净化气的 H₂ 体积浓度大于 95%,H₂ 体积收率大于 92%。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,形成离环煤气生产氢气和燃料气工艺,其特征在于:

② PSA2089 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.6 ~ 1.5MPa(绝压);逆向抽真空 VC 步骤结束时,吸附塔压力介于 0.02 ~ 0.05MPa(绝压);净化气的 H₂ 体积浓度大于 99%,H₂ 体积收率大于 90%。

27. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法,形成离环煤气生产氢气和燃料气工艺,其特征在于:

②离环煤气加工部分包含脱 CO₂ 部分 PSA2008 和氢提纯部分 PSA2009;

在 PSA2008 部分,吸附工况时,原料气穿过吸附剂床层时,吸附剂选择性吸附 CO₂ 及更易被吸附组分,H₂、CH₄、CO 等组分穿过吸附剂床层成为 PSA2008 净化气,至少一部分 PSA2008 解吸气返回炭化炉燃烧室,提供燃烧室控温组分,形成燃烧室控温组分外循环气体;

在 PSA2009 部分,吸附工况时,原料气穿过吸附剂床层时,吸附剂选择性吸附非氢组分,氢气组分穿过吸附剂床层成为 PSA2009 净化气,PSA2009 解吸气用作富甲烷气。

28. 根据权利要求 27 所述的方法,形成生产高热值燃料气工艺,其特征在于:

①脱 CO₂ 部分 PSA2008 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.8MPa(绝压);均压降压过程结束时,吸附塔压力介于 0.07 ~ 0.13MPa(绝压);逆向抽真空 VC 步骤结束时,吸附塔压力介于 0.003 ~ 0.03MPa(绝压);吸附剂床层为活性氧化铝、活性炭、硅胶中的一种或由其中几种构成分层组合床,净化气的 CO₂ 体积浓度小于 15%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 90%;

氢提纯部分 PSA2009 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.5 ~ 2.5MPa(绝压);均压降压过程结束时,吸附塔压力介于 0.25 ~ 0.40MPa(绝压);逆向放气过程结束时,吸附塔压力介于 0.13 ~ 0.15MPa(绝压);吸附剂床层为活性炭、硅胶、沸石分子筛中的一种或由其中几种构成分层组合床,净化气的 H₂ 体积浓度大于 95%,H₂ 体积收率大于 90%。

29. 根据权利要求 27 所述的方法,形成生产高热值燃料气工艺,其特征在于:

②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 2100 脱 CO₂ 部分 PSA2008 和氢提纯部分 PSA2009;

一氧化碳变换制氢部分 2100 操作条件为:一氧化碳转化率大于 85%、氧气全部转化、有机硫转化率大于 85%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 0.3 ~ 0.8MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 300 ~ 2500 标准立方米原料气 / 立方米催化剂、水蒸汽 / 一氧化碳之分子比为 1.3 ~ 6.0;变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO₂ 部分 PSA2008;

脱 CO₂ 部分 PSA2008 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.7MPa(绝压);净化气的 CO₂ 体积浓度小于 10%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 95%;

氢提纯部分 PSA2009 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.6 ~ 1.5MPa(绝压);逆向抽真空 VC 步骤结束时,吸附塔压力介于 0.02 ~ 0.05MPa(绝压);净化气的 H₂ 体积浓度大于 99%,H₂ 体积收率大于 94%。

30. 根据权利要求 29 所述的方法,形成生产高热值燃料气工艺,其特征在于:

①一氧化碳变换制氢部分 2100 操作条件为：一氧化碳转化率大于 90%、氧气全部转化、有机硫转化率大于 90%；一氧化碳变换催化剂床层操作条件为：平均反应温度低于 300℃、压力为 0.3 ~ 0.6MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 500 ~ 2000 标准立方米原料气 / 立方米催化剂、水蒸汽 / 一氧化碳分子比为 1.5 ~ 4.5；变换气降低温度至 35 ~ 45℃脱水后进入脱 CO₂ 部分 PSA2008；

脱 CO₂ 部分 PSA2008 的操作条件为：吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.5MPa(绝压)；净化气的 CO₂ 体积浓度小于 7%，解吸气二氧化碳体积浓度大于 97%；

氢提纯部分 PSA2009 的操作条件为：吸附过程压力介于 0.7 ~ 1.2MPa(绝压)；净化气的 H₂ 体积浓度大于 99%，H₂ 体积收率大于 96%。

31. 根据权利要求 30 所述的方法，形成生产高热值燃料气工艺，其特征在于：

①一氧化碳变换制氢部分 2100 操作条件为：一氧化碳转化率大于 95%、氧气全部转化、有机硫转化率大于 95%；一氧化碳变换催化剂床层操作条件为：平均反应温度低于 250℃、压力为 0.3 ~ 0.5MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 800 ~ 1500 标准立方米原料气 / 立方米催化剂、水蒸汽 / 一氧化碳分子比为 1.5 ~ 3.5；变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO₂ 部分 PSA2008；

变压吸附分离分离部分 PSA2008 的操作条件为：吸附过程压力介于 0.15 ~ 0.4MPa(绝压)；吸附剂床层为活性氧化铝、硅胶构成分层组合床，净化气的 CO₂ 体积浓度小于 10%，解吸气二氧化碳体积浓度大于 95%。

32. 根据权利要求 27 所述的方法，形成离环煤气主产氢气工艺，其特征在于：

②在氢提纯部分 PSA2009，部分或全部 PSA2009 解吸气返回炭化炉燃烧室，提供燃烧室燃料组分，形成燃烧室燃料组分外循环气体。

33. 根据权利要求 28 所述的方法，形成离环煤气主产氢气工艺，其特征在于：

②在氢提纯部分 PSA2009，部分或全部 PSA2009 解吸气返回炭化炉燃烧室，提供燃烧室燃料组分，形成燃烧室燃料组分外循环气体。

34. 根据权利要求 29 所述的方法，形成离环煤气主产氢气工艺，其特征在于：

②在氢提纯部分 PSA2009，部分或全部 PSA2009 解吸气返回炭化炉燃烧室，提供燃烧室燃料组分，形成燃烧室燃料组分外循环气体。

35. 根据权利要求 30 所述的方法，形成离环煤气主产氢气工艺，其特征在于：

②在氢提纯部分 PSA2009，部分或全部 PSA2009 解吸气返回炭化炉燃烧室，提供燃烧室燃料组分，形成燃烧室燃料组分外循环气体。

36. 根据权利要求 31 所述的方法，形成离环煤气主产氢气工艺，其特征在于：

②在氢提纯部分 PSA2009，部分或全部 PSA2009 解吸气返回炭化炉燃烧室，提供燃烧室燃料组分，形成燃烧室燃料组分外循环气体。

37. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法，其特征在于：

至少一部分提供燃烧室控温组分 CO₂ 的物流与锅炉的高温烟气换热后所得热态气体进入燃烧室。

38. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法，其特征在于：

至少一部分提供燃烧室控温组分 CO_2 的物流与硫磺回收装置高温尾气换热后所得热态气体进入燃烧室。

39. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法,其特征在於:

至少一部分提供燃烧室控温组分 CO_2 的物流为来自煤制天然气过程的排放气。

40. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法,形成制甲醇原料气工艺,其特征在於:

①在离环煤气加工部分,至少一部分离环煤气用作制甲醇原料气。

41. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法,形成制甲醇原料气工艺,其特征在於:

②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.0 ~ 2.5。

42. 根据权利要求 41 所述的方法,形成制甲醇原料气工艺,其特征在於:

②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;一氧化碳变换制氢部分 3100 操作条件为:一氧化碳转化率调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.5、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 3.0 ~ 15MPa(绝压)、水蒸汽 / 一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.5;离开变换反应器的热态变换气进入甲醇合成反应器。

43. 根据权利要求 41 所述的方法,形成制甲醇原料气工艺,其特征在於:

②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;一氧化碳变换制氢部分 3100 操作条件为:一氧化碳转化率调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.5、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 3.0 ~ 15MPa(绝压)、水蒸汽 / 一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.5;离开变换反应器的热态变换气进入甲醇合成反应器的循环气原料中。

44. 根据权利要求 40 所述的方法,形成制甲醇原料气工艺,其特征在於:

②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;

离环煤气经过加氢脱杂质步骤,将有机硫转化为硫化氢、将氧转化为水,转化气分为两路,第一路转化气经过一氧化碳变换部分 3100 得到变换气,变换气与第二路转化气的混合气的 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0。

45. 根据权利要求 44 所述的方法,形成制甲醇原料气工艺,其特征在於:

②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;一氧化碳变换制氢部分 3100 操作条件为:一氧化碳转化率大于 50%、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 3.0 ~ 15MPa(绝压)、水蒸汽 / 一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.5。

46. 根据权利要求 45 所述的方法,形成制甲醇原料气工艺,其特征在於:

②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,一氧化碳变换制氢部分 2100 操作条件为:一氧化碳转化率大于 65%。

47. 根据权利要求 46 所述的方法,形成制甲醇原料气工艺,其特征在於:

②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100, 一氧化碳变换制氢部分 2100 操作条件为: 一氧化碳转化率大于 85%。

48. 根据权利要求 40 所述的方法, 形成制甲醇原料气工艺, 其特征在于:

②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 4100, 其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0; 变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO_2 部分 PSA4108, PSA4108 脱 CO_2 气用作制甲醇原料气。

49. 根据权利要求 48 所述的方法, 形成制甲醇原料气工艺, 其特征在于:

②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 4100, 其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0; 变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO_2 部分 PSA4108, PSA4108 脱 CO_2 气用作制甲醇原料气;

一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为: 一氧化碳转化率调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%; 一氧化碳变换催化剂床层操作条件为: 平均反应温度低于 350℃、压力为 0.3 ~ 0.8MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 300 ~ 2500 标准立方米原料气 / 立方米催化剂、水蒸汽 / 一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.0;

脱 CO_2 部分 PSA4108 的操作条件为: 吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.7MPa(绝压); 净化气的 CO_2 体积浓度小于 10%, 解吸气二氧化碳体积浓度大于 95%。

50. 根据权利要求 49 所述的方法, 形成制甲醇原料气工艺, 其特征在于:

②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为: 一氧化碳变换催化剂床层操作压力为 0.3 ~ 0.6MPa(绝压);

脱 CO_2 部分 PSA4108 的操作条件为: 吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.5MPa(绝压); 净化气的 CO_2 体积浓度小于 7%, 解吸气二氧化碳体积浓度大于 97%。

51. 根据权利要求 50 所述的方法, 形成制甲醇原料气工艺, 其特征在于:

②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为: 一氧化碳变换催化剂床层操作压力为 0.3 ~ 0.5MPa(绝压);

脱 CO_2 部分 PSA4108 的操作条件为: 吸附过程压力介于 0.15 ~ 0.4MPa(绝压); 净化气的 CO_2 体积浓度小于 7%, 解吸气二氧化碳体积浓度大于 97%; 吸附剂床层为活性氧化铝、硅胶构成分层组合床。

52. 根据权利要求 40 所述的方法, 形成制甲醇原料气工艺, 其特征在于:

②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 4100, 离环煤气经过加氢脱杂质步骤, 将有机硫转化为硫化氢、将氧转化为水, 转化气分为两路, 第一路转化气经过一氧化碳变换部分 4100 得到变换气, 变换气与第二路转化气的混合气的 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;

变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO_2 部分 PSA4108, PSA4108 脱 CO_2 气用作制甲醇原料气。

53. 根据权利要求 52 所述的方法, 形成制甲醇原料气工艺, 其特征在于:

②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为: 一氧化碳转化率调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%; 一氧化碳变换催化剂床层操作条件为: 平均反应温度低于 350℃、压力为 0.3 ~ 0.8MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 300 ~ 2500 标准立方米原料气 / 立方米催化剂、水蒸汽 / 一氧化碳之分子

比为 0.7 ~ 2.0 ;

脱 CO₂ 部分 PSA4108 的操作条件为 : 吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.7MPa(绝压) ; 净化气的 CO₂ 体积浓度小于 10% , 解吸气二氧化碳体积浓度大于 95% 。

54. 根据权利要求 53 所述的方法, 形成制甲醇原料气工艺, 其特征在于 :

②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为 : 一氧化碳变换催化剂床层操作压力为 0.3 ~ 0.6MPa(绝压) ;

脱 CO₂ 部分 PSA4108 的操作条件为 : 吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.5MPa(绝压) ; 净化气的 CO₂ 体积浓度小于 7% , 解吸气二氧化碳体积浓度大于 97% 。

55. 根据权利要求 54 所述的方法, 形成制甲醇原料气工艺, 其特征在于 :

②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为 : 一氧化碳变换催化剂床层操作压力为 0.3 ~ 0.5MPa(绝压) ;

脱 CO₂ 部分 PSA4108 的操作条件为 : 吸附过程压力介于 0.15 ~ 0.4MPa(绝压) ; 净化气的 CO₂ 体积浓度小于 7% , 解吸气二氧化碳体积浓度大于 97% ; 吸附剂床层为活性氧化铝、硅胶构成分层组合床。

56. 根据权利要求 40 所述的方法, 形成制甲醇集成工艺, 其特征在于 :

②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 5100、甲烷水蒸汽转化部分 5200、合成甲醇部分 5300, 离开变换反应器的热态变换气进入甲烷水蒸汽转化过程得到高温转化气, 转化气以适当高的温度状态直接进入合成甲醇反应器。

57. 根据权利要求 56 所述的方法, 形成制甲醇集成工艺, 其特征在于 :

②转化气以适当高的温度状态直接进入合成甲醇反应器进料中。

一种以 CO₂ 为燃烧过程控温组分的煤炭化工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以 CO₂ 为燃烧过程控温组分的煤炭化工艺 ;特别地讲本发明涉及一种以 CO₂ 循环气为燃烧过程控温组分的富氧煤炭化工艺 ;更特别地讲本发明涉及一种以 CO₂ 为燃烧过程控温组分的富氧煤制半焦 (兰炭) 工艺 , 部分或全部取代常规煤炭化工艺的燃烧室控温组分氮气 , 在基本不改变现有炭化设备结构和操作条件的前提下 , 形成生产精细产品的化工型工艺 , 以煤、水、空气为原料 , 生产兰炭、焦油、氢气、天然气、CO₂ 气、硫磺 , 能够大幅度提高资源价值 , 同时大幅度提高调节产品质量的灵活性、显著增强控制产品质量的稳定性 , 降低过程能耗 , 降低装置投资 , 显著增加经济效益。

背景技术

[0002] 众所周知 , 中国钢铁集团鞍山热能研究院于二十世纪八十年代初开始不断研究开发的 “ 以不粘煤或弱粘煤块煤为原料在直立式炭化炉炼制铁合金专用兰炭 ” 技术 (以下简称中钢造气技术 BT) , 采用适合煤源 (比如中国大同、神府地区的煤炭) , 在直立式炭化炉内炼制兰炭并副产荒煤气和中低温煤焦油 , 是一种兰炭产品质量优良、煤焦油产率高、工程造价较低、配套环保技术完善的成熟工业化技术 , 业已得到大量应用。该技术具有同类兰炭工艺的一般特征 : 以空气为供氧体 , 燃烧室控温组分 (燃烧过程存在的非可燃、非氧化剂组分) 的主体为氮气 , 产生的荒煤气是以 CO₂-CH₄-CO-N₂ (通常为组分)-H₂ 为代表组分的物系 , 通常荒煤气组分分离采用 PSA 工业技术时 , 常规工艺中 , 荒煤气物系的分离和利用具有如下缺点 :

[0003] ①大量荒煤气用作炭化炉燃料 , 导致大量氢气用作燃料消耗 , 资源浪费严重 ; 当需要最大限度制备氢气时 , 用荒煤气一氧化碳制氢的同时存在用氢气和一氧化碳作燃料的情况 , 资源利用极不合理 , 同时导致增加设备投资、增加装置能耗 ;

[0004] ②由于 N₂ 组分的大量存在 , 荒煤气或荒煤气 CO 变换气的后续变压吸附分离过程 (如氢气提纯过程) 物料存在大量 N₂ 组分 , 且 N₂ 组分与 H₂ 组分属于最后一级分离组分对 , 增大了整个装置的物料体积规模 , 导致工程投资的增大 ;

[0005] ③由于 N₂ 组分的大量存在 , 荒煤气或 CO 变换气的变压吸附分离过程 (如氢气提纯过程) H₂/N₂、N₂/CO、N₂/CH₄ 组分对之间的分离系数较小 , 为了保证氢气收率 , 需要提高操作压力 , 导致过程压缩功消耗巨大 ;

[0006] ④由于 N₂ 组分的大量存在 , 且相对于其它非氢气组分 , N₂ 组分在吸附剂上的吸附量很小 , 参见表 1 所列数据 , 在荒煤气或荒煤气 CO 变换气的变压吸附分离过程 (如氢气提纯过程) , 需要的吸附剂数量大 , 导致设备尺寸大、工程投资数量大 ;

[0007] ⑤由于 N₂ 组分的大量存在 , 荒煤气或 CO 变换气的变压吸附分离过程 (如氢气提纯过程) H₂/N₂、N₂/CO、N₂/CH₄ 组分系统分离系数较小 , N₂ 组分脱离系统的外排过程不可避免地导致 H₂ 和可燃组分 CH₄ 等的排放损失 ;

[0008] ⑥由于 N₂ 组分的大量存在 , 产生了或增加了炭化炉 HCN 产物产量 , 增加了湿法脱硫过程负荷 , 导致溶剂消耗量的增加 ;

[0009] ⑦没有考虑荒煤气变压吸附提氢解吸气的脱硫化氢问题 , 导致硫化氢大量排放 ;

[0010] ⑧现有工艺炭化室炭化段温度受到限制(700 ~ 850℃),且必须保证荒煤气热值不能低于规定的最低值(比如1600 ~ 1800kcal/Nm³),但是,由于不同煤种的性质(比如挥发分含量、反应性高低)不同,操作指标的变化在所难免,荒煤气可燃组分含量即热值在一定范围内波动,当荒煤气热值不合适(尤其是太低)而不得不调节其热值时,由于现有工艺缺乏荒煤气热值调节手段,兰炭质量往往受到影响。也就是说使用氮气为燃烧过程主体载热组分的常规兰炭工艺,具有“兰炭质量和煤气热值的兼顾性调节灵活性”较差的缺点,这在一定程度上限制了兰炭工艺的推广,也就是说需要开发一种“在确保兰炭质量前提下具备灵活调节荒煤气热值功能”的煤炭化工艺;

