



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102899096 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 30

(21) 申请号 201210366485. 7

(22) 申请日 2012. 09. 28

(71) 申请人 四川天一科技股份有限公司

地址 610041 四川省成都市高新区高朋大道
5 号

(72) 发明人 李旭 张剑锋 王键 杨云

管英富 宁勇建 姚中华 刘照利

(74) 专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理
有限公司 51214

代理人 吴彦峰

(51) Int. Cl.

C10K 1/32 (2006. 01)

C10L 3/08 (2006. 01)

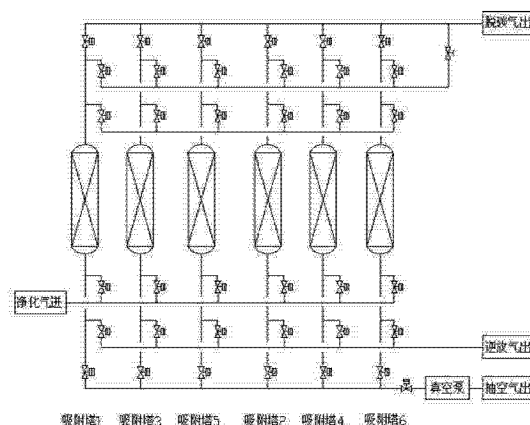
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种焦炉气脱碳的方法

(57) 摘要

本发明为一种焦炉气脱碳的方法,该方法为将净化后的焦炉气,通过装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置,CO、CO₂和C₂⁺作为强吸附组分被吸附并滞留于吸附塔中,N₂、CH₄和H₂作为弱吸附组分从吸附塔中流出,即为脱碳气;其中,固体混合吸附剂包括以下物质:硅胶的含量为20%~80%,铜吸附剂的含量为20%~80%,氧化铝的含量为0~30%,活性炭的含量为0~30%,5A分子筛的含量为0~30%,13X分子筛的含量为0~30%,各成分百分比之和为100%。本发明提供的焦炉气脱碳方法,其仅使用变压吸附技术,不需限定焦炉气中CO+CO₂的总浓度、在常温下即可操作,具有工艺流程简单,能耗低等优点。



1. 一种焦炉气脱碳的方法,其特征在于:将经过净化后的焦炉气,通过装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置, CO 、 CO_2 和 C_2^+ 作为强吸附组分被吸附并滞留于吸附塔中, N_2 、 CH_4 和 H_2 作为弱吸附组分从吸附塔中流出,即为脱碳气。

2. 根据权利要求1所述的焦炉气脱碳的方法,其特征在于所述的固体混合吸附剂,以质量百分含量计,包括以下物质:硅胶的含量为 20%~80%,铜吸附剂的含量为 20%~80%,各成分百分比之和为 100%。

3. 根据权利要求1所述的焦炉气脱碳的方法,其特征在于所述的固体混合吸附剂,以质量百分含量计,包括以下物质:硅胶的含量为 20%~80%,铜吸附剂的含量为 20%~80%,氧化铝的含量为 5%~30%,各成分百分比之和为 100%。

4. 根据权利要求1所述的焦炉气脱碳的方法,其特征在于所述的固体混合吸附剂,以质量百分含量计,包括以下物质:硅胶的含量为 20%~80%,铜吸附剂的含量为 20%~80%,氧化铝的含量为 0%~30%,活性炭和 / 或分子筛的含量为 5%~30%,各成分百分比之和为 100%。

5. 根据权利要求1~4中任意一项权利要求所述的焦炉气脱碳的方法,其特征在于:所述的铜吸附剂为以正一价铜离子为活性组分的吸附剂。

6. 根据权利要求1或权利要求4所述的焦炉气脱碳的方法,其特征在于:所述的分子筛为 5A 分子筛和 / 或 13X 分子筛。

7. 根据权利要求1所述的焦炉气脱碳的方法,其特征在于:所述的脱碳气中, CO 的体积百分含量低于 0.5%, CO_2 的体积百分含量低于 0.5%, C_2^+ 的体积百分含量低于 0.1%, CH_4 收率大于 80%。

一种焦炉气脱碳的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及焦炉气脱碳领域,具体为采用一种脱碳装置来脱除焦炉气中 CO、CO₂ 和 C₂⁺ 的方法。

[0002]

