



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101688136 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 06

(21) 申请号 200880022626. 5

(22) 申请日 2008. 06. 27

(30) 优先权数据

102007030367. 1 2007. 06. 29 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 12. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/005253 2008. 06. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02009/003644 DE 2009. 01. 08

(73) 专利权人 犹德有限公司

地址 德国多特蒙德

(72) 发明人 H·瑟勒特 G·沃兹尼 D·里希特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C10K 1/16 (2006. 01)

B01D 53/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

DE 19824747 A1, 1999. 12. 09, 第 2 栏第 8 行至第 63 行.

DE 102005009625 A1, 说明书第 50 段至第 73 段.

审查员 黄鑫

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

通过吸收作用从焦炉煤气除去芳香烃的方法

(57) 摘要

本发明涉及从焦炉煤气除去芳香烃的方法。使所述焦炉煤气在气体清洗器中与洗液接触, 并且通过吸收作用将芳香烃从所述焦炉煤气中分离出来。随后, 加热该富集了芳香烃的洗液, 且利用水蒸气通过汽提将所述芳香烃从所述洗液中排出。冷却之后, 所述洗液最后被再次输送到所述气体清洗器。根据本发明, 生物柴油被用作洗液。

1. 从焦炉煤气除去芳香烃的方法，

其中使所述焦炉煤气在气体清洗器中与洗液接触，并且通过吸收作用将芳香烃从所述焦炉煤气中分离出来，

其中随后加热该富集了芳香烃的洗液，且利用水蒸气通过汽提将所述芳香烃从所述洗液中排出，

其中冷却之后，将所述洗液最后被再次输送到所述气体清洗器，

其特征在于，使用生物柴油作为洗液。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述生物柴油由菜籽油甲酯 (RME) 构成。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在所述气体清洗器的顶部加入所述生物柴油，且所述生物柴油与焦炉煤气对流地流过所述气体清洗器，并且从所述气体清洗器的底部区域抽出富集了芳香烃的生物柴油。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于，将所述生物柴油以 10°C -50°C 的温度加入到所述气体清洗器中。

5. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于，将所述生物柴油以 20°C -40°C 的温度加入到所述气体清洗器中。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法，其特征在于，为了排出所吸收的芳香烃，将所述生物柴油加热到 100°C -250°C 的温度。

7. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于，为了排出所吸收的芳香烃，利用温度高于 150°C 的过热水蒸气汽提所述生物柴油。

通过吸收作用从焦炉煤气除去芳香烃的方法

[0001] 本发明涉及从焦炉煤气除去芳香烃的方法。使所述焦炉煤气在气体清洗器中与洗液接触,并且通过吸收作用将芳香烃从所述焦炉煤气中分离出来。随后,加热该富集了芳香烃的洗液,且利用水蒸气通过汽提将所述芳香烃从所述洗液中排出。冷却之后,所述洗液最后被再次输送到所述气体清洗器。

[0002] 在煤的焦化过程中,芳香烃作为所产生的焦炉煤气的组成部分被释放出来。为了可以进一步利用所述芳香烃且不排放到周围环境中,在净化焦炉煤气的过程中大多数在沉淀了焦油和氨之后将所述芳香烃从焦炉煤气中洗去。作为洗液在实践中使用基于焦油馏分的洗油,其通过加工石煤而产生。对应主要包含的芳香烃苯、甲苯、二甲苯,所述方法步骤一般还被称为 BTX 清洗或苯清洗。所述的芳香烃一般还被称为粗苯,其中粗苯的份额取决于焦化过程所用的煤和工艺控制典型地为每个标准立方米 (Nm^3) 20 到 40 克之间。粗苯典型地包含 55-75% 的苯,13-19% 的甲苯和 5-10% 的二甲苯。所述焦炉煤气另外还包含多环芳香烃,如特别是可以被洗油吸收的萘。所述焦炉煤气还包含杂质,特别是 H_2S 、 HCN 、 NH_3 以及有机硫化物。焦炉煤气的典型组成例如包括:

