



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107446635 A

(43)申请公布日 2017.12.08

(21)申请号 201610374577.8

C07C 2/76(2006.01)

(22)申请日 2016.05.30

C07C 11/24(2006.01)

C01B 3/56(2006.01)

(71)申请人 中国科学院金属研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72号

申请人 中国平煤神马能源化工集团有限责
任公司

(72)发明人 杨永进 张劲松 孙博 孙家言
海国栋 张五交 杨旭 谷小虎
李飞 王旭峰 吴卫红

(74)专利代理机构 沈阳优普达知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 21234

代理人 张志伟

(51)Int.Cl.

C10L 3/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种焦炉煤气利用新方法

(57)摘要

本发明属于煤化工技术领域,具体为一种焦炉煤气利用新方法。将焦炉产生的荒煤气与甲烷按一定的比例混合,所产生的混合气体通入等离子体热裂解反应器产生含有乙炔、氢气与一氧化碳的混合气体,该混合气通过净化进入分离提浓装置提取得到乙炔产品和尾气。尾气经过压缩和预热进入甲烷化反应装置,反应后的气体经过变压吸附分离装置得到产品氢气和合成甲烷,得到合成甲烷一部分与荒焦炉煤气混合送入等离子体裂解反应器,另一部分作为产品输出。本发明充分利用焦炉煤气中的碳和氢资源,所得到的产品为高附加值的氢气、合成天然气与乙炔,与常规的焦炉煤气部分氧化制乙炔过程和焦炉煤气制合成天然气过程相比,具有显著的节能和资源利用率高的效果。

1. 一种焦炉煤气利用新方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:将焦炉产生的荒煤气与甲烷混合,所产生的混合气体通入等离子体热裂解反应器产生含有乙炔、氢气与一氧化碳的混合气体,该混合气通过净化进入分离提浓装置提取得到乙炔产品和尾气;尾气经过压缩和预热进入甲烷化反应装置,反应后的气体经过变压吸附分离装置得到产品氢气和合成甲烷。

2. 按照权利要求1所述的焦炉煤气利用新方法,其特征在于,荒煤气与甲烷混合过程所使用的甲烷来自于所述过程中产生的合成甲烷。

3. 按照权利要求1所述的焦炉煤气利用新方法,其特征在于,荒煤气与甲烷的混合比例根据混合后气体中甲烷的体积浓度来确定,混合气中甲烷的体积浓度范围为23%~50%。

4. 按照权利要求1所述的焦炉煤气利用新方法,其特征在于,优选的,混合气中甲烷的体积浓度范围为25%~40%。

5. 按照权利要求1所述的焦炉煤气利用新方法,其特征在于,所得到合成甲烷一部分与荒焦炉煤气混合送入等离子体裂解反应器,另一部分作为产品输出。

一种焦炉煤气利用新方法

技术领域

[0001] 本发明属于煤化工技术领域,具体为一种焦炉煤气利用新方法,利用焦炉煤气同时制备乙炔、氢气和合成甲烷。

背景技术

[0002] 我国是世界焦炭产量最大的国家,2010年焦炭产量为3.8亿吨,约占世界焦炭总产量的60%。在焦炭的生产过程中平均每吨焦炭副产焦炉煤气400立方米,其中40~45%用于焦炭生产的燃料,其余为富余的焦炉煤气。焦炉煤气的主要成分为 H_2 、 CH_4 、 CO 等,各自的组成如表1所示,这些组分既是清洁燃料也是重要的化工合成原料,如何充分、经济合理地利用焦炉煤气资源成为工业生产部门最为关心的问题。

[0003] 表1、焦炉煤气的组成

[0004]

成分	H_2	CH_4	CO	CO_2	O_2	N_2	C_mH_n
含量(V%)	55-60	23-27	5-8	1.5-3	0.3-0.8	3-7	2-4

[0005] 目前焦炉煤气的使用途径概括起来包括以下几个方面:金属的冶炼与加工;作为燃气用于工业过程的燃烧加热与发电;通过化学转化制备氢气或者合成气,并进一步生产合成氨、尿素、甲醇以及通过费托合成生产燃料油等。以上这些方法有的效率与能量利用率低,有的与大型煤化工产品相比竞争能力弱、经济效益差。

