



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104193585 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201410384151. 1

(22) 申请日 2014. 08. 06

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

(72) 发明人 钱宇 杨思宇 满奕 彭丽娟

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 张燕玲

(51) Int. Cl.

C07C 31/04 (2006. 01)

C07C 29/151 (2006. 01)

C07C 29/152 (2006. 01)

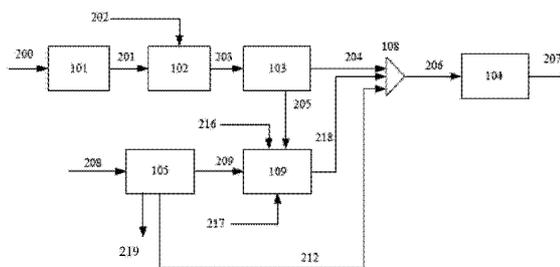
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种焦炉气辅助煤气化制甲醇的系统及工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种焦炉气辅助煤气化制甲醇的系统及工艺。所述系统包括依次连接的水煤浆制备单元、煤气化单元、合成气净化单元和甲醇合成单元,以及焦炉气净化与分离单元、三重整反应单元和气体混合器。本发明通过煤和焦炉气的元素互补利用,实现了对煤炭资源的有效利用,避免了组分调整操作造成的有效元素浪费和能耗代价。并且本发明还通过集成三重整反应单元将二氧化碳和焦炉气进行利用,使操作单元更简单,反应过程柔性更强,设备投资也相对较小。



1. 一种焦炉气辅助煤气化制甲醇的系统,包括水煤浆制备单元、煤气化单元、合成气净化单元、焦炉气净化与分离单元、气体混合器和甲醇合成单元,所述水煤浆制备单元设有原煤入口,水煤浆制备单元的水煤浆出口通过管道与煤气化单元的水煤浆入口相连接,煤气化单元的煤气化粗合成气出口通过管道与合成气净化单元的煤气化粗合成气入口连接,合成气净化单元的净化后的煤气化粗合成气出口通过管道与气体混合器连接;焦炉气净化与分离单元设有粗焦炉气入口,焦炉气净化与分离单元的氢气出口通过管道与气体混合器连接;气体混合器的甲醇反应合成气出口通过管道与甲醇合成单元的甲醇合成气入口连接;其特征在于,所述系统还包括三重整反应单元;

所述合成气净化单元的二氧化碳出口通过管道与三重整反应单元的二氧化碳入口连接;

所述焦炉气净化与分离单元的甲烷气出口通过管道与三重整反应单元的甲烷气入口连接;所述三重整反应单元的三重整反应合成气出口通过管道与气体混合器连接,所述三重整反应单元还设有氧气入口和水蒸气入口。

2. 一种利用权利要求 1 所述系统制备甲醇的工艺,其特征在于,所述工艺步骤如下:

原料煤制成水煤浆后与氧气一起进入煤气化单元进行煤气化反应,制得煤气化粗合成气;煤气化粗合成气进入合成气净化单元脱除硫化物与二氧化碳,得到净化后的煤气化粗合成气、二氧化碳和硫化物;

原料粗焦炉气进入焦炉气净化与分离单元,经净化与分离后得到甲烷气、氢气和杂质;所述甲烷气与合成气净化单元得到的二氧化碳、氧气以及水蒸气共同进入三重整反应单元,制得三重整反应合成气;所述三重整反应合成气、合成气净化单元得到的净化后的煤气化粗合成气以及焦炉气净化与分离单元得到的氢气共同进入气体混合气,经混合后得到甲醇反应合成气;所述甲醇反应合成气进入甲醇合成单元,经反应和提纯后得到甲醇产品。

3. 根据权利要求 2 所述的工艺,其特征在于,所述原料粗焦炉气与原料煤的进料质量比为 (3 ~ 8) :1,其中粗焦炉气的质量按热值折合成标准煤的质量计算。

4. 根据权利要求 2 所述的工艺,其特征在于,所述煤气化粗合成气的氢碳比为 0.5 ~ 1.0。

5. 根据权利要求 2 所述的工艺,其特征在于,所述原料粗焦炉气包括体积分数为 55 ~ 60% 的 H_2 和体积分数为 20 ~ 27% 的 CH_4 ,原料粗焦炉气在经过净化与分离单元净化后的氢碳比为 5 ~ 7。

