



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104232195 B

(45)授权公告日 2017.02.08

(21)申请号 201310240935.2

C07C 29/151(2006.01)

(22)申请日 2013.06.18

C07C 31/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104232195 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 210048 江苏省南京市六合区葛关路
699号

专利权人 南化集团研究院

(72)发明人 魏士新 储政 祝东红 施翔宇

(74)专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任
公司 32112

代理人 汤志武

(51)Int.Cl.

C10L 3/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 1373113 A,2002.10.09,说明书第1页第
21行-第2页第16行.

CN 101597527 A,2009.12.09,说明书第1页
第23行-第3页第2行.

CN 101550052 A,2009.10.07,全文.

CN 101607859 A,2009.12.23,全文.

CN 101704712 A,2010.05.12,全文.

CN 102585951 A,2012.07.18,说明书第9-
22段.

审查员 李佳

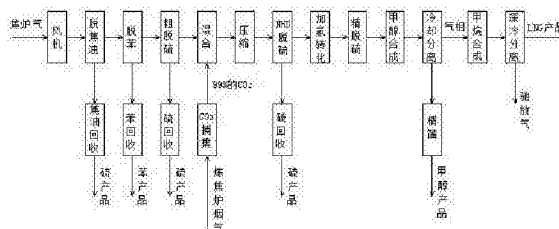
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种利用焦炉气联产甲醇和合成天然气的
方法

(57)摘要

一种以焦炉气为原料生产甲醇和合成天然
气的方法,通过从烟气中捕集CO₂调节气体的氢
碳比,然后串联进行的甲醇合成和甲烷合成,同
时生产甲醇和液化天然气。该方法先对焦炉气进
行脱焦油、苯、萘等预处理,然后加入采用复合胺
吸收法从炼焦炉的燃烧烟气中捕集的CO₂,以调
节气体的(H₂-CO₂)/(CO+CO₂)至2.2~3.1;混合气
经过压缩后经NHD法脱硫,再经加氢转化和精脱
硫得到净化合格的合成气;合成气首先经甲醇合
成催化剂合成甲醇,分离生成的甲醇后再在甲烷
合成催化剂的作用下进行合成甲烷,生成的气体
经过深度冷冻得到烷烃含量94%以上的液化天然
气。该工艺从烟气中回收CO₂,实现了资源的最大
化利用和CO₂减排,生产工艺流程简单,运行费用
低,是一种节能、环保生产工艺。



1. 一种利用焦炉气联产甲醇和合成天然气的方法,其特征在于对焦炉气进行预处理,然后补加含碳气体调节氢碳比,混合气经过压缩后脱硫,进行甲醇合成反应,甲醇合成为单程反应,甲醇合成之前不进行甲烷的蒸汽转化;分离生成的甲醇后再经过三个绝热甲烷合成反应器串联工艺完成甲烷合成反应,经过甲醇合成之后,合成气中CO与CO₂浓度之和<13%,直接进入第一甲烷合成反应器,甲烷合成反应温升在440℃内,其中,第一个甲烷合成反应器采用宽温操作,反应器入口温度为260℃~300℃,出口温度为650℃~680℃,第二、第三个甲烷合成反应器在相对较低的温度下操作;进入甲烷化反应器之前的气体的(H₂-CO₂)/(CO+CO₂)为2.9~3.1;最后分离反应生成的水后得到合成天然气。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于所述的预处理是脱除焦炉气中的焦油、萘、苯、氨。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于所述补加的含碳气体为CO、CO₂中的一种或多种。

4. 如权利要求3所述的方法,其特征在于所述含碳气体为CO₂,从炼焦炉排放的燃烧烟气中捕集得到。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于根据焦炉气的组成调节补碳量,使混合气中(H₂-CO₂)/(CO+CO₂)为2.2~2.8,进入压缩和脱硫单元。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于所述的压缩过程中升压至1.0~8.0Mpa。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于混合气经过脱硫,将合成气中的总硫含量脱除至0.1ppm以下。