[0011] ⑨荒煤气热值低时,荒煤气变压吸附解吸气热值更低,不便利用时,特别是兰炭装置规模较小时、变压吸附尾气数量小的场合,存在变压吸附解吸气放散排空,形成能源浪费,如果建设发电装置等手段回收之则经济性差;发电装置需要一定的经济规模,适合于变压吸附尾气数量大的场合。当荒煤气热值太低时,如果为制备高热值燃料气而从物系组分为CO₂-CH₄-N₂-H₂的荒煤气中分离N₂,因为H₂/N₂物系分离需要较高的压力和较多的吸附剂,则“非可燃载热组分N₂分离过程”需要消耗大量压缩功、设置大规模变压吸附装置,投资和能耗巨大。针对上述缺点,多年来(20年左右)该煤炭化领域的工艺技术的改进性研究和试验大多集中在燃烧过程氧化剂的贫氮化方面,几乎均采用富氧或纯氧手段,由于富氧或纯氧燃烧导致荒煤气成为CO₂-CH₄-CO-贫N₂-H₂物系,“贫氮氧化剂(富氧或纯氧)与高热值贫氮荒煤气的燃烧过程”导致燃烧温度、燃烧速度与常规炭化工艺的“空气与较低热值荒煤气的燃烧过程”差异太大,在未大幅度变更现有炭化炉结构的前提下,难以达到常规炭化工艺的生产兰炭的稳定合适条件(如适度的温度700 ~ 850℃、大量的气体载热体),一直未能工业化应用。以中钢造气技术BT为代表的内热式煤炭化制取半焦(兰炭)工艺是一种以煤为原料的制炭、产油、造气联合生产技术,具有以下特点:炭化炉包括燃料气燃烧室和煤炭化室;在煤炭化室内,按照煤料的前进路线,划分为第一段即煤预热段(或称气体冷却段)、第二段即煤炭化段(或称燃烧烟气与预热后第一路气体混合段)和第三段即炭冷却段(或称气体预热段);在第三段区域,包含炭化室载热组分的第一路气体(常温煤气或煤气与空气混合气)与二段过程料接触换热回收其热量后升温成为三段过程气,三段过程料离开三段区域;在第二段区域,燃烧室烟气、三段过程气,与一段过程料进行气固直接接触发生炭化作用(加热、蒸发、水煤气转化、炭的水蒸气转化等反应),二段过程料离开第二段区域进入第三段区域,二段过程气离开第二段区域进入第一段区域;在第一段区域,二段过程气体与煤料接触加热煤料传递热量后冷却并混入一段产生气成为一段产品气(荒煤气),煤料升温后成为一段过程料进入第二段区域。其特征在于:燃烧室供氧体为空气,以N₂为燃烧过程主要控温组分。

[0012] 上述炭化炉ST是本发明的核心研究对象,炭化炉ST包括燃烧室和炭化室,燃烧室向炭化室以提供高温烟气(或半烟气、半烟气的部分后续燃烧在炭化室空间完成,本发明所述高温烟气包括半烟气)的方式提供热能,炭化室包括煤料预热、煤炭化、炭冷却三个过程,常规炭化工艺中循环荒煤气作为炭化室载热组分时发挥如下作用:

[0013] ①在炭冷却段,接触热炭回收其热能;

[0014] ②在煤干馏段,与燃烧室烟气混合、参与煤干馏过程;

[0015] ③在煤预热段,预热煤料(产生煤脱水、脱气效果)

[0016] ④在各区段,携带蒸发水、焦油蒸汽、反应生成气等。

[0017] 由以上分析可知,作为炭化室气体载热组分,在保证组分对工艺过程无不良影响、且化学性质稳定的前提下,其关键性质是传热学功能性质如导热系数、单位体积比热等,是不是可燃组分(或者说其组成是不是等同于煤气)并不重要,也就是说:在保证炭化室气体载热组分的传热学功能性质如导热系数、单位体积比热等在一定范围内变化的前提下,改变离环煤气组成的任何技术基本都不会影响炭化室气体载热功能的可靠性,即通过调节炭化室气体载热物流数量可以适应之。换句话说,通过调节炭化室气体载热物流的数量和组成,可以改变(或允许改变)炭化室气体载热物流组成也就是改变离环煤气组成,也就是说为了改变(改善)离环煤气组成,必然改变炭化室气体载热物流组成和数量。本发明的核心思想是:基本不改变燃烧室燃烧特性,通过改变燃烧室和炭化室的物流组成和数量,实现改变(改善)离环煤气组成的目的,并使之具备经济性、实用性。

[0018] 本发明使用如下概念描述煤炭化装置工艺过程:

[0019] ①造气部分:以煤、水、供氧体、燃料体为原料,得到炭、焦油、离环煤气的工艺过程,包括炭化炉 ST 和煤气返炉部分工艺过程;

[0020] ②造气部分内循环物流:造气部分内部的循环物流;

[0021] ③离环煤气加工部分:离开煤气内循环回路(即排出造气部分)的煤气的加工工艺过程;

[0022] ④造气部分外循环物流:由离环煤气加工部分向造气部分流动的循环物流。

[0023] 为了描述煤炭化装置炭化炉燃烧室工艺过程,本发明将燃烧室全部进料气组分按照燃料、氧化剂、控温剂三种功能划分,并按虚拟供氧体和虚拟燃气体概念分析燃烧过程热效应,定义如下:

[0024] ①虚拟供氧体由氧化剂组分和控温剂组分构成,虚拟供氧体中氧气组分体积浓度可以控制在现有可靠的经验数据范围内:第一部分燃烧室控温组分体积数量与氧气组分体积数量之比按 $1.50 \sim 5.25$ 计算(即虚拟供氧体中氧气组分体积浓度为 $16 \sim 40\%$),本发明要求 CO_2 组分的控温组分比值大于 0.50 以实现燃烧过程的贫氮化;虚拟供氧体控温剂组分来源不受限制:可以来自造气装置之外或之内,可以来自造气部分内循环或外循环;

[0025] ②虚拟燃气体由第二部分燃烧室控温组分和燃料组分构成,即虚拟燃气体的热值可以控制在现有可靠的经验数据范围内:虚拟燃气体体积热值为 $1400 \sim 2600\text{KCAL}/\text{NM}^3$,虚拟燃气体的组分来源不受限制:可以来自造气装置之外或之内,可以来自造气部分内循环或外循环。

[0026] 为了描述煤炭化装置炭化炉炭化室工艺过程,本发明将炭化室全部进料气组分按照燃料、氧化剂、炭化室载热组分三种功能划分,并按此概念分析炭化室发生的载热过程和燃烧过程。之所以不使用控温剂一词,是因为在炭化室燃烧过程的控制因素有很多,包括:所在空间热辐射强度、接触的热炭的温度、大量炭化室载热组分对“燃料和氧化剂”的分散作用、火焰传播速度、在炭块(或煤块)存在区域气体流动方式等许多因素,“炭化室燃料气燃烧过程”是一个与“燃烧室燃料气燃烧过程”存在重大区别的燃料气燃烧过程。一些炭化工艺技术中,安排炭化室发生一定的燃料气燃烧反应(即第一路气体中含有一定的氧化剂 O_2 组分)。

[0027] 至此,本文将出、入炭化炉 ST 的气体成分按以下功能或属性划分:

[0028] ①燃烧组分,其定义是来自炭化炉外部的、进入燃烧室的、参与燃烧反应的组分,如燃烧过程消耗的燃料组分(H_2 、 CO 、烃类、 H_2S)和氧化剂组分 O_2 ,燃烧过程结束后,部分或全部燃烧组分转化为烟气,未燃烧转化的残留燃烧组分属于燃烧过程过剩燃烧组分,即燃烧组分包含燃烧组分消耗量和燃烧组分过剩量,过剩的燃烧组分可以是燃料气或氧化剂气,当过剩的燃烧组分是氧化剂气时,通常在炭化炉炭化段被反应转化为烟气,即炭化炉炭化段可能存在相应的耗氧反应(炭化炉局部空间可能形成燃烧反应);

[0029] 燃烧组分划分为燃料组分(H_2 、 CO 、烃类、硫化氢)和氧化剂组分 O_2 ;

[0030] ②燃烧室控温组分,其定义是来自炭化炉外部的、在燃烧室燃烧过程中存在的、具备控制燃烧烟气温度功能的、但是不参与燃烧反应的非可燃组分,通常是穿过燃烧室、并穿过炭化室与煤或炭接触的非可燃组分,可以是, CO_2 、 N_2 、 Ar 、 H_2O 等;可以是造气部分内循环物流,可以是造气部分外循环物流,也可以是输入煤炭化装置的外来非可燃组分比如空气携带的 N_2 、外来 CO_2 等;

[0031] 本发明所述燃烧室是一个广义的概念:燃料气与氧化剂发生燃烧反应所得烟气进入炭化炉与“炭或煤接触”,其“未与炭或煤接触”的燃烧空间即是本发明所述燃烧室;其形式可以是任意的,但其烟气温度必须是被“燃烧室控温组分”控制或主要控制;

[0032] ③炭化室载热组分(转移热能组分),其定义是来自炭化炉外部的、穿过炭化室的、与炭和煤均接触的、但是不参与燃烧反应的组分,通常指的是第一路气体的全部组分(或其转化物气体);

[0033] 炭化室载热组分,不包括第二路气体的烟气组分(或其最终燃烧产物,假如第二路气体的烟气组分在炭化室发生二次燃烧反应,通常是因为燃烧室氧气过剩导致燃烧室烟气携带过剩氧气),也不包括水熄炭时产生的熄炭气体组分也不属于炭化室载热组分;

[0034] 当燃烧室过剩的燃烧组分是氧化剂(即存在过剩氧气)时,第一路气体的一部分(通常是小部分)在炭化炉炭化段与过剩氧气完成耗氧反应(炭化炉局部空间可能形成燃烧反应);事实上在现有的炭化技术中,炭化炉局部空间存在一定数量的放热燃烧反应;

[0035] 通常讲,正常生产时,不参与燃烧反应(不通过燃烧室)的经过炭化室的循环荒煤气属于炭化室载热组分(炭化炉载热组分);

[0036] ④煤气化组分,其定义是由入炭化炉煤料携带的或在炭化室内因煤料的解吸、转化、蒸发、裂解、煤气发生等过程产生的、进入荒煤气中的、但是不与燃烧反应的组分,通常包含煤料携带的水组分、空气组分、焦油蒸汽等煤裂解气态物、熄炭气组分;

[0037] ⑤其它气体组分,包含漏入气封气及其它气体。漏入气封气指的是当炭化炉进料口和或出料口等使用密封气时,部分密封气进入炭化炉并最终进入荒煤气中的漏入气;

[0038] ⑥灰尘;

[0039] ⑦燃烧转化组分。

[0040] 本发明的主要研究对象组分是前3项成分即燃烧组分、燃烧室控温组分和炭化室载热组分,本发明对后四项组分的存在方式影响很小或几乎没有影响,在本发明的描述过程中假定对后四项组分的存在方式没有影响。

[0041] 本发明的核心研究对象组分是第2项组分即燃烧室控温组分,本发明对其存在方式产生重大影响,并基于此形成本发明效果。

[0042] 对炭化室而言,穿过炭化室与煤和或炭接触的组分,皆有载热作用,但是本发明严

格按照上述定义使用概念论述问题,防止发生概念混乱。

[0043] 烃燃料组分与空气完全燃烧的烟气的主要组分是 H_2O 、 CO_2 、 N_2 ,最终进入离环煤气中,其中 H_2O 通过降温相变冷凝极易与其它煤气组分分离,而 CO_2 、 N_2 则成为难分离的烟气组分,相比之下, N_2 则成为最难分离的烟气组分。

[0044] 奇怪的是, N_2 却不是燃烧产物,而是在引入氧化剂时因供氧体含有大量氮气而带入体系的。换句话说,引入的供氧体不含氮气或含易分离控温组分即可降低或根绝荒煤气组分体系的“存在大数量 N_2 导致的难分离性能”。

[0045] 燃烧室控温组分,方便得到的候选组分是: CO_2 、 N_2 、 H_2O 共三种。其中 H_2O 的物理分离(冷凝)和循环利用过程(汽化、压缩过程)需要大量的汽化潜热、且因形成含焦油污水难以再循环,因此不具备经济性; N_2 是我们欲替代的组分; CO_2 是已经存在的燃烧室控温组分(常规工艺荒煤气中包含 CO_2 、 N_2 、 H_2O 三个燃烧室控温组分),它来自燃料组分的燃烧转化物。

[0046] CO_2 、 N_2 作为燃烧室控温组分对荒煤气组分体系 PSA 分离性能影响的宏观对比见表 1。

[0047] 表 1 是“同等数量 CO_2 、 N_2 混入 $CO_2-CH_4-CO-H_2$ 体系然后用 PSA 再分出”理想实验的宏观对比,项目比较结果说明:

[0048] ①第一项说明,选用 CO_2 作为燃烧室控温组分,可以减少 1 个荒煤气组分个数,这本身就简化了荒煤气的分离过程;

[0049] 组分全分离时,方案一不需要考虑 N_2 分离,方案二必须考虑 CO_2 分离;

[0050] ②第二项说明,选用 CO_2 作为燃烧室控温组分,极端情况下可以减少荒煤气组分的分离步骤数:减少数 1 次;

[0051] 比如生产高热值燃料气时,方案一只需 1 次分离,方案二最少 2 次分离;

[0052] ③第三项说明,选用 CO_2 作为燃烧室控温组分,吸附剂用量少得多(设备尺寸小、投资少),需要的吸附压力低得多(压缩功少、压缩机投资少、系统压力低投资少、无效压缩功少),即降低投资又降低能耗;可以设置 CO_2 内循环;

[0053] ④第四项说明,选用 CO_2 作为燃烧室控温组分,其分离后排出时对有效组分形成的携带损失小得多,可显著提高有效组分回收率;

[0054] ⑤第五项说明,选用 CO_2 作为燃烧室控温组分,其分离后排出时携带的有效组分是燃料烃气和需要脱除的硫化氢,同时具有提纯甲烷(天然气)效果和脱硫化氢效果;选用 N_2 作为燃烧室控温组分,其分离后排出时携带的有效组分是低热值的化工原料 H_2 和 CO ,形成的是高价值组分携带损失,且难以利用。

[0055] 表 1 “同等数量 CO_2 、 N_2 混入 $CO_2-CH_4-CO-H_2$ 体系

[0056] 然后用 PSA 再分出”理想实验的宏观对比

[0057]

方案		方案一	方案二
项目	项目	有 CO ₂	有 N ₂
1	荒煤气组分总数	有 CO ₂ 不增加, 无 CO ₂ 不减少	有 N ₂ 增加 1 个, 无 N ₂ 无增减
2	荒煤气组分在吸附剂表面吸附力排序 CO ₂ -CH ₄ -CO-N ₂ -H ₂ 位置	最易吸附者, 其分离最少仅需要一个分离步骤	位于荒煤气有效组分中间, 其分离最少需要两各分离步骤
3	荒煤气组分在吸附剂表面吸附量排序 CO ₂ -CH ₄ -CO-N ₂ -H ₂ 位置	最大者, 即吸附剂用量最少, 需要的吸附压力最低	除 H ₂ 外最小者 即吸附剂用量最大, 需要的吸附压力最高
4	荒煤气组分在活性炭、分子筛吸附剂表面吸附分离系数排序 CO ₂ - (CH ₄ -CO-N ₂) -H ₂ 位置	最大者, 分离后携带其它组分的比例较小	除 H ₂ 外最小者, CH ₄ /N ₂ 、CO/N ₂ 的分离系数接近 1, 分离后携带其它组分的比例较大
5	分离出时, 携带的组分名称	甲烷、乙烯、碳三 烃、硫化氢	H ₂ 、CH ₄ 、CO

[0058] 吸附剂对 CO₂/H₂ 组分对的分离系数, 远大于对 N₂/H₂ 组分对的分离系数, 关于这一点可以从表 2 数据看出, 表 2 数据摘自表 3 所列出版物中。

[0059] 表 2 几种吸附剂对氢的分离系数

[0060]

吸附剂	CO ₂	CO	CH ₄	N ₂	H ₂
硅胶	19.2	2.1	2.9	3.8	1
活性炭	18.5	5.9	7.5	4.8	1
5A 分子筛	54.5	18.3	9.8	7.2	1

吸附剂	CO ₂	CO	CH ₄	N ₂	H ₂
硅胶	5.05	0.55	0.76	1	0.26
活性炭	3.85	1.23	1.56	1	0.21
5A 分子筛	7.57	2.54	1.36	1	0.14
吸附剂	CO ₂	CO	CH ₄	N ₂	H ₂
硅胶	6.62	0.72	1	1.31	0.34
活性炭	2.47	0.79	1	0.64	0.13
5A 分子筛	5.56	1.87	1	0.73	0.10
吸附剂	CO ₂	CO	CH ₄	N ₂	H ₂
硅胶	9.14	1	1.38	1.81	0.48
活性炭	3.14	1	1.27	0.81	0.17
5A 分子筛	2.98	1	0.54	0.39	0.05
吸附剂	CO ₂	CO	CH ₄	N ₂	H ₂
硅胶	1	0.11	0.15	0.20	0.05
活性炭	1	0.32	0.41	0.26	0.05
5A 分子筛	1	0.34	0.18	0.13	0.02

[0061] 表 3 记载表 2 数据的出版物

[0062]

序号	出版物名称	ISBN 编码	作者	出版社
①	加氢处理工 艺与工程， 第 1353 页	ISBN 7-80164-665-7	李大东 主编	中国石化出版 社，2004

[0063] 表 4 是成都华西化工科技股份有限公司的吸附剂 HXBC-15B 对不同的气体组分在 38℃ 下的吸附容量数据对比，可以看出：在相同的温度和压力下，同一吸附剂对不同的气体组分的吸附容量是不同的，吸附剂吸附二氧化碳的数量远大于吸附氮气的数量。

[0064] 表 4 38℃ 时吸附剂 HXBC-15B 对几种气体组分的吸附相对容量数据比较

[0065]

组分 \ 吸附分压 KPa	10	100	200	300	400	500	600	700	800
H ₂	0	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45
AR	0	0.8	1	1.5	1.89	2.3	2.65	2.9	3
O ₂	0.1	1.16	2.11	3	3.95	4.63	5.26	5.84	6.26
N ₂	0.3	1.56	3.11	4.5	5.95	6.93	7.76	8.84	9.46
CO	1.8	8.3	12.6	16.4	18.7	21	22.6	24.6	26
CH ₄	2.7	15	23.3	27.7	31.5	34.2	36.6	38	39.2
CO ₂	6.6	29.5	43.3	50.5	56.5	61.4	65	68.6	71.5
C ₂	3.7	20	29.3	35.7	40.5	45.2	48	49.8	51.2
C ₃	9.4	37.6	52.8	62	67.1	71.7	77.3	82	85.5

[0066] 以上分析已经指出：采用 CO₂ 代替 N₂ 作为燃烧室控温组分在保留燃烧室燃烧温度控制功能（也就是稳定炭化室温度的功能）的前提下，可以改变荒煤气组成，可以在基本不改变现有炭化设备结构和操作条件（燃烧烟气温度、体积流量）的前提下实现变更荒煤气物系 PSA 分离特征的目的，而这正是半焦行业多年来期望而未找到的一种实现“低氮富氧燃烧制兰炭及其荒煤气经济利用”的技术目标的集成工艺。当然，本发明同时也改变了穿过炭化室的第一路气体（循环载热体荒煤气）组成，因而彻底变更了炭化工段物流的组成。

[0067] 表 5 列出了 CO₂、N₂ 的单位体积比热数据，可以看出 CO₂ 较 N₂ 的单位体积比热值高得多，也就是说，同样的载热能力，可以减少载热气体体积数量，利于降低设备尺寸，减少载热气体循环过程压缩功消耗。或者说同样的载热气体体积数量，可以增加载热热数量，可以提高从热炭物流回收的热量，提高煤料的预热温度，节省燃料气用量。

[0068] 表 5CO₂ 和 N₂ 的理想气体比热

[0069]

温度, °C	重量比热, 千卡/公斤*°C		体积比热, 千卡/Nm³*°C		重量比热比值	体积比热比值
	N ₂ 比热 A1	CO ₂ 比热 B1	N ₂ 比热 A2	CO ₂ 比热 B2	CO ₂ /N ₂ B1/A1	CO ₂ /N ₂ B2/A2
-15.000	0.240	0.300	0.200	0.394	0.836	1.314
35.000	0.243	0.304	0.209	0.411	0.859	1.350
79.450	0.246	0.308	0.217	0.426	0.880	1.384
129.450	0.249	0.311	0.225	0.442	0.903	1.419
210.000	0.253	0.317	0.238	0.467	0.939	1.476
310.000	0.258	0.323	0.253	0.496	0.978	1.538
410.000	0.263	0.328	0.266	0.522	1.011	1.589
610.000	0.272	0.340	0.287	0.563	1.053	1.655
982.200	0.290	0.363	0.308	0.604	1.061	1.667

