



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103242921 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201210029444. 9

CN 101649233 A, 2010. 02. 17, 权利要求 3.

(22) 申请日 2012. 02. 09

审查员 王晓娟

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 王树东 王胜 李德伏 苏宏久
彭家喜 袁中山

(74) 专利代理机构 沈阳晨创科技专利代理有限
责任公司 21001

代理人 张晨

(51) Int. Cl.

C10L 3/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101649233 A, 2010. 02. 17, 权利要求 3.

CN 102125849 A, 2011. 07. 20, 说明书 12-25

段.

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种合成气制天然气的工艺

(57) 摘要

本发明提供了一种合成气制天然气的工艺, 该甲烷化工艺主要包括合成气精脱硫、多段甲烷化反应、多级热量回收利用、产品气脱水以及催化剂还原与钝化。经过净化后的合成气进入装填甲烷化催化剂的多段(级)固定床反应器, 产品气中的CO浓度降到ppm级, 甲烷浓度达到95%以上; 产品气经过三甘醇或变压吸附脱水, 满足管输标准; 所述的多级热量回收利用, 将甲烷化反应过程放出的热量通过多级换热副产高品位的过热或饱和蒸汽。本发明几乎涵盖了合成气制甲烷涉及的所有关键技术, 具有较强的可操作性和潜在的应用前景。

1. 一种合成气制天然气的工艺,其特征在于:

将经过变换、脱硫、脱碳、精脱硫的合成气,经过甲烷化单元将甲烷浓度提高到 95% 以上;

具体通过如下方式实现:原料气经过甲烷化反应器,原料气至少分流到一段甲烷化和二段甲烷化反应器;一段甲烷化反应器入口气体至少由分流原料气和循环气体组成;二段反应器入口气体至少由一段反应器出口气体和分流原料气构成;二段甲烷化反应器出口气体经过多级冷却后串联通过后续的甲烷化反应器,反应产品气经过脱水后,满足天然气管输标准;反应器内装填异型甲烷化催化剂,催化剂在反应前需要预还原;反应结束时,催化剂需要钝化处理;通过副产蒸汽来进行甲烷化反应器段间取热,调控反应器入口温度;

所述甲烷化反应器操作压力为 0-6.0MPa,稳态操作时,催化剂床层高温段入口温度为 240-400℃,高温段催化剂床层的出口温度为 500-700℃,体积空速为 1,000-80,000hr⁻¹;低温段入口温度为 240-350℃,低温段催化剂床层出口温度为 300-500℃,体积反应空速为 1,000-80,000hr⁻¹;

所述的甲烷化反应器至少需要四段;高温段甲烷化反应器为固定床绝热反应器,低温段反应器采用固定床绝热反应器或内换热等温床反应器;

所述的甲烷化催化剂为 Ni 催化体系,以 Al₂O₃、SiO₂、CeO₂、ZrO₂ 中一种或多种为载体,添加 MgO 或 / 和 La₂O₃ 催化助剂;

所述的催化剂在反应前需要预还原是指各段甲烷化反应器通过串联或并联方式进行在线还原;

所述预还原的条件如下:还原温度为 350-550℃;还原气体为纯氢或 1% -80% H₂-N₂ 混合气体;还原时间为 4-48 小时;

所述的催化剂钝化是指采用并联或串联钝化工艺,钝化气体为含氧量为 1% -20% 的混合气体。

2. 按照权利要求 1 所述合成气制天然气的工艺,其特征在于:所述甲烷化反应器的操作压力为 2.0-5.0MPa,稳态操作时催化剂床层高温段入口温度为 240-300℃,高温催化剂床层的出口温度为 550-670℃,体积反应空速为 5,000-20,000hr⁻¹;低温段入口温度为 240-300℃,低温催化床层的出口温度为 305-500℃,体积反应空速为 5,000-20,000hr⁻¹。