6. 根据权利要求 2 所述的工艺,其特征在于,所述三重整反应单元的操作温度为 800 ~ 900°C,操作压力为 1atm。

7. 根据权利要求 2 所述的工艺,其特征在于,所述原料粗焦炉气的分离过程为变压吸附过程。

一种焦炉气辅助煤气化制甲醇的系统及工艺

技术领域

[0001] 本发明属于能源与化工技术领域,具体涉及一种焦炉气辅助煤气化制甲醇的系统及工艺。

背景技术

[0002] 甲醇是重要的化工基础产品,是制造甲醛、醋酸、氯甲烷、甲胺和硫酸二甲酯等多种有机产品以及乙烯和丙烯等 C1 化工的重要原料。2010 年我国甲醇产能达到 3757 万吨,产量 1575 万吨,已成为世界第一大甲醇生产国。目前,我国主要以煤为原料生产甲醇。

[0003] 现有煤制甲醇过程存在能耗高和 CO₂ 排放量大两个主要问题。CO₂ 排放量大和能效低的主要原因是,煤气化过程所产生的粗合成气的氢碳比仅为 0.7 左右,而合成甲醇所需的氢碳比为 2.1 左右,因此粗合成气需进入水煤变换单元,将合成气中的 CO 转化为 H₂ 和 CO₂,这样就造成了大量的 CO₂ 排放和碳元素的浪费,转化过程同时消耗大量的能量。

[0004] 为解决煤制甲醇过程中存在的上述问题,一种煤和焦炉气联供制甲醇(烯烃)的过程被提出(申请公布号 CN 103694074 A),该过程工艺流程图如附图 1 所示。这种煤和焦炉气联供制甲醇过程,通过将焦炉气中的甲烷进行干湿重整,以提高煤气化合成气的氢碳比,避免了原有煤制甲醇过程中的水煤变换单元所带来的合成气浪费,提高了碳元素利用率并降低了 CO₂ 排放。但是,由这种工艺所制得的甲醇合成气需由四股其所组成(煤气化合成气、干重整合成气、湿重整合成气、氢气),操作弹性小,系统柔性较低,一旦原料组成发生改变,该工艺极有可能无法得到符合甲醇合成所需氢碳比的合成气;而且过多的操作单元的引入,也使得该过程的设备投资大幅增加。

发明内容

[0005] 为解决现有技术的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种焦炉气辅助煤气化制甲醇的系统。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种采用上述系统制备甲醇的工艺。

[0007] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种焦炉气辅助煤气化制甲醇的系统,包括水煤浆制备单元、煤气化单元、合成气净化单元、焦炉气净化与分离单元、气体混合器和甲醇合成单元,所述水煤浆制备单元设有原煤入口,水煤浆制备单元的水煤浆出口通过管道与煤气化单元的水煤浆入口相连接,煤气化单元的煤气化粗合成气出口通过管道与合成气净化单元的煤气化粗合成气入口连接,合成气净化单元的净化后的煤气化粗合成气出口通过管道与气体混合器连接;焦炉气净化与分离单元设有粗焦炉气入口,焦炉气净化与分离单元的氢气出口通过管道与气体混合器连接;气体混合器的甲醇反应合成气出口通过管道与甲醇合成单元的甲醇合成气入口连接;所述系统还包括三重重整反应单元;

[0009] 所述合成气净化单元的二氧化碳出口通过管道与三重重整反应单元的二氧化碳入口连接;

[0010] 所述焦炉气净化与分离单元的甲烷气出口通过管道与三重重整反应单元的甲烷气入口连接；所述三重重整反应单元的三重重整反应合成气出口通过管道与气体混合器连接，所述三重重整反应单元还设有氧气入口和水蒸气入口。

[0011] 一种采用上述系统制备甲醇的工艺，工艺步骤如下：

[0012] 原料煤在水煤浆制备单元制成水煤浆后，与氧气一起进入煤气化单元进行煤气化反应，制得煤气化粗合成气；煤气化粗合成气进入合成气净化单元脱除硫化物与二氧化碳，得到净化后的煤气化粗合成气和二氧化碳；