[0070] 表 6 列出了 CO₂、N₂ 的导热系数, 可以看出, 在 600°C 以上高温干馏区 CO₂ 较 N₂ 的导热系数值为高, 而且炭化炉内气体与炭或煤的传热主要靠直接碰撞接触完成, 等体积 CO₂ 较 N₂ 能够加速煤干馏过程, 利于煤焦油等组分脱离热煤料。

[0071] 表 6 CO₂ 和 N₂ 的导热系数, 千卡 / (米 · 时 · °C)

[0072]

温度, °C	N ₂ 导热系数值	CO ₂ 导热系数值	比值
0	0.021	0.013	0.6190
100	0.030	0.020	0.6667
200	0.034	0.027	0.7941
400	0.043	0.041	0.9535
600	0.052	0.053	1.0192
800	0.057	0.065	1.1404
1000	0.063	0.074	1.1746

[0073] 再一方面, 部分或全部 CO₂ 载热组分可以为来自其它工艺过程的热态气从而可以回收可用废热减少燃料用量, 比如用 CO₂ 载热组分与高温废气换热或者直接利用高温高纯度 CO₂ 气体。

[0074] 再一方面, 部分或全部 CO₂ 载热组分可以为来自其它工艺过程的带压气从而可以回收可用废气压力能, 比如为来自煤制天然气过程的高纯度 CO₂ 带压排放气。

[0075] 为了减少燃烧过程耗氢量, 可以使用低氢含量燃料气, 此时可以减少荒煤气中水分量, 最终可以减少含焦油污水量。

[0076] 因此, 本发明的技术思想是, 针对以 N₂ 为燃烧室主体控温组分的常规煤炭化工艺, 将燃烧室控温组分 N₂ 部分或全部改变为 CO₂, 形成以 CO₂ 为 (循环) 燃烧过程主体控温组分的煤炭化工艺 (比如煤制兰炭工艺), 在基本不改变现有炭化设备结构和操作条件 (燃烧烟气温度、体积流量) 的前提下, 改善离环煤气分离性能, 形成生产精细产品的化工型工艺: 以煤、水、空气为原料, 生产兰炭、焦油、氢气、天然气、CO₂ 气、硫磺, 能够大幅度提高资源价值, 同时大幅度提高调节产品质量的灵活性、显著增强控制产品质量的稳定性, 降低能耗。

[0077] 本发明所述方法是一种集成工艺技术, 其各细节部分均为成熟技术, 但是组合后

的整体工艺产生了前述的创造性效果,因而具有创新性。

[0078] 本发明的核心特征是将无氧化剂效果、无燃烧热值的燃烧产物 CO_2 引入燃烧室燃烧过程,违反常理,貌似荒谬,因而显示本发明是极其不同寻常的。

[0079] 本发明所述方法未见报道。

[0080] 因此,本发明的第一目的在于提出一种以 CO_2 为燃烧过程主体控温组分的富氧煤炭化工艺。

[0081] 本发明的第二目的在于是一种以 CO_2 循环气为燃烧过程主体控温组分的富氧煤炭化工艺。

[0082] 本发明的第三目的在于提出一种以 CO_2 为燃烧过程主体控温组分的煤制半焦(兰炭)工艺,可以形成以 CO_2 循环气为非可燃载热组分的煤炭化工艺(比如煤制兰炭工艺),在基本不改变现有炭化设备结构和操作条件的前提下,以煤、水、空气为原料,生产兰炭、焦油、氢气、天然气、 CO_2 气、硫磺,形成生产精细产品的化工型工艺。

[0083] 本发明的第四目的在于提出一种以 CO_2 内循环气为燃烧过程主体控温组分、以 CH_4 外循环气为燃烧过程主体燃料组分的煤制半焦(兰炭)工艺,在基本不改变现有炭化设备结构和操作条件的前提下,形成生产精细产品的氢气产率最大化双循环化工型工艺,以煤、水、空气为原料,生产兰炭、焦油、氢气、天然气、 CO_2 气、硫磺,形成最大量产氢的造气装置,同时显著降低含焦油污水量,节省焦油污水焚烧过程燃料消耗。

[0084] 本发明的第五目的在于提出一种以 CO_2 为燃烧室控温组分的煤炭化工艺,通过调整操作,形成生产氢气和天然气的造气装置。

[0085] 本发明的第六目的在于提出一种以 CO_2 为燃烧室控温组分的煤炭化工艺,可以直接利用其它热态 CO_2 气体,回收其热能,节省燃料消耗,提高产品如甲烷气的产量。

[0086] 本发明的第七目的在于提出一种以 CO_2 为燃烧室控温组分的煤炭化工艺,离环煤气适合于用作制甲醇原料气。

[0087] 本发明的第八目的在于提出一种以 CO_2 为燃烧室控温组分的煤炭化和离环煤气制甲醇集成工艺。

[0088] 本发明追求的结果是:高的操作灵活性、高的操作稳定性、高的组分收率、低的能耗、低的工程投资。

发明内容

[0089] 一种以 CO_2 为燃烧过程控温组分的煤炭化工艺,其特征在于包含以下步骤:

[0090] ①造气部分包括炭化炉和炭化室载热组分内循环系统,炭化炉包括燃料气的燃烧室和煤的炭化室;

[0091] 在炭化室内,按照煤料的前进路线,划分为第一段即煤预热段(或称气体冷却段)、第二段即煤炭化段、第三段即炭冷却段(或称气体预热段);在第三段区域,包含炭化室载热组分的第一路气体与二段过程料接触换热回收其热量升温后成为三段过程气,三段过程料离开三段区域;在第二段区域,燃烧室烟气、三段过程气,与一段过程料进行气固直接接触发生炭化作用,二段过程料离开第二段区域进入第三段区域,二段过程气离开第二段区域进入第一段区域;在第一段区域,二段过程气与自外部加入的煤料接触加热煤料传递热量冷却并混入一段产生气后成为一段产品气(荒煤气),煤料升温后成为一段过程料

进入第二段区域；

[0092] 至少一部分基于荒煤气的物流返回炭化室用作炭化室载热组分，构成造气部分炭化室载热组分内循环；

[0093] 造气部分煤气产品作为离环煤气离开造气部分；

[0094] 其特征在于：燃烧室供氧体为富氧或纯氧，以 CO_2 为主要燃烧室控温组分；

[0095] 燃烧室控温组分的定义是：来自炭化炉外部的、在燃烧室与燃料组分共存的、具备控制燃烧烟气温度功能的、不参与燃烧反应的、穿过燃烧室并穿过炭化室与煤料接触的、离开炭化炉时进入荒煤气中的非可燃组分。

[0096] 燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值通常大于 0.50、一般大于 0.85 最好大于 0.95。燃烧室控温组分比值的定义是：特定燃烧室控温组分体积量与全部燃烧室控温组分体积量之比。5、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于：

[0097] 燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值，使燃烧室燃烧烟气温度最终满足炭化室炭化段温度指标：块煤通过此段被加热到通常为 $600 \sim 850^\circ\text{C}$ 、一般为 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 、最好为 $780 \sim 820^\circ\text{C}$ 的温度。

[0098] 燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值，使燃烧室燃烧烟气温度通常为 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 、一般为 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 、最好为 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 。

[0099] 本发明燃烧室全部进料气满足以下通常规定：燃烧室全部进料气划分为虚拟供氧体和虚拟燃料体；虚拟供氧体由氧气组分和第一部分 CO_2 组分构成，第一部分 CO_2 组分体积数量与氧气组分体积数量之比按 $1.50 \sim 5.25$ 计算（即虚拟供氧体中氧气组分体积浓度为 $16 \sim 40\%$ ）， CO_2 组分的控温组分比值大于 0.50；虚拟燃料体体积热值为 $1400 \sim 2600\text{KCAL}/\text{Nm}^3$ ；

[0100] 本发明燃烧室全部进料气满足以下一般规定：虚拟供氧体由氧气组分和第一部分 CO_2 组分构成，第一部分 CO_2 组分体积数量与氧气组分体积数量之比按 $1.85 \sim 3.76$ 计算（即虚拟供氧体中氧气组分体积浓度为 $21 \sim 35\%$ ）， CO_2 组分的控温组分比值大于 0.90；虚拟燃料体体积热值为 $1700 \sim 2400\text{KCAL}/\text{Nm}^3$ ；

[0101] 本发明制取低 CO_2 离环煤气时，其特征在于：①在造气部分，至少一部分脱油后荒煤气进入变压吸附分离部分 PSA1008，吸附工况时，脱油后荒煤气穿过吸附剂床层时，吸附剂选择性吸附 CO_2 及更易被吸附组分， H_2 、 CH_4 、 CO 等组分穿过吸附剂床层成为脱 CO_2 煤气；至少一部分脱 CO_2 煤气用作炭化室载热组分返回炭化炉炭化室，形成炭化室载热组分内循环气体；解吸工况时，得到富 CO_2 气体，至少一部分富 CO_2 气体返回炭化炉燃烧室提供燃烧室控温组分，形成燃烧室控温组分内循环气体；在造气部分没有返回炭化炉的煤气（荒煤气和或脱 CO_2 煤气）用作离环煤气。

[0102] 本发明，在造气部分，基于脱油荒煤气的物流采用变压吸附分离方法分离出富 CO_2 气体，至少一部分富 CO_2 气体返回炭化炉燃烧室提供燃烧室控温组分，形成燃烧室控温组分内循环气体。

[0103] 本发明，在造气部分，基于脱油荒煤气的物流采用变压吸附分离方法分离出脱 CO_2 煤气，至少一部分脱 CO_2 煤气返回炭化炉炭化室提供炭化室载热组分，形成炭化室载热组分内循环气体。

[0104] 本发明，在离环煤气加工部分，基于离环煤气的物流采用变压吸附分离方法分离

出富 CO₂ 气体 WH, 至少一部分 WH 返回炭化炉燃烧室作燃烧室控温组分, 形成燃烧室控温组分外循环气体。

[0105] 本发明, 在离环煤气加工部分, 基于离环煤气的物流采用变压吸附分离方法分离出贫 H₂、贫 CO₂ 气体返回炭化炉燃烧室提供燃烧室燃料组分, 形成燃烧室燃料组分外循环气体。

[0106] 本发明形成生产高热值燃料气工艺时, 其特征在于: ①在造气部分, 脱油后荒煤气进入变压吸附分离部分 PSA1008, 吸附工况时, 脱油后荒煤气穿过吸附剂床层, 吸附剂选择性吸附 CO₂ 及更易被吸附组分, H₂、CH₄、CO 等组分穿过吸附剂床层成为高热值煤气, 一部分高热值煤气返回炭化炉炭化室, 用作炭化室载热组分, 形成炭化室载热组分内循环气体。变压吸附分离部分 PSA1008 的操作条件通常为: 吸附过程压力介于 0.13 ~ 0.5MPa (绝压); 均压降压过程结束时, 吸附塔压力介于 0.07 ~ 0.13MPa (绝压); 逆向抽真空步骤结束时, 吸附塔压力介于 0.003 ~ 0.03MPa (绝压); 吸附剂床层为活性氧化铝、活性炭、硅胶中的一种或由其中几种构成分层组合床, 净化气的 CO₂ 体积浓度小于 15%, 解吸气二氧化碳体积浓度大于 90%。变压吸附分离部分 PSA1008 的操作条件较佳者为: 吸附过程压力介于 0.15 ~ 0.3MPa (绝压); 吸附剂床层为活性氧化铝、硅胶构成的分层组合床, 净化气的 CO₂ 体积浓度小于 10%, 解吸气二氧化碳体积浓度大于 95%。变压吸附分离部分 PSA1008, 部分或全部解吸气返回炭化炉燃烧室, 提供燃烧室控温组分, 形成燃烧室控温组分内循环气体。

[0107] 本发明形成第一种离环煤气生产氢气和燃料气工艺时, 其特征在于: ②离环煤气加工部分包含氢提纯部分 PSA2089; 在 PSA2089 部分, 吸附工况时, 原料气穿过吸附剂床层时, 吸附剂选择性吸附非氢组分, 氢气组分穿过吸附剂床层成为 PSA2089 净化气, PSA2089 解吸气用作燃料气。PSA2089 的操作条件通常为: 吸附过程压力介于 0.5 ~ 2.5MPa (绝压); 均压降压过程结束时, 吸附塔压力介于 0.25 ~ 0.40MPa (绝压); 逆向放气过程结束时, 吸附塔压力介于 0.13 ~ 0.15MPa (绝压); 吸附剂床层为活性炭、硅胶、沸石分子筛中的一种或由其中几种构成分层组合床, 净化气的 H₂ 体积浓度大于 95%, H₂ 体积收率大于 92%。PSA2089 的操作条件一般为: 吸附过程压力介于 0.6 ~ 1.5MPa (绝压); 逆向抽真空 VC 步骤结束时, 吸附塔压力介于 0.02 ~ 0.05MPa (绝压); 净化气的 H₂ 体积浓度大于 99%, H₂ 体积收率大于 90%。

[0108] 本发明形成第二种离环煤气生产氢气和燃料气工艺时, 其特征在于: ②离环煤气加工部分包含脱 CO₂ 部分 PSA2008 和氢提纯部分 PSA2009; 在 PSA2008 部分, 吸附工况时, 原料气穿过吸附剂床层时, 吸附剂选择性吸附 CO₂ 及更易被吸附组分, H₂、CH₄、CO 等组分穿过吸附剂床层成为 PSA2008 净化气, 至少一部分 PSA2008 解吸气返回炭化炉燃烧室, 提供燃烧室控温组分, 形成燃烧室控温组分外循环气体; 在 PSA2009 部分, 吸附工况时, 原料气穿过吸附剂床层时, 吸附剂选择性吸附非氢组分, 氢气组分穿过吸附剂床层成为 PSA2009 净化气, PSA2009 解吸气用作富甲烷气。脱 CO₂ 部分 PSA2008 的操作条件通常为: 吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.8MPa (绝压); 均压降压过程结束时, 吸附塔压力介于 0.07 ~ 0.13MPa (绝压); 逆向抽真空 VC 步骤结束时, 吸附塔压力介于 0.003 ~ 0.03MPa (绝压); 吸附剂床层为活性氧化铝、活性炭、硅胶中的一种或由其中几种构成分层组合床, 净化气的 CO₂ 体积浓度小于 15%, 解吸气二氧化碳体积浓度大于 90%。氢提纯部分 PSA2009 的操作条件通常为: 吸附过程压力介于 0.5 ~ 2.5MPa (绝压); 均压降压过程结束时, 吸附塔压力介于 0.25 ~

0.4MPa(绝压);逆向放气过程结束时,吸附塔压力介于0.13~0.15MPa(绝压);吸附剂床层为活性炭、硅胶、沸石分子筛中的一种或由其中几种构成分层组合床,净化气的 H_2 体积浓度大于95%, H_2 体积收率大于90%。

[0109] 本发明形成第三种离环煤气生产氢气和燃料气工艺时,其特征在于:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分2100脱 CO_2 部分PSA2008和氢提纯部分PSA2009;一氧化碳变换制氢部分2100操作条件通常为:一氧化碳转化率大于85%、氧气全部转化、有机硫转化率大于85%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于350℃、压力为0.3~0.8MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为300~2500标准立方米原料气/立方米催化剂、水蒸汽/一氧化碳之分子比为1.3~6.0;变换气降低温度至30~50℃脱水后进入脱 CO_2 部分PSA2008;脱 CO_2 部分PSA2008的操作条件通常为:吸附过程压力介于0.2~0.7MPa(绝压);净化气的 CO_2 体积浓度小于10%,解吸气二氧化碳体积浓度大于95%。氢提纯部分PSA2009的操作条件通常为:吸附过程压力介于0.6~1.5MPa(绝压);逆向抽真空VC步骤结束时,吸附塔压力介于0.02~0.05MPa(绝压);净化气的 H_2 体积浓度大于99%, H_2 体积收率大于94%。一氧化碳变换制氢部分2100操作条件一般为:一氧化碳转化率大于90%、氧气全部转化、有机硫转化率大于90%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于300℃、压力为0.3~0.6MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为500~2000标准立方米原料气/立方米催化剂、水蒸汽/一氧化碳分子比为1.5~4.5;变换气降低温度至35~45℃脱水后进入脱 CO_2 部分PSA2008;脱 CO_2 部分PSA2008的操作条件一般为:吸附过程压力介于0.2~0.5MPa(绝压);净化气的 CO_2 体积浓度小于7%,解吸气二氧化碳体积浓度大于97%。氢提纯部分PSA2009的操作条件一般为:吸附过程压力介于0.7~1.2MPa(绝压);净化气的 H_2 体积浓度大于99%, H_2 体积收率大于96%。一氧化碳变换制氢部分2100操作条件较佳者为:一氧化碳转化率大于95%、氧气全部转化、有机硫转化率大于95%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于250℃、压力为0.3~0.5MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为800~1500标准立方米原料气/立方米催化剂、水蒸汽/一氧化碳分子比为1.5~3.5;变换气降低温度至30~50℃脱水后进入脱 CO_2 部分PSA2008;变压吸附分离分离部分PSA2008的操作条件较佳者为:吸附过程压力介于0.15~0.4MPa(绝压);吸附剂床层为活性氧化铝、硅胶构成分层组合床,净化气的 CO_2 体积浓度小于10%,解吸气二氧化碳体积浓度大于95%。

[0110] 本发明形成离环煤气主产氢气工艺时,其特征在于:②在氢提纯部分PSA2009,部分或全部PSA2009解吸气返回炭化炉燃烧室,提供燃烧室燃料组分,形成燃烧室燃料组分外循环气体。

[0111] 本发明提供燃烧室控温组分 CO_2 的物流可以用作取热体,比如至少一部分提供燃烧室控温组分 CO_2 的物流与锅炉的高温烟气换热后所得热态气体进入燃烧室,或者比如至少一部分提供燃烧室控温组分 CO_2 的物流与硫磺回收装置高温尾气换热后所得热态气体进入燃烧室。

[0112] 本发明提供燃烧室控温组分 CO_2 的物流可以是带压的工艺排放气,比如至少一部分提供燃烧室控温组分 CO_2 的物流为来自煤制天然气过程的排放气。

[0113] 本发明形成离环煤气制甲醇原料气工艺时,其特征在于:①在离环煤气加工部分,

至少一部分离环煤气用作制甲醇原料气。

[0114] 本发明形成第一种离环煤气制甲醇原料气工艺时,通常的操作条件是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.0 ~ 2.5。离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;一氧化碳变换制氢部分 3100 操作条件为:一氧化碳转化率调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.5、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 3.0 ~ 15MPa(绝压)、水蒸汽 / 一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.5;离开变换反应器的热态变换气进入甲醇合成反应器。

[0115] 本发明形成第一种离环煤气制甲醇原料气工艺时,一般的操作条件是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;一氧化碳变换制氢部分 3100 操作条件为:一氧化碳转化率调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.5、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 3.0 ~ 15MPa(绝压)、水蒸汽 / 一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.5;离开变换反应器的热态变换气进入甲醇合成反应器的循环气原料中。

[0116] 本发明形成第一种离环煤气制甲醇原料气工艺时,较佳的操作条件是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;离环煤气经过加氢脱杂质步骤,将有机硫转化为硫化氢、将氧转化为水,转化气分为两路,第一路转化气经过一氧化碳变换部分 3100 得到变换气,变换气与第二路转化气的混合气的 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0。

[0117] 本发明形成第一种离环煤气制甲醇原料气工艺时,一氧化碳变换部分 3100 的操作条件通常是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;一氧化碳变换制氢部分 3100 操作条件为:一氧化碳转化率大于 50%、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 3.0 ~ 15MPa(绝压)、水蒸汽 / 一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.5。

[0118] 本发明形成第一种离环煤气制甲醇原料气工艺时,一氧化碳变换部分 3100 的操作条件一般是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,一氧化碳变换制氢部分 2100 操作条件为:一氧化碳转化率大于 65%。