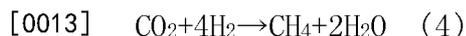
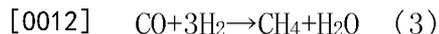
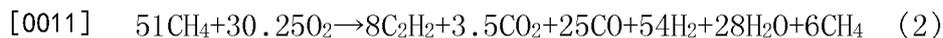
[0006] 中国发明专利(公开号CN101100622A与CN101649232A)分别公开了两步和三步甲烷化焦炉煤气生产合成天然气技术方法。通常甲烷化反应过程都需要首先对焦炉煤气进行脱焦油、粗脱硫、脱氨、脱苯(萘)以及精脱硫过程,气体经过压缩后才能进行甲烷化反应(如下反应方程式(3),(4)所示),甲烷化后的产品混合气经过变压吸附等方法分离得到氢气和合成天然气产品。

[0007] 中国发明专利(公开号CN101100622A)中,虽然提出“补碳”的方法以充分利用焦炉煤气中的过量氢气,但是寻找有经济价值的碳源是该技术能够实施的关键。

[0008] 中国发明专利申请(公开号CN102617263A)公开了一种利用焦炉煤气制备乙炔、甲醇的方法,将焦炉煤气与部分乙炔尾气混合经过常规的甲烷化合成天然气的净化、压缩流程工艺流程,在得到合成甲烷后利用部分氧化工艺制乙炔,同时副产大量的氢气与一氧化碳。其优点是可以利用焦炉煤气实现乙炔的清洁生产过程,可以作为目前污染严重的电石水解制乙炔过程的替代方案。但是,根据现有工业生产的实际,部分氧化制备乙炔过程,大部分甲烷被氧化为一氧化碳(反应的物料平衡如下方程式(2)所示),原料的利用率低;另外整个工艺过程中要经过甲烷化过程的气体压缩以及乙炔分离过程的气体压缩两个过程,动力消耗大经济性不尽合理。

[0009] 甲烷化反应的主要方程式如下:

[0010] $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$ (1)



发明内容

[0014] 本发明的目的是提供一种焦炉煤气利用新方法,利用焦炉煤气同时制备合成甲烷、氢气和乙炔,该方法将现有的甲烷化技术、等离子体热裂解甲烷制乙炔技术有效地结合在一起,具有资源利用率高经济合理的特点。

[0015] 为了实现上述目的,本发明的技术方案是:

[0016] 一种焦炉煤气利用新方法,该方法包括以下步骤:将焦炉产生的荒煤气与甲烷混合,所产生的混合气体通入等离子体热裂解反应器产生含有乙炔、氢气与一氧化碳的混合气体,该混合气通过净化进入分离提浓装置提取得到乙炔产品和尾气;尾气经过压缩和预热进入甲烷化反应装置,反应后的气体经过变压吸附分离装置得到产品氢气和合成甲烷。

[0017] 所述的焦炉煤气利用新方法,荒煤气与甲烷混合过程所使用的甲烷来自于所述过程中产生的合成甲烷。

[0018] 所述的焦炉煤气利用新方法,荒煤气与甲烷的混合比例根据混合后气体中甲烷的体积浓度来确定,混合气中甲烷的体积浓度范围为23%~50%。

[0019] 所述的焦炉煤气利用新方法,优选的,混合气中甲烷的体积浓度范围为25%~40%。

[0020] 所述的焦炉煤气利用新方法,所得合成甲烷一部分与荒焦炉煤气混合送入等离子体裂解反应器,另一部分作为产品输出。

[0021] 本发明的优点及有益效果在于:

[0022] 1、本发明将常规的焦炉煤气制合成天然气和利用等离子体热裂解甲烷制乙炔过程有机地集合在一起,具有资源利用率高,工艺流程能量利用效率高的特点。

[0023] 2、本发明工艺过程与常规焦炉煤气制合成天然气过程相比,省去了甲烷化之前的脱焦油、脱苯(萘)等净化处理步骤。另外,由于大部分焦炉煤气中的甲烷通过等离子体裂解形成乙炔,二氧化碳转化为一氧化碳,经过乙炔分离净化出后进行的甲烷化反应原料气中基本不含有二氧化碳,甲烷的浓度也大幅度降低,而氢气浓度大幅度增加,这种高氢碳比的组成对于延长甲烷化反应催化剂使用寿命、抑制反应过程积碳具有积极意义。