[0013] 原料粗焦炉气进入焦炉气净化与分离单元，经净化与分离后得到甲烷气、氢气和杂质；所述甲烷气、合成气净化单元得到的二氧化碳、氧气以及水蒸气共同进入三重重整反应单元，制得三重重整反应合成气；所述三重重整反应合成气、合成气净化单元得到的净化后的煤气化粗合成气以及焦炉气净化与分离单元得到的氢气共同进入气体混合器，经混合后得到甲醇反应合成气；所述甲醇反应合成气进入甲醇合成单元，经反应和提纯后得到甲醇产品。

[0014] 优选的，所述原料粗焦炉气与原料煤的进料质量比为 (3 ~ 8) : 1，其中粗焦炉气的质量按热值折合成标准煤的质量计算。

[0015] 优选的，所述煤气化粗合成气的氢碳比为 0.5 ~ 1.0。

[0016] 优选的，所述原料粗焦炉气的组成包括体积分数为 55 ~ 60% 的 H_2 和体积分数为 20 ~ 27% 的 CH_4 ，原料粗焦炉气在经过净化与分离单元净化后的氢碳比为 5 ~ 7。

[0017] 优选的，所述三重重整反应单元的操作温度为 800 ~ 900℃，操作压力为 1atm。

[0018] 优选的，所述粗焦炉气的分离过程为变压吸附过程。

[0019] 本发明的原理是：要充分利用焦炉气，不仅要考虑到其高的氢碳比，而且还要考虑具有极高利用价值的 CH_4 ，可通过重整产生 CO 和 H_2 。甲烷重整有 3 条途经，即甲烷水蒸气重整，甲烷二氧化碳重整，以及甲烷部分氧化。其中，甲烷水蒸气重整甲烷二氧化碳重整反应均是吸热反应，过程能耗高，而甲烷二氧化碳重整是放热反应，如果将甲烷水蒸气重整、甲烷二氧化碳重整、甲烷部分氧化耦合在一起（甲烷三重重整），则放热反应的能量可以供给吸热反应，实现反应自供热。因此，本发明利用这种三重重整反应耦合焦炉气与气化煤气进行甲醇生产。

[0020] 与现有煤和焦炉气联供制甲醇的技术相比，本发明具有以下优点及有益效果：

[0021] (1) 相比目前煤和焦炉气联供制甲醇过程，本发明通过一个甲烷三重重整反应器耦合了甲烷干重整反应、甲烷水蒸气重整反应以及甲烷部分氧化反应，这使得生产过程通过一个三重重整反应单元，代替了原有的甲烷干重整反应单元和甲烷水蒸气重整反应单元，简化了煤和焦炉气制甲醇过程的操作单元，降低了设备投资。

[0022] (2) 目前煤和焦炉气联供制甲醇过程的甲醇合成气，是由三股物流组合而成的，因此目前系统的操作弹性较低，当原料组成稍有变化时，就无法得到符合甲醇合成需求的合成气，系统柔性低。本发明提出的新过程减少了甲醇合成气的组成物流数量，提高了系统柔性及操作弹性。同时，由于简化了工艺，操作稳定性高。

[0023] (3) 相比目前煤和焦炉气联供制甲醇过程，本发明由于减少了能耗较高的甲烷干重整和水蒸气重整单元，因此过程的能效可提高 8% 以上，碳元素利用率可提高 5% 以上。

附图说明

[0024] 图 1 为目前煤和焦炉气联供制甲醇工艺示意图。其中 101 为水煤浆制备单元,102 为煤气化单元,103 为合成气净化单元,104 为甲醇合成单元,105 为焦炉气净化与分离单元,106 为甲烷干重整单元,107 为甲烷水蒸气重整单元,108 为气体混合器;200~215 为物流编号,其中 200 为原料煤,201 为水煤浆,202 为氧气,203 为煤气化粗合成气,204 为净化后的煤气化粗合成气,205、215 为二氧化碳,206 为甲醇合成气,207 为甲醇,208 为焦炉气,209、210、211 为甲烷,212 为氢气,213 为干重整合成气,214 湿重整合成气。

