

陕北煤低温干馏炉气综合利用技术

张亚秦 徐瑞芳 陈亚妮 刘 弓 张世刚 段明哲

(陕西煤化工技术工程中心有限公司 陕西 西安 710075)

摘要: 为了有效利用陕北煤低温干馏炉气,尤其是干馏炉气中附加值较高的 H_2 ,结合陕北地区煤低温干馏炉气的利用现状,分析了国内外 CO 变换制氢技术、变压吸附剂发展技术及变压吸附制氢工艺的研究进展,提出了采用 CO 变换技术先将煤低温干馏炉气中的 CO 组分转变为 H_2 ,通过选择适宜的变压吸附剂,再利用变压吸附技术分离提纯干馏炉气中的 H_2 ,最终将低温干馏炉气中 H_2 应用于煤焦油加氢产业的方法。结果表明:选择市售吸附剂,通过对变压吸附工艺条件的研究开发,进行低温干馏炉气的变压吸附制氢,可实现低温干馏炉气的综合利用。

关键词: 煤干馏; 焦炉气; 变压吸附; 氢气

中图分类号: TD849; TQ523

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2012)05-0052-04

Comprehensive utilization technology of low temperature coke oven gas from Northern Shaanxi coal

ZHANG Ya-qin, XU Rui-fang, CHEN Ya-ni, LIU Gong, ZHANG Shi-gang, DUAN Ming-zhe
(Shannxi Coal Chemical Technology Engineering Centre Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: To use low temperature coke oven gas effectively, especially H_2 with high added value, combining its utilization status in Northern Shaanxi, analyse CO conversion manufacturing H_2 technology, the development of adsorbent and research progress of purifying hydrogen for PSA (pressure swing absorption) at home and abroad. Provide that, first, convert CO in coke oven gas into H_2 , then separate and purify H_2 with PSA and suitable adsorbent. The treated H_2 could be used in coal-tar hydrogenation industry, which is an efficient utilization way. The results show that, by selecting commercially available adsorbents and adopting PSA technology, the low temperature coke oven gas could be effectively used by manufacturing H_2 .

Key words: coal distillation; coke oven gas; pressure swing absorption; H_2

陕北低变质煤煤田是世界八大煤田之一,截止 2010 年底探明煤炭资源储量约为 2800 亿 t,预测总储量为 6940 亿 t,是国家煤炭战略西移和陕西煤炭战略北移的重点。目前陕北地区低变质煤的利用方式主要为煤的低温干馏。低温干馏产品主要分

为 3 种: 70%~80% 的半焦(俗称兰炭), 6%~7% 的焦油以及 15%~25% 的干馏炉气。其中兰炭与焦油直接外售,干馏炉气主要用作发电或直接放空^[1-2]。

低温干馏炉气热值约为 14.65~18.84 MJ/m³,其中 H_2 含量约为 25%~30%,用于发电或直接外排

收稿日期: 2012-07-06 责任编辑: 宫在芹

作者简介: 张亚秦(1977—),女,陕西渭南人,陕西煤化工技术工程中心有限公司项目管理部副部长,2010年毕业于西安电子科技大学,现从事煤化工领域研究工作。

引用格式: 张亚秦,徐瑞芳,陈亚妮,等.陕北煤低温干馏炉气综合利用技术[J].洁净煤技术,2012,18(5):52-55.

造成了资源的极大浪费。焦油经提酚、加氢处理后,可用于制备高附加值的石脑油、柴油及粗酚萘等产品,并进一步制备 PTA、聚酯等化工产品。陕北地区由于 H₂ 资源的匮乏及储运困难,焦油仅能作为化工原料出售。因此,寻找一条适宜的工艺路线,将

干馏炉气中的 H₂ 资源进行分离提纯后,直接用于煤焦油加氢工业,不仅会显著提高陕北地区煤炭低温干馏产业的经济效益,同时更加有利于资源的合理利用。图 1 为陕北地区煤低温干馏产品利用途径。