[0119] 本发明形成第一种离环煤气制甲醇原料气工艺时,一氧化碳变换部分 3100 的操作条件较佳者是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,一氧化碳变换制氢部分 2100 操作条件为:一氧化碳转化率大于 85%。

[0120] 本发明形成第二种离环煤气制甲醇原料气工艺时,操作条件通常是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 4100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO_2 部分 PSA4108,PSA4108 脱 CO_2 气用作制甲醇原料气;

[0121] 本发明形成第二种离环煤气制甲醇原料气工艺时,操作条件一般是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 4100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO_2 部分 PSA4108,PSA4108 脱 CO_2 气用作制甲醇原料气;一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为:一氧化碳转化率调节变换气 H_2/CO 分子比

为 1.5 ~ 2.0、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%；一氧化碳变换催化剂床层操作条件为：平均反应温度低于 350℃、压力为 0.3 ~ 0.8MPa（绝压）、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 300 ~ 2500 标准立方米原料气 / 立方米催化剂、水蒸汽 / 一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.0；脱 CO₂ 部分 PSA4108 的操作条件为：吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.7MPa（绝压）；净化气的 CO₂ 体积浓度小于 10%，解吸气二氧化碳体积浓度大于 95%。

[0122] 本发明形成第二种离环煤气制甲醇原料气工艺时，操作条件较佳着是：②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为：一氧化碳变换催化剂床层操作压力为 0.3 ~ 0.6MPa（绝压）；脱 CO₂ 部分 PSA4108 的操作条件为：吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.5MPa（绝压）；净化气的 CO₂ 体积浓度小于 7%，解吸气二氧化碳体积浓度大于 97%。

[0123] 本发明形成第二种离环煤气制甲醇原料气工艺时，操作条件优选为：②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为：一氧化碳变换催化剂床层操作压力为 0.3 ~ 0.5MPa（绝压）；脱 CO₂ 部分 PSA4108 的操作条件为：吸附过程压力介于 0.15 ~ 0.4MPa（绝压）；净化气的 CO₂ 体积浓度小于 7%，解吸气二氧化碳体积浓度大于 97%；吸附剂床层为活性氧化铝、硅胶构成分层组合床。

[0124] 本发明形成第三种离环煤气制甲醇原料气工艺时，操作条件通常为：②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 4100，离环煤气经过加氢脱杂质步骤，将有机硫转化为硫化氢、将氧转化为水，转化气分为两路，第一路转化气经过一氧化碳变换部分 4100 得到变换气，变换气与第二路转化气的混合气的 H₂/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0；变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO₂ 部分 PSA4108，PSA4108 脱 CO₂ 气用作制甲醇原料气；

[0125] 本发明形成第三种离环煤气制甲醇原料气工艺时，操作条件一般为：②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为：一氧化碳转化率调节变换气 H₂/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%；一氧化碳变换催化剂床层操作条件为：平均反应温度低于 350℃、压力为 0.3 ~ 0.8MPa（绝压）、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 300 ~ 2500 标准立方米原料气 / 立方米催化剂、水蒸汽 / 一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.0；脱 CO₂ 部分 PSA4108 的操作条件为：吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.7MPa（绝压）；净化气的 CO₂ 体积浓度小于 10%，解吸气二氧化碳体积浓度大于 95%。

[0126] 本发明形成第三种离环煤气制甲醇原料气工艺时，操作条件较佳着为：②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为：一氧化碳变换催化剂床层操作压力为 0.3 ~ 0.6MPa（绝压）；脱 CO₂ 部分 PSA4108 的操作条件为：吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.5MPa（绝压）；净化气的 CO₂ 体积浓度小于 7%，解吸气二氧化碳体积浓度大于 97%。

[0127] 本发明形成第三种离环煤气制甲醇原料气工艺时，操作条件优选为：②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为：一氧化碳变换催化剂床层操作压力为 0.3 ~ 0.5MPa（绝压）；脱 CO₂ 部分 PSA4108 的操作条件为：吸附过程压力介于 0.15 ~ 0.4MPa（绝压）；净化气的 CO₂ 体积浓度小于 7%，解吸气二氧化碳体积浓度大于 97%；吸附剂床层为活性氧化铝、硅胶构成分层组合床。

[0128] 本发明形成离环煤气制甲醇集成工艺时特征在于：②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 5100、甲烷水蒸汽转化部分 5200、合成甲醇部分 5300，离开变换反应器的热态变换气进入甲烷水蒸汽转化过程得到高温转化气，转化气以适当高的温度状态直接进入合成甲醇反应器或进入合成甲醇反应器进料中。

具体实施方式

[0129] 以下详细描述本发明。

[0130] 本发明所述的压力,指的是绝对压力。

[0131] 本发明所述的气体组分浓度,未特别指明时,均为体积浓度。

[0132] 本文以中钢集团鞍山热能研究院和湖北黄冈华兴冶金窑炉有限责任公司的大型直立炉(60万t/a直立炉)兰炭装置技术为例说明本发明对内热式兰炭装置的工艺改进。然而这并不能限定本发明应用领域。

[0133] 本段用于描述常规工艺的“炭化过程和炭化炉载热体循环部分”(或称之为造气部分)的工艺流程。由备煤工段运来的合格的装炉煤首先装入炉顶最上部的煤槽内,再经放煤旋塞和辅助煤箱装入炭化室内。连续向炭化室加煤。加入炭化室的块煤自上而下移动,与燃烧室送入炭化室的高温气体逆流接触。炭化室的上部为预热段,块煤在此段被加热到350℃左右;块煤继续向下移动进入炭化室中部的干馏段,块煤通过此段被加热到780~820℃,并被炭化为兰炭;兰炭通过炭化室下部的冷却段时,被通入此段载热体循环煤气冷却到180~250℃成为温炭,温炭进入熄炭段(熄焦段)被熄焦水冷却到80℃左右,用刮板放焦机连续排出后,通过溜槽落到烘干机上。煤料在炭化过程中产生的煤气、燃烧室进入炭化室的高温废气及冷却焦炭时产生的煤气的混合气(荒煤气),经上升管、桥管进入集气槽,150~200℃左右的混合气(荒煤气)在桥管和集气槽内经循环氨水喷洒被冷却至80℃左右。冷却后的煤气经吸气管与冷凝下来的氨水焦油一起进入煤气净化工段。直立炉加热用的煤气是经过煤气净化工段进一步冷却和净化后的煤气。直立炉加热用的空气由空气鼓风机加压后供给,煤气和空气经烧嘴混合,在水平火道内燃烧,燃烧产生的高温废气,通过在炭化室侧墙面上均匀分布的进气孔进入炭化室,利用高温废气的热量将煤料进行炭化。自直立炉出来的荒煤气,在集气管被循环氨水喷洒冷却至80~90℃后,沿吸煤气管经气液分离器进入洗涤塔;氨水由洗涤塔上部喷淋,下部带有焦油的氨水进入热环水槽;煤气由直冷洗涤塔下部进入,上部排出进入间冷器;将煤气由80℃冷却到40~45℃。煤气经直、间冷却器后进入罗茨鼓风机加压,经电捕焦油器后作为净化煤气使用。在常规工艺中,大量荒煤气直接送回直立炉燃烧室、污水焚烧等作为燃料。从气液分离器及直冷洗涤塔出来的焦油氨水,自流入热环水槽静置分离焦油,焦油用泵送至焦油贮槽脱水,热循环氨水用泵送至炉顶集气管及直冷洗涤塔循环使用。从间冷器出来的焦油氨水,自流入冷环水槽静置分离焦油,焦油用泵送至焦油贮槽脱水,冷循环氨水用泵送至间冷器循环使用。从焦油贮槽脱水后的焦油(水分<4%)送至焦油加工车间或装车外运。

[0134] 按照常规工艺,大量荒煤气直接做燃料,造成氢气价值的极大浪费。氢气标准低位热值2580千卡/标准立方米,甲烷标准低位热值8589千卡/标是氢气标准热值的3.33倍,甲烷(参照天然气估价)价格1.5~2.5元/标准立方米,按等热值等价计算,氢气价值仅0.45~0.75元/标准立方米,而作为化工原料,氢气价值可达1.5~2.5元/标准立方米,很明显,氢气价值浪费巨大1.05~1.75元/标准立方米。由于直立炉用燃料气热值不宜低于1700~1800千卡/标准立方米,而常规工艺变换气变压吸附提氢尾气热值介于1100~1350千卡/标准立方米,无法大量使用,不得不使用氢含量高的荒煤气。而本发明的一个功能是消除或降低兰炭装置燃料用荒煤气数量,减少氢气浪费。方法是制造高热值变

换气变压吸附提氢过程的解吸气（贫氢气体）进行替换。大型直立炉（60 万 t/a 直立炉）兰炭装置，常规工艺，直立炉加热用回炉煤气中“ $H_2+CO \times 95\%$ ”体积浓度约 40.3%，如果烧掉了 11000 标准立方米 / 小时的荒煤气，相当于烧掉了 4000 标准立方米 / 小时的氢气，氢气价格与燃料价格差额按 1.0 元 / 标准立方米计算，价值相差 4000 元 / 时，每年按 7920 小时计算，高达 3168 亿元 / 年，价差巨大。

[0135] 以下详细描述本发明所述煤气湿法脱硫化氢和溶剂直接氧化再生制硫磺组合工艺。

[0136] 本发明可能需要与煤气湿法脱硫化氢和溶剂直接氧化再生制硫磺组合工艺配合使用，所述煤气湿法脱硫化氢工艺指的是：脱硫化氢溶剂为含溶剂组分的水溶液，所述溶剂直接氧化再生制硫磺指的是：在富溶剂与含氧气体（通常为空气）直接接触完成溶剂组分再生的同时富溶剂中硫化氢转化为硫磺（比如泡沫硫）。所述煤气湿法脱硫化氢和溶剂直接氧化再生制硫磺组合工艺有多种，比如改良蒽醌二磺酸钠法（ADA 法）、钛菁钴磺酸盐脱硫法（PDS 法）、“PDS+ 栲胶法”（栲胶法），一般以碱性碳酸钠、氨水溶液等吸收煤气中的硫化氢，具有处理能力大，脱硫和再生均能连续进行，劳动强度小等优点，在脱除硫化氢同时也能脱除氰化氢，被国内外焦化厂普遍采用。目前，以改良蒽醌二磺酸钠法（ADA 法）和“PDS+ 栲胶法”（栲胶法）最为成熟。

[0137] 改良蒽醌二磺酸钠法（ADA 法）脱硫溶液由稀碳酸钠溶液中添加等比例的 2,6- 和 2,7- 蒽醌二磺酸（ADA）的钠盐溶液及一些其他组分配制而成。具有脱硫效率高（可达 99.5% 以上）、煤气适应性强、温度压力适应范围广、脱硫液无毒、设备腐蚀性小、副产品硫磺质量高等优点。在焦化厂已得到了广泛应用。但其存在容易堵塞、ADA 价格昂贵等缺点。

[0138] 栲胶法是在改良 ADA 法的基础上进行改进、研究发展起来的一种更先进的煤气脱硫技术，采用栲胶代替 ADA。栲胶法以氨水为吸收液，以 PDS 为催化剂并添加栲胶等助催化剂。PDS 是一种聚合物，其主要成分为双核酞菁钴六磺酸铵，对 H_2S 液相氧化反应有极高的催化性能，PDS 和助催化剂栲胶等成分联合作用可以提供更高的催化活性。助催化剂的作用主要是：使氧更易络合、加快硫原子的脱落、具有良好的清塔效果。栲胶是以天然野生植物为主要原料制备的林化产品，其价格低廉，为 ADA 的 1/6。栲胶法脱硫与改良 ADA 法相比，在气体净化度、溶液硫容量、硫回收率等主要技术指标上均可以相媲美。栲胶法典型工业应用流程如下：来自前工序冷鼓工工段的粗煤气（微正压）先进入湍球塔下部与塔顶喷淋下来的脱硫液逆流接触，湍球塔内聚丙烯小球不断湍动从而增大接触面积，提高脱硫效率，而后依次串联进入两极填料脱硫塔下部与塔顶喷淋下来的脱硫液逆流接触吸收后（脱硫液与煤气完全逆流），煤气中 H_2S 含量可以达到 $0.02g/Nm^3$ 以下，经捕雾工段除去雾滴后送至后续工工段。从湍球塔中吸收了 H_2S 和 HCN 的脱硫液流入溶液循环槽，经补充浓氨水和催化剂溶液后用溶液循环泵送至再生塔（A）底部与空压站送来的压缩空气并流进入进行再生，再生液从再生塔上部返回湍球塔顶喷洒脱硫，如此循环使用；来自再生塔（B）的脱硫贫液先入脱硫塔（B），在此吸收了 H_2S 和 HCN 的脱硫液流至半贫液槽同样补充浓氨水和催化剂溶液后，经半贫液泵加压后入脱硫塔（A），在脱硫塔（A）内吸收了 H_2S 和 HCN 的脱硫液流至富液槽用富液泵抽送至再生塔（B）与空压站送来的压缩空气并流进入进行再生，再生后的贫液从塔上部返回脱硫塔（B）顶喷洒脱硫，如此循环使用。再生塔内产生的硫泡沫则由再生塔顶部扩大部分自流入硫泡沫槽，再由硫泡沫泵加压后送入熔硫釜，生产硫磺外售。栲胶

法工艺特点如下：

[0139] ①根据煤气脱硫化氢精度的不同要求，确定脱硫化氢传质工段的设置，可以采用单塔、两塔串联或三塔串联吸收，可脱有机硫和无机硫及氰化氢，脱硫脱氰效率高；可以将煤气中的硫化氢含量脱至 ≤ 20 毫克/标准立方米；

[0140] ②再生采用塔式进行，压缩空气鼓吹，氧化再生速度快，保证了硫泡沫的生成和漂浮过程有足够的行程；

[0141] ③“PDS+ 栲胶”复合催化剂，催化剂活性高，用量少，加之价格低廉，可显著降低催化剂费用；

[0142] ④采用煤气中自身含有的氨为碱源，可以减少外供碱源数量，降低生产成本；

[0143] ⑤吸收与再生均在常温下进行，工艺简单，流程短，设备材料要求不高，制造费用低；

[0144] ⑥硫回收可直接回收为硫磺，硫泡沫分离效果好，不易堵塞，系统运行稳定。

[0145] 由于栲胶法具备上述优点，目前设计的煤焦化工程项目脱硫工序中，多数采用该工艺。本发明所述煤气湿法脱硫化氢和溶剂直接氧化再生制硫磺组合工艺，以栲胶法为优选方法。

[0146] 基于本发明的目的，为了保证耐硫型一氧化碳变换催化剂的反应活性，反应气流（变换原料气）中的硫化氢体积浓度必须维持在一个合理高的水平（不宜低于100PPm、通常高于200PPm、特别地高于300PPm）。

[0147] 基于本发明对离环煤气进行脱 CO_2 处理并形成内循环 CO_2 气的基本功能，本发明将净化荒煤气的硫化氢体积浓度可以控制在一个较高范围。

[0148] 本发明将净化荒煤气的硫化氢体积浓度控制在一个较高范围，使煤气湿法脱硫化氢过程的脱硫化氢传质工段必须的传质理论级较少，通常采用单塔或两塔串联吸收即可。

[0149] 本发明将富 CO_2 解吸气（同时也是富硫化氢解吸气）引入上游工序完成了外排荒煤气的脱硫化氢，在粗法脱硫化氢步骤实现了精脱硫。

[0150] 以下详细描述本发明所述 CO_2 外循环气脱硫化氢过程DHS。

[0151] 脱硫化氢过程DHS，可以采用任何一种可行的方法。

[0152] CO_2 外循环气脱硫化氢过程DHS的一种方法是，将 CO_2 外循环气送入兰炭炉燃烧室， CO_2 循环气携带的硫化氢进入荒煤气脱硫化氢过程的气液传质工段，利用荒煤气脱硫化氢过程完成硫化氢回收，同时 CO_2 循环气携带的碳三、乙烯等组分作为燃料被利用并燃烧转化为易于分离的 H_2O 和 CO_2 。

[0153] CO_2 外循环气脱硫化氢过程的另一种方法是，设立独立的 CO_2 循环气脱硫化氢过程，荒煤气脱硫化氢过程使用的溶剂首先与 CO_2 循环气接触后串联进入荒煤气脱硫化氢过程的气液传质工段。

[0154] 可以直接从净化荒煤气中提取氢气，但是在最大限度提取氢气为目标时通常采用一氧化碳变换造氢，然后从变换气中提取氢气。

[0155] 根据离环煤气组成、温度、压力条件，离环煤气成为一氧化碳变换反应原料气之前，可能需要经过脱除杂质（可能存在的焦油、萘、尘）、增加水蒸汽浓度（满足变换反应需要的水炭分子比）、压缩升压、升温、除氧（催化加氢除氧）等步骤的某一步骤或全部步骤。

[0156] 以下详细描述本发明所述离环煤气脱焦油部分2105。

[0157] 根据需要,本发明设置离环煤气脱焦油部分 2105,由于离环煤气中含有焦油等杂质,为了延长变换催化剂寿命、提高 PSA 变压吸附提氢吸附剂效率等目的,进入变换过程的反应器之前,在离环煤气脱焦油部分 2105,将离环煤气中的焦油等杂质脱出得到脱焦油离环煤气,可以采用变压吸附分离方法,通常使用活性炭吸附剂吸附焦油等杂质,解吸方法是降压解吸、加热解吸和冲洗解吸组合法,冲洗气体可以是来自变换气变压吸附部分的返炭化炉解吸气等。

[0158] 比如离环煤气经压缩机升压到 0.3MPa(绝压)进入分液罐完成气液分离(液体为含油污水),气相进入预处理塔(至少为两台)除去焦油等组分,预处理后的荒煤气去后续工序。脱焦油部分最少由 2 台预处理塔组成,其中一台处于吸附脱油状态,另一台处于再生状态或备用状态。预处理部分使用活性炭吸附剂。为了保证一氧化碳变换催化剂需要的硫化氢分压,荒煤气中大部分硫化氢穿过了脱焦油部分吸附塔吸附剂床层。

[0159] 以下详细描述本发明所述脱焦油离环煤气进入增湿步骤 2106。

[0160] 在脱焦油离环煤气进入增湿步骤 2106,通常通过一级过滤器除去夹带的油污等杂物后,进入增湿塔底部,在增湿塔内与循环热水逆流接触完成水蒸发添加适量蒸汽,然后经二级过滤器除去夹带的液体水、油污等杂质后成为变换过程原料气。根据操作压力需要,脱焦油离环煤气进入增湿步骤之前可能需要通过压缩机增压。

[0161] 以下详细描述本发明所述离环煤气一氧化碳变换制氢过程 2100。

[0162] 所述一氧化碳变换制氢过程 2100,通常使用一氧化碳变换催化剂。变换过程原料气(脱油增湿后离环煤气)完成一氧化碳变换得到的最终反应流出物,通常经冷凝冷却至 35~45℃完成气液分离,所得气体可以用作后续变压吸附部分原料气,根据离环煤气组成、一氧化碳变换率的不同,变压吸附原料气的组成而在一定范围内变化。

[0163] 离环煤气一氧化碳变换制氢过程 2100 操作条件,应根据具体的原料气组成、选用的催化剂、具体的操作目标而定,其范围是很宽的。

[0164] 离环煤气一氧化碳变换制氢过程 2100 操作条件一般为:一氧化碳转化率大于 85%、氧气全部转化、有机硫转化率大于 85%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件一般为:平均反应温度低于 350℃、压力为 0.2~2.5MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 50~15000 标准立方米原料气/立方米催化剂、水蒸汽/一氧化碳之分子比为 1.3~6.0;所述变压吸附原料气温度一般为 30~50℃。

