

国内焦炉气制天然气专利技术发展现状

杜雄伟

(太原煤炭气化(集团)有限责任公司技术中心,山西太原030024)

摘要:综述了国内焦炉气制天然气专利技术发展现状,分析了国内焦炉气制天然气技术的2种主要工艺,“焦炉气甲烷化制备天然气”工艺和“焦炉气联合净化分离制备天然气”工艺。介绍了目前国内焦炉气制天然气技术拥有单位或个人专利申请情况,指出焦炉气制天然气项目的实施对焦化行业节能减排及发展循环经济等具有重要意义。

关键词:焦炉气;天然气;甲烷化;净化分离;专利技术

中图分类号:TQ522.61

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2012)01-0019-04

Current status of patent technologies of coke oven gas to natural gas in China

DU Xiong-wei

(Technology Center, Taiyuan Coal Gasification (Group) Co., Ltd., Taiyuan 030024, China)

Abstract: Current status of patent technologies of coke oven gas to natural gas in China is described in this paper. Two main production processes of coke oven gas to natural gas are analyzed, named “coke oven gas methanation to natural gas” process and “coke oven gas purification and separation to natural gas” process. Patent applications of conversion technologies from coke oven gas to natural gas by organizations or individuals who have the technologies in China are introduced. It is pointed out that the project implementation of coke oven gas to natural gas has a very important significance for coking industry to develop energy-saving and emission-reduction circular economy.

Key words: coke oven gas; natural gas; methanation; purification and separation; patent technologies

焦炉气(或焦炉煤气)制天然气技术是近年来发展起来的一项焦炉气综合利用新技术。目前,国内焦炉气制天然气工艺技术主要有2种。一种是以西南化工研究设计院的“焦炉气甲烷化制备天然气”为代表的“甲烷化工艺”,另一种是以中国科学院理化技术研究所“焦炉煤气联合净化分离制备天然气”为代表的“分离工艺”。

1 甲烷化制备天然气工艺

1.1 西南化工研究设计院

西南化工研究设计院从2006年开始,就组织科技人员攻关焦炉气制天然气技术,先后完成了该项目的小试、模拟实验和处理1000 m³/h焦炉气的中试装置试验,并对焦炉气的净化-甲烷化-分离系统进行了技术集成开发,申报了多项发明专利。目前,该所研究开发的“焦炉气制天然气”新技术正在工业化示范和推广。山西楼东俊安煤气化有限公司焦炉煤气制合成天然气(SNG)项目和山西沁县焦炉煤气制6.8万t/a液化天然气项目已开工建设。其他还有山西安泰集团、山西能源产业集团、山西亚鑫焦化集团等多家山西省焦化企业拟采用该院焦炉煤气甲烷化制合成天然气技术。

该院陶鹏万等^[1]于2006年发明了一种利用焦炉气制备合成天然气的方法。该方法先将焦炉气通

过净化脱除苯、萘、重碳氢化合物、硫化物,然后再经压缩、换热、甲烷化反应,使焦炉煤气中的H₂与CO和CO₂反应生成甲烷,得到以甲烷为主的混合气;然后将此混合气进入变压吸附装置,通过变压吸附(PSA)分离技术,即可得到甲烷体积分数90%以上的合成天然气。

在此基础上,该院吴且毅等^[2]于2009年提出了一种利用焦炉气合成甲烷的改进工艺。与上述方法相比,该改进工艺的特点是在一段反应之前在原料焦炉气中加入适量的水蒸气,有效地控制了甲烷化反应的深度,从而减少了整个反应过程放出的热量,有利于反应后气体的冷却;同时还可防止析炭反应发生致使催化剂失活,有利于整个合成工艺的连续正常运行。

该院陶鹏万等^[3]还对焦炉煤气甲烷化制备天然气工艺过程进行了进一步优化,并于2009年申请了国家发明专利。该优化工艺采用多级甲烷化反应器,控制每一级甲烷化反应器的入口气体温度及入口气体中CO+CO₂总体积分数(≤3.5%),使甲烷化后每一级甲烷化反应器的出口气体温度均≤450℃。通过该优化过程控制,大大降低了产品气量对原料焦炉气中CO+CO₂浓度的稀释,显著降低了能耗;同时还有效地控制了甲烷化反应器出口的气体温度,有利于甲烷化反应及反应器材质的选择。