8. 权利要求1所述的方法,其特征在于经过甲烷反应器后的气体中CO含量降低至50ppm,CO₂含量降低至1%以下。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于合成天然气经过深度冷冻得到液化天然气。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于甲醇合成反应中使用低压甲醇合成催化剂,甲烷合成反应中使用宽温甲烷合成催化剂。

一种利用焦炉气联产甲醇和合成天然气的方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源领域,涉及一种利用焦炉气联产甲醇、合成天然气的方法。

背景技术

[0002] 焦炉煤气是炼焦过程中的副产品,每炼一吨焦炭会产生400 Nm³的焦炉气,其主要成分为氢气(55%~60%)和甲烷(23%~27%),另外还含有少量的一氧化碳(5%~8%)、C₂以上不饱和烃(2%~4%)、二氧化碳(1.5%~3%)、氧气(0.3%~0.8%)、氮气(3%~7%)。焦炉气可用作燃气,还可以用作化工生产的原料气。

[0003] 我国是世界最大的焦炭生产、消费和出口国。2011年,我国焦炭产量超过4.1亿t,副产的焦炉气超过900亿Nm³。除了用作工业用燃料和少量民用燃气之外,焦炉气主要用来生产甲醇。据不完全统计,目前国内焦炉气甲醇装置有近70套,总产能超过900万t/a。但是,焦炉气甲醇装置的规模相对较小,多数为10万t/a ~20万t/a。在我国甲醇产能严重过剩的背景下,甲醇市场疲软,焦炉煤气生产甲醇装置和国内大规模的煤制甲醇项目竞争有限的市场,前景不容乐观。

[0004] 我国是一个“缺油、少气、富煤”国家,天然气资源人均占有率还不到世界平均水平的10%。天然气作为一种清洁能源,其需求增长非常迅速,由于天然气资源不足,我国天然气供需缺口逐年拉大,从长远来看,我国天然气价格将呈逐步上涨趋势。

[0005] 天然气主要通过管道运输作为民用燃料或制成液化天然气作为机动车的气体燃料替代汽油和柴油。国内汽车使用液化天然气替代汽油已经是非常普遍的情况,全国有近百个城市的出租车已经大部分或全部改装为液化天然气汽车,大幅度减轻了城市对于汽油的依赖。同时,由于天然气汽车排放的废气远低于汽油和柴油,也为改善城市环境做出了贡献。

[0006] 通常的焦炉气制甲醇的工艺流程为焦炉气先经过脱苯、萘、氨等预处理后压缩,然后经过精脱硫、脱氯等深度净化,再经过纯氧催化部分氧化转化工艺将焦炉气中的甲烷转化成CO和H₂,然后经过甲醇合成制取甲醇。其中,纯氧催化部分氧化转化工序需要配备空分系统,甲醇合成过程需要配备循环压缩系统。

[0007] 近几年,焦炉气制天然气的研究受到广泛关注,主要集中在以焦炉气为原料,经预处理脱除焦油、萘、苯等杂质,再经压缩和精脱硫后进行甲烷合成反应,最后经过吸附分离得到符合国家管输要求的天然气,如CN200810046428.4,或者通过深度冷冻将产品气中的烃类液化得到液化天然气,如CN200810055168.7。

[0008] 最近,开始有人关注利用焦炉气同时生产液化天然气和甲醇的方法,如CN200910085800.7提出:净化合格的焦炉气经过变压吸附先后分离出H₂、CO₂,然后经过深度冷冻分离得到液化天然气和富含CO的气体;最后将氢气、CO₂、CO等气体混合后进行甲醇合成反应生成甲醇。但是,该工艺较多地采用变压吸附法分离气体,装置的规模受到较大的制约。CN201210057987.1提出了一种由焦炉气联产液化合成天然气、纯氢和甲醇的新工艺,此工艺先将焦炉气净化、压缩后进入甲醇合成塔合成甲醇,反应后的气体分离粗甲醇后一部