3. 按照权利要求 1 所述合成气制天然气的工艺,其特征在于:所述催化剂为圆柱形、苜蓿草形、四孔、七孔构型中的一种或者多种混装。

4. 按照权利要求 1 所述合成气制天然气的工艺,其特征在于:所述的甲烷化反应器,其材质采用特种耐高温合金钢或在反应器内涂覆耐高温涂料或碳化硅涂层。

5. 按照权利要求 1 或 4 所述合成气制天然气的工艺,其特征在于:所述甲烷化反应器出口气体段间循环可以采用高温或低温循环。

6. 按照权利要求 1 所述合成气制天然气的工艺,其特征在于:所述的循环气体是反应器出口产品气经多段换热冷却到 100-250℃ 的高温气体。

7. 按照权利要求 1 所述合成气制天然气的工艺,其特征在于:所述的循环气体是冷却到 20-100℃ 经过除水的低温气体。

8. 按照权利要求 1 所述合成气制天然气的工艺,其特征在于:所述副产蒸汽是副产中高压过热蒸汽,为 4.0-9.0MPa,450℃ 过热蒸汽。

9. 按照权利要求 8 所述合成气制天然气的工艺,其特征在于:所述过热蒸汽可以用于高温段反应器入口反应气,也可以用于蒸汽透平发电。

一种合成气制天然气的工艺

技术领域

[0001] 本发明属于甲烷化制天然气领域,具体涉及一种合成气制天然气的工艺。

背景技术

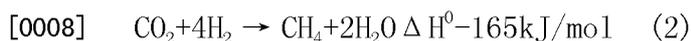
[0002] 我国是一个“富煤、少油、贫气”的国家,油气资源的供求矛盾长期存在。尤其是随着我国经济的快速发展,民生和环保压力陡增。而现有的煤炭利用方式和天然气相比,能量利用效率低、污染物排放显著。为此,我国对天然气这一清洁能源的需求量也呈爆炸式增长,年增速达 13-15%。国家统计局 2010 年公布的数据表明,2009 年我国天然气消费已经占到能源消费总量的 3.9%,这一数字 2015 年将上升到 8.3%。预计到 2020 年,天然气消费需求将达 3000 亿立方米,预期国产 1500 亿立方米,仍然存在约 1500 亿立方米缺口,对外依存度将达到 50%;再加上国际能源价格急剧动荡,也将对我国能源安全带来严重影响。

[0003] 再加上我国煤炭资源赋存丰度与地区经济发达程度呈逆向分布的特点,使煤炭基地远离了煤炭消费市场,煤炭资源中心远离了煤炭消费中心,从而加剧了远距离输送煤炭的压力,同时煤炭长距离输送运输成本高、损耗大,造成了极大的资源浪费,制约了我国社会经济的和谐发展。因此,适时发展适合我国国情的煤基替代性能源,符合国家根本利益,是保证国家经济持续发展的一个重要手段。

[0004] 将煤炭转化为能源产品有多种方式。技术经济分析表明,在一些特定地区,煤制天然气(Substitute Natural Gas, SNG) 相比其他煤化工技术路线,具有能量转化效率高,水耗少,投资低等优势,是煤炭转化的优选途径之一。因此,利用我国丰富的煤炭资源进行煤制 SNG,不仅可以填补传统天然气市场的供求缺口,更好地满足城市燃气以及天然气汽车发展的需要;同时为构建“煤炭开采→煤炭转化→产品运输→产品利用”的新型煤炭利用模式和产业链,提供新的选择,也必将为我国的煤炭清洁利用注入新的活力。

[0005] 煤制天然气和其他煤化工路线相比,工艺相对简单、流程比较短。通过煤气化、净化、甲烷化生产 SNG 这一过程,涉及到的空分、气化、变换、净化等主要工艺单元国内外都具有成熟的技术。而合成气完全甲烷化制 SNG 技术基本上被 Davy 和 Topsoe 公司垄断,因此,开发具有自主知识产权的合成气完全甲烷化制 SNG 技术具有重要的技术、经济和战略意义。

[0006] 合成气完全甲烷化过程中主要发生如下几个独立反应:



[0010] 上述各反应均为放热反应。反应放热量取决于反应原料气中的 CO 含量,每 1% 的 CO 转化成 CH_4 , 气体绝热升温可达 60-70℃。如果使合成气原料(假设 CO 含量 20%) 直接一次通过催化剂床层进行甲烷化反应,则引起的气体绝热温升可达 1200-1400℃。大量的放热会使反应床层温度过高,而导致催化剂热失活,同时过高的反应床层温升还使得甲烷化反应易于受到热力学平衡限制。因此,与用于合成氨及石油炼制工业中富氢气体净化过程