收稿日期:2011-09-02

作者简介:杜雄伟(1981-),男,硕士,助理工程师,主要从事煤化工技术研究开发与管理工作,0351-6019243,stonway@sohu.com。

此外,该院还与四川天一科技股份有限公司合作,发明了焦炉煤气甲烷化反应后分别通过精馏分离和膜分离制备液化天然气的方法^[4-5]。

1.2 太原理工天成科技股份有限公司

该公司杜文广等^[6]2008年发明了一种以焦炉煤气为原料生产液化天然气的方法。该法是将焦炉煤气首先经预处理,使其所含的焦油、萘、苯等杂质得到深度净化,经压缩和脱硫后进行甲烷化反应,再通过深冷分离过程得到含CH₄体积分数85%以上的液化天然气产品,其余不凝气体通过PSA分离技术得到体积分数为99%以上的氢气,剩余的解吸气可作为人工燃气。

1.3 上海欧罗福企业(集团)有限公司

该公司钟锦文等^[7]于2009年研究开发了一种补碳返氢工艺实现焦炉煤气甲烷化合成天然气的方法。该方法将净化后的焦炉煤气在经过加压至1 MPa,进行换热升温至250℃,然后将加入烟气低分压系统回收来的CO₂,以及甲烷化后通过膜分离装置分离得到的H₂,在催化剂作用下,通过三级甲烷化反应得到甲烷体积分数94%以上的合成气。该方法采用了低压非循环甲烷化工艺,通过平衡控制将每级甲烷化反应前的温度均控制在250℃。利用绝热反应器和余热锅炉换热系统,不仅控制反应温度,而且同时副产3.8 MPa、450℃水蒸气,较其他的合成方法更充分地利用了甲烷化反应过程中所产生的余热能量。

1.4 太原理工大学等

太原理工大学从2009年开始先后与山西科灵环境工程设计技术有限公司和赛鼎工程有限公司(原化二院)合作,并分别与合作单位共同申报了利用焦炉气制取合成天然气的专利^[8-9]。

太原理工大学与山西科灵环境工程设计技术有限公司提出的合成方法的主要特点是,通过向粗脱硫后的焦炉气中补碳,使焦炉气气体体积百分比满足(H₂-3CO)/CO₂≈4的化学计量比,然后压缩升压至0.5~5.4 MPa,精脱硫进入甲烷化反应器,在Ni系催化剂作用下进行甲烷化反应,得到人工天然气,进而制备得到液化天然气^[8]。由于该发明通过向焦炉气中补碳,优化了焦炉气中H₂、CO、CO₂的化学计量比,因而提高了合成天然气的产率。

太原理工大学与赛鼎工程有限公司提出的合成方法的特点是甲烷化反应在浆态床反应器中进行。该法先将新鲜甲烷化催化剂分散在惰性液相介质中进入浆态床甲烷化反应器还原,还原结束后,通入焦

炉煤气进行甲烷化反应,产物通过顺次连接的2个气液分离器,其中气相由每个气液分离器顶部排出,合并后通过冷却、变压吸附得H₂和合成天然气;产物中的浆态液相组分和催化剂由每个气液分离器底部排出,合并后过滤,大颗粒催化剂与惰性液相介质混合再次进入甲烷化反应器中与新鲜原料、新催化剂继续进行甲烷化反应^[9]。

1.5 山东铁雄能源煤化有限公司等

山东铁雄能源煤化有限公司、大连普瑞特化工科技有限公司、成都五环新锐化工有限公司对焦炉煤气甲烷化合成天然气工艺研究开展合作,并于2010年共同申报了国家发明专利^[10]。该工艺经焦炉煤气压缩、预净化、脱硫、一段甲烷化反应、二段甲烷化反应、天然气分离等步骤,制得满足天然气国标(GB 17820—1999)技术规格一类的天然气产品。

2 分离法制备天然气工艺

2.1 中国科学院理化技术研究所

中国科学院理化技术研究所于2008年开始焦炉煤气制天然气相关技术的研究,并于同年4月与太原理工天成科技股份有限公司签署合作协议,共同实施“焦炉气综合利用新工艺示范工程”项目。该工程于2010年3月,在山西省天津市顺利产出合格的LNG产品,标志着该所研发的焦炉煤气低温分离生产液化天然气技术已进入工业化应用阶段。