分经过循环压缩机压缩后返回甲醇合成塔,其余气体进入甲烷化反应器进行甲烷合成反应,然后再经变压吸附分离出氢气,最后经低温液化得到液化天然气。但是,该工艺流程相对复杂,甲醇合成过程需要带循环压缩系统,投资相对较大,能耗相对较高,且大量氢气产品的市场问题难以解决。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种利用焦炉气联产甲醇和合成天然气的方法,该工艺方法实现资源的最大化利用,以最省的投资和最低的运行费用生产最高产量的产品。

[0010] 焦炉气是一种富氢的气体,其中的 $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ 达到6~8,不管用于生产甲醇、还是用于生产合成天然气都存在 H_2 过量的问题,为了最大限度地利用资源,需要对焦炉气补碳。

[0011] 在炼焦过程中,焦炉气总量的45%~50%要返回炼焦炉作为加热燃气,燃烧后排放的烟气中含有大量的 CO_2 ,大量的碳资源被直接排放掉,还造成了环境污染。

[0012] 本发明采用化学吸收法或物理吸收法(变温或变压吸附)或膜分离法从炼焦炉的燃烧烟气中捕集的 CO_2 ,将 CO_2 补充至焦炉气中调节氢碳比,达到增加甲醇和合成天然气产量的目的。

[0013] 本发明利用焦炉气联产甲醇和合成天然气的方法,其特征在于对焦炉气进行预处理,然后补加含碳气体调节氢碳比,混合气经过压缩后脱硫,进行甲醇合成反应,分离生成的甲醇后再经过串联的两个或三个甲烷合成反应器进行甲烷合成反应,最后分离反应生成的水后得到合成天然气。

[0014] 本发明方法主要包含如下单元过程:

[0015] (1)焦炉气预处理单元:对原料气进行预处理;(2) CO_2 捕集单元:从炼焦炉的燃烧烟气中捕集 CO_2 ,加入到预处理后的焦炉气中用来调节气体的氢碳比;(3)压缩和脱硫单元:将捕集到的 CO_2 与经过预处理的焦炉气混合,经过压缩升压至3.0~8.0MPa,脱硫,将总硫含量脱除至0.1ppm以下;(4)甲醇合成单元:从前一元出来的气体在低压甲醇合成催化剂的作用下进行甲醇合成,反应后的气体通过换热冷却分离得到粗甲醇,再经精馏得到精甲醇;分离甲醇后的气体经过洗涤塔用水洗涤除去残余的甲醇进入下一单元;(5)甲烷合成单元:经过洗涤除甲醇的气体经过两个或三个串联的绝热甲烷合成反应器进行甲烷合成反应,将气体中CO含量降低至50ppm, CO_2 含量降低至1%以下;(6)深度冷冻单元:从甲烷合成反应器出来的气体通过深度冷冻将气体中的甲烷、多碳烃液化分离出来,得到液化天然气。

[0016] 更进一步的,本发明方法主要包含如下单元过程:

[0017] (1)焦炉气预处理单元:对原料气进行预处理,脱除焦炉气中的焦油、萘、苯、氨等。

[0018] (2) CO_2 捕集单元:采用化学吸收法或物理吸收法(变温或变压吸附)或膜分离法从炼焦炉的燃烧烟气中捕集的 CO_2 。

[0019] (3)压缩和脱硫单元:将捕集到的 CO_2 与经过预处理的焦炉气混合,经过压缩升压至3.0~8.0MPa,然后经NHD法脱硫,再经过有机硫加氢转化、精脱硫,将总硫含量脱除至0.1ppm以下。

[0020] (4)甲醇合成单元:净化合格的原料气单程通过甲醇合成塔,在高效的低压甲醇合成催化剂的作用下进行甲醇合成,反应后的气体通过换热冷却分离得到粗甲醇,再经精馏