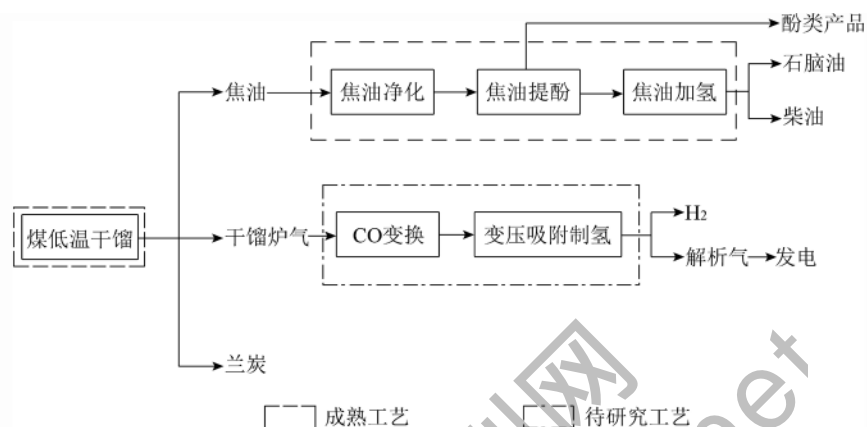


图 1 陕北地区煤低温干馏产品利用途径

1 低温干馏炉气与高温焦炉煤气的比较及应用现状

低温干馏炉气是煤在隔绝空气下加热至 600 ℃ 左右产生的气体成分,高温焦炉煤气是煤在 950 ~ 1100 ℃ 左右发生物理、化学变化所产生的气体成分。表 1 为低温干馏炉气与高温焦炉煤气成分比较^[3]。

表 1 低温干馏炉气与高温焦炉煤气成分比较

| 气体组分 | 在低温干馏炉气中体积分数/% | 在高温焦炉煤气中体积分数/% |
|--------------------------------|----------------|----------------|
| H ₂ | 27.62 | 55.50 |
| O ₂ | 未检出 | 0.43 |
| CO | 12.70 | 8.10 |
| CO ₂ | 3.39 | 5.86 |
| CH ₄ | 7.00 | 23.68 |
| C ₂ | 0.48 | 3.20 |
| C ₃ ~C ₆ | 未检出 | 0.34 |
| N ₂ | 46.98 | 2.86 |

由表 1 可知,高温焦炉煤气与低温干馏炉气相比,H₂ 及 CH₄ 含量高,N₂ 含量低,高温焦炉煤气的应用技术成熟且应用领域广泛,主要包括焦炉气制氢、生产甲醇、还原铁、低温分离生产 LNG 等。低温干馏煤气的应用报道较少,目前陕北地区多数小型兰炭厂均将其直接外排,严重浪费资源,部分兰炭厂将低温干馏煤气用于发电,实现了干馏煤气的利

用,但实际生产中存在与高温焦炉煤气发电相同的问题——自备发电厂的电进入国家电网较困难。低温干馏煤气与高温焦炉煤气相比,不适于生产 LNG、甲醇等产品,同时考虑到低温煤焦油加工企业对于 H₂ 的需求,需要研究出低温干馏煤气提氢的工艺路线。

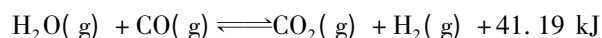
2 变压吸附制氢技术研究进展

2.1 CO 变换技术

由表 1 可知,低温干馏煤气中含有约 12.7% 的 CO,为了充分利用干馏煤气,尽可能制备更多的产品 H₂,采用 CO 变换工艺制备较多的 H₂ 来满足煤焦油加氢工段的要求。

2.1.1 反应原理

CO 变换是在催化剂和一定的温度(温度高于催化剂的起始活性温度)条件下,CO 与水蒸汽发生反应,将 CO 转化为 H₂ 和 CO₂。其化学反应式为



反应是一个可逆、放热、反应前后体积不变的化学反应。降低温度和增大水汽比有利于平衡向右移动。在实际运行中还伴随有甲烷化和 CO 分解等副反应的发生。

2.1.2 CO 变换催化剂研究

CO 变换催化剂主要分为 3 类:高温变换催化剂、低温变换催化剂和耐硫变换催化剂。

高温变换催化剂主要为 Fe-Cr 系催化剂,使用温度范围为 350 ~ 550 °C^[4-6]。高温变换催化剂具有活性域宽、热稳定性好、寿命长和机械强度高优点。中国西北化工研究院在国内率先进行低汽比节能高温变换催化剂的研究,成功开发了 FB122 型节能高温变换催化剂。随后,又研发出改进型 FB123,该催化剂以添加适量铜为代表,表现出优异的变换性能,技术指标较高。

低温变换催化剂主要为 Cu-Zn 系催化剂,使用温度为 180 ~ 260 °C,残余 CO 可降到 0.3% 左右^[4-7]。低温变换催化剂又分为两大类: Cu-Zn-Al 系和 Cu-Zn-Cr 系。由于铝系催化剂生产成本低,在生产和使用中不存在 Cr 污染,所以多采用铝系低变催化剂。国外 BASF 及丹麦托普索公司开发的催化剂具有较高的活性和抗硫中毒能力。但国内低温变换催化剂研究水平与国外尚存在一定差距。