背景技术

[0003] 焦炉气是炼焦过程中的副产气体,其主要成分包括:以体积百分含量计,CH₄:22~27%;N₂:5~8%;CO:4~6%;CO₂:3~5%;C₂⁺:1~3%;余量为 H₂。2011 年,中国副产的焦炉气约为 1700 亿 Nm³,除部分用于焦炉自身加热外,约有 800 亿 Nm³ 未能有效利用。若将焦炉气中的甲烷进行分离和提纯,可用以制取天然气、压缩天然气,液化天然气等,既可解决环保问题,又具有良好的经济效益。

[0004] 在分离提纯焦炉气中的甲烷时,难点在于如何脱除焦炉气中的 CO、CO₂ 等杂质气体。CH₄ 的沸点介于 CO 和 CO₂ 之间,故不适合使用精馏的方法脱除 CO 和 CO₂。CH₄ 的分子动力学直径与 CO、CO₂ 相近,故也不适合使用膜分离的方法脱除 CO 和 CO₂。在常用的吸附剂上,CH₄ 的吸附能力介于 CO 和 CO₂ 之间,故使用单一吸附剂,也难以一次性将 CO 和 CO₂ 脱除。若采用两段变压吸附法,分别脱除 CO 和 CO₂,不仅会使工艺流程变得复杂,而且甲烷收率也很低。

[0005] 为解决脱除焦炉气中 CO、CO₂ 的难题,目前常用的方法是将焦炉气甲烷化,在甲烷转化催化剂的作用下,使焦炉气中的 CO、CO₂ 与 H₂ 反应生成甲烷,以达到脱除焦炉气中 CO、CO₂ 的目的。在此领域,西南化工研究设计院已获两项授权专利,分别是“一种利用焦炉气制备合成天然气的方法”(授权公告号:CN100556997C)和“一种利用焦炉气合成甲烷的方法”(授权公告号:CN101391935B),均是采用甲烷化的方法脱除焦炉气中的 CO 和 CO₂。但该方法对焦炉气中 CO+CO₂ 的总浓度有要求,必须在 4% 以下,否则,需将反应后的混合气部分回流,以降低焦炉气中 CO+CO₂ 的总浓度;其次,该方法的操作温度为 250℃~550℃,操作温度较高;再次,该方法需耗用 Ni 催化剂,增加了产品成本。

[0006]

发明内容

[0007] 本发明的目的是针对以上技术问题,提供一种仅使用变压吸附技术,且不需限定焦炉气中 CO+CO₂ 的总浓度、在常温下即可操作,工艺流程简单,能耗低的焦炉气脱碳方法。

[0008] 本发明的具体技术方案如下:

一种焦炉气脱碳的方法,焦炉气经净化脱除苯、萘、重碳氢化合物、硫化物等杂质后,得到主要成分为 H₂、CH₄、N₂、CO、CO₂、C₂⁺ (C₂⁺ 是指碳原子数 ≥ 2 的烃类物质,此处主要为 C₂H₄ 和 C₂H₆) 的净化气。将此净化气通过装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置,CO、CO₂ 和 C₂⁺ 作为强吸附组分被吸附并滞留于吸附塔中,N₂、CH₄ 和 H₂ 作为弱吸附组分从吸附塔中流出,即为脱碳气,脱碳气中,CO 的体积百分含量低于 0.5%,CO₂ 的体积百分含量低于 0.5%,

C_2^+ 的体积百分含量低于 0.1%, CH_4 收率大于 80%。

[0009] 固体混合吸附剂中, 含有硅胶和铜吸附剂, 其中硅胶的质量百分含量为 20%~80%, 铜吸附剂的质量百分含量为 20%~80%, 两种成分的百分比之和为 100%。硅胶的主要作用是吸附 CO_2 和 C_2^+ , 铜吸附剂的主要作用是吸附 CO, 根据原料气中 CO、 CO_2 和 C_2^+ 的含量, 或者根据脱碳气中 CO、 CO_2 和 C_2^+ 的脱除精度要求, 对硅胶和铜吸附剂的比例进行调节。此时可以使 CO、 CO_2 和 C_2^+ 作为强吸附组分被吸附并滞留于吸附塔中, N_2 、 CH_4 和 H_2 作为弱吸附组分从吸附塔中流出, 即为脱碳气, 脱碳气中, CO 含量低于 0.5%, CO_2 含量低于 0.5%, C_2^+ 含量低于 0.1%, CH_4 收率大于 80%。