[0025] 图 2 为本发明的焦炉气辅助煤制甲醇工艺示意图。其中 109 为三重重整反应单元;200~218 为物流编号,其中 216 为氧气,217 为水蒸气,218 为三重重整反应合成气,219 为焦油等焦炉气净化得到的杂质,其余编号与图 1 中相同编号表示相同的操作单元或物流。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0027] 本发明一种焦炉气辅助煤气化制甲醇的系统,如图 2 所示,包括水煤浆制备单元 101、煤气化单元 102、合成气净化单元 103、焦炉气净化与分离单元 105、气体混合器 108 和甲醇合成单元 104,所述水煤浆制备单元 101 设有原煤入口,水煤浆制备单元 101 的水煤浆出口通过管道与煤气化单元 102 的水煤浆入口相连接,煤气化单元 102 的煤气化粗合成气出口通过管道直接与合成气净化单元 103 的煤气化粗合成气入口连接,合成气净化单元 103 的净化后的煤气化粗合成气出口通过管道与气体混合器 108 连接;焦炉气净化与分离单元 105 设有粗焦炉气入口,焦炉气净化与分离单元 105 的氢气出口通过管道与气体混合器 108 连接;气体混合器 108 的甲醇反应合成气出口通过管道与甲醇合成单元 104 的甲醇合成气入口连接;所述系统还包括三重重整反应单元 109;

[0028] 合成气净化单元 103 的二氧化碳出口通过管道与三重重整反应单元 109 的二氧化碳入口连接;

[0029] 焦炉气净化与分离单元 105 的甲烷气出口通过管道与三重重整反应单元 109 的甲烷气入口连接;三重重整反应单元 109 的三重重整反应合成气出口通过管道与气体混合器 108 连接。

[0030] 煤气化单元 102 还设有氧气入口,焦炉气净化与分离单元 105 还设有焦炉气净化杂质出口,甲醇合成单元 104 还设有甲醇出口;三重重整反应单元 109 还设有氧气入口和水蒸气入口。

[0031] 从图 2 可看到,本发明采用上述系统制备甲醇的工艺步骤如下:

[0032] 原料煤 200 经水煤浆制备单元 101 制成水煤浆 201 后,与氧气 202 一起进入煤气化单元 102 进行煤气化反应,制得煤气化粗合成气 203;煤气化粗合成气 203 进入合成气净化单元 103 脱除硫化物与二氧化碳,得到净化后的煤气化合成气 204 和二氧化碳 205;

[0033] 原料粗焦炉气 208 进入焦炉气净化与分离单元 105,经净化与分离后得到甲烷气 209、氢气 212 和杂质 219;所述甲烷气 209 与合成气净化单元 103 得到的二氧化碳 205、氧气 216 以及水蒸气 217 共同进入三重重整反应单元 109,制得三重重整反应合成气 218;所述三重重整反应合成气 218、合成气净化单元 103 得到的净化后的煤气化合成气 204 以及焦炉气净化与分离单元 105 得到的氢气 212 共同进入气体混合器 108,经混合后得到甲醇反应合成气

206 ;所述甲醇反应合成气 206 进入甲醇合成单元 104,经反应和提纯后得到甲醇产品 207。

[0034] 本发明的焦炉气辅助煤气化制甲醇工艺与图 1 所示的现有技术的不同之处在于：(1) 本发明的系统中,由净化后焦炉气分离所得到的甲烷,不需分别进入干重整和湿重整单元以产生合成气,而是直接进入三重重整反应单元。三重重整反应可以吸收煤气化过程排放的 CO_2 。焦炉气分离得到的氢气则与直接与煤气化和三重重整反应后的合成气进行混合,以调节氢碳比。

[0035] (2) 本发明的系统中,甲醇合成所需的合成气由煤气化合成气、三重重整反应合成气以及由焦炉气分离得到的氢气所组成,该合成气的氢碳比为 2.1 ~ 2.15 左右。相比煤单独制甲醇过程,本发明提出的流程所产生的合成气无需进入水煤变换单元调节氢碳比。

[0036] 实施例 1

[0037] 本实施例的焦炉气辅助煤气化制甲醇系统的具体实施如下：

[0038] 进入本发明工艺的原料煤流量为 250t/h。原料焦炉气流量为 350t/h。焦炉气的组成见表 1。焦炉气辅助煤制甲醇工艺流程总图参见图 2：

[0039] 原料煤 200 经水煤浆制备单元制成水煤浆 201 后,与氧气 202 一起进入煤气化单元 101 进行煤气化反应,制得煤气化粗合成气 203 ;煤气化粗合成气 203 进入合成气净化单元 103 脱除硫化物与二氧化碳,得到净化后的煤气化合成气 204 和二氧化碳 205 ；