[0165] 离环煤气一氧化碳变换制氢过程 2100 操作条件通常为:一氧化碳转化率大于 90%、氧气全部转化、有机硫转化率大于 90%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件通常为:平均反应温度低于 300℃、压力为 0.3~1.5MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 150~5000 标准立方米原料气/立方米催化剂、水蒸汽/一氧化碳分子比为 1.5~4.5;所述变压吸附原料气温度通常为 35~45℃。

[0166] 离环煤气一氧化碳变换制氢过程 2100 操作条件优选为:一氧化碳转化率大于 95%、氧气全部转化、有机硫转化率大于 95%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件优选为:平均反应温度低于 250℃、压力为 0.3~0.8MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 450~1650 标准立方米原料气/立方米催化剂、水蒸汽/一氧化碳分子比为 1.5~3.5;所述变压吸附原料气温度优选为 35~45℃。

[0167] 内循环煤气采用 PSA 技术分离出燃烧室控温组分时,按照本发明,需要设置 CO₂

分离部分 PSA1008。

[0168] 离环煤气采用 PSA 技术制氢时,按照本发明,可以设置脱 CO₂ 部分 2008 和氢提纯部分 2009,也可以仅设置氢提纯部分 2089。

[0169] 以下详细描述本发明所述变压吸附部分使用的吸附剂。

[0170] 吸附是指:当两种相态不同的物质接触时,其中密度较低物质的分子在密度较高的物质表面被富集的现象和过程。具有吸附作用的物质(一般为密度相对较大的多孔固体)被称为吸附剂,被吸附的物质(一般为密度相对较小的气体或液体)称为吸附质。吸附按其性质的不同可分为四大类,即:化学吸附、活性吸附、毛细管凝缩和物理吸附。变压吸附(PSA)气体分离装置中的吸附主要为物理吸附。物理吸附是指依靠吸附剂与吸附质分子 CO₂ 间的分子力(包括范德华力和电磁力)进行的吸附。其特点是:吸附过程中没有化学反应,吸附过程进行的极快,参与吸附的各相物质间的动态平衡在瞬间即可完成,并且这种吸附是完全可逆的。变压吸附气体分离工艺过程之所以得以实现是由于吸附剂在这种物理吸附中所具有的两个基本性质:一是对不同组分的吸附能力不同,二是吸附质在吸附剂上的吸附容量随吸附质的分压上升而增加,随吸附温度的上升而下降。利用吸附剂的第一个性质,可实现对混合气体中某些组分的优先吸附而使其它组分得以提纯;利用吸附剂的第二个性质,可实现吸附剂在低温、高压下吸附而在高温、低压下解吸再生,从而构成吸附剂的吸附与再生循环,达到连续分离气体的目的。变压吸附吸附剂的解吸方法有降压解吸、加热解吸和冲洗解吸及其组合多种方法。所述变压吸附提氢过程使用的吸附剂都是具有较大比表面积 of 的固体颗粒,主要有:活性氧化铝类、活性炭类和分子筛类。吸附剂最重要的物理特征包括孔容积、孔径分布、表面积和表面性质等。不同的吸附剂由于有不同的孔隙大小分布、不同的比表面积和不同的表面性质,因而对混合气体中的各组分具有不同的吸附能力和吸附容量。对于组成复杂的原料气 F,在实际应用中通常使用多种吸附剂,按吸附性能依次分层装填组成复合吸附床,以达到分离目的。变压吸附在操作稳定的情况下,吸附剂寿命相当长,一般可达 8~10 年甚至更长。基于吸附剂所具有的这种吸附杂质组分的能力远强于吸附氢气能力的特性,实现原料气 F 中的氢气提纯。吸附剂对气体的吸附性能主要通过实验测定的吸附等温线来评价,优良的吸附性能和较大的吸附容量是优良吸附剂的基本条件。同时,工业上变压吸附装置选择吸附剂时,必须考虑吸附剂对各组分的分离系数应尽可能大。所谓的分离系数是指:在达到吸附平衡时,(弱吸附组分在吸附床死空间中残余量/弱吸附组分在吸附床中的总量)与(强吸附组分在吸附床死空间中残余量/强吸附组分在吸附床中的总量)之比。分离系数越大,分离越容易。一般而言,变压吸附氢提纯装置中的吸附剂分离系数不宜小于 3。另外,在工业变压吸附过程中还应考虑吸附与解吸间的矛盾。一般而言,吸附越容易则解吸越困难。如对硫化氢等强吸附质,应选择吸附能力相对较弱的吸附剂如硅胶等,以使吸附容量适当而解吸较容易;而对 N₂、O₂、CO 等弱吸附质,就应选择吸附能力相对较强的吸附剂如分子筛、CO 专用吸附剂等,以使吸附容量更大、分离系数更高。此外,在吸附过程中,由于吸附床内压力是不断变化的,因而吸附剂还应有足够的强度和抗磨性。

[0171] 在变压吸附部分常用的几种吸附剂中,高空隙活性氧化铝 (Al₂O₃) 属于对水有强亲和力的固体,一般采用三水合铝或三水铝矿的热脱水或热活化法制备,物理化学性能极其稳定,抗磨损、抗破碎、无毒,主要装填在吸附塔的底部,吸附原料气 F 中的水分,用于气

体的干燥,防止其他吸附剂吸水后吸附力降低。硅胶类吸附剂,主要用于脱除水、硫化氢、二氧化碳、重烃等,硅胶对硫化氢、二氧化碳、甲烷、氮体系中的硫化氢有高的分离系数,硅胶特别是细孔硅胶对二氧化碳、甲烷、氮体系中的二氧化碳有高的分离系数。活性炭类吸附剂是以煤为原料经特别的化学和热处理得到的孔隙特别发达的专用活性炭,属于耐水型无极性吸附剂,其特点是表面所具有的氧化物基因和无机物杂质使表面性质表现为弱极性或无极性,加上活性炭所具有的特别大的内表面积,使得活性炭成为一种能大量吸附多种弱极性和非极性有机分子的优良吸附剂,通常装填于吸附塔的中部,主要用于脱除与氢气共存的二氧化碳和部分甲烷,因为价格低廉且吸附容量较大,是一种大量使用的常用吸附剂。沸石分子筛类吸附剂是一种具有立方体骨架结构、含碱土元素的结晶态偏硅铝酸盐,属于强极性吸附剂,有着非常一致的孔径结构和极强的吸附选择性,通常装填于吸附塔的上部,主要用于脱除与氢气共存的氮气、一氧化碳和甲烷。

[0172] 以下详细描述本发明所述变压吸附部分使用的吸附塔的程序步骤顺序。

[0173] 本发明所述的变压吸附部分,每组吸附塔个数为 2 ~ 24 个或等多,同时处于吸附状态的塔数可以为两个或两个以上。所有的变压吸附部分,每台吸附塔均按其所在组的程序步骤顺序运行,只是时间上是相互错开的。各个工段的吸附塔处于吸附状态的塔数可以相同也可以不相同。塔数的增减,均压次数变化,隔离步骤的多少可以根据具体操作需要确定。

[0174] 以下详细描述本发明所述变压吸附部分具体操作方法。

[0175] 本文所述煤气及其变换气的变压吸附分离过程,属于煤气 $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-CO}$ -贫 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 物系或煤气变换气 $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-}$ 贫 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 物系或脱 CO_2 煤气 $\text{CO-CH}_4\text{-H}_2$ 或脱 CO_2 变换气 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 物系的分离过程,原料气组成类似于常规的合成氨造气产品或其变换气或天然气制氢变换气。合成氨工艺中的变换气变压吸附脱碳工艺可以借鉴应用于本发明工艺中的气体变压吸附脱 CO_2 步骤; $\text{CH}_4\text{-CO}$ -贫 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 物系或 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 物系的分离过程,原料气组成类似于常规的天然气制氢装置 PSA 氢提纯原料气,天然气制氢装置 PSA 氢提纯变压吸附工艺可以借鉴应用于本发明工艺中的气体变压吸附氢提纯步骤。基于上述原因,本发明不过多描述此部分内容。本文主要描述本发明的相关特殊内容。

[0176] 本发明荒煤气内循环路径中的 CO_2 分离部分 PSA1008,由于入炉煤气通常需要一定的 CO_2 含量,故通常设置分离部分 PSA1008 旁路 A,调节入炉煤气 CO_2 含量。

[0177] 本发明荒煤气内循环路径中的 CO_2 分离部分 PSA1008,由于离环煤气可以含有 CO_2 ,故可能需要分离部分 PSA1008 旁路 B,调节离环煤气 CO_2 含量。

[0178] 本发明通常存在 CO_2 外循环,这是因为燃烧室的燃烧过程和 CO 变换过程必然产生 CO_2 ,为了将其最终排出装置,必须进行 CO_2 与其它组分的分离,由于不可能实现绝对分离,而煤气中通常存在少量的比 CO_2 更易被吸附的组分如水、硫化氢、碳三烃、乙烯,故为了分离并回收利用这些组分,通常利用 CO_2 外循环将上述组分带入炭化炉燃烧室。在此基础上,视具体装置的具体情况,考虑是否设置 CO_2 内循环,当然衡量标准是经济性,主要受制因素是 CO_2 内循环流量, CO_2 内循环流量太少时不经济,此时通常不设立独立的内循环煤气 CO_2 分离部分 PSA1008。

[0179] 以下详细描述本发明所述离环煤气脱 CO_2 变压吸附部分 2008。

[0180] 本发明离环煤气脱 CO_2 变压吸附部分 2008,根据 CO_2 吸附前沿在吸附过程中不断向

上推进,吸附结束后,CO₂ 前沿与出口间有一未饱和吸附区和未吸附区的原理,将吸附塔分成上、下两段看待,下段为高浓度 CO₂ 吸附区,上段为低浓度 CO₂ 吸附区和未吸附区。脱 CO₂ 变压吸附部分,吸附过程和均压降压过程结束后,设置顺向真空解吸步骤,从出口端或上部中间排放口放出高纯度 CO₂ 气体用作排放气,控制顺向真空解吸步骤结束时的压力,使水、硫化氢、碳三烃、乙烯保留在吸附床中然后在逆向真空解吸步骤从入口端放出用作返回燃烧室的 CO₂ 外循环气,其作用是在吸附剂合理解吸条件下收集富硫化氢、碳三烃、乙烯的二氧化碳解吸气,实现获得三个分离产品的目的。

[0181] 本发明离环煤气脱 CO₂ 变压吸附部分的每个吸附塔在一次循环中依次经历以下步骤:

[0182] ①吸附 A:将原料气送入处于吸附步骤的吸附床进料口进行吸附,床层中吸附剂选择性地吸附易吸附组份 CO₂、H₂O 等,并在床层内建立了易吸附组份吸附区,相对不易吸附的组份(如氢、氮、一氧化碳、甲烷等)和一部分 CO₂ 通过整个吸附床并从出口端排出,易吸附组份吸附区在吸附过程中不断向床的出口端移动,当出口气中二氧化碳浓度达到一定值时,中止原料气,停止吸附。

[0183] ②均压降 ED:吸附结束后,吸附床内死空间气体氢、氮浓度很高,这部分气体需回收利用,这部分气体从床层出口排出时,CO₂ 的浓度将逐渐增加。这部分气体可用于本组的其它已完成抽空步骤的床层升压,根据吸附压力、床层数目,同时处于吸附状态的床层数均压降压可分为多次进行。每次均压降压气体对其它不同床层进行均压升压。本发明,吸附过程压力介于 0.15 ~ 1.5MPa(绝压)、通常选择 0.20 ~ 0.6MPa(绝压)。吸附过程压力介于 0.15 ~ 0.7MPa(绝压)时通常需要 4 或 5 次均压步骤,吸附过程压力介于 0.7 ~ 1.0MPa(绝压)时通常需要 6 次均压步骤,吸附过程压力介于 1.0 ~ 1.5MPa(绝压)时通常需要 7 次;均压降压过程结束时,吸附塔压力介于 0.12 ~ 0.13MPa(绝压);

[0184] ③顺向抽真空排气 PP:从塔上部或中部将塔中富二氧化碳气体抽出抽出,即得到富二氧化碳气体;本步骤结束时,吸附塔压力介于 0.04 ~ 0.06MPa(绝压),通常以能保证富二氧化碳气体二氧化碳浓度不低于指标值、而可燃组分浓度不高于指标值为压力下限;该控制引起 CO₂ 循环量的变化;

[0185] ④逆向抽真空 VC:从塔底部将塔内残留气体抽出,即得到富含硫化氢、水、硫化氢、碳三烃、乙烯等组分的 CO₂ 气体;本步骤结束时,吸附塔压力介于 0.003 ~ 0.03MPa(绝压),通常以能满足吸附剂彻底再生指标的压力条件为压力下限;

[0186] ⑤均压升压 ER:利用均压降压 ED 步骤的吸附床排出的气体,从出口端进入已完成抽真空步骤的吸附床,使它逐步升高压力,均压升可进行多次。每次接受的气体来自不同的床层的均压降气体。

[0187] ⑥最终升压 FR:利用吸附步骤出口气从出气端对床层进行升压,升到吸附压力。

[0188] 本发明脱 CO₂ 变压吸附分离部分吸附工况操作条件为:吸附剂床层为活性氧化铝、活性炭、硅胶中的一种或由其中几种构成分层组合床,净化气的硫化氢体积浓度通常小于 30PPm、一般小于 20PPm、特别地小于 10PPm,解吸气二氧化碳体积浓度通常大于 90%、一般大于 92%、特别地大于 95%。

[0189] 以下详细描述本发明所述离环煤气氢提纯变压吸附部分 2009。

[0190] 本发明提纯氢变压吸附部分吸附塔,可以安排顺向放压解吸步骤,其作用是在吸

附剂合理解吸条件下收集富氮气解吸气,实现从变换气中提浓 N_2 ,为提浓 CH_4 创造条件;本发明提纯氢变压吸附部分吸附塔,有逆向真空解吸步骤,其作用是作为最终解吸步骤(比如在顺向放压(收集富氮气气体)步骤之后)收集富甲烷解吸气,实现从变换气中提浓甲烷,可用作高热值燃料气。

[0191] 本发明离环煤气氢提纯变压吸附部分的每个吸附塔在一次循环中依次经历以下步骤:

[0192] ①吸附 A:将脱 CO_2 净化气送入吸附塔中处于吸附步骤的吸附塔进料端进行吸附,吸附剂依次选择性地吸附甲烷、 N_2 ,并在床层内建立了易吸附组份的吸附区,不易吸附的氢气等组份通过吸附床层从产品端排出,杂质组分吸附区在吸附过程中不断向床的产品端移动,当吸附前沿移动到床层的预留区位置时,停止吸附;

[0193] ②均压降压 ED:吸附结束后,床层死空间气体需要进一步回收,从吸附床产品端将床层内分多次将气体排出,这部分气体可用于二工段的其它已完成抽真空步骤的床层升压,也可用于一工段吸附塔床层的升压。均压降压可分多次进行,每次均压降压气体对其它不同床层进行均压气升压;本发明,吸附过程压力介于 0.5 ~ 2.0MPa(绝压)、通常选择 0.70 ~ 1.3MPa(绝压)。本发明,吸附过程压力介于 0.7 ~ 1.0MPa(绝压)时通常需要 4 次均压步骤,吸附过程压力介于 1.0 ~ 1.5MPa(绝压)时通常需要 5 次;均压降压过程结束时,吸附塔压力介于 0.25 ~ 0.4MPa(绝压);

[0194] ③顺向排气 PP:均压结束后,如吸附压力高,均压次数较少时,均压结束后床层内压力高于大气压,此时需进一步床层降压,降压可顺着吸附方向进行,也可逆着吸附方向运行。如果荒煤气含有大量氮气,这部分气体氮气浓度很高,可回收利用,通常将其用作低热值燃料气或制氮原料气;本发明,顺向排气过程结束时,吸附塔压力介于 0.20 ~ 0.25MPa(绝压);

[0195] ④逆向放气 VC:为了使床层内再生,利用床层余压,采用逆向放压的办法把吸附的部分 CO_2 、乙烷、甲烷从塔的进料端放出来,使床层得到再生;根据具体情况,当顺向降压 PP 过程结束后,吸附塔压力接近常压时,逆向放气步骤取消;通常取决于逆向放压气的甲烷浓度;本发明,逆向排气过程结束时,吸附塔压力介于 0.13 ~ 0.15MPa(绝压),通常以能直接送入气柜的压力条件为压力下限;

[0196] ⑤逆向抽真空 VC:为了使床层内彻底再生,采用逆向抽真空的办法把吸附的 CO_2 、乙烷、甲烷从塔的进料端抽出来,使床层得到再生。通常逆向抽真空解吸气经过压缩升压后进入气柜,最终可以用作高热值燃料气;本发明,逆向排气过程结束时,吸附塔压力介于 0.02 ~ 0.05MPa(绝压),通常以能满足吸附剂彻底再生指标的压力条件为压力下限;

[0197] ⑥均压升 ER:抽空结束后,利用其它床层的均压降气体从产品端进入该吸附塔,对它进行升压。同样,均压升可多次进行,每次用于均压升的气体来自不同床层不同阶段工段的均压降气体。

[0198] ⑦最终升压 FR:均升结束后,床层压力还达不到吸附压力的要求,此时用一部分正处于吸附步骤的吸附床所排出的一部分产品气对该吸附床升压直至吸附压力。

[0199] 本发明氢提纯变压吸附分离部分吸附工况操作条件为:吸附剂床层为活性氧化铝、活性炭、硅胶、沸石分子筛中的一种或由其中几种构成分层组合床,氢气回收率通常大于 85%、一般大于 90%、特别地大于 95%,氢气产品浓度通常大于 95%、一般大于 99%、特

别地大于 99.9%。

[0200] 以下详细描述本发明所述变压吸附分离部分 3100 和变压吸附分离部分 3200。

[0201] 为了降低外排富 CO₂ 解吸气携带的 H₂S 及可燃气体数量, 需要提高外排富 CO₂ 解吸气纯度时, 可以增加一个用于 CO₂ 提浓的变压吸附分离部分 3100, 在此获得的解吸气 (富含硫化氢、水、硫化氢、碳三烃、乙烯等组分的 CO₂ 气体), 通常返回本发明燃烧室。

[0202] 富氧燃烧炭化工艺, 为了提高富 N₂ 排放气纯度, 为此可以增加一个用于 N₂ 提纯的变压吸附分离部分 3200, 同时尽可能经济的降低外排富 N₂ 气携带的可燃气体数量, 需要控制外排富 N₂ 气纯度, 在此获得的解吸气 (富含甲烷等组分), 通常用作燃料气。

[0203] 以下结合荒煤气为例详细描述本发明所述自中低温煤焦油中制取粗酚的过程, 可以使用富二氧化碳气体和富氮气气体调和制备酚钠分解制粗酚二氧化碳气源。

[0204] 众所周知, 酚类是煤焦油中存在的主要化工产品之一, 煤焦油中酚类的组成和产率与配煤组成、配煤性质及炼焦操作的条件有关, 煤焦油中酚类含量波动较大, 且其中大部分是低沸点酚类 (酚、甲酚、二甲酚)。炼焦温度越高, 酚类产率越低, 其中低沸点酚减少, 而高级酚增加。

[0205] 表 7 煤热解温度与煤焦油种类关系

[0206]

序号	煤热解温度, °C	煤焦油种类
1	300 ~ 550	低温煤焦油
2	550 ~ 750	中温煤焦油
3	750 ~ 1000	中高温煤焦油
4	1000 以上	高温煤焦油

[0207] 高温煤焦油中酚含量一般为 1.0% ~ 2.5%; 煤制兰炭副产品中温煤焦油酚含量一般为 3.0% ~ 10.0%, 煤气化过程副产品低温煤焦油中油 (水上油) 酚含量一般为 5.0% ~ 30.0%。也就是说, 中低温煤焦油的低沸点酚类 (酚、甲酚、二甲酚) 含量高。