[0010] 当经过净化后的焦炉气中水分含量较高, 约大于 1000ppm 的时候, 需要在固体混合吸附剂中添加适量的氧化铝来吸附其中的水分。此时, 硅胶的质量百分含量为 20%~80%, 铜吸附剂的质量百分含量为 20%~80%, 氧化铝的质量百分含量为 5~30%, 各成分百分比之和为 100%。

[0011] 当对 CO、 CO_2 的脱除精度要求较高, 要求脱碳气中 $CO \leq 0.3\%$, 或 $CO_2 \leq 0.3\%$ 时, 需要在固体混合吸附剂中添加适量的活性炭、5A 分子筛或 13X 分子筛中的一种或几种的混合物, 此时, 硅胶的质量百分含量为 20%~80%, 铜吸附剂的质量百分含量为 20%~80%, 氧化铝的质量百分含量为 0~30%, 活性炭的质量百分含量为 0~30%, 分子筛的质量百分含量为 0~30%。

[0012] 所述的分子筛为 5A 分子筛和 / 或 13X 分子筛, 铜吸附剂是以正一价铜离子为活性组分的吸附剂。通过负载、离子交换等方法, 将 $CuCl$ 等含正一价铜离子的物质, 负载或结合在分子筛、活性炭、氧化铝等多孔物质上。由于 CO 与 Cu^+ 之间会形成 $\sigma-\pi$ 配位键, 具有中等强度的选择性络合吸附作用, 而 CO_2 、氮气、甲烷、氢气等不会产生上述效应, 故铜吸附剂对 CO 的吸附容量高, 且选择性好。

[0013] 焦炉气脱碳的方法中, 固体混合吸附剂包括以下物质: 以质量百分含量计, 硅胶的含量为 20%~80%, 铜吸附剂的含量为 20%~80%, 氧化铝的含量为 0~30%, 活性炭的含量为 0~30%, 5A 分子筛的含量为 0~30%, 13X 分子筛的含量为 0~30%, 各成分百分比之和为 100%。

[0014] 焦炉气脱碳的方法中, 作为优选, 固体混合吸附剂包括以下物质: 以质量百分含量计, 硅胶的含量为 30%~60%, 铜吸附剂的含量为 30%~60%, 氧化铝的含量为 0~15%, 活性炭的含量为 0~10%, 5A 分子筛的含量为 0~10%, 13X 分子筛的含量为 0~10%, 各成分百分比之和为 100%。

[0015] 变压吸附脱碳的工艺流程包括吸附、均压降、逆放、抽空、均压升、终充步骤。净化气进入装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置, 该装置包括吸附塔、管线、阀门及真空泵等组件。CO、 CO_2 和 C_2^+ 作为强吸附组分被吸附并滞留于吸附塔中, N_2 、 CH_4 和 H_2 作为弱吸附组分从吸附塔中流出, 即为脱碳气, 当吸附前沿到达吸附塔顶时, 停止吸附。然后通过均压的方式, 降低吸附塔的压力, 再通过逆向放空, 将吸附塔压力降低至常压, 在逆放过程中, 会有小部分 CO、 CO_2 、 C_2^+ 从吸附剂上解吸下来, 即为逆放气。吸附剂上吸附的大部分 CO、 CO_2 、 C_2^+ 气体, 通过抽真空的办法进行解吸, 得到的气体即为抽空气。解吸完成后, 再进行均压, 以升高吸附塔的压力, 最后将少量的脱碳气充入吸附塔内, 使吸附塔的压力达到吸附操作时的压力, 然后进行下一次吸附。由于每个吸附塔都要经过吸附、均压降、逆放、抽空、均压升、终充步骤, 所以采用多个吸附塔配合使用, 以达到连续生产的目的。

[0016] 其中, 吸附压力一般设置为 0.3MPa ~ 4.0MPa, 抽真空压力一般设置

为 $-0.09\text{MPa} \sim -0.03\text{MPa}$, 操作温度为 $-10^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

[0017] 得到的脱碳气, 可再通过变压吸附提纯甲烷装置, 从吸附相得到富含甲烷的产品气, 该产品气的甲烷纯度可达 90% 以上, 收率可达 90% 以上。

[0018] 变压吸附提纯甲烷装置装填的固体吸附剂包括: 以质量百分含量计, 50%~100% 的活性炭, 0~30% 的 5A 分子筛及 0~30% 的氧化铝, 各成分百分比之和为 100%。变压吸附提纯甲烷的工艺流程包括吸附、均压降、置换、逆放、抽空、均压升、终充步骤。变压吸附提纯甲烷装置的操作温度为 $-10^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$, 操作压力为 $-0.08\text{MPa} \sim 4.0\text{MPa}$ 。