耐硫变换催化剂主要为 Co-Mo 系催化剂,由于其具有较宽的活性温区(160 ~ 500 °C),耐硫性较好,强度高等优点,一直是国内外研究的重点。目前工业上用的 Co-Mo 催化剂活性组分为 CoO, MoO₃, 进行变换反应时需将 CoO 和 MoO₃ 硫化成 CoS, MoS₂。因此,生产中催化剂需要进行预硫化^[5-9]。国外工业耐硫变换催化剂的研发较早且非常成熟,主要有德国 BASF 公司开发的 KS-11,以镁铝尖晶石为载体,活性高,抗毒物能力强;丹麦托普索公司开发的 SSK 催化剂,含 K₂CO₃ 促进剂,低温活性高,抗中毒能力强,但 K 易流失。美国 UCI 公司开发的 C25-2-02 新一代耐硫变换催化剂主要用于低压流程。与国外技术相比,中国研制的催化剂在堆密度、孔结构、活性稳定性及抑制副反应等方面仍存在一定差距。

目前 3 种变换催化剂均已经工业化应用多年,通过比较发现: Co-Mo 系耐硫变换催化剂变换活性高,不存在硫中毒问题,可以作为低温干馏炉气中 CO 变换的优选催化剂。

2.2 变压吸附剂研究进展

吸附剂是变压吸附气体分离技术的基础和核心。变压吸附法制氢工艺所选用吸附剂必须满足 4 个基本条件: ①吸附容量大; ②吸附选择性高; ③吸附剂再生容易; ④吸附剂机械强度和热稳定性良好。目前变压吸附制氢工艺常用的吸附剂有活性炭、沸石分子筛、活性氧化铝和硅胶^[10-11]。其中,起

主要作用的是活性炭和沸石分子筛,活性氧化铝和硅胶主要用于吸附含氢气源中的水分和大分子烃类,并保护活性炭或分子筛等主要吸附剂。

董东绅等^[10]以中石化北京燕山分公司为例,提出高比表面积活性炭的比表面积可达 3000 以上,可以在同等吸附床层数量下,提高气体之间的分离系数。许景洋^[11]针对变压吸附制氢工艺使用最广泛的 A 型分子筛吸附剂,制备了具有亚微米颗粒及多级孔道的 2 种 A 型分子筛,并采用 Sr²⁺ 进行阳离子交换得到亚微米及多孔道 SrA 吸附剂,在分离焦炉煤气中 H₂ 和 CH₄ 具有较好的效果。刘艳娜^[12]发现当活性炭的孔径聚集在 0.7 ~ 2.0 nm 的超微孔范围内时,孔容积越大,甲烷的吸附量越大,CH₄/H₂ 的理想分离因子越大。同时通过高聚物改性分子筛,制备了亚微米晶粒以及具有介孔结构的 A 型分子筛,并将其应用于焦炉气中 CH₄ 与 H₂ 的分离。

吸附剂目前已经商业化运营多年,建议使用商用活性炭及 A 型分子筛进行变压吸附工艺的开发。

2.3 变压吸附工艺研究进展

变压吸附属于物理吸附,由吸附质分子和吸附剂表面分子之间的引力引起,也称范德华力。当吸附质分子吸附后,释放出吸附热,只有当吸附热能大于范德华引力时,吸附质才能被解析,重新回到气相,否则吸附质被吸附。

2.3.1 变压吸附原理及基本步骤

变压吸附通常采用加压吸附、降压解析的工作原理。由于吸附剂需要再生,变压吸附属于间歇吸附。工业上一般采用 2 个或更多的吸附床交替进行,以保证整个吸附过程的连续。每个吸附过程包括 3 个基本步骤: 压力下吸附、减压解析及升压过程。

2.3.2 变压吸附制氢工艺流程

变压吸附压力一般为 0.8 ~ 2.5 MPa。目前工业上采用多床变压吸附工艺解决 H₂ 回收率低的问题,实施方法主要为: 根据吸附特性,将吸附操作在穿透点之前一段相当长的时间结束,这样吸附床出口端有一部分吸附剂尚未利用,然后将该吸附床与一个已完成解析并等待升压的吸附床连通,两床压力均衡(称为均压),此操作既回收了死空间中的产品组分又利用了其中的能量。一般来说,吸附床越多,均压次数越多,产品回收率越大。