[0024] 3、本发明工艺与甲烷部分氧化制乙炔工艺相比,由于形成乙炔的过程中不使用氧气,避免了甲烷的氧化,所有的甲烷都形成乙炔与氢气,具有资源利用率高的优点。另外,本发明工艺在整个流程中只需要对气体进行一次压缩,比部分氧化过程减少了一次压缩的动力消耗,所以动力消耗低。

附图说明

[0025] 图1为本发明的实施的工艺流程图。

具体实施方式

[0026] 如图1所示,在具体实施方式中,未经预处理的焦炉煤气(焦炉产生的荒煤气)与合

成甲烷按一定的比例混合通过鼓风机送入等离子体热裂解反应器,热裂解反应后生成含有乙炔、氢气、一氧化碳以及其他少量杂质的混合气,这些混合气体通过水洗、脱硫、除尘等净化措施后,经过压缩机压缩到0.8~1MPa进入乙炔吸收分离塔(裂解气分离提浓装置)实现乙炔的提取,提取完乙炔的尾气在0.7~0.9MPa压力下经过预热后直接送入甲烷化反应装置,生成含有甲烷、氢气的混合气体,该混合气体进一步在0.4~0.7MPa通过变压吸附或者膜分离技术等分离装置实现甲烷与氢气的分离,得到合成甲烷产品与氢气产品,合成甲烷的一部分与焦炉煤气混合作为热裂解的原料气,另一部分作为生产压缩天然气或者液化天然气的原料,也可以直接为城市管网供气。

[0027] 其中,未经预处理的焦炉煤气与合成甲烷按一定的比例混合,其中混合比例的确定根据焦炉运行工况下焦炉煤气中甲烷与高碳烃(C_mH_n , $m=2\sim 4$, $n=6\sim 10$)的实际浓度来灵活调整,甲烷的加入量以总体甲烷和高碳烃的浓度在混合气中的体积浓度在23%~50%之间。等离子体裂解反应器中的裂解反应温度范围在1300℃~2000℃之间。水洗、脱硫和除尘等净化措施采用常规化工过程中的技术进行。乙炔的分离提浓过程采用常规的溶液吸收分离的方法,吸收剂可以是N-甲基吡咯烷酮、甲醇等,操作压力在0.8~1MPa之间。甲烷化反应装置可以采用两段反应器或三段反应器,也是常规的技术。

[0028] 下面结合具体的实施例对本发明作进一步的描述,实施例中的条件与参数仅仅起到说明的作用,不构成对本发明的范围限制。

[0029] 实施例

[0030] 本实施例中,按体积百分比计,将组成为 $H_2-59V_01\%$, $CH_4-25V_01\%$, $CO-7V_01\%$, $CO_2-1.5V_01\%$, $O_2-0.5V_01\%$, $N_2-5V_01\%$, $C_mH_n-2V_01\%$ 的焦炉煤气2000m³与240m³合成甲烷混合,通过鼓风机送入等离子体热裂解反应器,在1500℃温度下进行热裂解反应,反应物在热裂解反应器中的停留时间为1毫秒,裂解气经过快速降温后形成组成为:“按体积百分比计, $H_2-73V_01\%$ 、 $CH_4-5.2V_01\%$ 、 $CO-7.4V_01\%$ 、 $C_2H_2-9.6V_01\%$ 、 $N_2-3.5V_01\%$ 、其余为二氧化碳及焦油等杂质”的裂解气体2864m³。

[0031] 这些混合气体通过水洗、脱硫、除尘等净化措施后,经过压缩机压缩到1MPa进入乙炔吸收分离塔实现乙炔的提取,得到270m³乙炔,提取完乙炔的气体在0.85MPa压力下经过预热后直接送入甲烷化反应装置,生成含有甲烷、氢气的混合气体1920m³,该混合气体进一步在0.6MPa通过变压吸附或者膜分离技术实现甲烷与氢气的分离得到合成甲烷600m³与氢气1300m³产品,合成甲烷的一部分与焦炉煤气混合作为热裂解的原料气,另一部分作为生产压缩天然气或者液化天然气的原料,也可以直接为城市管网供气。