该所刘新厚等^[11]于2008年发明了一种利用膜分离与低温精馏从焦炉煤气中提取甲烷的方法。该方法步骤依次为:①焦炉煤气压缩至0.12~0.15 MPa,冷却至20~40℃后脱除硫、苯、萘和焦油;②压缩至2.2~4.0 MPa水解脱除H₂S;③MDEA(N-甲基二乙醇胺)湿法脱除CO₂;④吸附法脱除硫化物、汞、水分及C₅以上化合物;⑤1.5~4.0 MPa、20~60℃进入膜分离装置,H₂与CH₄、N₂和CO分离;⑥经膜分离装置的焦炉煤气温度在20~60℃、压力为1.5~4.0 MPa进入切换板式换热器,降温除去焦炉煤气中残存沸点在-50℃以上的物质;⑦焦炉煤气进入低温精馏塔,从塔底抽出含C₁、C₂和C₃的液态甲烷;⑧液态甲烷经升温得气态甲烷。

在上述研究的基础上,刘新厚等^[12]又发明了一种利用膜分离与低温精馏从焦炉煤气中提取氢和甲烷的方法。该方法与上述方法的区别在于在膜分离装置中H₂与CH₄、N₂和CO分离后,分离的氢气压缩到2.0~5.0 MPa进入液氢装置得液氢。

该所张武等^[13-14]于2008年发明了一种焦炉煤

气制取液化天然气的分离设备,其后又对相应分离工艺进行了研究,提出采用低温精馏液化的方法制备液化天然气。该分离工艺主要包括焦炉煤气原料气压缩冷却、进入换热器组交换热量、进入分馏塔分馏得到液化天然气等工艺步骤;分离设备包括原料气压缩设备、制冷设备和液化分离设备,其中液化分离设备包括依次连接的换热器和分馏塔,原料气压缩设备与液化分离设备连接,原料气换热器的制冷管路与制冷设备相连。

该所任小坤等^[15]对焦炉煤气制取液化天然气工艺继续进行了研究,并于2011年申报了一种由焦炉煤气生产液化天然气的方法,主要工艺过程包括:①对焦炉气进行预处理,脱除苯、萘、焦油和HCN;②对预处理后的气体进行脱硫、脱碳和干燥;③将净化干燥后的焦炉煤气经过3次换热,使其温度逐级降低;④将降温后的气态流体通入气液分离器中进行气液分离,分离出来的液体进入低温精馏塔精馏,在低温精馏塔底得到液化天然气产品;或者将从第三换热器出来的气态流体直接通入低温精馏塔精馏,在低温精馏塔底得到液化天然气产品。

2.2 北京溯希至清科技有限公司

北京溯希至清科技有限公司赵昱^[16]于2009年开发了通过除去焦炉煤气中 H_2 然后变压吸附制取天然气的方法。该工艺包括:①对焦炉气进行预处理;②在预处理之后的焦炉气中加入适量 O_2 ,以Pt/SiO₂/聚四氟乙烯催化剂在常温下使得 O_2 和 H_2 反应以除去焦炉气中的 H_2 ;③采用变压吸附装置对步骤2脱除 H_2 之后的气体进行处理以脱除 O_2 、 N_2 和 CO_2 。

2010年12月,采用该公司焦炉煤气制天然气的国内首套“乌海华清能源科技有限公司15万 m^3/d 焦炉气甲烷化制CNG”示范装置成功开车。此外,冀中能源集团拟采用该公司技术开展的9000万 m^3/a 天然气项目可行性研究报告目前已通过专家论证。

2.3 四川天一科技股份有限公司

该公司冉崇慧等^[17]于2008年开发了一种以焦炉煤气和煤为原料制甲醇合成气和压缩天然气的方法。该方法根据焦炉煤气中氢多碳少、煤制甲醇原料气中碳多氢少的特点,通过对焦炉气有效的预处理后,经过变换处理, CO 变成 H_2 和 CO_2 ,再通过PSA技术将 H_2 和 CH_4 有效地分离,富 CH_4 气经压缩制得压缩天然气,而 H_2 与煤一起作为制备甲醇合成气的原料,达到综合利用焦炉煤气和煤为原料

制甲醇合成气和压缩天然气的目的。

2.4 成都赛普瑞兴科技有限公司

该公司张惊涛^[18]于2011年申请了一种以焦炉煤气为原料生产液化天然气和合成气的方法的国家发明专利。该发明通过焦炉煤气经脱萘、苯和焦油等预处理,MDEA(*N*-甲基二乙醇胺)脱碳,变压吸附将 H_2 、 N_2 、 CO 与甲烷有效分离,然后对富集的甲烷进行液化得液化天然气。