[0003] 54 至 62 体积%的 H_2

[0004] 23 至 28 体积%的 CH_4

[0005] 6.2 至 8 体积%的 CO

[0006] 约 $7\text{g}/\text{Nm}^3$ 的 H_2S

[0007] 约 $1.5\text{g}/\text{Nm}^3$ 的 HCN

[0008] NH_3 为 $7\text{g}/\text{Nm}^3$

[0009] $0.5\text{g}/\text{Nm}^3$ 的 S_{ORG}

[0010] 高至 $40\text{g}/\text{Nm}^3$ 的 BTX

[0011] 高至 $2\text{g}/\text{Nm}^3$ 的萘。

[0012] 清洗 BTX 的方法在其基本特点方面已经没有变化地使用了十年,并且例如在专业书籍 O. Grosskinsky, "Handbuch des Kokereiwesens" 1958 年出版的第二卷,137 页之后有所描述。所述 BTX 清洗在一个或多个连续布置的清洗器中进行,其中为了通过洗油吸收芳香烃,必须保证焦炉煤气和作为洗液的洗油之间的紧密接触。紧密的接触可以一方面通过洗油的精细雾化,另一方面通过薄的油膜来实现。特别有利的是,一方面喷洒装置和另一方面栏架 (Horden)、填料或其它安装件 (Einbauten) 的组合,其中从所述喷水装置出来的油滴扩展成具有尽可能大表面的油膜。苯、甲苯和二甲苯的溶解度特别取决于各组分的蒸汽压,因此在相对低的温度下,优选如在室温下,向清洗器导入所述洗油。另一方面,所述洗油还必须具有足够的流动性和低粘度,由此其可以很好地雾化并且形成大的表面。聚集在所述清洗器底部的富集了芳香烃的洗油被抽出,其中粗苯随后在升高的温度下通过利用水蒸气汽提而从所述洗油中排出。然后,所述洗油在冷却后被再次输送到所述清洗器中。为了在尽可能大的焦炉煤气生产量下达到很大程度的粗苯的洗出,向所述清洗器中加入过量的洗油。为了可以在现代炼焦厂中产生的焦炉煤气量下进行 BTX 清洗,需要大量的洗油。

[0013] 作为洗液试验性地还使用化石类柴油。然而,在此发现,利用水蒸气汽提时在该过

程中出现的温度下在洗油中产生粘性残余物,胶状稠度并且沉淀出来。所述残余物由共聚反应产生,包含在焦炉煤气中的杂质,特别是 HCN 和 H_2S 作为络合剂参与到所述反应。为了分离出所述粘性、胶状沉淀,在洗液循环中必须配备倾析器。另外,如果使用化石类柴油作为洗液,必要的是从所述循环中提取相对大的洗液分流并且用新鲜的洗液替换。从倾析器抽出的残余物,从循环中提取的化石类柴油必须清除。所述的措施是复杂的并且提高了所述方法的成本。所述络合反应是温度依赖性的。在超过 120°C 的高温时必要的是,可以通过蒸气汽提以经济的方式进行洗液的再生,粘性残余物的产生量如此大,以致于不再能进行所述方法。

[0014] 在所述背景下,本发明的目的是,改善在 BTX 清洗范围内芳香烃从焦炉煤气中的吸收作用。特别地,所用的洗液应可容易操作并且可以通过利用水蒸气的汽提在高温下顺利地再生。

[0015] 从具有开篇所述特征的方法出发,所述目的根据本发明通过使用生物柴油作为洗液来实现。术语“生物柴油”在本发明的范围内涉及一种有机燃料,与化石类柴油不同,它不是由化石类原油而是由植物油获得的。

[0016] 生物柴油的主要成分是脂肪酸甲酯 (FAME)。生物柴油通过植物油的酯交换获得,并且可以低成本地大量提供。与化石类油和燃料相比,生物柴油的特征在于,其几乎不包含硫且只包含少量其它有害物质。令人惊奇地发现,在高温下,特别是在高于 150°C 的高温下,吸收了芳香烃之后的生物柴油可以通过利用过热水蒸气的汽提顺利地再生,并且与使用化石类柴油不同,不产生粘性、胶状物质的沉淀。另外,生物柴油大部分是可以生物降解的并且具有改善的 CO_2 平衡。生物柴油还可以由于其对环境极低的危害而毫无问题地运输和储存,其中在交换作为洗液用于 BTX 清洗的生物柴油时与已知的石煤焦油洗油相比,降低了清除费用。

[0017] 生物柴油的组成与化学和物理特性例如描述于标准 DIN EN14214 (2003 年 11 月) 和 ASTM D 6751-07A 中。所述标准涉及生物柴油作为燃料的使用。在所述背景下,对于作为洗液用于吸收芳香烃的应用,除了标准化的生物柴油类型之外,还可以使用可以在某种程度上偏离所述标准的生物柴油的变体。

[0018] 生物柴油的特征在于,在实施 BTX 清洗时力求的低温下,对苯、甲苯和二甲苯非常好的吸收性能。所述焦炉煤气在气体清洗器中与生物柴油接触,其中来自焦炉煤气的芳香烃被吸收到生物柴油中。生物柴油符合目的地在所述清洗器的顶部加入,并与焦炉煤气对流地流过所述清洗器。将富集了芳香烃的生物柴油在所述清洗器的底部区域排出。在本发明范围内,生物柴油通常以 10°C - 50°C , 优选 20°C - 40°C , 特别优选约 30°C 的温度加入到所述清洗器中。利用洗液洗净粗苯是物理过程,其中 BTX 组分在气相和液相的物质质量分配和由此它们的吸收由平衡状态产生。相平衡关系简化为:

[0019]

$$y_i \cdot \varphi_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_{oi}^{LV}$$