的甲烷化工艺不同,在以生产 SNG 为目的的合成气完全甲烷化工艺中,反应床层温度的控制是本项目需要解决的关键技术问题之一。各种完全甲烷化工艺的不同之处也正是在于如何实现反应床层温度的控制。最常用的两种手段是内取热拟等温床反应器工艺和绝热循环工艺。

[0011] 专利 CN101480592A、CN101580748A、CN101550053A、CN102010284A、CN102234213A、CN101880559A 公开了采用内换热固定床拟等温床反应器合成气完全甲烷化工艺;专利 CN10181776A 采用固定床拟等温床反应器进行合成气完全甲烷化。合成气完全甲烷化反应是一个快速强放热反应,在反应器轴向上较短距离就会完全反应,导致拟等温床反应器的高径比较低、反应器列管太多(数万根换热管),加工制造存在较大的困难;另外,随着反应的发生床层热点沿轴向移动,这些都给反应器设计及运行操作带来较多的安全隐患。这种类型的反应器国外的专利中很少应用于合成气完全高温段甲烷化反应中。气体循环工艺是最常用的反应床层温度控制手段。通过反应气体循环,稀释了反应器入口原料气中 CO 浓度,从而使得甲烷化反应的温升得到有效控制。目前绝大多数的合成气完全甲烷化工艺(CN101812339A、CN101885994A、CN101560423A、US4016189、US4205961、US4298694、WO2007/117597、CN101880558A、US4133825)都采用绝热反应器和气体循环工艺将反应器床层温度限制在甲烷化催化剂使用温度要求范围内。针对多段甲烷化工艺,可以采用不同段间的气体循环工艺。CN101880558A、CN101560423A、CN101885994A 采用将一段甲烷化反应器出口的部分气体循环;CA1078186 采用将二段甲烷化反应器出口的部分气体循环;CN101812339A 又提出将三段甲烷化反应器出口的部分气体循环;这几种工艺都存在循环气体的高温冷却和重新预热,工艺复杂。

[0012] 鉴于此,针对合成气完全甲烷化制天然气等工艺特点,开发出更为高效实用的合成气完全甲烷化工艺,进一步提高技术可行性。

发明内容

[0013] 本发明的目的是提供一种高效实用的合成气制天然气的工艺,通过对甲烷化工艺和操作参数的优化,简化了流程,提高了合成气完全甲烷化技术的经济性;同时,提供了合成气完全甲烷化过程开停工工艺,解决了甲烷化工业化过程中存在的“Know-How”问题。

[0014] 本发明提供了一种合成气制天然气的工艺,包括甲烷化步骤、甲烷化热回收制蒸汽换热网络以及工艺操作参数与开停车工艺,经过净化后的合成气进入甲烷化工序进行甲烷化反应;所述甲烷化工艺至少四段甲烷化,其中高温段为固定床绝热反应器,低温段位固定床或内换热等温床反应器;高温段反应器温度通过循环经换热的甲烷化反应器出口气体来调节。本发明的优选甲烷化工艺为四段甲烷化。具体步骤是:将经过变换、脱硫、脱碳的新鲜合成气进行精脱硫,将总硫含量降低到 0.1ppm 以下;经过精脱硫的新鲜合成气预热到 240-300℃后分为两路,占新鲜合成气的 30-70%的气体和循环气体混合进入一段甲烷化反应器;反应器出口温度 550-670℃;反应器出口高温气体经过多级换热后,和另一路新鲜原料气混合后进入第二段甲烷化反应器,二段甲烷化反应器出口温度 550-670℃;二段反应器出口高温气体经过多级换热至 240-300℃,进入三段甲烷化反应器,305-500℃的反应器出口气体经过多级换热至 240-300℃进入四段甲烷化反应器;为了提高四段甲烷化反应器内甲烷的平衡转化率,可以对四段甲烷化气体冷却分水,然后换热后进入四段甲烷化反应器。