[0032] 实施例结果表明,本发明充分利用焦炉煤气中的碳和氢资源,所得到的产品为高附加值的氢气、合成天然气与乙炔,与常规的焦炉煤气部分氧化制乙炔过程和焦炉煤气制合成天然气过程相比,具有显著的节能和资源利用率高的效果。

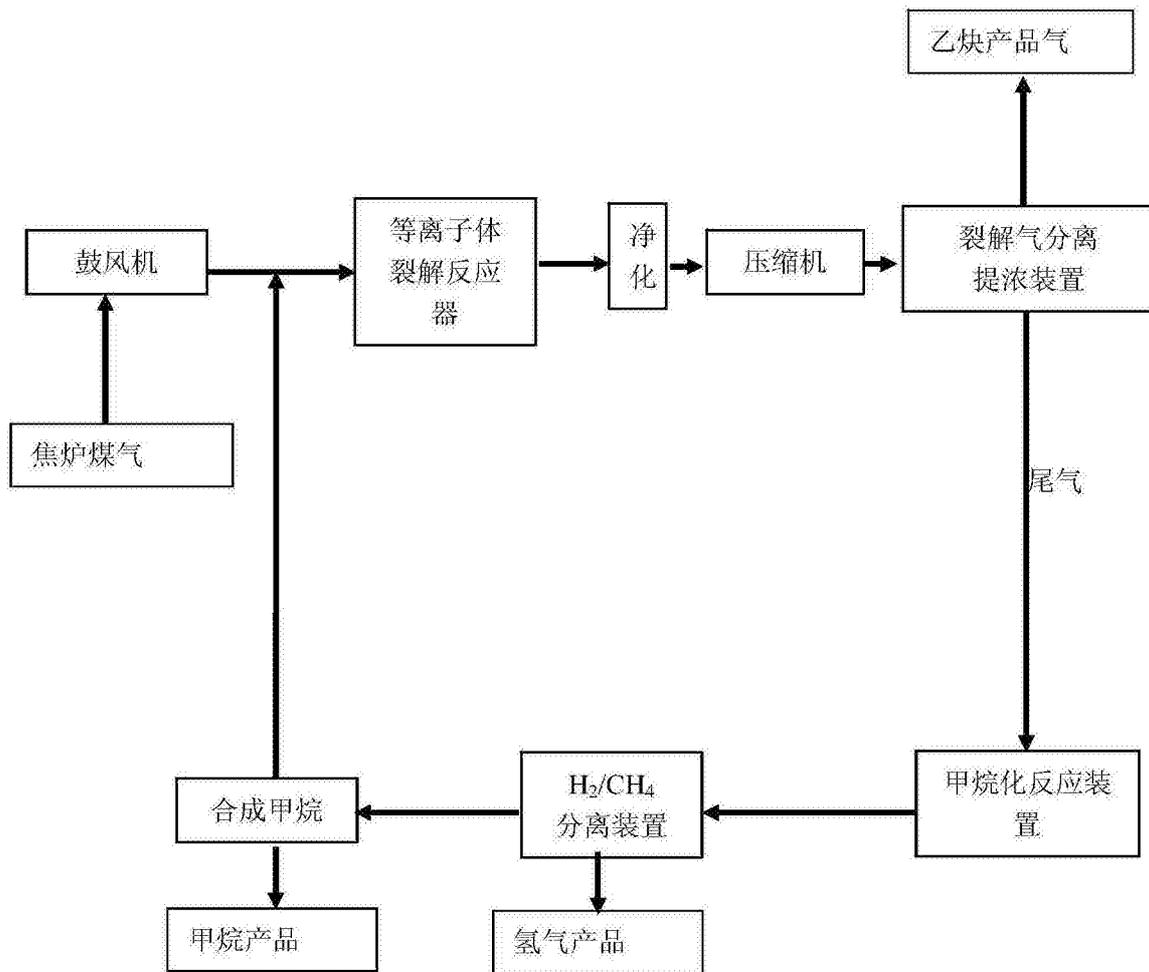


图1