[0040] 原料粗焦炉气 208 进入焦炉气净化与分离单元 105,经净化与分离后得到甲烷气 209、氢气 212 和杂质 219 ;所述甲烷气 209 与合成气净化单元 103 得到的二氧化碳 205、氧气 216 以及水蒸气 217 共同进入三重重整反应单元 109,制得三重重整反应合成气 218 ;所述三重重整反应合成气 218、合成气净化单元 103 得到的净化后的煤气化合成气 204 以及焦炉气净化与分离单元 105 得到的氢气 212 共同进入气体混合气 108,经混合后得到甲醇反应合成气 206 ;所述甲醇反应合成气 206 进入甲醇合成单元 104,经反应和提纯后得到甲醇产品 207。

[0041] 其中,三重重整反应器的操作温度为 850°C ,操作压力为 1atm,其他操作单元参照目前煤制甲醇过程工况。

[0042] 表 1 焦炉气的成分

[0043]

成分	H_2	CH_4	CO	CO_2	N_2	O_2	C_mH_n
体积分数%	59.5	24.8	6.5	5.5	3.2	0.3	0.2

[0044] 通过流程模拟软件 Aspen 对本实施例计进行建模模拟,其模拟结果见表 2。

[0045] 表 2 模拟结果

[0046]

物流编号	203	211	213	214	209	215	212	217
摩尔分数								
N_2	0.004	0.006	0.01	0	0.006	0.005	0.067	0.019
O_2	trace	0.002	0.95	0	trace	trace	0.006	0.002

Ar	0.001	0	0.04	0	0.001	trace	0	Trace
H ₂ O	0.224	trace	0	1.0	trace	trace	0	trace
CO	0.356	0.014	0	0	0.558	0.330	0.086	0.319
COS	trace	0	0	0	trace	trace	0	trace
CO ₂	0.135	trace	0	0	trace	0.005	0	0.003
H ₂ S	0.003	trace	0	0	trace	trace	trace	trace
H ₂	0.277	0.002	0	0	0.434	0.660	0.84	0.652
CH ₄	trace	0.976	0	0	trace	trace	0.001	0.005
摩尔流量, kmol/hr	28202	7495	678	4212	17993	27105	19645	64743
质量流量, t/hr	598.3	122	21.9	75.8	301	295	121.2	717.3
温度, °C	152	65	110	25	240	240	240	240
压力, bar	28	23	41	1.0	23	82	82	82

[0047] 工艺流程的产品单耗和能量消耗,经折标计算得到能量效率。从表 2 可看到,三重整单元吸收了煤气化产生的 56% 的 CO₂,和 CH₄ 一起转化为 CO 和 H₂,不仅减少了 CO₂ 排放,而且增加了有效气体的量,合成更多的甲醇。此时,CO₂ 减排 61.2%,碳元素利用率提高到 84.1%。由于碳元素利用率的提高,使得联供过程生产相同量甲醇产品的原煤消耗仅为单独煤制甲醇过程的 28%,大幅降低了系统的总能量投入,因此该过程具有更高的能效,比单独煤制甲醇过程提高了 16.8 个百分点。

[0048] 将上述本实施例 1 与现有技术中的煤和焦炉气联供制甲醇(具体工艺如图 1 所示)以及煤单独制甲醇工艺进行比较,结果如表 3 所示。相比煤和焦炉气联供制甲醇工艺,本发明的能效提高了 13%,碳元素利用率提高了 6%。相比煤单独制甲醇工艺,本发明的能效提高了 17%,碳元素利用率的提高了 28%。

[0049] 表 3 本发明与煤制甲醇主要指标对比

[0050]

项目	实施例	煤和焦炉气联 供制甲醇	煤单独制甲醇
原料消耗			
煤 (t/t 甲醇)	0.37	0.39	1.32
焦炉气 (m ³ /t 甲醇)	883	1315	N/A
新鲜水 (t/t 甲醇)	8.6	9.6	14
电 (kWh/t 甲醇)	410	824	548
蒸汽 (MJ/t 甲醇)	6060	4964	5403
总能量输入 (MJ)	33417	41808	44468
产品能量输出 (折标)			
甲醇 (MJ)	22660	22660	22660
能效 (%)	67.8	54.2	51.0
碳元素利用率 (%)	68.1	62.5	40.7
CO ₂ 排放 (t/t 甲醇)	1.11	0.75	2.86