[0019] 净化后的焦炉气, 经变压吸附脱碳装置脱除 CO 、 CO_2 和 C_2^+ 后, 再经变压吸附提纯甲烷装置, 得到甲烷纯度 90% 以上的产品气, 总收率可达 72% 以上。

[0020] 变压吸附脱碳装置得到的脱碳气, 也可通过膜分离或低温精馏方法, 将甲烷纯度提高至 90% 以上。

[0021] 本发明的积极效果体现在: 使用本发明提供的方法脱除焦炉气中 CO 、 CO_2 和 C_2^+ , 其仅使用变压吸附技术, 不需限定焦炉气中 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 的总浓度、在常温下即可操作, 具有工艺流程简单, 能耗低等优点。

[0022] 附图说明:

图 1 为本发明中焦炉气脱碳的工艺流程示意图

具体实施方式

[0023] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白, 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的详细描述, 但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于下述实施例。

[0024] 实施例 1:

本实施例焦炉气脱碳的方法如下:

将焦炉气通过净化脱除苯、萘、重碳氢化合物、硫化物等杂质后, 得到的净化气组成为 (V%): H_2 : 56.5%, CH_4 : 25.1%, N_2 : 7.9%, CO : 4.5%, CO_2 : 4.0%, C_2H_4 : 1%, C_2H_6 : 1%。将此净化气通过装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置, 该固体混合吸附剂, 以质量百分含量计, 由含量为 50% 的硅胶和含量为 50% 的铜吸附剂组成, CO 、 CO_2 和 C_2^+ 作为强吸附组分被吸附并滞留于吸附塔中, N_2 、 CH_4 和 H_2 作为弱吸附组分从吸附塔中流出, 即为脱碳气。变压吸附脱碳装置经历吸附、均压降、逆放、抽空、均压升、终充工艺流程, 完成一次吸附再生循环, 其中, 吸附压力为 0.8MPa , 抽空压力为 -0.08MPa , 操作温度为 20°C 。

[0025] 脱碳气组成为 (V%): H_2 : 64.8%, CH_4 : 25.6%, N_2 : 8.8%, CO : 0.2%, CO_2 : 0.5%, C_2H_4 : 0%, C_2H_6 : 0.1%。 CH_4 的收率为 85.3%。

[0026] 100Nm^3 净化气经装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置进行脱碳后, 体积为 83.6Nm^3 。

[0027] 实施例 2:

本实施例焦炉气脱碳的方法如下:

将焦炉气通过净化脱除苯、萘、重碳氢化合物、硫化物等杂质后, 得到的净化气组成为 (V%): H_2 : 56.4%, CH_4 : 25.0%, N_2 : 7.9%, CO : 4.5%, CO_2 : 4.0%, C_2H_4 : 1%, C_2H_6 : 1%, H_2O : 0.2%。将此净化气通过装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置, 装置中固体混合吸附剂, 以质

量百分含量计,由含量为 60% 的硅胶,含量为 30% 的铜吸附剂和含量为 10% 的氧化铝组成,CO、CO₂ 和 C₂⁺ 作为强吸附组分被吸附并滞留于吸附塔中,N₂、CH₄ 和 H₂ 作为弱吸附组分从吸附塔中流出,即为脱碳气。变压吸附脱碳装置经历吸附、均压降、逆放、抽空、均压升、终充工艺流程,完成一次吸附再生循环,其中,吸附压力为 0.8MPa,抽空压力为 -0.08MPa,操作温度为 20℃。

[0028] 脱碳气组成为(V%):H₂:65.2%,CH₄:25.2%,N₂:8.7%,CO:0.5%,CO₂:0.3%,C₂H₄:0%,C₂H₆:0.1%,H₂O:100ppm。CH₄ 收率为 84.2%。

[0029] 100Nm³ 净化气经装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置进行脱碳后,体积为 83.5Nm³。