[0020] 在此 y_i 和 x_i 表示气相和液相中所涉及组分 i 的摩尔比例, p 表示体系压力。蒸汽压 p_{oi}^{LV} 为取决于温度的所涉及组分 i 的物质特性。为了可以描述与理想行为的偏差,使用气相中的逸散系数 φ_i , 其通常只有为 1 的极小的偏差,以及使用液相中的活性系数 γ_i 。活性系数 γ_i 为一种尺寸,其决定性地描述各种分子相互的行为,并且因此是液体中组成以及

温度的函数。为了保证尽可能有效的吸收作用,期望 γ_1 值接近 1 或低于 1,因为这对应于与理想的行为相比吸收能力放大。令人惊奇地,观察到生物柴油作为洗液特别是在约 30℃ 的低温下具有比传统的基于焦油的洗油更低的活性系数,并且因此观察到明显改善的吸收性能。与应用基于焦油馏分的化石类洗油的传统 BTX 清洗相比,因此可以减少洗液循环中所需的洗液量并降低运行成本。另外,可通过更高的吸收能力从焦炉煤气中将较大比例的粗苯洗出。

[0021] 除了相平衡之外,对于借助于洗液从焦炉煤气吸收芳香烃来说,洗液的密度、比热容和粘度也有决定性意义。例如,生物柴油具有比已知的化石类洗油更高的热容。因为在清洗器中加热洗液导致吸收能力的降低,得出生物柴油在此有利的。虽然生物柴油的密度通常低于洗油的密度,粘度值通常大约一致。

[0022] 为了再生,将富集了芳香烃的生物柴油加热到 100℃ -250℃ 的温度。所给出的温度范围高于苯、甲苯和二甲苯的沸点,以便它们从洗液中分离。已经证实特别有效的是,利用水蒸气排出粗苯。在给定的温度范围内,既未观察到显著的蒸发也未观察到生物柴油的分解。生物柴油的热分解和沸腾通常取决于准确的组成在高于 300℃ 的温度下才出现。

[0023] 为了排出所吸收的芳香烃,优选利用温度高于 150℃ 的过热水蒸气来汽提生物柴油。特别优选约 180℃ 或更高的汽提温度。令人惊奇地,即使在高汽提温度下也没有观察到物质的沉淀,这归因于在焦炉煤气中包含的杂质的协同作用下的共聚反应。在试验中将生物柴油加热至 200℃ 的温度,并且富集粗苯 BTX,即对应于在焦炉煤气中所包含的组成的苯、甲苯和二甲苯,以及在化石类柴油中通过共聚反应促进沉淀形成的 H_2S 。虽然在利用化石类柴油的对比试验中形成沉积在容器底部的球形颗粒,在使用生物柴油时却丝毫没有观察到沉淀。

[0024] 生物柴油由植物油获得。典型的原材料根据地域性实际例如是菜籽油、棕榈油、向日葵油和大豆油,由它们构成对应的甲酯。在本发明范围内,菜籽油甲酯 (RME) 是特别适合的,其在气候适度的区域可以大量生产并且可以商业上提供。

[0025] 下面依据示范性实施例说明本发明。为了对比生物柴油和传统的洗油作为在 BTX 清洗中的洗液,对比石煤焦油洗油与菜籽油甲酯 (RME) 的特性。表 1 除了示出 BTX 组分的活化系数 γ 之外,还示出了洗油和 RME 分别在 300℃ 时单位为 J/gK (焦耳 / 克卡尔文) 的热容 c_p 和单位为 kg/l (千克 / 升) 的密度。

[0026] 表 1

[0027]

	洗油	RME
γ 苯 (30℃)	1.7	0.6
γ 甲苯 (30℃)	2.7	0.7
γ_m 二甲苯 (30℃)	4.6	2.4
c_p [J/gK]	1.7	2.2

ρ [Kg/l]	1.07	0.88
---------------	------	------

[0028] 对于苯、甲苯和二甲苯,观察到 RME 比洗油更低的活化系数,和因此在 30℃时更好的吸收能力。在温度升高时活化系数值接近 1 的值,其中 RME 始终具有比传统洗油更好的吸收能力。另外, RME 以有利的方式具有比石煤焦油更高的热容和更低的密度。虽然新鲜的 RME 具有比洗油更低的粘度,粘度值在通过加热循环使用洗液和重复排出所溶解的芳香烃时互相接近。所述菜籽油甲酯还具有足够的温度稳定性。最高的温度在用于 BTX 清洗的循环中在通过热的水蒸气排出芳香烃时实现。在导入温度为 235℃的蒸气时,生物柴油没有分解。另外,由蒸发造成的损失与洗油相比可以忽略地少。在持续较长时间使用 RME 时,只是观察到生物柴油的一定的亮度,这是由于少量比例的容易沸腾的组分的消失。没有观察到絮凝或堵塞,因此生物柴油适于长时间地用于从焦炉煤气吸收芳香烃。