进入四段甲烷化反应器的气体发生甲烷化反应后,经过多级换热将温度从 305-500℃冷却到 20-50℃,然后分水后,分成两部分。一部分进入三甘醇脱水或分子筛吸附脱水单元;另一部分循环回系统,和新鲜原料气混合进入反应器。同时,为了抑制高温甲烷化反应器内积炭反应的发生,可以根据原料气组分向一段甲烷化反应器和 / 或二段甲烷化反应器内供入过热蒸汽。

[0015] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述精脱硫过程既可以脱除 H_2S ,又可以脱除 CO_S 、 CS_2 、 C_4H_4S 等各种形态的硫化物。

[0016] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述甲烷化反应器操作压力为 0-6.0MPa,稳态操作时催化剂床层的入口温度为 240-400℃,高温段催化剂床层的出口温度为 500-700℃,体积空速为 1,000-80,000 hr^{-1} ;低温段入口温度为 240-350℃,低温段催化剂床层出口温度为 300-500℃,体积反应空速为 1,000-80,000 hr^{-1} 。

[0017] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述甲烷化反应器的操作压力为 2.0-5.0MPa,稳态操作时催化剂床层的入口温度为 240-300℃,高温催化剂床层的出口温度为 550-670℃,体积反应空速为 5,000-20,000 hr^{-1} ;低温段入口温度为 240-300℃,低温催化剂床层的出口温度为 305-500℃,体积反应空速为 5,000-20,000 hr^{-1} 。

[0018] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述的甲烷化反应器至少需要四段;高温段甲烷化反应器为固定床绝热反应器,低温段反应器采用固定床绝热反应器或内换热等温床反应器。

[0019] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述的一段甲烷化反应器入口气体至少由分流原料气和循环气体组成,还可能包括供入体系的过热蒸汽。

[0020] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述过热蒸汽由甲烷化界区外供给或由甲烷化工序余热锅炉产生的蒸汽供给或通过回收多段甲烷化反应器段间热量产生的过热蒸汽供给。

[0021] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述的甲烷化催化剂为 Ni 催化体系,以 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 中一种或多种为载体,添加 MgO 或 / 和 La_2O_3 催化助剂。

[0022] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述催化剂为圆柱形、苜蓿草形、四孔或七孔等不同构型;也可以是不同构型催化剂混装。

[0023] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述的催化剂在反应前需要预还原是指各段甲烷化反应器通过串联或并联方式进行在线还原;还原条件如下:还原温度为 350-550℃;还原气体为纯氢或 1% -80% H_2-N_2 混合气体;还原时间为 4-48 小时,氢气源于新鲜原料气变压吸附或其他提纯方式。

[0024] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述的催化剂钝化是指采用并联或串联钝化工艺,钝化气体为含氧量为 1% -20% 的混合气体。

[0025] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述的产品气脱水工艺,是指甲烷化反应后的气体经冷却后,通过三甘醇或变压吸附脱水将产品气露点调节到满足管输标准。

[0026] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述的甲烷化反应器是采用特种耐高温合金钢或在反应器内涂覆耐高温涂料或碳化硅涂层。

[0027] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述甲烷化反应器出口气体段间循环可以采用高温或低温循环。

[0028] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述循环气采用循环压缩机或增压喷射泵进行增压。循环气体为反应器出口产品气经多段换热冷却到 100-250℃(优选 120-200℃)的高温气体;或者为冷却到 20-100℃(优选 30-80℃)经过除水的低温气体。

[0029] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述副产蒸汽是副产中高压过热蒸汽,为 4.0-9.0MPa,450℃过热蒸汽。

[0030] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述过热蒸汽可以用于高温段反应器入口反应气,也可以用于蒸汽透平发电。

[0031] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述低温段甲烷化反应器间通过冷却除水,提高产品气中甲烷化的平衡浓度。

[0032] 本发明提供的合成气制天然气的工艺,所述的甲烷化工艺从新鲜原料气进入甲烷化界区到产品气离开甲烷化界区,整个工艺的阻力降低于 6bar。

[0033] 本发明提供的合成气制天然气的工艺可以用于不同气化炉型的煤制合成气、生物质气化合成气、焦炉煤气、及其他含 H₂、CO、CO₂ 的碳氢混合气体的甲烷化过程。