[0030] 实施例 3

将焦炉气通过净化脱除苯、萘、重碳氢化合物、硫化物等杂质后,得到的净化气组成为(V%):H₂:56.5%,CH₄:25.1%,N₂:7.9%,CO:4.5%,CO₂:4.0%,C₂H₄:1%,C₂H₆:1%。将此净化气通过装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置,该变压吸附脱碳装置中固体混合吸附剂,以质量百分含量计,包括含量为 45% 的硅胶,含量为 45% 的铜吸附剂和含量为 10% 的活性炭,CO、CO₂ 和 C₂⁺ 作为强吸附组分被吸附并滞留于吸附塔中,N₂、CH₄ 和 H₂ 作为弱吸附组分从吸附塔中流出,即为脱碳气。变压吸附脱碳装置经历吸附、均压降、逆放、抽空、均压升、终充工艺流程,完成一次吸附再生循环,其中,吸附压力为 0.8MPa,抽空压力为 -0.08MPa,操作温度为 20℃。

[0031] 脱碳气组成为(V%):H₂:65.4%,CH₄:25.2%,N₂:9.1%,CO:0.1%,CO₂:0.2%,C₂H₄:0%,C₂H₆:0%。CH₄ 收率为 82.5%。

[0032] 100Nm³ 净化气经装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置进行脱碳后,体积为 82.2Nm³。

[0033] 实施例 4 :

将焦炉气通过净化脱除苯、萘、重碳氢化合物、硫化物等杂质后,得到的净化气组成为(V%):H₂:56.5%,CH₄:25.1%,N₂:7.9%,CO:4.5%,CO₂:4.0%,C₂H₄:1%,C₂H₆:1%。将此净化气通过装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置,该变压吸附脱碳装置中,固体混合吸附剂,以质量百分含量计,包括含量为 45% 的硅胶,含量为 45% 的铜吸附剂和含量为 10% 的 5A 分子筛,CO、CO₂ 和 C₂⁺ 作为强吸附组分被吸附并滞留于吸附塔中,N₂、CH₄ 和 H₂ 作为弱吸附组分从吸附塔中流出,即为脱碳气。变压吸附脱碳装置经历吸附、均压降、逆放、抽空、均压升、终充工艺流程,完成一次吸附再生循环,其中,吸附压力为 0.8MPa,抽空压力为 -0.08MPa,操作温度为 20℃。

[0034] 脱碳气组成为(V%):H₂:66.2%,CH₄:25.3%,N₂:8.1%,CO:0.1%,CO₂:0.3%,C₂H₄:0%,C₂H₆:0%。CH₄ 收率为 83.3%。

[0035] 100Nm³ 净化气经装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置进行脱碳后,体积为 82.6Nm³。

[0036] 实施例 5 :

将焦炉气通过净化脱除苯、萘、重碳氢化合物、硫化物等杂质后,得到的净化气组成为(V%):H₂:56.5%,CH₄:25.1%,N₂:7.9%,CO:4.5%,CO₂:4.0%,C₂H₄:1%,C₂H₆:1%。将此净化气通过装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置,变压吸附脱碳装置中固体混合吸附剂,

以质量百分含量计,包括含量为 45% 的硅胶,含量为 45% 的铜吸附剂和含量为 10% 的 13X 分子筛,CO、CO₂ 和 C₂⁺ 作为强吸附组分被吸附并滞留于吸附塔中,N₂、CH₄ 和 H₂ 作为弱吸附组分从吸附塔中流出,即为脱碳气。变压吸附脱碳装置经历吸附、均压降、逆放、抽空、均压升、终充工艺流程,完成一次吸附再生循环,其中,吸附压力为 0.8MPa,抽空压力为 -0.08MPa,操作温度为 20℃。

[0037] 脱碳气组成为(V%):H₂:66.0%,CH₄:25.2%,N₂:8.2%,CO:0.1%,CO₂:0.3%,C₂H₄:0%,C₂H₆:0%。CH₄ 收率为 83.0%。

[0038] 100Nm³ 净化气经装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置进行脱碳后,体积为 82.7Nm³。

[0039] 实施例 6:

将焦炉气通过净化脱除苯、萘、重碳氢化合物、硫化物等杂质后,得到的净化气组成为(V%):H₂:56.4%,CH₄:25.0%,N₂:7.9%,CO:4.5%,CO₂:4.0%,C₂H₄:1%,C₂H₆:1%,H₂O:0.2%。将此净化气通过装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置,变压吸附脱碳装置中固体混合吸附剂,以质量百分含量计,包括含量为 40% 的硅胶,35% 的铜吸附剂,10% 的氧化铝,5% 的活性炭,5% 的 5A 分子筛和 5% 的 13X 分子筛,CO、CO₂ 和 C₂⁺ 作为强吸附组分被吸附并滞留于吸附塔中,N₂、CH₄ 和 H₂ 作为弱吸附组分从吸附塔中流出,即为脱碳气。变压吸附脱碳装置经历吸附、均压降、逆放、抽空、均压升、终充工艺流程,完成一次吸附再生循环,其中,吸附压力为 0.8MPa,抽空压力为 -0.08MPa,操作温度为 20℃。