[0208] 自中低温煤焦油中提取酚具有经济意义, 这是因为: 一方面, 由于低沸点酚类的精制单酚市场高 (目前市场售价 1.2 ~ 1.5 万元/吨), 随着中低温煤焦油加工规模的逐步增大, 从中低温煤焦油中提取低沸点酚的数量也逐步增大并具备经济性; 另一方面, 从中低温煤焦油中提取酚, 由于降低了煤焦油加氢装置加氢原料的氧含量, 因此有以下优点: ①降低了原料酸值, 减轻了设备和器材的腐蚀; ②降低了加氢反应器原料油加热过程缩合物的产量, 利于延长装置运转周期, 提高换热器、加热炉等设备的效率; ③降低了氢气耗量; ④降低了反应生成水数量, 降低了水蒸汽分压, 可降低氢气 / 原料油体积比, 降低循环氢用量, 降低氢气循环系统规模, 降低工程投资, 降低能耗。

[0209] 参照本发明人的申请号为 201010592541.X 的一种中低温煤焦油加工方法, 自中低温煤焦油中制取粗酚的过程通常包括以下步骤: 在煤焦油蒸馏部分 SEC1, 分馏原料煤焦油得到酚油 NPO; 在酚油碱洗部分 SEC2, 酚油 NPO 与碱液 SHW 通过逆流接触完成洗涤分离, 得到末级含油酚钠水溶液 OPW 和末级脱酚油 CDPO; 在酚钠水溶液脱油部分 SEC4, 得到脱油酚钠水溶液; 在酚钠分解制粗酚部分 SEC5, 脱油酚钠水溶液与酸性物质接触进行酚钠分解反应, 得到粗酚。

[0210] 在所述酚钠分解制粗酚部分, 脱油酚钠水溶液与酸性物质接触完成酚钠分解反应得到粗酚, 目前应用最多的工艺方案是硫酸分解工艺和二氧化碳分解工艺, 这些工艺可以

从表 8 所列出版物中得知。

[0211] 表 8 记载蒸吹脱油工艺和轻油洗净脱油工艺的出版物

[0212]

序号	出版物名称	ISBN 编码	作者	出版社
①	煤焦油加工 技术	978-7-5025-9508-1	薛新科 陈启文	化学工业 出版社
②	煤焦油化工 学	7-5024-2975-1	肖瑞华	冶金工业 出版社

[0213] 酚钠分解制粗酚使用硫酸分解工艺时,得到 1kg 粗酚需要消耗 100% H_2SO_4 的数量大体为 0.6kg, 该方法的缺点是:消耗硫酸增加成本、产生硫酸钠废液污染水体、硫酸钠废液含酚形成酚损失。

[0214] 二氧化碳分解酚钠工艺包含碱液循环过程,使用氧化钙作为置换碱源,在水溶液中形成氢氧化钙与碳酸钠反应生成 $CaCO_3$ 和 NaOH 溶液,经分离除去 $CaCO_3$ 渣可回收 NaOH 溶液,再用于脱酚过程,从而形成氢氧化钠的闭路循环,NaOH 回收率可达约 70~75%。因此,相比硫酸分解工艺,在有条件时,选择二氧化碳分解工艺可以大幅度降低碱耗、减少含酚废水排放量,同时可以提高酚类产品回收率,是优选方案。

[0215] 本发明工艺产生的第二解吸气,经过处理(加压、调节温度)后作为酚钠分解制备粗酚过程用二氧化碳气源,在无其它更合适二氧化碳气源的场合,扩大了酚钠二氧化碳分解法制粗酚应用领域。

[0216] 本发明将第二解吸气处理为酚钠分解制备粗酚过程用二氧化碳气源的过程通常需要调节温度,即将 35~45℃ 调整到 55~65℃,可以采用任何一种有效方式,比如与加热炉热烟气换热,或与合适的加热炉高温烟气直接混合调配,或通入热的水蒸汽等。

[0217] 本发明将第二解吸气处理为酚钠分解制备粗酚过程用二氧化碳气源的过程可能需要调节二氧化碳浓度,即将调整到 15~20% 范围,可以采用任何一种有效方式,比如与其它加热炉烟气调和,或与二次排放气 PG2F 调和等。

[0218] 已知的酚钠二氧化碳分解法制粗酚用二氧化碳气源均为一次通过流程、且分解传质工段分为两工段各自使用新鲜二氧化碳气源,尚无反应后气体用作二氧化碳气源循环利用方案的报道,然而对于浓度较高的本发明第二解吸气,常规一次通过流程限制了二氧化碳分解法的应用。本发明利用第二解吸气二氧化碳浓度高的特点,提出循环利用部分二次排放气 PG2F 在一些场合成为必要和实用技术,其优点在于:

[0219] ①在酚钠原料数量不变前提下,分解传质工段用新鲜二氧化碳气源数量可以显著减少,可以大幅度降低烟气预热系统的规模;

[0220] ②在保证传质工段(分解部分传质工段和酸化部分传质工段)内与酚钠水溶液(水含量约 60%、酚钠约 40%)接触的二氧化碳气源的二氧化碳体积浓度不低于最低值(比如 13%)的前提下,在新鲜烟气流不变前提下,酚钠原料加工数量可以大幅度增加。

[0221] 第二解吸气通过酚钠分解制备粗酚过程转化为二次排放气 PG2F,由于消耗了二

氧化碳,同时提高了二次排放气 PG2F 干基体积热值,假定第二解吸气二氧化碳体积含量 30%,二次排放气 PG2F 二氧化碳体积含量 10%,干基体积热值可以提高约 28%,二次排放气 PG2F 更适合于用作低硫燃料气或燃料气调和料。二次排放气 PG2F 用作低硫燃料气之前,可能需要冷却分水。

[0222] 当然,在条件适宜时,第二解吸气也可以先作为燃料气使用、然后使用燃料气烟气作为酚钠二氧化碳分解法制粗酚用二氧化碳气源。

[0223] 以下详细描述本发明所述富 CO₂ 气用作为酚钠二氧化碳分解法制粗酚用二氧化碳气源的具体使用方法。

[0224] 在所述酚钠分解制粗酚部分,脱油酚钠水溶液与二氧化碳气源接触完成酚钠分解反应得到粗酚,其中包括分解工段和酸化工段,通常二氧化碳气源分为三路并联使用的第一路二氧化碳气源、第二路二氧化碳气源和第三路二氧化碳气源。在第一分解传质工段,第一路二氧化碳气源自底部进入第一分解传质工段,酚钠自顶部进入第一分解传质工段,酚钠自上而下流动与上升的含二氧化碳气体逆流接触进行酚钠二氧化碳分解反应,第一分解传质工段顶气自顶部排出第一分解传质工段,第一分解传质工段底部液体自底部排出第一分解传质工段;在第二分解传质工段,第二路二氧化碳气源自底部进入第二分解传质工段,第一分解传质工段底部液体自顶部进入第二分解传质工段,第一分解传质工段底部液体自上而下流动与上升的含二氧化碳气体逆流接触进行酚钠二氧化碳分解反应,第二分解传质工段顶气自塔顶排出第二分解传质工段,第二分解传质工段底部液体自底部排出第二分解传质工段;在第二分解传质工段底部液体分离部分,第二分解传质工段底部液体分离为粗酚初次产物和碳酸钠水溶液;粗酚初次产物中含有高沸点酚盐;在酸化传质工段,第三路二氧化碳气源自低部进入酸化传质工段,粗酚初次产物自顶部进入酸化传质工段,粗酚初次产物自上而下流动与上升的含二氧化碳气体逆流接触进行酚盐二氧化碳分解反应,酸化传质工段顶气自顶部排出酸化传质工段,酸化传质工段底部液体自底部排出酸化传质工段;在酸化传质工段底部液体分离部分,酸化传质工段底部液体分离为粗酚和碳酸钠水溶液。

[0225] 在所述酚钠分解制粗酚部分,脱油酚钠水溶液与二氧化碳气源接触完成酚钠分解反应得到粗酚,其中包括分解工段和酸化工段,其操作条件一般为如下:所述二氧化碳气源中二氧化碳体积浓度一般大于 10%、通常大于 15%、最好为 15~20%;在第一分解传质工段,传质工段理论板数一般为 2~30 块、通常为 10~20 块,操作压力一般为 0.12~0.18MPa(绝压)、通常为 0.12~0.14MPa(绝压),进入传质工段的酚钠温度一般为 60~70℃、通常为 55~65℃,含二氧化碳气体进料温度为 35~70℃,传质工段反应温度为 50~70℃;在第二分解传质工段,传质工段理论板数一般为 2~30 块、通常为 10~20 块,操作压力一般为 0.12~0.18MPa(绝压)、通常为 0.12~0.14MPa(绝压),进入传质工段的第一分解传质工段底部液体温度为 60~70℃,含二氧化碳气体进料温度为 35~70℃,传质工段反应温度一般为 50~60℃、通常为 53~57℃;在第二分解传质工段底部液体分离部分 SP1,得到的重量含量为 10~15%(重量)的碳酸钠水溶液;得到的粗酚初次产物中含有高沸点酚盐;在酸化传质工段,传质工段理论板数一般为 2~30 块、通常为 8~25 块,操作压力一般为 0.12~0.18MPa(绝压)、通常为 0.12~0.14MPa(绝压),进入传质工段的粗酚初次产物温度为 50~70℃,二氧化碳气源温度为 35~70℃,传质工段理论板数 2~

30 块,传质工段反应温度 一般为 50 ~ 60℃、通常为 53 ~ 57℃。所述酚钠分解制粗酚部分的操作目标是:分解部分酚钠盐总体分解率一般大于 98%、通常大于 99%;在酸化传质工段,酚钠盐分解率一般大于 99%、通常大于 99.5%。在所述酚钠分解制粗酚部分的各步骤,气体进料中二氧化碳总量控制如下:在第一分解传质工段,气体进料中二氧化碳总量与酚钠分解消耗二氧化碳理论耗量的比值一般为 2 ~ 5、通常为 2 ~ 3;在第二分解传质工段,气体进料中二氧化碳总量与酚钠分解消耗二氧化碳理论耗量的比值一般为 8 ~ 14、通常为 9 ~ 12。按照所述的二氧化碳分解工艺得到的粗酚,可以满足表 9 质量指标。

[0226] 表 9 粗酚质量指标

[0227]

项目	指标值
酚及其同系物的质量分数(无水基), %	≥ 83
馏分(无水基)	
210℃前馏出量(体积分数), %	≥ 60
230℃前馏出量(体积分数), %	≥ 85
中性油含量, %	≤ 0.8
吡啶碱含量, %	≤ 0.5
pH	5 ~ 6
灼烧残渣含量, %	≤ 0.4
水分, %	≤ 10

[0228] 本发明炭化炉燃烧室通常使用富氧气体代替空气,本发明不对富氧制备技术进行任何限定,一种空气制富氧方法见实施例四的描述。

[0229] 本发明燃料组分可以是荒煤气和或富甲烷气,也可以是装置外的外来气体如含乙烷、丙烷、CO 的适用气体。

[0230] 以下详细描述本发明制备甲醇原料气的方法。

[0231] 本发明离环煤气具备以下特点,适合于用作甲醇原料气:

[0232] ① H₂ 和 CO 浓度之和,且 H₂/CO 分子比通常小于 2,属于富碳气体;

[0233] ② H₂/CO 分子比易于调节,采用变换工艺即可;

[0234] ③ 乙烷及其重烃含量低且易于进一步脱除,采用 PSA 工艺即可;

[0235] ④ 甲烷含量低,可以不脱除;

[0236] ⑤ 因为甲烷水蒸气转化制 H₂ 和 CO 的过程是一个生成气 H₂ 过剩的过程,所以采用甲烷水蒸气转化提高原料利用率时,还可以取得调节 H₂/CO 分子比的作用,可以同时提高 H₂、CO、CH₄ 综合利用率;

[0237] ⑥ 利用 CO 变换过程反应热形成高温变换气,高温变换气直接进入甲烷水蒸气转化过程,进一步地,因为转化气水蒸汽含量较低,转化气以适当高的温度状态直接进入甲醇合成装置甲醇合成反应器(或与温度较低的循环气混合后进入甲醇合成反应器),从而形成集成工艺。

[0238] 以下详细描述本发明的特征部分。

[0239] 一种以 CO₂ 为燃烧过程控温组分的煤炭化工艺,其特征在于包含以下步骤:

[0240] ① 造气部分包括炭化炉和炭化室载热组分内循环系统,炭化炉包括燃料气的燃烧室和煤的炭化室;

[0241] 在炭化室内,按照煤料的前进路线,划分为第一段即煤预热段(或称气体冷却段)、第二段即煤炭化段、第三段即炭冷却段(或称气体预热段);在第三段区域,包含炭化

室载热组分的第一路气体与二段过程料接触换热回收其热量升温后成为三段过程气,三段过程料离开三段区域;在第二段区域,燃烧室烟气、三段过程气,与一段过程料进行气固直接接触发生炭化作用,二段过程料离开第二段区域进入第三段区域,二段过程气离开第二段区域进入第一段区域;在第一段区域,二段过程气与自外部加入的煤料接触加热煤料传递热量冷却并混入一段产生气后成为一段产品气(荒煤气),煤料升温后成为一段过程料进入第二段区域;

[0242] 至少一部分基于荒煤气的物流返回炭化室用作炭化室载热组分,构成造气部分炭化室载热组分内循环;

[0243] 造气部分煤气产品作为离环煤气离开造气部分;

[0244] 其特征在于:燃烧室供氧体为富氧或纯氧,以 CO_2 为主要燃烧室控温组分;

[0245] 燃烧室控温组分的定义是:来自炭化炉外部的、在燃烧室与燃料组分共存的、具备控制燃烧烟气温度功能的、不参与燃烧反应的、穿过燃烧室并穿过炭化室与煤料接触的、离开炭化炉时进入荒煤气中的非可燃组分。

[0246] 燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值通常大于 0.50、一般大于 0.85 最好大于 0.95。燃烧室控温组分比值的定义是:特定燃烧室控温组分体积量与全部燃烧室控温组分体积量之比。5、根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:

[0247] 燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值,使燃烧室燃烧烟气温度最终满足炭化室炭化段温度指标:块煤通过此段被加热到通常为 $600 \sim 850^\circ\text{C}$ 、一般为 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 、最好为 $780 \sim 820^\circ\text{C}$ 的温度。

[0248] 燃烧室 CO_2 组分的控温组分比值,使燃烧室燃烧烟气温度通常为 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 、一般为 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 、最好为 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 。

[0249] 本发明燃烧室全部进料气满足以下通常规定:燃烧室全部进料气划分为虚拟供氧体和虚拟燃料体;虚拟供氧体由氧气组分和第一部分 CO_2 组分构成,第一部分 CO_2 组分体积数量与氧气组分体积数量之比按 $1.50 \sim 5.25$ 计算(即虚拟供氧体中氧气组分体积浓度为 $16 \sim 40\%$), CO_2 组分的控温组分比值大于 0.50;虚拟燃料体体积热值为 $1400 \sim 2600\text{KCAL}/\text{Nm}^3$;

[0250] 本发明燃烧室全部进料气满足以下一般规定:虚拟供氧体由氧气组分和第一部分 CO_2 组分构成,第一部分 CO_2 组分体积数量与氧气组分体积数量之比按 $1.85 \sim 3.76$ 计算(即虚拟供氧体中氧气组分体积浓度为 $21 \sim 35\%$), CO_2 组分的控温组分比值大于 0.90;虚拟燃料体体积热值为 $1700 \sim 2400\text{KCAL}/\text{Nm}^3$;

[0251] 本发明制取低 CO_2 离环煤气时,其特征在于:①在造气部分,至少一部分脱油后荒煤气进入变压吸附分离部分 PSA1008,吸附工况时,脱油后荒煤气穿过吸附剂床层时,吸附剂选择性吸附 CO_2 及更易被吸附组分, H_2 、 CH_4 、 CO 等组分穿过吸附剂床层成为脱 CO_2 煤气;至少一部分脱 CO_2 煤气用作炭化室载热组分返回炭化炉炭化室,形成炭化室载热组分内循环气体;解吸工况时,得到富 CO_2 气体,至少一部分富 CO_2 气体返回炭化炉燃烧室提供燃烧室控温组分,形成燃烧室控温组分内循环气体;在造气部分没有返回炭化炉的煤气(荒煤气和或脱 CO_2 煤气)用作离环煤气。

[0252] 本发明,在造气部分,基于脱油荒煤气的物流采用变压吸附分离方法分离出富 CO_2 气体,至少一部分富 CO_2 气体返回炭化炉燃烧室提供燃烧室控温组分,形成燃烧室控温组分

内循环气体。

[0253] 本发明,在造气部分,基于脱油荒煤气的物流采用变压吸附分离方法分离出脱 CO₂ 煤气,至少一部分脱 CO₂ 煤气返回炭化炉炭化室提供炭化室载热组分,形成炭化室载热组分内循环气体。

[0254] 本发明,在离环煤气加工部分,基于离环煤气的物流采用变压吸附分离方法分离出富 CO₂ 气体 WH,至少一部分 WH 返回炭化炉燃烧室作燃烧室控温组分,形成燃烧室控温组分外循环气体。

[0255] 本发明,在离环煤气加工部分,基于离环煤气的物流采用变压吸附分离方法分离出贫 H₂、贫 CO₂ 气体返回炭化炉燃烧室提供燃烧室燃料组分,形成燃烧室燃料组分外循环气体。

[0256] 本发明形成生产高热值燃料气工艺时,其特征在于:①在造气部分,脱油后荒煤气进入变压吸附分离部分 PSA1008,吸附工况时,脱油后荒煤气穿过吸附剂床层,吸附剂选择性吸附 CO₂ 及更易被吸附组分, H₂、CH₄、CO 等组分穿过吸附剂床层成为高热值煤气,一部分高热值煤气返回炭化炉炭化室,用作炭化室载热组分,形成炭化室载热组分内循环气体。变压吸附分离部分 PSA1008 的操作条件通常为:吸附过程压力介于 0.13 ~ 0.5MPa(绝压);均压降压过程结束时,吸附塔压力介于 0.07 ~ 0.13MPa(绝压);逆向抽真空步骤结束时,吸附塔压力介于 0.003 ~ 0.03MPa(绝压);吸附剂床层为活性氧化铝、活性炭、硅胶中的一种或由其中几种构成分层组合床,净化气的 CO₂ 体积浓度小于 15%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 90%。变压吸附分离部分 PSA1008 的操作条件较佳者为:吸附过程压力介于 0.15 ~ 0.3MPa(绝压);吸附剂床层为活性氧化铝、硅胶构成的分层组合床,净化气的 CO₂ 体积浓度小于 10%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 95%。变压吸附分离部分 PSA1008,部分或全部解吸气返回炭化炉燃烧室,提供燃烧室控温组分,形成燃烧室控温组分内循环气体。

[0257] 本发明形成第一种离环煤气生产氢气和燃料气工艺时,其特征在于:②离环煤气加工部分包含氢提纯部分 PSA2089;在 PSA2089 部分,吸附工况时,原料气穿过吸附剂床层时,吸附剂选择性吸附非氢组分,氢气组分穿过吸附剂床层成为 PSA2089 净化气,PSA2089 解吸气用作燃料气。PSA2089 的操作条件通常为:吸附过程压力介于 0.5 ~ 2.5MPa(绝压);均压降压过程结束时,吸附塔压力介于 0.25 ~ 0.40MPa(绝压);逆向放气过程结束时,吸附塔压力介于 0.13 ~ 0.15MPa(绝压);吸附剂床层为活性炭、硅胶、沸石分子筛中的一种或由其中几种构成分层组合床,净化气的 H₂ 体积浓度大于 95%,H₂ 体积收率大于 92%。PSA2089 的操作条件一般为:吸附过程压力介于 0.6 ~ 1.5MPa(绝压);逆向抽真空 VC 步骤结束时,吸附塔压力介于 0.02 ~ 0.05MPa(绝压);净化气的 H₂ 体积浓度大于 99%,H₂ 体积收率大于 90%。