[0051] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

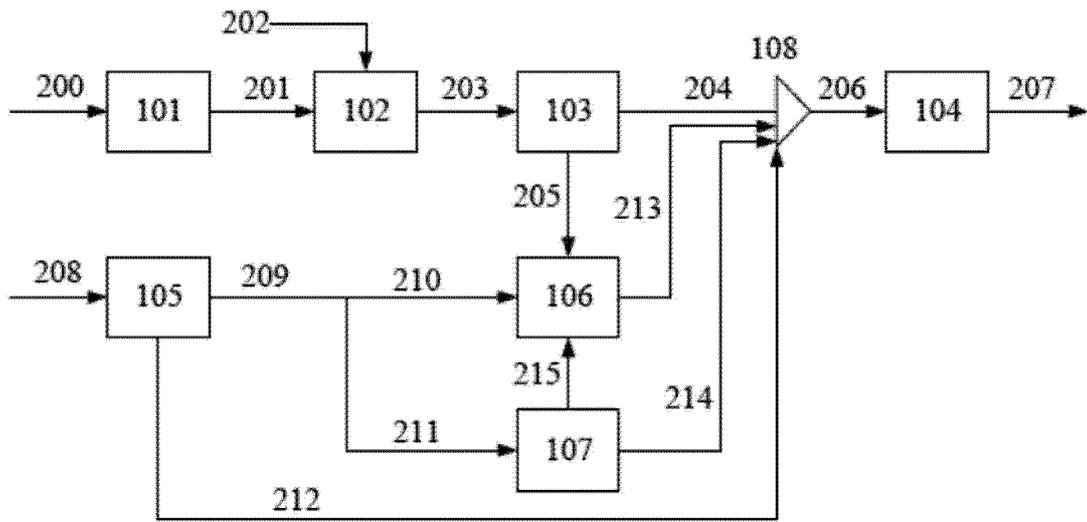


图 1

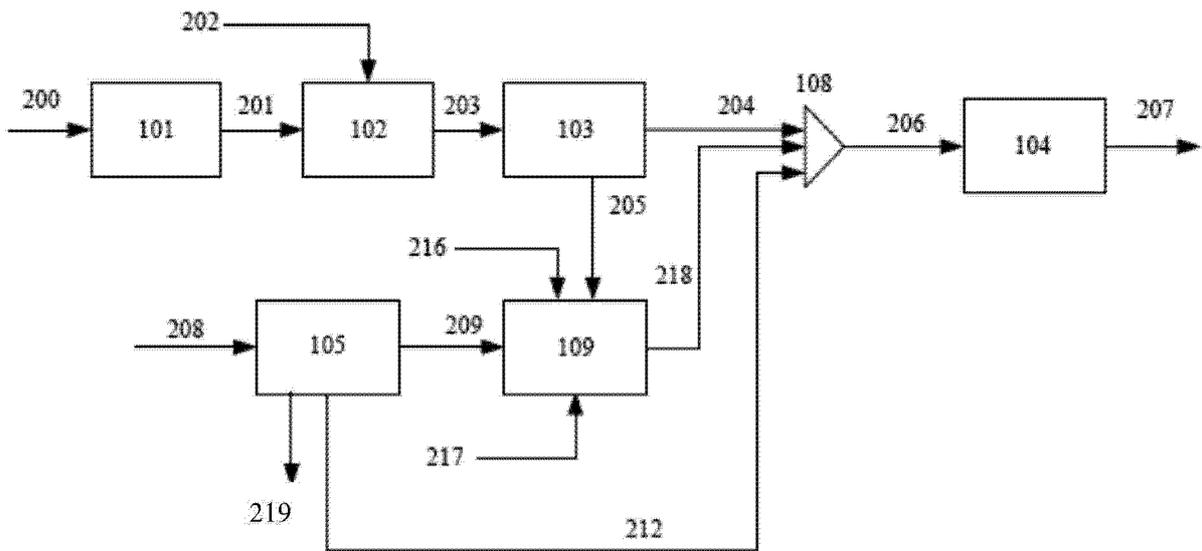


图 2