[0034] 本发明还提供了一种合成气完全甲烷化制天然气装置,具体包括:

[0035] 精脱硫装置:用于对经过变换、脱硫、脱碳的新鲜原料气,进行精制,进一步脱除原料气中的 C₄H₄S、COS、H₂S 等含硫物质;

[0036] 换热装置:用于回收甲烷化过程放出的热量,副产高品位过热蒸汽,调节反应器进口温度,主要由余热锅炉、蒸汽过热器、气体换热器、水冷换热器以及空冷构成;

[0037] 甲烷化反应器:高温段采用绝热固定床反应器,低温段为内取热等温床反应器。甲烷化反应器是采用特种耐高温合金钢或在反应器内涂覆耐高温涂料或碳化硅涂层;

[0038] 产品气脱水装置:采用三甘醇脱水或变压吸附脱除产品气中的水分,使其满足天然气管输标准;

[0039] 富氢、富氧系统:为了进行催化剂在线还原、钝化,需要将新鲜原料气变压吸附或通过其他提纯方式制得氢气;通过空分系统提供氧气和氮气;

[0040] 工艺管路系统:为了满足原料分流、气体循环、在线还原与换热以及换热所需的工艺管道系统;

[0041] 蒸汽供给:甲烷化界区外公用工程蒸汽供给或甲烷化工序余热锅炉产生蒸汽供给或通过回收多段甲烷化反应器段间热量产生的过热蒸汽供给;

[0042] 综上所述,本发明提供了一种合成气完全甲烷化制天然气的工艺和装置,可以用于不同炉型气化煤、生物质所得合成气以及其他含 CO、CO₂、H₂ 工业气体制取天然气过程,同时提供了这一工艺过程主要的操作参数与开停工程序以及工艺界区内的主要装置。

[0043] 本发明与现有技术相比,针对甲烷化催化剂特点,开发的合成气完全甲烷化工艺,具有较强的适用性;和现有工艺相比流程简单、功耗低。

附图说明

[0044] 图 1 所示为本发明合成气完全甲烷化制天然气工艺示意图。

[0045] 管线标号以及设备位号说明如下:

[0046] 1:经脱硫、变换、脱碳后的新鲜原料气;

[0047] 2/3/4/5/6/7/8/1001:精脱硫后的新鲜原料气;

- [0048] 9 :一段甲烷化反应器入口气体 ;10/11/12 :一段甲烷化反应器出口气体 ;
- [0049] 13 :二段甲烷化反应器入口气体 ;14/15/16 :二段甲烷化反应器出口气体 ;17 :三段甲烷化反应器入口气体 ;18/19/20 :三段甲烷化反应器出口气体 ;21 :四段甲烷化反应器入口气体 ;
- [0050] 22/23/24/25/26 :四段甲烷化反应器出口气体 ;
- [0051] 30 :合成天然气产品气 ;27/28/29 :循环气体 ;
- [0052] 100/101/102/103/104/105 :催化剂还原或钝化气体 ;
- [0053] 401/402/403 :工艺冷凝液 ;200/201/202 :过热蒸汽 ;
- [0054] R-101/R-102/R-103/R-104 :分别为一段、二段、三段、四段甲烷化反应器 ;
- [0055] P-101 :变压吸附提氢或空分富氧装置 ;C-101 :循环压缩机或喷射器 ;
- [0056] S-101/S-102 :分液罐 ;D-101 :精脱硫槽 ;
- [0057] X-101 :三甘醇脱水或变压吸附脱水装置 ;
- [0058] H101/H102/H103/H104/H105/H106/H107/H108 :余热锅炉、过热器、气体换热器、空冷、水冷换热器。

具体实施方式

[0059] 除非另外指出,在本发明说明书和权利要求书中出现的所有数字,例如各个单元的进、出口温度范围,压力范围,表示气体组分构成的体积百分比等数值均不应该被理解为绝对精确值,该数值是在本领域内的普通技术人员所理解的、公知技术所允许的误差范围内。在本发明说明书和权利要求书中出现的精确的数值应该被理解为构成本发明的部分实施例。尽管在本发明给出的实例中努力做到保证数值的精确性,但由于各种测量技术的标准偏差,任何测量得到的数值都不可避免地存在一定误差。