[0258] 本发明形成第二种离环煤气生产氢气和燃料气工艺时,其特征在于:②离环煤气加工部分包含脱 CO₂ 部分 PSA2008 和氢提纯部分 PSA2009;在 PSA2008 部分,吸附工况时,原料气穿过吸附剂床层时,吸附剂选择性吸附 CO₂ 及更易被吸附组分, H₂、CH₄、CO 等组分穿过吸附剂床层成为 PSA2008 净化气,至少一部分 PSA2008 解吸气返回炭化炉燃烧室,提供燃烧室控温组分,形成燃烧室控温组分外循环气体;在 PSA2009 部分,吸附工况时,原料气穿过吸附剂床层时,吸附剂选择性吸附非氢组分,氢气组分穿过吸附剂床层成为 PSA2009 净化气,PSA2009 解吸气用作富甲烷气。脱 CO₂ 部分 PSA2008 的操作条件通常为:吸附过程压

力介于 0.2 ~ 0.8MPa(绝压);均压降压过程结束时,吸附塔压力介于 0.07 ~ 0.13MPa(绝压);逆向抽真空 VC 步骤结束时,吸附塔压力介于 0.003 ~ 0.03MPa(绝压);吸附剂床层为活性氧化铝、活性炭、硅胶中的一种或由其中几种构成分层组合床,净化气的 CO₂ 体积浓度小于 15%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 90%。氢提纯部分 PSA2009 的操作条件通常为:吸附过程压力介于 0.5 ~ 2.5MPa(绝压);均压降压过程结束时,吸附塔压力介于 0.25 ~ 0.40MPa(绝压);逆向放气过程结束时,吸附塔压力介于 0.13 ~ 0.15MPa(绝压);吸附剂床层为活性炭、硅胶、沸石分子筛中的一种或由其中几种构成分层组合床,净化气的 H₂ 体积浓度大于 95%,H₂ 体积收率大于 90%。

[0259] 本发明形成第三种离环煤气生产氢气和燃料气工艺时,其特征在于:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 2100 脱 CO₂ 部分 PSA2008 和氢提纯部分 PSA2009;一氧化碳变换制氢部分 2100 操作条件通常为:一氧化碳转化率大于 85%、氧气全部转化、有机硫转化率大于 85%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 0.3 ~ 0.8MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 300 ~ 2500 标准立方米原料气/立方米催化剂、水蒸汽/一氧化碳之分子比为 1.3 ~ 6.0;变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO₂ 部分 PSA2008;脱 CO₂ 部分 PSA2008 的操作条件通常为:吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.7MPa(绝压);净化气的 CO₂ 体积浓度小于 10%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 95%。氢提纯部分 PSA2009 的操作条件通常为:吸附过程压力介于 0.6 ~ 1.5MPa(绝压);逆向抽真空 VC 步骤结束时,吸附塔压力介于 0.02 ~ 0.05MPa(绝压);净化气的 H₂ 体积浓度大于 99%,H₂ 体积收率大于 94%。一氧化碳变换制氢部分 2100 操作条件一般为:一氧化碳转化率大于 90%、氧气全部转化、有机硫转化率大于 90%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 300℃、压力为 0.3 ~ 0.6MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 500 ~ 2000 标准立方米原料气/立方米催化剂、水蒸汽/一氧化碳分子比为 1.5 ~ 4.5;变换气降低温度至 35 ~ 45℃脱水后进入脱 CO₂ 部分 PSA2008;脱 CO₂ 部分 PSA2008 的操作条件一般为:吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.5MPa(绝压);净化气的 CO₂ 体积浓度小于 7%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 97%。氢提纯部分 PSA2009 的操作条件一般为:吸附过程压力介于 0.7 ~ 1.2MPa(绝压);净化气的 H₂ 体积浓度大于 99%,H₂ 体积收率大于 96%。一氧化碳变换制氢部分 2100 操作条件较佳者为:一氧化碳转化率大于 95%、氧气全部转化、有机硫转化率大于 95%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 250℃、压力为 0.3 ~ 0.5MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 800 ~ 1500 标准立方米原料气/立方米催化剂、水蒸汽/一氧化碳分子比为 1.5 ~ 3.5;变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO₂ 部分 PSA2008;变压吸附分离部分 PSA2008 的操作条件较佳者为:吸附过程压力介于 0.15 ~ 0.4MPa(绝压);吸附剂床层为活性氧化铝、硅胶构成分层组合床,净化气的 CO₂ 体积浓度小于 10%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 95%。

[0260] 本发明形成离环煤气主产氢气工艺时,其特征在于:②在氢提纯部分 PSA2009,部分或全部 PSA2009 解吸气返回炭化炉燃烧室,提供燃烧室燃料组分,形成燃烧室燃料组分外循环气体。

[0261] 本发明提供燃烧室控温组分 CO₂ 的物流可以用作取热体,比如至少一部分提供燃烧室控温组分 CO₂ 的物流与锅炉的高温烟气换热后所得热态气体进入燃烧室,或者比如至

少一部分提供燃烧室控温组分 CO_2 的物流与硫磺回收装置高温尾气换热后所得热态气体进入燃烧室。

[0262] 本发明提供燃烧室控温组分 CO_2 的物流可以是带压的工艺排放气,比如至少一部分提供燃烧室控温组分 CO_2 的物流为来自煤制天然气过程的排放气。

[0263] 本发明形成离环煤气制甲醇原料气工艺时,其特征在于:①在离环煤气加工部分,至少一部分离环煤气用作制甲醇原料气。

[0264] 本发明形成第一种离环煤气制甲醇原料气工艺时,通常的操作条件是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.0 ~ 2.5。离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;一氧化碳变换制氢部分 3100 操作条件为:一氧化碳转化率调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.5、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 3.0 ~ 15MPa(绝压)、水蒸汽/一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.5;离开变换反应器的热态变换气进入甲醇合成反应器。

[0265] 本发明形成第一种离环煤气制甲醇原料气工艺时,一般的操作条件是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;一氧化碳变换制氢部分 3100 操作条件为:一氧化碳转化率调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.5、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 3.0 ~ 15MPa(绝压)、水蒸汽/一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.5;离开变换反应器的热态变换气进入甲醇合成反应器的循环气原料中。

[0266] 本发明形成第一种离环煤气制甲醇原料气工艺时,较佳的操作条件是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;离环煤气经过加氢脱杂质步骤,将有机硫转化为硫化氢、将氧转化为水,转化气分为两路,第一路转化气经过一氧化碳变换部分 3100 得到变换气,变换气与第二路转化气的混合气的 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0。

[0267] 本发明形成第一种离环煤气制甲醇原料气工艺时,一氧化碳变换部分 3100 的操作条件通常是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;一氧化碳变换制氢部分 3100 操作条件为:一氧化碳转化率大于 50%、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 3.0 ~ 15MPa(绝压)、水蒸汽/一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.5。

[0268] 本发明形成第一种离环煤气制甲醇原料气工艺时,一氧化碳变换部分 3100 的操作条件一般是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,一氧化碳变换制氢部分 2100 操作条件为:一氧化碳转化率大于 65%。

[0269] 本发明形成第一种离环煤气制甲醇原料气工艺时,一氧化碳变换部分 3100 的操作条件较佳者是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 3100,一氧化碳变换制氢部分 2100 操作条件为:一氧化碳转化率大于 85%。

[0270] 本发明形成第二种离环煤气制甲醇原料气工艺时,操作条件通常是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 4100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO_2 部分 PSA4108, PSA4108 脱 CO_2 气用作制甲醇

原料气；

[0271] 本发明形成第二种离环煤气制甲醇原料气工艺时,操作条件一般是:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 4100,其功能是调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO_2 部分 PSA4108,PSA4108 脱 CO_2 气用作制甲醇原料气;一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为:一氧化碳转化率调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 0.3 ~ 0.8MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 300 ~ 2500 标准立方米原料气 / 立方米催化剂、水蒸汽 / 一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.0;脱 CO_2 部分 PSA4108 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.7MPa(绝压);净化气的 CO_2 体积浓度小于 10%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 95%。

[0272] 本发明形成第二种离环煤气制甲醇原料气工艺时,操作条件较佳着是:②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为:一氧化碳变换催化剂床层操作压力为 0.3 ~ 0.6MPa(绝压);脱 CO_2 部分 PSA4108 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.5MPa(绝压);净化气的 CO_2 体积浓度小于 7%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 97%。

[0273] 本发明形成第二种离环煤气制甲醇原料气工艺时,操作条件优选为:②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为:一氧化碳变换催化剂床层操作压力为 0.3 ~ 0.5MPa(绝压);脱 CO_2 部分 PSA4108 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.15 ~ 0.4MPa(绝压);净化气的 CO_2 体积浓度小于 7%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 97%;吸附剂床层为活性氧化铝、硅胶构成分层组合床。

[0274] 本发明形成第三种离环煤气制甲醇原料气工艺时,操作条件通常为:②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 4100,离环煤气经过加氢脱杂质步骤,将有机硫转化为硫化氢、将氧转化为水,转化气分为两路,第一路转化气经过一氧化碳变换部分 4100 得到变换气,变换气与第二路转化气的混合气的 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0;变换气降低温度至 30 ~ 50℃脱水后进入脱 CO_2 部分 PSA4108,PSA4108 脱 CO_2 气用作制甲醇原料气;

[0275] 本发明形成第三种离环煤气制甲醇原料气工艺时,操作条件一般为:②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为:一氧化碳转化率调节变换气 H_2/CO 分子比为 1.5 ~ 2.0、氧气全部转化、有机硫转化率大于 99%;一氧化碳变换催化剂床层操作条件为:平均反应温度低于 350℃、压力为 0.3 ~ 0.8MPa(绝压)、催化剂为耐硫变换催化剂、催化剂体积空速为 300 ~ 2500 标准立方米原料气 / 立方米催化剂、水蒸汽 / 一氧化碳之分子比为 0.7 ~ 2.0;脱 CO_2 部分 PSA4108 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.7MPa(绝压);净化气的 CO_2 体积浓度小于 10%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 95%。

[0276] 本发明形成第三种离环煤气制甲醇原料气工艺时,操作条件较佳着为:②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为:一氧化碳变换催化剂床层操作压力为 0.3 ~ 0.6MPa(绝压);脱 CO_2 部分 PSA4108 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.2 ~ 0.5MPa(绝压);净化气的 CO_2 体积浓度小于 7%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 97%。

[0277] 本发明形成第三种离环煤气制甲醇原料气工艺时,操作条件优选为:②一氧化碳变换制氢部分 4100 操作条件为:一氧化碳变换催化剂床层操作压力为 0.3 ~ 0.5MPa(绝压);脱 CO_2 部分 PSA4108 的操作条件为:吸附过程压力介于 0.15 ~ 0.4MPa(绝压);净化气的 CO_2 体积浓度小于 7%,解吸气二氧化碳体积浓度大于 97%;吸附剂床层为活性氧化

铝、硅胶构成分层组合床。

[0278] 本发明形成离环煤气制甲醇集成工艺时特征在于：②离环煤气加工部分包含一氧化碳变换部分 5100、甲烷水蒸汽转化部分 5200、合成甲醇部分 5300，离开变换反应器的热态变换气进入甲烷水蒸汽转化过程得到高温转化气，转化气以适当高的温度状态直接进入合成甲醇反应器或进入合成甲醇反应器进料中。

[0279] 与常规炭化工艺相比，本发明的主要优点是：

[0280] ①因为具备调整燃烧室虚拟供氧体氧气浓度和虚拟燃料体热值的灵活性，因此显著增强了炭化工艺的操作弹性和稳定性；

[0281] ②因为具备调整燃烧室虚拟供氧体氧气浓度和虚拟燃料体热值的灵活性，因此显著增强了炭化工艺对原料煤种的适应性，可以扩大炭化工艺原料煤源，扩大炭化工艺应用范围；

[0282] ③燃烧室实现了富氧燃烧，离环煤气实现了贫氮化，离环煤气组分 PSA 分离性能优良，可以显著降低吸附压力、显著减少吸附剂用量、显著提供组分回收率、显著减少压缩功耗，形成离环煤气利用化工型工艺；

[0283] ④离环煤气适合于作甲醇原料气，可以形成荒煤气变换和变换气制甲醇一体化工艺。

[0284] 本发明在制取高纯度氢气产品的场合，可以实现以下综合目的：

[0285] ①将常规煤炭化工艺中的燃烧室控温组分氮气，部分或全部由 CO_2 组分取代，在基本不改变现有炭化设备结构和操作条件的前提下，为富氧或纯氧炭化工艺创造了前提条件，炭化过程所得离环煤气为贫氮煤气；对于贫氮煤气的排氮过程，因为降低了氮气的量，排氮导致的有效组分损失可以大幅度减少，当采用氧气体积含量 90% 的富氧与 CO_2 配制虚拟供氧体时，离环煤气中氮气可以降低 95% 以上即仅为空气供氧体的 5% 以下，排氮导致的有效组分损失可以减少 95%，这是巨大的改进；

[0286] ②使用返炉 CO_2 循环气，可以得到以下目的：

[0287] a、使其中的炭三烃、乙烯、直接用作燃料转化为 H_2O 、 CO_2 ，使用其燃烧热完成了这些组分利用，改变了荒煤气组分数量分布， H_2O 通过冷却冷凝得到分离， CO_2 在脱碳部分被分离，完成了与其它组分的分离；

[0288] b、 CO_2 循环气，脱 CO_2 煤气构成了 CH_4 - CO - H_2 主体组分体系；

[0289] c、将二氧化碳组分提浓，得到的富二氧化碳解吸气便于进一步利用（比如制作工业纯二氧化碳气体或食品级二氧化碳气体）；

[0290] d、制备酚钠分解制粗酚用二氧化碳气源：用低热值富氮气和富二氧化碳解吸气调和气，或用二氧化碳浓度合适的富甲烷气；

[0291] ③含有 CO 变换过程的 CO_2 循环，脱碳煤气构成了 CH_4 - H_2 主体组分体系；

[0292] ④含有脱硫及硫转化过程的 CO_2 循环，将脱硫化氢提浓得到副硫化氢气体，提高了气体脱硫过程效率； CO_2 循环气，完成了 H_2S 分离，并最终转化为单质硫；

[0293] ⑤提氢部分将甲烷提浓，结合具体情况可以实现具体操作优化目标：对于烃气/非燃气浓度比值 K 较高的变换气，可以生产管式加热炉用燃料气，采用高热值气体输送方式，建立高效管网输送系统，节省相关投资；对于烃气/非燃气浓度比值 K 较低的变换气，可以生产带蓄热体的燃烧室用燃料气，提高能量回收率（降低能量损失率）；

[0294] ⑥将氮气组分提浓,与甲烷组分相对分离,得到的低热值富氮气,可以用作低热值燃料气或变压吸附制氮原料气(同时得到高热值燃料气);

[0295] ⑦为了进一步降低燃烧室控温组分 CO_2 数量,利用造气部分内循环荒煤气中的 CO_2 组分:分离循环荒煤气得到富 CO_2 气体进入炭化炉燃烧室参与燃烧过程。

[0296] ⑧建立造气部分 CO_2 组分内循环,可以自荒煤气中分离回收水分(可以用作 息焦水,减少含焦油污水焚烧量,显著节省燃料气量)。

[0297] ⑨建立造气部分 CO_2 组分内循环,可以最大限度减少荒煤气中非可燃组分浓度,最大限度降低荒煤气产品中 CO_2 数量(极限情况是仅包含炭化炉燃料燃烧过程产生 CO_2 数量);

[0298] ⑩可以直接利用其它热态 CO_2 气体回收热能,或者利用制炭再造气装置存在的 CO_2 气体回收其它物流热能,节省燃料消耗,提高产品如甲烷气的产量。

[0299] 本发明的典型应用是:

[0300] ①改造现有装置,实现富氧燃烧和煤气高效利用;

[0301] ②形成高热值燃料气生产工艺,即生产低氮煤气作系统燃料等使用;

[0302] ③形成以氢气、天然气(甲烷气)为主导产品的工艺,天然气外输;

[0303] ④形成最大量生产氢气的工艺,炭化室所产烃类作燃烧室主体燃料气;

[0304] ⑤形成生产甲醇原料气的工艺,形成荒煤气变换和变换气制甲醇一体化工艺。

[0305] 与常规炭化工艺之煤气加工工艺相比,本发明的操作条件可以作以下方面优化调整:

[0306] ①对于含有氢提纯的场合,一氧化碳变换过程、脱 CO_2 过程,可以采用更低的压力,降低非氢气组分压缩功;

[0307] ②对于含有氢提纯的场合,氢提纯过程,可以采用更低的压力,降低非氢气组分压缩功。

[0308] 本发明部分或全部 CO_2 载热组分可以为来自其它工艺过程的热态气体。

[0309] 本发明部分或全部 CO_2 载热组分可以为来自其它工艺过程的带压气体。

[0310] 本发明可以将部分或全部 CO_2 载热组分与锅炉的高温烟气换热后所得热态气体进入燃烧室。

[0311] 本发明可以将部分或全部 CO_2 载热组分与硫磺回收装置高温尾气换热后所得热态气体进入燃烧室。

[0312] 本发明部分或全部 CO_2 载热组分为来自煤制天然气过程的 CO_2 排放气。

[0313] 对照例

[0314] 中国钢铁集团鞍山热能研究院的“以不粘煤或弱粘煤块煤为原料在直立式炭化炉炼制铁合金专用兰炭”技术及装备,采用以我国大同、神府地区的煤炭为适合煤源,采用在直立式炭化炉内炼制兰炭并副产荒煤气和中低温煤焦油,该技术具有同类兰炭工艺的一般特征:以氮气为燃烧过程主要载热组分。本对照例的典型数据中,装置规模为兰炭产能 60 万吨/年,年开工时为 7920 小时/年(按年生产日期 330 天计),以陕西榆林市神木煤为原料,煤气产能 1.03×10^9 标立方米/年,焦油产能 6 万吨/年。

[0315] ①典型的原料煤性质如下:

[0316] 以神木煤质分析报告,设计对直立炉用煤的煤质要求如下:

[0317]

水分	$\leq 7\%$
硫分	$\leq 0.5\%$
灰分	$\leq 6.5\%$
挥发分	29~36%
热稳定性	良好
粒度	25mm~80mm

[0318] 内热式直立炭化炉生产兰炭所用的原料煤要求为 25 ~ 80mm 的块煤,项目适当考虑原料煤的筛分,每日需要煤量为 3000t/d,即 125t/h。

[0319] 表 10 一组典型的原料煤煤质检验报告

[0320]

序号	检验项目	检验数据	采用标准
1	全水分 (%)	10.8	GB/T211-1996
2	分析水分 (%)	3.74	GB/T212-2001
3	灰分 (%)	4.92	GB/T212-2001
4	挥发分 (%)	34.40	GB/T212-2001
5	焦渣特征 (1-8)	2	GB/T212-2001
6	固定碳 (%)	60.04	GB/T212-2001
7	全硫 (%)	0.21	GB/T214-1996
8	氢含量 (%)	3.69	GB/T476-2001

[0321] ②主产品兰炭,具有低灰、低硫、低铝、高反应性、高比电阻等优异性能,可广泛应用于铁合金、电石、合成氨等行业和高炉喷吹、民用等领域,可以部分取代焦煤、气化型煤和无烟块等,实现资源合理利用;