[0040] 脱碳气组成为(V%):H₂:66.0%,CH₄:25.2%,N₂:8.6%,CO:0.1%,CO₂:0.1%,C₂H₄:0%,C₂H₆:0%,H₂O:100ppm。CH₄ 收率为 81.7%。

[0041] 100Nm³ 净化气经装填有固体混合吸附剂的变压吸附脱碳装置进行脱碳后,体积为 81.1Nm³。

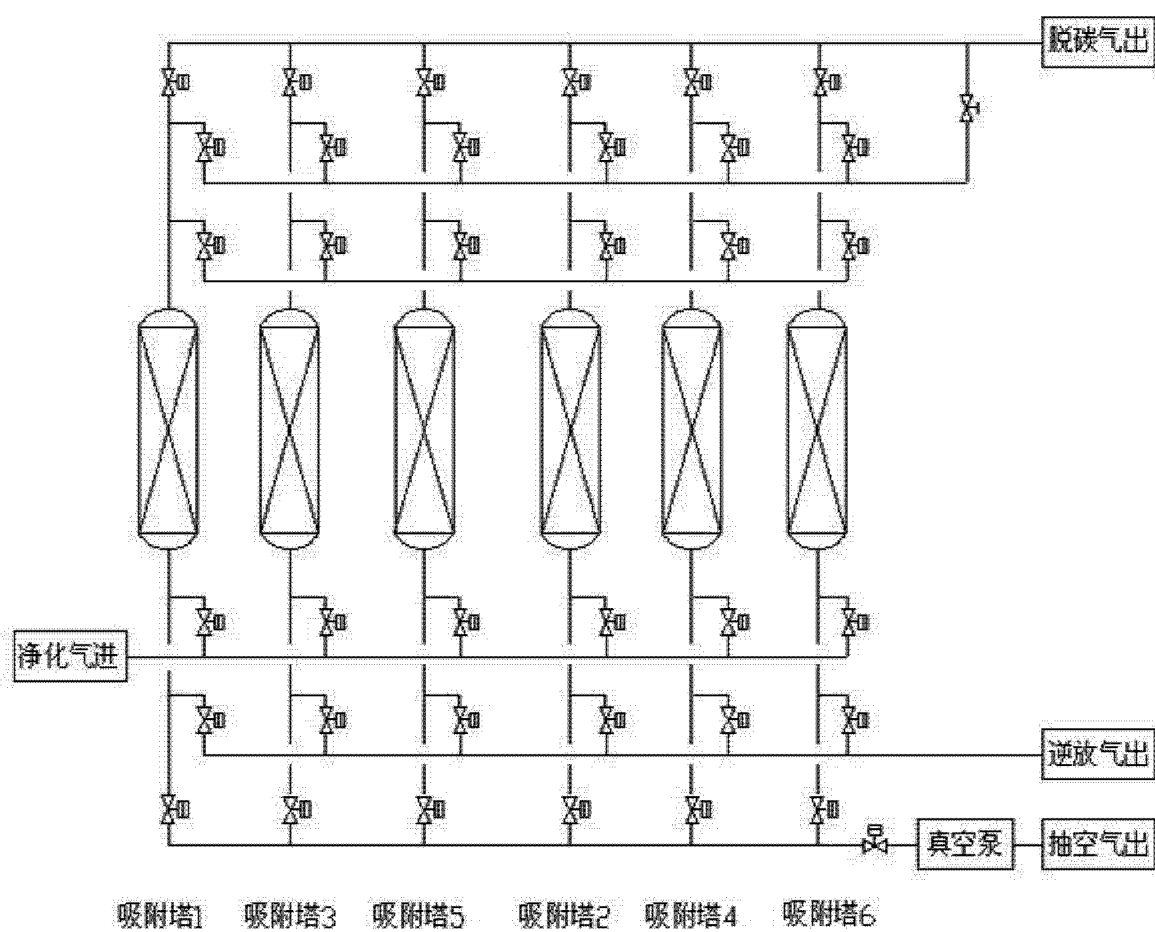


图 1