[0060] 本发明所述的反应空速定义为反应气体原料(干基)每小时进入反应系统的体积流量除以催化剂的体积。以 GHSV 表示,单位为 hr^{-1} 。

[0061] 多段绝热固定床反应器,通过段间冷却解决了 CO 和 CO_2 的平衡限制问题。而一段甲烷化反应器出口温度在 600°C 以上,而且由于甲烷化反应为强放热快反应,在反应器入口较短的催化剂床层上,CO 和 CO_2 的转化率就达到热力学平衡。因此,如何解决高温强放热反应条件下,甲烷化催化剂的耐热稳定性也是本发明技术方案得以实施的前提。以 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 和 ZrO_2 等为载体,添加 MgO 、 La_2O_3 等催化助剂的 Ni 基甲烷化催化体系,由于稀土或碱土金属元素的掺杂很好地提高了甲烷化催化剂的高温水热稳定性。

[0062] 图 1 只是本发明工艺流程的简单的示意图,只公开了本发明工艺的最基本特征,图中只显示使用四个甲烷化反应器,本发明意图涵盖其中使用两个或更多个反应器的系统。使用的反应器的数量以及对新鲜原料气与段间产品气循环分割将当然地取决于系统的需要和具体的应用。另外,附图其中省略了许多细节,例如自动控制系统、传感器件、阀门、换热器网络等。熟悉本领域工作的技术人员完全可以根据附图披露的工艺流程基本特点设计出更为详细的集成工艺图纸。

[0063] 在本发明所述的合成气完全化甲烷化制天然气工艺的实施方案中,甲烷化反应器为装有异型甲烷化催化的固定床绝热反应器,其中异型甲烷化催化剂是指以 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 和 ZrO_2 等为载体,添加 MgO 、 La_2O_3 等催化助剂的 Ni 基甲烷化催 Al_2O_3 化剂。例如一个

较佳的甲烷化催化剂实例是以 Ni 为主要催化活性组分,以 Al_2O_3 为载体,以 $CeO_2-La_2O_3$ 为催化助剂。然而,在本发明所述的合成气完全甲烷化制天然气工艺中,催化剂可以但不限于采用上面的较佳实例,任何在 $650^{\circ}C$ 左右温度条件下具有较高的水热稳定性和活性的甲烷化催化剂均可在本发明专利所述的合成气完全甲烷化制天然气中应用。

[0064] 以下通过特定的具体实施例说明本发明的实施方式,所属技术领域的技术人员可通过本说明书所揭示的内容理解本发明的其他特征与优点。本发明也可通过其它不同的具体实施例加以施行或应用,本说明书中的各项细节亦可基于不同观点与应用,在不悖离本发明的精神下进行各种修改与变化。总之应该明白,具体实施例中提供的工艺、装置以及操作参数只是对代表本发明应用的许多可能的具体实施的举例说明。

[0065] 实施例 1 :