工业上应用最广的是四床吸附流程,每个吸附床需要进行 7 步操作才能完成吸附-再生-吸附循环,即吸附、均压降、顺向放压、逆向放压、冲洗、均

压升、最终升压。以四床工艺为例,图2为变压吸附工艺流程。

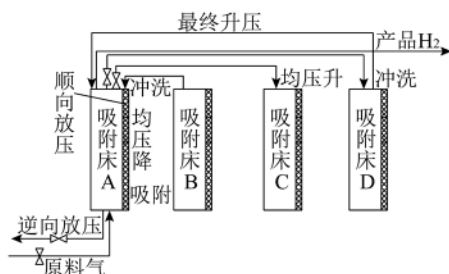


图2 变压吸附工艺流程

2.3.3 变压吸附制氢研究

变压吸附已广泛应用于高温焦炉煤气制氢工业中,许多研究者结合工厂实际运行情况,提出对高温焦炉煤气制氢技术的认识及改进措施。

宁红军、栗莲芳等^[13-14]根据平顶山市三源制氢有限公司、平煤集团天宏焦化公司的运行经验,提出在净化分离工段增加苯、萘回收措施及制冷机,以减少环境污染。徐世洋等^[15]结合宝山钢铁股份有限公司冷轧厂的运行经验,表明吸附系统中各工序所需时间及压力参数的设定是否合理,对于最终H₂的回收率、纯度及产量有重要影响。王岩^[16]重点将PSA制氢与改造前水电解制氢工艺进行经济性对比,发现PSA工艺节能降耗效果显著。

变压吸附制氢工艺在高温焦炉煤气制氢行业已广泛应用。在吸附剂选定的前提下,决定变压吸附制氢技术是否优越的关键是选择合适的吸附压力,高质量的自控系统,变压吸附工艺以及对原料气的净化程度。

3 结 语

综上所述,低温干馏工艺目前是陕北煤转化的主要方式,大量的低温干馏煤气无法得到合理利用,造成了资源的浪费。而目前CO变换工艺、变压吸附剂及变压吸附技术均已成熟应用于高温焦炉煤气提氢方向。而低温干馏炉气与高温焦炉煤气相比,气体成分类似,含量不同。因此,选择市售吸附剂,通过对变压吸附工艺条件的研究开发,进行

低温干馏炉气的变压吸附制氢开拓了低温干馏煤气利用的新途径;通过与煤焦油加氢企业的有力结合,更有利于陕北煤炭产业链的延伸。

参考文献:

- [1] 徐瑞芳. 陕北煤低温干馏生产工艺现状及改进分析[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(2): 41-44.
- [2] 孙会青, 曲思建, 王利斌. 半焦的生产加工利用现状[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(6): 62-65.
- [3] 周云辉, 刘新, 栗莲芳. 变压吸附技术在焦炉煤气制氢中的应用[J]. 河南冶金, 2007, 15(5): 35-37.
- [4] 李速延, 周晓奇. CO变换催化剂的研究进展[J]. 煤化工, 2007(8): 31-34.
- [5] 赵钰琼, 董跃, 张永发. CO催化变换制氢宽温耐硫及新型变换催化剂研究的进展[J]. 山西能源与节能, 2009(6): 69-73.
- [6] 刘伟华, 孙远华, 张同来, 等. 国内外耐硫变换催化剂的研究进展[J]. 化工生产与技术, 2003, 10(4): 24-26.
- [7] 赵钰琼. 焦炉煤气制氢及甲烷系统中CO变换催化剂性能的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
- [8] 张永光, 戴春皓, 田森林, 等. 工业化CO变换催化剂研究进展[J]. 云南化工, 2008, 35(1): 52-58.
- [9] 李云锋, 于元章, 王龙江, 等. 一氧化碳变换催化剂的应用与发展[J]. 广东化工, 2009, 36(10): 88-90.
- [10] 童东绅, 周春晖, 葛忠华, 等. 气体分离用变压吸附剂的研究进展[J]. 化工生产与技术, 2004, 11(2): 16-20.
- [11] 许景洋. SrA吸附剂制备及用于焦炉煤气中氢气甲烷分离[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [12] 刘艳娜. 焦炉煤气中氢气和甲烷的吸附分离[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [13] 宁红军, 赵新亮, 曹晓宝. 焦炉煤气变压吸附制氢新工艺[J]. 河南化工, 2007, 24(11): 48-50.
- [14] 曹德或, 栗莲芳. 焦炉煤气变压吸附制氢工艺的应用[J]. 煤气与热力, 2008, 28(10): B23-B25.
- [15] 徐世洋, 张敏, 朱亚军. 变压吸附技术在焦炉煤气制氢中的应用[J]. 辽宁化工, 2006, 35(7): 410-412.
- [16] 王岩. 焦炉煤气变压吸附制氢工艺的应用[J]. 鞍山技术, 2000(2): 42-45.

欢迎订阅 2013 年《洁净煤技术》, 订单可从 www.jjmjs.com.cn 下载

电话: (010) 84262927 84262909; 传真: (010) 84262927; E-mail: jjmjs@263.net