得到精甲醇。分离甲醇后的气体经过洗涤塔用水洗涤除去残余的甲醇。

[0021] (5)甲烷合成单元:经过洗涤除甲醇的气体的 $(\text{H}_2-\text{CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 为2.9~3.1,气体经过两个(或三个)串联的绝热甲烷合成反应器进行甲烷合成反应,将气体中CO含量降低至50ppm,CO₂含量降低至1%以下。

[0022] (6)深度冷冻单元:从甲烷合成反应器出来的气体通过深度冷冻将气体中的甲烷、多碳烃液化分离出来,得到烃类含量94%以上的液化天然气。

[0023] 一般地,本发明方法从炼焦炉排放的燃烧烟气中捕集CO₂,并根据焦炉气的组成调节加入的CO₂量,使混合气中 $(\text{H}_2-\text{CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 为2.2~2.8。

[0024] 所采用的捕集CO₂方法是化学吸收法或物理吸收法或膜分离法。

[0025] 所述甲醇合成之前不需要进行甲烷的蒸汽转化。

[0026] 所述甲醇合成为单程反应。

[0027] 所述甲醇合成在高效中低压甲醇合成催化剂的作用下进行,操作压力为3.5~8.0MPa。

[0028] 所述采用三个绝热甲烷合成反应器串联工艺完成甲烷合成反应,其中,第一个甲烷合成反应器采用宽温操作(反应器入口温度为260℃~300℃、出口温度达650℃~680℃),第二、第三个甲烷合成反应器在相对较低的温度下操作。

[0029] 所述经过甲醇合成之后,合成气中CO与CO₂浓度之和<13%,可以直接进入第一甲烷合成反应器,甲烷合成反应温升在440℃内,在选用的宽温甲烷合成催化剂允许的范围之内。

[0030] 所述第一甲烷合成反应器中使用宽温甲烷合成催化剂,该催化剂在260℃~700℃范围内都具有良好的活性、选择性和稳定性。

[0031] 本发明以焦炉气为原料同时生产甲醇和合成天然气,与传统的焦炉气制甲醇工艺相比,流程大大简化,省去了空分装置、纯氧催化部分氧化转化炉及甲醇合成循环压缩系统等,大大降低装置投资,降低了运行费用。补碳后净化合格的合成气直接用来串联生产甲醇和合成天然气,其中的甲醇合成为单程反应,通过甲醇合成反应消耗一部分CO_x (CO与CO₂),使气体中CO_x含量<13%。这样,合成气可以不经稀释直接进入第一甲烷合成反应器,催化剂床层最高温度能够控制在700℃以内。如果甲烷合成单元之前不设置甲醇合成单元,合成气中CO_x含量太高,直接进入甲烷合成反应器会使催化剂床层温度升到900℃以上,超过催化剂的最高允许温度,为了控制反应温度就必须用低CO_x含量的气体来稀释合成气,通常需要增设循环压缩系统,将第一或第二甲烷合成反应器出口气体增压后循环回来稀释进入第一甲烷合成反应器的气体。

[0032] 本发明方法从烟气中回收CO₂,实现了资源的最大化利用和CO₂减排,生产工艺流程简单,运行费用低,是一种节能、环保生产工艺。

附图说明

[0033] 图1是本发明实施例方法的工艺流程简图。

具体实施方式

[0034] 下面结合附图1对本发明方法加以详细描述。

[0035] 以下实施例工艺如附图1所示。

[0036] 实施例1

[0037] 将炼焦炉燃烧室排放的烟气引入CO₂捕集系统,烟气中的大部分CO₂在吸收塔中被复合胺溶剂吸收,吸收CO₂后的溶剂进入再生塔解析出CO₂;焦炉气经过脱焦油、脱苯、脱萘等预处理后与从烟气中捕集的CO₂混合,经压缩升压至8.4MPa,再经NHD法脱硫,然后升温到220℃时,进入加氢转化炉将焦炉气中的有机硫转化成无机硫,再经过氧化锌精脱硫将总硫脱除至0.1ppm以下,得到组成为H₂ 53%、C₂H₆ 2%、CH₄ 28%、CO 6%、CO₂ 10%、N₂ 1%的合成气。