[0066] 经过变换、脱硫、脱碳合成气 1,在精脱硫罐 D-101 中,将总硫含量降低到 0.1ppm 以下,同时脱除原料气中的砷化物和氯化物。首先精脱硫原料气 2 通过管线 1001 进入变压吸附装置 P-101 中得到纯氢,然后将纯氢通过电加热或燃烧炉或蒸汽预热器预热到 $350-550^{\circ}C$,通过串联或并联方式对四段甲烷化反应器内填充的完全甲烷化催化剂进行还原;还原完成后,将经过净化的原料气 2 预热到 $240-300^{\circ}C$,新鲜合成气的压力为 2.0-5.0MPa(以 3.0MPa、4.0MPa、5.0MPa 为例)将该新鲜原料气分为两路,支路 4 占新鲜合成气的 30-70%;支路 4 和循环回来的反应器出口经多级换热后的气体 27 混合,同时和通过独立蒸汽供汽系统或系统副产蒸汽系统(稳定后)供入的蒸汽 201 混合,混合气体 9 温度控制在 $240-300^{\circ}C$,进入一段甲烷化反应器 R-101 发生甲烷化反应,反应器出口温度 $550-670^{\circ}C$;一段反应器出口高温气体 10 经过余热锅炉、锅炉给水预热或气气换热或蒸汽过热等多级换热后,和另一子路新鲜原料气 5 混合,调节混合气体 13 的温度为 $240-300^{\circ}C$,进入第二段甲烷化反应器 R-102,二段甲烷化反应器出口温度 $550-670^{\circ}C$;二段反应器出口高温气体 14 经过余热锅炉、锅炉给水预热或气气换热或蒸汽过热等多级换热后,调整气体 17 温度到 $240-300^{\circ}C$ 进入三段甲烷化反应器 R-103,三段反应器出口气体 18 温度 $305-500^{\circ}C$;三段甲烷化反应气体 18 经过锅炉给水预热或气气换热或蒸汽过热等多级换热后,调整温度到 $240-300^{\circ}C$ 进入四段甲烷化反应器 R-104;为了提高四段甲烷化反应器内甲烷的平衡转化率,可以对经过冷却的气体 19 进一步冷却到 $100^{\circ}C$,然后在分水罐 S-101 中进行分水,再将其换热到 $240-300^{\circ}C$ 后进入四段甲烷化反应器。进入四段甲烷化反应器的的气体发生甲烷化反应后,出口气体 22 温度在 $305-500^{\circ}C$;经过原料气预热器和 / 或锅炉给水预热器和 / 或空冷换热器等多级换热后、气体 24 在 S-102 中分水后,分成两部分。一部分 26 进入 X-101 三甘醇脱水或分子筛吸附脱水单元;另一部分 27 经过循环压缩机或喷射增压器增压后,循环增压气体 28 再经过换热后,和新鲜原料气 4 混合进入反应器 R-101。同时,为了抑制高温甲烷化反应器内积炭反应的发生,可以根据原料气组成通过管线 200 向反应器 R-101 和 / 或 R-102 内供入过热蒸汽。

[0067] 以典型的鲁奇炉煤气化合成气作为实施例新鲜原料气,原料气和产品气中的 H_2 、 CH_4 、 N_2 、 CO_2 、CO 以及 C_2H_6 通过气相色谱热导和氢焰双检测器检测;原料气和产物中的 H_2O 通过物料衡算计算得到。稳定工况下实验数据列于下表 1。

[0068] 表 1 实施例 1 稳定工况时主要操作参数

[0069]

项目	1	9	10	13	14	17	18	21	22	27	30
温度 °C	40	290.1	651.2	299.4	656.1	280	488.8	260	364.7	40	40
压力 MPa	3.0	2.97	2.92	2.86	2.81	2.75	2.70	2.63	2.58	2.51	2.5
摩尔流量 kmol/hr	20785	16294	14190	25352	21985	21985	19978	14918	14100	4592	8141
摩尔分 率, %											
H ₂	61.8	37.2	23.5	40.4	24.47	24.47	9.64	12.9	2.24	2.47	2.48
CO	19.0	11.2	2.45	9.74	2.67	2.67	0.143	0.192	0	0	0
CO ₂	1.2	0.88	4.03	2.79	4.11	4.11	2.30	3.08	0.55	0.61	0.61
CH ₄	17.65	37.41	50.37	35.96	49.13	49.13	59.08	79.12	86.62	95.74	96.01
N ₂ +Ar	0.35	0.46	0.53	0.45	0.52	0.52	0.57	0.76	0.81	0.89	0.89
H ₂ O	0	12.83	19.13	10.71	19.10	19.10	28.27	3.94	9.78	0.28	0

[0070] 表 2 不同工况下各种循环工艺对比

[0071]

	操作压力 3.0MPa			操作压力 4.0MPa			操作压力 5.0MPa		
	循环气量 (kmol/h)	增压 ΔP (MPa)	循环功 耗(kW)	循环气量 (kmol/h)	增压 ΔP (MPa)	循环功 耗(kW)	循环气量 (kmol/h)	增压 ΔP (MPa)	循环功 耗(kW)
对比例 1 一段循环	16811.2	0.14	1086	17381	0.14	836	17607	0.14	676
对比例 2 二段循环	13889.4	0.25	1216	10377	0.25	910	10679	0.25	743
对比例 3 三段循环	6954.6	0.33	1198	6915	0.33	800	7133	0.33	653
实施例 1 产品循环	4592.5	0.49	822	5623.8	0.49	650	5841	0.49	580