3 甲烷化催化剂及净化、尾气处理

3.1 加氢甲烷化催化剂

西南化工研究设计院研究人员在攻关焦炉煤气制天然气技术的同时,对焦炉煤气加氢甲烷化催化剂也进行了研究。该院郭雄等^[19]于2008年发明了一种焦炉气甲烷化催化剂。该催化剂以 Al_2O_3 为载体,以镍为主要活性组分,以 MgO 为助剂;其中活性组分镍以 NiO 形式存在于该催化剂中,载体 Al_2O_3 与助剂 MgO 形成镁铝尖晶石的载体结构;主要组分质量分数分别为: NiO 5%~20%, Al_2O_3 30%~80%, MgO 1%~50%。

此外,武汉科林精细化工有限公司与武汉理工大学合作,也对焦炉煤气加氢甲烷化催化剂进行了研究,并于2009年先后申报了2项专利。王国兴等^[20]发明了一种 $Fe-Mo-Co$ 焦炉煤气加氢脱硫催化剂。该催化剂是以 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体,通过浸渍法将活性组分负载到催化剂载体上所制得的,其中活性组分包括 Fe 的氧化物、 Mo 的氧化物和 Co 的氧化物,且 Fe 的氧化物质量分数为催化剂总量的2%~10%, Mo 的氧化物质量分数为催化剂总量的5%~20%, Co 的氧化物质量分数为催化剂总量的0.1%~5.0%,其余为 $\gamma-Al_2O_3$ 。王国兴等^[21]还发明了一种以 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体的 $Fe-Mo-Ni$ 焦炉煤气加氢脱硫催化剂。该催化剂中活性组分为 Fe 、 Mo 和 Ni 的氧化物,助剂为 P ,且 Fe 的氧化物质量分数为催化剂总量的2%~10%, Mo 的氧化物质量分数为催化剂总量的5%~20%, Ni 的氧化物质量分数为催化剂总量的0.1%~5.0%, P 的氧化物质量分数为催化剂总量的1%~8%,其余成分为载体。

3.2 生产过程气体净化工艺

天然气净化工艺方面,成都五环新锐化工有限公司黄吉荣等^[22]于2008年发明了一种从富含甲烷的混合气体中生产液化天然气的前端组合净化工艺。该工艺包含酸性气体脱除、干燥脱水、重烃脱除以及脱汞4个单元;混合气体首先经复合胺溶液净

化处理,将其中的 CO_2 、 H_2S 、 HCN 酸性气体脱除至 $\leq 0.002\%$,再经等压干燥脱水处理将气体中水分脱除至常压露点 $\leq -70^\circ\text{C}$,然后经变温变压吸附纯化处理,将 C_5 以上重烃组分脱除至 $\leq 0.001\%$,最后经脱泵吸附剂脱汞处理,将汞质量含量脱除至 $\leq 0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

张惊涛^[23]对含氮甲烷气脱氮制天然气或液化天然气进行了研究,并于2010年提出了一种脱氮的方法,包括原料气的预冷、高压塔(下塔)精馏、低压塔(上塔)提馏、产品气复热/混合制冷剂循环等步骤。

3.3 尾气处理工艺

焦炉煤气制取天然气过程,会产生不凝性可燃气体,姜辉等^[24]对此进行了研究,并于2011年提出了一种焦炉煤气净化液化工艺。该工艺通过焦炉煤气初步净化、压缩、深度净化后进行低温分离,冷凝下来的甲烷成分作为液化天然气 LNG 产品,不凝性可燃气体返回焦炉作为焦炉加热用燃气,并解决了现有焦炉煤气液化技术中的杂质排放及燃烧解吸气导致的环境污染问题。

4 甲烷化装置

大唐国际化工技术研究院有限公司和大连普瑞特化工科技有限公司合作研究了甲烷化集成装置,并于2009年申报了国家专利^[25]。该甲烷化反应的集成装置包括依次连接的进料控制系统、混合器、净化器和反应器。该反应器内壁设有惰性耐火材料,并且该反应器包括原料气体分流器、催化剂,以及催化剂与原料气体分流器之间的填料。该装置能减少原料波动对反应结果的影响,有效地降低反应过程中出现“飞温”和“析碳”的危险,有效地保护了催化剂。

5 结语

通过分析,可以看出目前国内焦炉煤气制天然气技术已经基本成熟,并且已具备工业化生产的条件。焦炉煤气制天然气项目符合国家产业政策、能源政策和环保政策,该项目的实施一方面可以解决焦炉煤气综合利用问题,另一方面有利于缓解国内天然气短缺局面,对国内焦化行业发展循环经济及节能减排等有着重要的意义。

参考文献

[1] 陶鹏万,王晓东.一种利用焦炉气制备合成天然气的方法:中

国,200610021836.5[P].2007-02-28.