[0038] 合成气进入甲醇合成塔时压力为8.1MPa、温度为220℃,在低压甲醇合成催化剂的作用下进行甲醇合成反应,反应后的气体通过换热冷却分离得到的液相产物为粗甲醇,再经精馏得到精甲醇。分离液相产物后的气体中(H₂-CO₂)/(CO+CO₂)为3、CO_x含量<11%,进入洗涤塔用水洗去残余的甲醇,然后进入甲烷合成单元。

[0039] 甲烷合成单元由串联的两个绝热甲烷合成反应器组成,气体经过换热升温到250℃进入第一甲烷合成反应器,甲烷合成放出的热量使气体温度升至600℃;从第一甲烷合成反应器出来的气体通过热交换器、废热锅炉回收其反应热,副产超高压过热蒸汽(11MPa),经过换热后合成气温度降至约250℃。再进入第二级甲烷合成反应器,反应后气体温升至450℃,气体中CO含量降低至100ppm,CO₂含量降低至1.5%,经过冷却分离生成的水后得到烃类含量88%的气相产物。

[0040] 将气相产物深度冷冻至-165℃,气体中的CH₄和C₂以上烃类被分离出来得到烃类含量94%以上的合成天然气。

[0041] 实施例2

[0042] 将炼焦炉燃烧室排放的烟气引入CO₂捕集单元,采用变压吸附方法得到纯度99%的CO₂;焦炉气经过脱焦油、脱苯、脱萘等预处理后与从烟气中捕集的CO₂混合,经压缩升压至5.4MPa,再经NHD法脱硫,然后升温到220℃,进入加氢转化炉将焦炉气中的有机硫转化成无机硫,再经过氧化锌精脱硫将总硫脱除至0.1ppm以下,得到组成为H₂ 53%、C₂H₆ 2%、CH₄ 28%、CO 6%、CO₂ 10%、N₂ 1%的合成气。

[0043] 合成气进入甲醇合成塔时压力为5.1MPa、温度为220℃,在低压甲醇合成催化剂的作用下进行甲醇合成反应,反应后的气体通过换热冷却分离得到的液相产物为粗甲醇,再经精馏得到精甲醇。分离液相产物后的气体中(H₂-CO₂)/(CO+CO₂)为3、CO_x含量<13%,进入洗涤塔用水洗去残余的甲醇,然后进入甲烷合成单元。

[0044] 甲烷合成单元由串联的三个绝热甲烷合成反应器组成,气体经过换热升温到250℃进入第一甲烷合成反应器,甲烷合成放出的热量使气体温度升至680℃;从第一甲烷合成反应器出来的气体通过热交换器、废热锅炉回收其反应热,副产超高压过热蒸汽(11MPa),经过换热后合成气温度降至约250℃。再进入第二级甲烷合成反应器,反应后气体温升至600℃,通过换热降温至260℃进入第三甲烷合成反应器,反应后气体温度为360℃,气体中CO含量降低至50ppm,CO₂含量降低至1%,经过冷却分离生成的水后得到烃类含量90%的气相产物。

[0045] 将气相产物深度冷冻至-165℃,气体中的CH₄和C₂以上烃类被分离出来得到烃类含量94%以上的合成天然气。

[0046] 实施例3

[0047] 将炼焦炉燃烧室排放的烟气引入CO₂捕集单元,采用膜分离方法得到纯度99%的CO₂;焦炉气经过脱焦油、脱苯、脱萘等预处理后与从烟气中捕集的CO₂混合,经压缩升压至6.4MPa,再经NHD法脱硫,然后升温到220℃,进入加氢转化炉将焦炉气中的有机硫转化成无机硫,再经过氧化锌精脱硫将总硫脱除至0.1ppm以下,得到组成为H₂ 53%、C₂H₆ 2%、CH₄ 28%、CO 6%、CO₂ 10%、N₂ 1%的合成气。