[0322] 兰炭产量 60 万 t/a

[0323] 其中:规格 1 : $\geq 5\text{mm}$ 、520000t/a,规格 2 : $< 5\text{mm}$ 、80000t/a

[0324]

质量标准		国家规定优级品
固定炭 %	>84	
灰分 (Ad) %	≧9	10
氧化铝 (Al ₂ O ₃) %	≧2	2
磷 (P) %	≧0.025	0.025
硫 (S) %	≧0.5	0.80
水分 (H ₂ O) %	≧8	8
挥发分 (Vdaf) %	≧4	4
电阻率 (ρ) 10 ⁻⁵ Ω m	≦3100	2200

[0325] 兰炭 > 5mm 粒级可供国内铁合金厂、电石厂、化肥厂及出口；

[0326] 焦粉 < 5mm, 可供钢铁厂高炉喷吹用或自备电厂用。

[0327] ③副产品之一中低温煤焦油, 是煤经过高温裂解所产生的高分子有机化合物。因直立炉中煤的裂解温度相对较低, 中低温煤焦油性质较好且富含低沸点酚, 非酚馏分油易于加氢转化为石油产品代用品, 渣油 (或称煤沥青) 可以焦化热加工为焦炭和焦化馏分油 (作加氢原料)；

[0328] 煤焦油产量 60000t/a, 其主要性质见表 11。

[0329] 表 11 煤焦油的主要性质

[0330]

	密度 g/cm ³	灰分%	水分%	粘度 E ₈₀
煤焦油	~ 1.05	0.02 ~ 0.2	≤ 4	2 ~ 10

[0331] 煤焦油属低温焦油, 含有轻油、杂酚油及沥青等馏分, 主要用于生产燃料油、油毡纸、碳黑及一般碳素制品。

[0332] 表 12 神府煤直立炉炼焦所得煤焦油的元素分析结果 (%)

[0333]

样品	C	H	N	O	S	H/C 原子比	备注
神府煤焦油 1#	86.28	8.31	1.11	3.86	0.36	1.16	
神府煤焦油 2#	86.03	8.45	1.14	3.93	0.45	1.18	

[0334] 表 13 神府煤直立炉炼焦所得煤焦油的主要性质

[0335]

样品	密度 g/cm ³	灰分	水分	粘度 E80	甲苯不 容物%	萘 %	酚%	吡啶及其 同系物%
神府煤焦油 1#	1.06	0.13	6.2	1.6	1.6	2.3	21.7	1.3
神府煤焦油 2#	1.05	0.16	10. 3	1.8	2.6	1.9	17.0	2.2

[0336] ④副产大量的煤气,一部分作为炭化室载热组分使用,一部分用作炭化炉的燃烧室燃料,可能有部分未经过燃烧室、但经过炭化室冷炭段的煤气在炭化室炭化段发生燃烧,本发明为了简化问题,假定炭化炉炭化室部分不发生燃烧反应。

[0337] 炭化炉产生的煤气,一部分供炭化炉作燃料,一部分供焦化污水焚烧用,剩余煤气外输用用作燃料和制氢原料。

[0338] 表 14 对照例荒煤气用途

[0339]

序号	物料名称	Nm ³ /a	万 Nm ³ /h
1	煤气总产量	1.03×10^9	13.0050
2	用途 1:直立炉内循环	5.15×10^8	6.5025
3	用途 2:外供	5.15×10^8	6.5025

[0340] 表 15 对照例物流数据

[0341]

物流名称		空气量 NM3/H	荒煤气燃 料量 NM3/H	荒煤气非 燃烧载热 组分量 NM3/H	离环煤气 量 NM3/H
组分 序号	组分 名称				
1	H ₂		3410.67	10826.93	14237.60
2	CO ₂		1781.67	5655.79	7437.46
3	CO		2522.00	8005.89	10527.89
4	O ₂	6311.51	0.00	0.00	0.00
5	N ₂	23442.74	5615.80	17826.94	23442.74
6	CH ₄		809.46	2569.57	3379.03
7	C ₂ H ₄		0.00	0.00	0.00
8	C ₂ H ₆		0.00	0.00	0.00
9	H ₂ S		18.58	58.98	77.56
10	H ₂ O		1167.83	3707.18	4875.00
11	有机硫		0.00	0.00	0.00
12	C _m H _n		119.55	379.49	499.04
13	其它	300.55	125.45	398.24	523.69
	合计	30054.79	15571.00	49429.00	65000.00

[0342] ⑤工程内容：炉型选用 ZNZL3082 型内热式直立炉，炉组规模为 8×8 孔，相应配套设施有备煤、筛贮焦、炭化、鼓冷、污水处理及公用设施等。

[0343] ⑥生产工段

[0344] 生产工艺流程包括备煤工段、炭化工段、筛运焦工段、鼓冷工段和污水理工段。

[0345] 炭化工段：直立式炭化炉采取多排炉体布置。炉型选择为 ZNZL3082 型内热式直立式炭化炉。炉体结构及特点：

[0346] ●该炉型比一般直立式炭化炉扩大了炉容，炭化室长度由 2100mm 增加到 3000～3500mm，高度由 7000mm 增加到 8200mm，从而为直立式炭化炉的稳产、高产提供了有利条件。

[0347] ●增大了燃烧室的容积和适当增加进气孔数量，使煤气和空气在燃烧室充分燃烧，热废气均匀进入炭化室，从而有效地防止挂渣和进气口的剥蚀。

[0348] ●每孔炭化室两侧分别设有上下两层共 4 个独立的水平火道（燃烧室），可灵活地调节每孔炭化室的温度分布，确保整炉产品质量均匀、稳定。

[0349] ●兰炭熄焦先进行蒸汽熄焦，然后进行水熄焦。主要提高煤气中氢含量同时使兰炭质量有所提高。

[0350] ●兰炭由刮板机从直立炉排出，经烘干机烘干后运送到筛分机上进行分级，分级后的兰炭由胶带机分别运至贮焦场。

[0351] 煤气净化工段工艺流程：从炭化炉出来的煤气→集气槽→气液分离器→直冷一段塔→直冷二段塔→煤气风机→电捕焦油器→部分煤气内循环返回炭化炉、部分煤气外供用

户。

[0352] 污水处理工段：工业污水采用焚烧处理，可做到工业污水零排放。

[0353] ⑦生产调节特点

[0354] 现有兰炭装置的设计思想是以兰炭为主产品、煤焦油和荒煤气为副产品，生产控制的主要项目是成炭速度达标、兰炭质量达标和荒煤气质量达标（热值介于 1600 ~ 2400KCAL/Nm³）。

[0355] 实施例一

[0356] 基于对照例，燃烧室控温组分 N₂ 全部按照“等热容流率替换”概念被 CO₂ 取代，采用纯氧燃烧，虚拟供氧体中氧气浓度为 21%，假定炭化炉内其它效应不变，则荒煤气组成变化见表 16。改造前荒煤气属于 CO₂-CH₄-CO-N₂-H₂ 物系，改造后荒煤气属于 CO₂-CH₄-CO-H₂ 物系而其 CO 变换气则属于 CO₂-CH₄-H₂ 物系，出炭化炉荒煤气的一部分荒煤气返回炭化炉使用（一部分用作内循环炭化室载热组分，一部分用作内循环燃料气），其余外排荒煤气（过剩荒煤气）在外排荒煤气净化部分完成脱硫化氢处理和 CO 变换处理（CO 变换率 95%），变换气经过脱碳部分得到的富 CO₂ 气体，一部分循环返回燃烧室构成“燃烧室控温组分 CO₂”外循环，一部分外排（排出燃烧过程产生的 CO₂ 气体），脱碳净化气经过氢气提纯部分得到的氢气和高热值燃料气。

[0357] 表 16 实施例一物流数据

[0358]

物流名称		虚拟燃烧体组成	虚拟燃气体组成	虚拟非可燃载热体	离环煤气量
组分序号	组分	NM ³ /H	NM ³ /H	NM ³ /H	NM ³ /H
1	H ₂		3410.67	10826.93	14237.60
2	CO ₂	来自纯 CO ₂ 物流 14651.71	5291.55	16797.63	22089.17
3	CO		2522.00	8005.89	10527.89
4	O ₂	来自纯氧 6311.51	0.00	0.00	0.00
5	N ₂		0.00	0.00	0.00
6	CH ₄		809.46	2569.57	3379.03
7	C ₂ H ₄		0.00	0.00	0.00
8	C ₂ H ₆		0.00	0.00	0.00
9	H ₂ S		18.58	58.98	77.56
10	H ₂ O		1167.83	3707.18	4875.00
11	有机硫		0.00	0.00	0.00
12	C _m H _n		119.55	379.49	499.04
13	其它	0.00	125.45	398.24	523.69
合计		20963.22	13465.08	42743.90	56208.97

[0359] 形成“燃烧室控温组分 CO₂”外循环的富 CO₂ 气体,将变换气中的少量的硫化氢、碳三烃、乙烯等带入燃烧室燃烧放热完成分离和利用,硫化氢的氧化物在炭化炉内发生还原反应成为硫化氢,最终在氨水洗涤及湿法脱硫过程被吸收并可转换为硫磺。

[0360] 提供“燃烧室控温组分 CO₂”的富 CO₂ 气体,可以是上述气体,也可以是来自其它装置(非兰炭装置)的富 CO₂ 气体,比如煤制天然气装置排出的富 CO₂ 气体,该富 CO₂ 气体可以与工厂的其它热物流换热后进入燃烧室以节省燃料耗量。本燃烧室控温组分 CO₂ 数量 14652Nm³/H,40℃至 240℃温差 200℃,热量 14652×200×0.43 = 1.26 百万千卡/时,效益巨大,该富 CO₂ 气体可以作为回收热能载体使用,比如可以与热烟气或其它热物流换热。

[0361] 从表 15、表 16 对照可以看出,改造后离环煤气体积量降低为 86.5%,可以减少离环煤气系统设备尺寸。

[0362] 实施例一描述了对现有装置的简明改造方案,改变了离环煤气组成。

[0363] 实施例一描述了对现有装置的简明改造方案,改变了离环煤气组成。

[0364] 进一步地,将离环煤气加压到 0.30MPa(绝压),经过脱 CO₂ 部分 2008 分离为内循环 CO₂ 气(CO₂ 数量 14651.71Nm³/h,回收率 66.3%,纯度 97%)和管网燃料气,管网燃料气压力 0.26 ~ 0.27MPa(绝压),变化比较如下:

[0365] 表 14 对照例荒煤气用途

[0366]

序号	项目	离环荒煤气	管网燃料气	富 CO ₂ 气
1	体积收率	100	73.1	26.9
2	数量, Nm ³ /h	56209	41104	15105
3	热值, KCAL/Nm ³	1935	~2617	
4	对改造煤气前数量 65000 Nm ³ /h 的比例	86.5%	63.2%	

[0367] 可以实现的效果是,将离环煤气加压到 0.30MPa(绝压),经过脱 CO₂ 部分 2008 分离为富 CO₂ 气和压力为 0.26 ~ 0.27MPa(绝压)的管网燃料气,富 CO₂ 气用作内循环气 CO₂(CO₂ 数量 14651.71Nm³/h,回收率 66.3%,纯度 97%) 和外排 CO₂ 气,分离效果如下:

[0368] 表 15 对照例荒煤气用途

[0369]

序号	项目	离环荒煤气	管网燃料气	富 CO ₂ 气
1	体积收率, %	100.0	66.3	33.7
2	数量, Nm ³ /h	56209	37267	18942
3	热值, KCAL/Nm ³	1935	~2870	
4	对改造煤气前数量 65000 Nm ³ /h 的比例	86.5%	57.3%	

[0370] 上述脱 CO₂ 部分 2008 使用的吸附剂有活性氧化铝、细孔硅胶。

[0371] 实施例一构成了简明的制造管网燃料气工艺流程。

[0372] 实施例二

[0373] 基于实施例一,设置 CO₂ 内循环气,将出炭化室荒煤气引入 PSA1008 部分,得到 CO₂ 内循环气提供燃烧室用燃烧室控温组分 CO₂ 的主体数量和极少量燃料组分,不足的燃料组分和 CO₂ 的配用数量可以由配用燃料物流提供,配用燃料物流可以是出炉荒煤气(PSA1008 前部) 或和脱碳荒煤气(PSA1008 净化气),离开上述 CO₂ 循环回路的离环煤气,可以是出炉荒煤气或和脱碳荒煤气。

[0374] 本实施例流程如下:将出炭化室荒煤气分为三路,第一路(主路)加压到 0.20MPa(绝压)(可以是更低的压力),经过脱 CO₂ 部分 PSA1008 分离为富 CO₂ 气和压力为 0.16 ~ 0.17MPa(绝压)的净化气,CO₂ 内循环气用作燃烧室控温组分的主体数量(含有可能存在的少量的碳三烃、乙烯、硫化氢等燃料组分);主体燃料组分是出炉荒煤气(便于流量调节操作,用于控制燃烧室虚拟燃气体热值)构成燃料组分内循环;PSA1008 部分的净化气,大部分用作炭化室载热组分的内循环气,少部分净化气用作离环煤气 A。一部分出炉荒煤气用作离环煤气 B。离环煤气 A 和离环煤气 B 的混合气是全部离环煤气。上述脱 CO₂ 部分 2008 使用的吸附剂有活性氧化铝、细孔硅胶。

[0375] 表 17 实施例二物流数据汇总表一

[0376]

物流名称					
组分		对照例	对照例	实施例二	实施例二
		荒煤气产 品组成	荒煤气体 积组成	离环煤气 产品组成	荒煤气体 积组成
组分序 号	组分	NM ³ /H		NM ³ /H	
1	H ₂	14237.60	21.90%	14237.60	38.81%
2	CO ₂	7437.46	11.44%	7437.46	20.28%
3	CO	10527.89	16.20%	10527.89	28.70%
4	O ₂	0.00	0.00%	0.00	0.00%
5	N ₂	23442.74	36.07%	0.00	0.00%
6	CH ₄	3379.03	5.20%	3379.03	9.21%
7	C ₂ H ₄	0.00	0.00%	0.00	0.00%
8	C ₂ H ₆	0.00	0.00%	0.00	0.00%
9	H ₂ S	77.56	0.12%	77.56	0.21%
10	H ₂ O	4875.00	7.50%	0.00	0.00%
11	有机 硫	0.00	0.00%	0.00	0.00%
12	C _m H _n	499.04	0.77%	499.04	1.36%
13	其它	523.69	0.81%	523.69	1.43%
合计	Nm ³ /h	65000.00	100.00%	36682.26	100.00%

[0377] 实施例二构成了简明的内循环造气流程,形成了产氢、产天然气工艺,优点是:

[0378] ①最大限度减少荒煤气中非可燃组分浓度,最大限度降低荒煤气产品中 CO₂ 数量,通常可以经济地降低至 10% 以下甚至更低。本实施例考虑后续有一氧化碳变换和变换气脱 CO₂ 步骤,故离环煤气中包含炭化炉燃料燃烧过程产生的全部 CO₂ 数量;

[0379] ②最大限度降低 CO₂ 循环过程压缩功;

[0380] ③同时自荒煤气中分离回收水分,可以用作息焦水,减少含焦油污水焚烧量,显著节省燃料气量,本例分离回收水分 3.734 吨/时。

[0381] 3.734 吨/时含焦油污水如焚烧,需供热约 5 百万大卡/小时,耗用热值 1935 大卡/标立方燃料气的燃料气 2884 标立方/小时,能耗巨大。

[0382] 表 18 实施例二物流数据汇总表二

[0383]

物流名称		实施例二	实施例二	实施例二	实施例二	实施例二
组分	物流名称	荒煤气炭化室载热组分量	荒煤气燃料气组成	氧化剂气组成	虚拟供氧体用燃烧室控温组分	虚拟燃气体用燃烧室控温组分
组分序号	组分	NM ³ /H	NM ³ /H	NM ³ /H	NM ³ /H	NM ³ /H
1	H ₂	21276.20	2789.12			
2	CO ₂	11114.30	1456.99		14651.71	3172.00
3	CO	15732.53	2062.40			
4	O ₂	0.00	0.00	6311.51		
5	N ₂	0.00	0.00			
6	CH ₄	5049.50	661.95			
7	C ₂ H ₄	0.00	0.00			
8	C ₂ H ₆	0.00	0.00			
9	H ₂ S	115.90	15.19			
10	H ₂ O	0.00	0.00			
11	有机硫	0.00	0.00			
12	C _m H _n	745.75	97.76			
13	其它	782.58	102.59			
合计	Nm ³ /h	54816.76	7186.00		14651.71	3172.00
说明		62002.76 NM ³ /H 为二者合计数量,即为总体入炭化炉煤气数量		纯氧	17823.71 NM ³ /H 为二者合计数量,即为总体燃烧室控温组分数目,内循环 CO ₂ 物流	

[0384] 实施例三

[0385] 基于实施例二,设置内循环回路,内循环回路设置 PSA1008 部分,PSA1008 解吸气形成 CO₂ 内循环提供燃烧过程载热体组分,PSA1008 净化煤气分为内循环气(设计目标用作炭化室载热组分及炭化室可能的燃烧组分)和离环煤气,离环煤气经过一氧化碳变换步骤 2100(操作压力 0.4~0.6MPa(绝压)、氧脱除率 100%、有机硫脱除率 90%、一氧化碳变换率 95%)进入变换气变压吸附分离部分 2008(操作压力 0.3~0.5MPa(绝压)、解吸气 CO₂ 纯度 97%、解吸气 CO₂ 收率 92%)和 2009(操作压力 0.8~1.2MPa(绝压)、产品 H₂ 纯度 99.9%、产品 H₂ 收率 95%)分离为富 CO₂ 气体、甲烷气、氢气,部分或全部甲烷气进入燃烧

室构成燃料气外循环,实际生产中甲烷气产量波动时,甲烷气量少时需要使用部分荒煤气或离环煤气作补充燃料用。此方案用富 CH_4 气体代替煤气(目标是煤气中的氢气)作燃料气,可以增加氢气产量。实施例二燃料气中 H_2 和 CO 流量 $4246\text{Nm}^3/\text{h}$,氢气体积收率按 90% 计算,可增产氢气 $3821\text{Nm}^3/\text{h}$,氢气作加氢原料与作燃料价差按 1 元 / Nm^3 计算,价差 3821 元 / 时,年价差 3026 万元 / 年,效益巨大。

[0386] 同时,减少水的产量约 0.747t/h,可减少含焦油污水量 0.747t/h,节能效果显著。0.747t/h 污水如焚烧需供热约 1 百万大卡 / 小时,耗用热值 1935 大卡 / 标立方燃料气的燃料气 568 标立方 / 小时。

[0387] 本例形成了最大化产氢工艺。

[0388] 本实施例变换气脱 CO_2 部分 2208 解吸气优先用作燃烧室控温组分,燃烧室控温组分的不足部分使用 PSA1008 解吸气形成 CO_2 内循环提供。

[0389] 本实施例,根据需要,可以向炭化室提供一些氧化剂(纯氧)。

[0390] 实施例四

[0391] 基于实施例一或实施例二或实施例三,纯氧燃烧炭化工艺改为富氧(氧气含量 95%)燃烧炭化工艺。

[0392] 在制粗氧装置,将空气压缩升压至 0.125 ~ 0.150MPa(绝压),吸附工况时,空气穿过以锂分子筛为主的吸附剂床层,空气中 N_2 被吸附,氧气组分自吸附剂床层出口端成为富氧,选定的操作条件下,氧气收率 55 ~ 60%,富氧氧气体积浓度一般通常 85% 以上、一般 90% 以上、可以达到 93%,富氧纯度提高,氧气回收率下降,原料气总量增大。

[0393] 尽管本文仅列举四个实施例,但它表明效果同样存在于任何适合于采用本发明的煤炭化过程中。