- [2] 吴且毅,卿涛,颜智.一种利用焦炉气合成甲烷的方法:中国,200810046428.4[P].2009-03-25.
- [3] 陶鹏万,古共伟,周耀,等.一种利用焦炉气制备合成天然气的甲烷化反应工艺:中国,200910058611.0[P].2009-08-19.
- [4] 陶鹏万,黄维柱,黄建彬,等.一种利用焦炉气制备液化天然气的方法:中国,200910310655.8[P].2010-05-19.
- [5] 冉崇慧,陶鹏万,黄维柱,等.一种利用焦炉气制备液化天然气的方法:中国,200910310615.3[P].2010-05-19.
- [6] 杜文广,刘守军,程加林,等.一种以焦炉煤气为原料生产液化天然气的方法:中国,200810055168.7[P].2008-10-08.
- [7] 钟锦文,李希民,司登昱.一种补碳返氢工艺实现焦炉煤气甲烷化合成天然气的方法:中国,200910199076.0[P].2010-05-26.
- [8] 谢克昌,苗茂谦,张文效,等.一种利用焦炉气制取合成天然气的方法:中国,200910074849.2[P].2009-12-09.
- [9] 崔晓曦,李忠,张庆庚,等.一种焦炉煤气进行甲烷化合成天然气的工艺:中国,201010524311.X[P].2011-02-23.
- [10] 王清涛,娄肖杰,刘金刚,等.一种焦炉煤气甲烷化合成天然气的工艺:中国,200910018047.X[P].2010-02-17.
- [11] 刘新厚,姚冠辉.利用膜分离与低温精馏从焦炉煤气中提取甲烷的方法:中国,200810239548.6[P].2010-06-23.
- [12] 刘新厚,姚冠辉.利用膜分离与低温精馏从焦炉煤气中提取氢和甲烷的方法:中国,200810239547.1[P].2010-06-23.
- [13] 张武,任小坤,王文川,等.焦炉煤气制取液化天然气的分离设备:中国,200820132075.5[P].2009-06-03.
- [14] 张武,任小坤,王文川,等.焦炉煤气制取液化天然气的分离工艺和设备:中国,200810135211.0[P].2009-06-24.
- [15] 任小坤,史红兵,孙郁,等.一种由焦炉煤气生产液化天然气的方法:中国,201010592131.5[P].2011-07-06.
- [16] 赵昱.焦炉气提纯天然气工艺,200910088599.8[P].2009-12-02.
- [17] 冉崇慧,冉世红,殷文华,等.以焦炉煤气和煤为原料制甲醇合成气和压缩天然气的方法:中国,200810147848.1[P].2009-05-20.
- [18] 张惊涛.一种以焦炉煤气为原料生产液化天然气和合成气的方法:中国,201110024062.2[P].2011-06-01.
- [19] 郭雄,卿涛,韩续良,等.一种焦炉气甲烷化催化剂及其制备方法:中国,200810046429.9[P].2009-03-25.
- [20] 王国兴,雷家珩,张先茂,等.一种焦炉气加氢脱硫催化剂及其制备方法:中国,200910273123.1[P].2010-08-11.
- [21] 王国兴,刘志凯,雷家珩,等.一种用于焦炉气加氢脱硫的催化剂及其制备方法:中国,200910273124.6[P].2010-08-11.
- [22] 黄吉荣,王浩.从富含甲烷的混合气体中生产液化天然气的前端组合净化工艺:中国,200810044270.7[P].2008-09-10.
- [23] 张惊涛.含氮甲烷气脱氮制天然气/液化天然气的方法:中国,201010561795.5[P].2011-04-20.
- [24] 姜辉,马科伟.一种焦炉煤气净化液化工艺:中国,201110001580.2[P].2011-04-27.
- [25] 刘振峰,李春启,刘永健,等.一种用于甲烷化反应的集成装置:中国,200920222699.0[P].2009-12-02. ■