[0048] 合成气进入甲醇合成塔时压力为6.1MPa、温度为220℃,在低压甲醇合成催化剂的作用下进行甲醇合成反应,反应后的气体通过换热冷却分离得到的液相产物为粗甲醇,再经精馏得到精甲醇。分离液相产物后的气体中(H₂-CO₂)/(CO+CO₂)为3、CO_x含量<12%,进入洗涤塔用水洗去残余的甲醇并使气体携带20%的水分,然后进入甲烷合成单元。

[0049] 甲烷合成单元由串联的三个绝热甲烷合成反应器组成,气体经过换热升温到250℃进入第一甲烷合成反应器,甲烷合成放出的热量使气体温度升至650℃;从第一甲烷合成反应器出来的气体通过热交换器、废热锅炉回收其反应热,副产超高压过热蒸汽(11MPa),经过换热后合成气温度降至约250℃。再进入第二级甲烷合成反应器,反应后气体温升至560℃,通过换热降温至260℃进入第三甲烷合成反应器,反应后气体温度为370℃,气体中CO含量降低至80ppm,CO₂含量降低至1.2%,经过冷却分离生成的水后得到烃类含量90%的气相产物。

[0050] 将气相产物深度冷冻至-165℃,气体中的CH₄和C₂以上烃类被分离出来得到烃类含量94%以上的合成天然气。

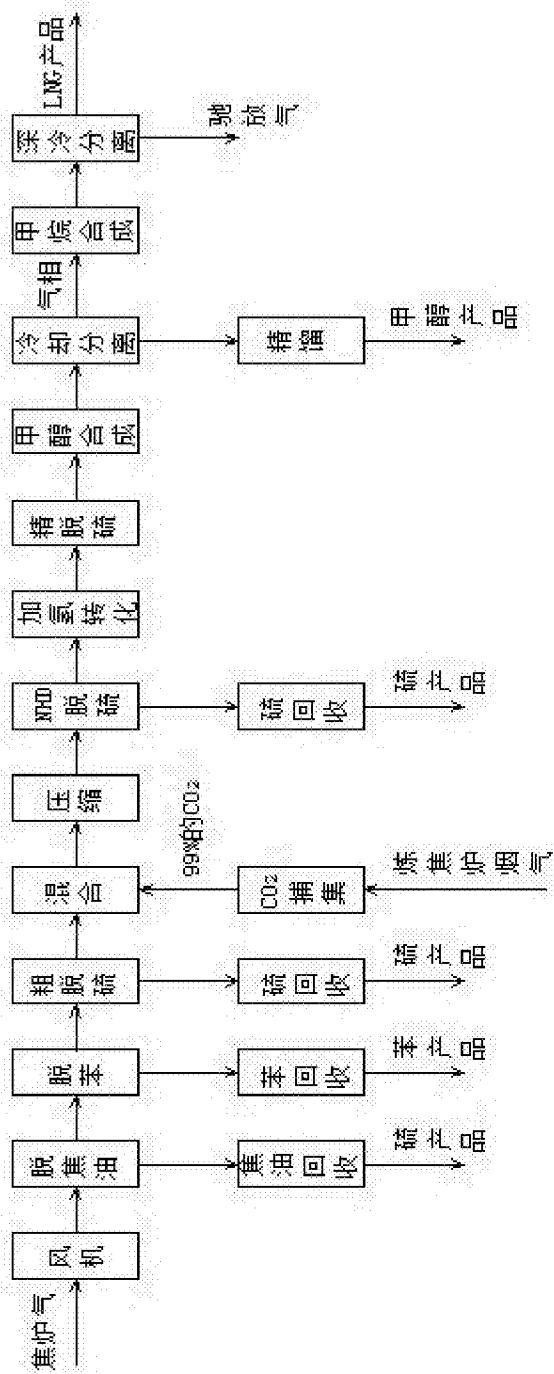


图1