[0072] 对比例 1 :

[0073] 其他操作条件相同,从第一段甲烷化反应器 R-101 出口经过多级冷却的气体 12 分

流一部分气体作为循环气体,循环气体增压后和新鲜原料气支路 6 混合,还可以和供入系统的水蒸汽 201 混合进入一段甲烷化反应器 R-101;气体分流的另一部分气体,和新鲜原料气支路 8 混合,还可以和供入系统的水蒸汽 202 混合进入二段甲烷化反应器 R-102,其他工艺同实施例 1。

[0074] 对比例 2:

[0075] 其他操作条件相同,从第二段甲烷化反应器 R-102 出口经过多级冷却的气体 16 分流一部分气体作为循环气体,循环气体增压后和新鲜原料气支路 6 混合,还可以和供入系统的水蒸汽 201 混合进入一段甲烷化反应器 R-101;气体分流的另一部分气体,进入三段甲烷化反应器 R-103,其他工艺同实施例 1。

[0076] 对比例 3:

[0077] 其他操作条件相同,从第三段甲烷化反应器 R-103 出口经过多级冷却的气体 19 分流一部分气体作为循环气体,循环气体增压后和新鲜原料气支路 6 混合,还可以和供入系统的水蒸汽 201 混合进入一段甲烷化反应器 R-101;气体分流的另一部分气体,进入四段甲烷化反应器 R-104,其他工艺同实施例 1。

[0078] 通过分析比较不同操作压力下,实施例和比较例工艺条件下的循环气量和循环功耗(表 2),可以看出,本发明提出的工艺方案具有低循环气量和操作操作功耗等优势,显著降低了甲烷化工序的操作成本。

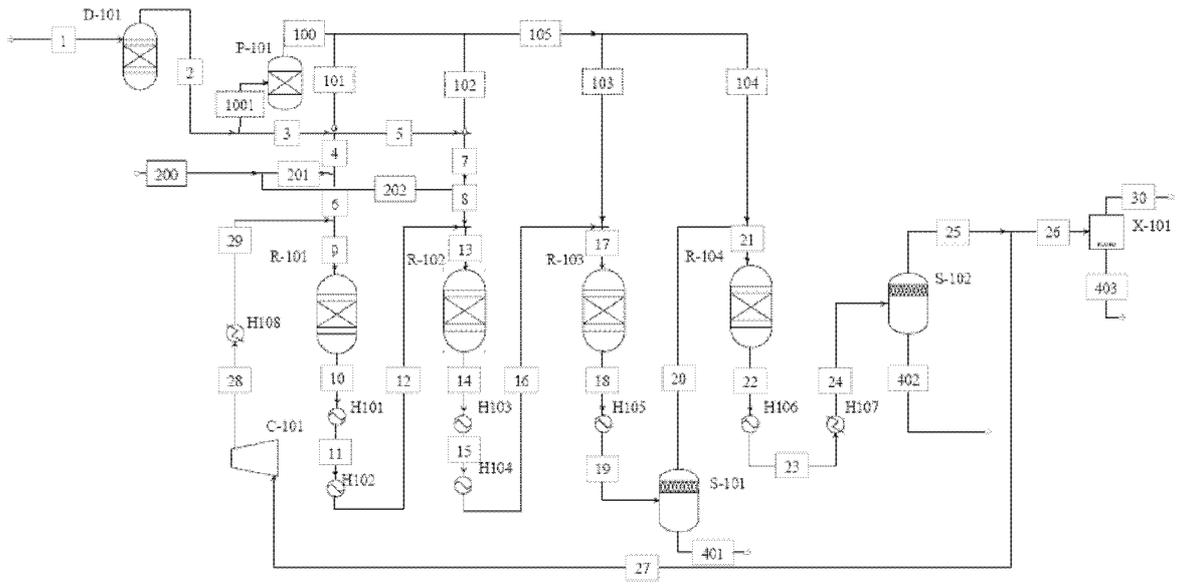


图 1