



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102732349 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 17

(21) 申请号 201210251343. 6

F25J 1/02(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 19

(71) 申请人 中科合成油工程有限公司

地址 101407 北京市怀柔区雁栖开发区 C 区  
乐园南二街 1 号

申请人 中科合成油技术有限公司

(72) 发明人 李永旺 刘光启 张芳 白亮

余晓忠 李鹏

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限

公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

C10L 3/10(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种生产液化天然气的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种生产液化天然气的方法。包括如下步骤:(1)原料气经压缩和预热后进行除氧得到除氧原料气;(2)所述除氧原料气进入至净化单元 I 进行酸性气体的脱除得到净化气;(3)所述净化气进入至天然气合成单元经甲烷化反应得到粗合成气;(4)所述粗合成气进入至净化单元 II 经脱碳得到净化合成气;(5)所述净化合成气进入至天然气精制单元经脱除 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 后得到富氮天然气;(6)所述富氮天然气进入至天然气液化分离单元经冷却分离即得。本发明采用先进、可靠的工艺技术将低热值的兰炭尾气转化为高附加值的清洁燃料 LNG, 对于节能减排、保护环境将发挥积极的作用, 符合国家产业政策和环保政策的要求, 同时又能使企业获得可观的经济效益, 对于兰炭尾气的合理利用开辟了一条新的思路。

1. 一种生产液化天然气的方法,包括如下步骤:

- (1) 原料气经压缩和预热后进行除氧得到除氧原料气;
- (2) 所述除氧原料气进入至净化单元 I 进行酸性气体的脱除得到净化气;
- (3) 所述净化气进入至天然气合成单元经甲烷化反应得到粗合成气;
- (4) 所述粗合成气进入至净化单元 II 经脱碳得到净合成气;
- (5) 所述净合成气进入至天然气精制单元经脱除  $H_2O$  和  $CO_2$  后得到富氮天然气;
- (6) 所述富氮天然气进入至天然气液化分离单元经冷却分离即得液化天然气。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述原料气为兰炭尾气、焦炉煤气、煤层气或电石尾气。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:步骤(1)中,将所述原料气压缩至  $2MPa \sim 5MPa$ ,预热至  $180^\circ C \sim 260^\circ C$ 。

4. 根据权利要求 1-3 中任一所述的方法,其特征在于:步骤(1)中,通过加氢催化氧化反应脱除所述原料气中的氧气。

5. 根据权利要求 1-4 中任一所述的方法,其特征在于:步骤(2)中,所述净化单元 I 通过物理吸收法脱除所述除氧原料气中的酸性气体;所述物理吸收法的溶剂为甲醇。

6. 根据权利要求 1-5 中任一所述的方法,其特征在于:步骤(3)中,所述甲烷化反应在甲烷化反应器中进行;所述甲烷反应器包括一段反应器和二段反应器。

7. 根据权利要求 1-6 中任一所述的方法,其特征在于:步骤(4)中,所述净化单元 II 通过物理吸收法脱除所述粗合成气中的  $CO_2$ ;所述物理吸收法的溶剂为甲醇。

8. 根据权利要求 1-7 中任一所述的方法,其特征在于:步骤(5)中,所述天然气精制单元采用分子筛吸附床脱除  $H_2O$  和  $CO_2$ 。

9. 根据权利要求 1-8 中任一所述的方法,其特征在于:步骤(6)中,所述天然气液化分离单元通过深冷低温分离方法分离氮气和液化天然气。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于:所述深冷低温分离方法采用混合冷剂制冷循环。

## 一种生产液化天然气的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产液化天然气的方法,属于化工合成技术领域。

### 背景技术

[0002] 在生产兰炭的过程中产生大量的兰炭尾气,根据煤质的不同,每生产一吨兰炭(也称煤半焦)将产生兰炭尾气 600~1000Nm<sup>3</sup> 左右,热值 1700-2200kcal,相对于焦炉尾气和煤层气等,兰炭尾气是一种品质较低的热源,单位体积气体热值相对较低。目前兰炭尾气基本绝大部分直接排空燃烧,仅有一小部分利用,尾气中含有大量的 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 等有效气体成分,是一种很好的气体能源,但同时兰炭尾气也含有硫化氢和二氧化碳等有害气体和惰性气体,直接燃烧或外排均易造成环境污染。所以这部分兰炭尾气若不能合理利用,不仅造成巨大的能源浪费,而且严重影响工厂当地的生态环境。兰炭尾气目前的利用方式主要是燃烧发电,约占尾气排放总量的 30%,附加值相对较低。

[0003] 2011 年,全国兰炭生产规模为 4800 万吨 / 年,生产企业主要集中在山西、陕西、内蒙古、宁夏等地区,已经形成了规模化发展格局。预计到 2015 年兰炭的生产规模可以达到 6000 万吨 / 年,可产生尾气 400 亿立方米以上。如何合理、高效地利用兰炭尾气,在解决环境问题的同时,创造更高的经济效益成为产业新的发展方向。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种生产液化天然气的方法,以解决尾气排放引起的环境问题,同时又能使企业获得可观的经济效益,对于兰炭尾气等废气的合理利用开辟了新的思路。

[0005] 本发明所提供的一种生产液化天然气的方法,包括如下步骤:

[0006] (1) 原料气经压缩和预热后进行除氧得到除氧原料气;

[0007] (2) 所述除氧原料气进入至净化单元 I 进行酸性气体的脱除得到净化气;

[0008] (3) 所述净化气进入至天然气合成单元经甲烷化反应得到粗合成气;

[0009] (4) 所述粗合成气进入至净化单元 II 经脱碳得到净化合成气;

[0010] (5) 所述净化合成气进入至天然气精制单元经脱除 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 后得到富氮天然气;

[0011] (6) 所述富氮天然气进入至天然气液化分离单元经冷却分离即得液化天然气。

[0012] 上述的方法中,所述原料气具体可为兰炭尾气、焦炉煤气、煤层气或电石尾气等废气。

[0013] 上述的方法中,步骤(1)中,将所述原料气压缩至 2MPa~5MPa,预热至 180℃~260℃ 后送入脱氧槽进行除氧。

[0014] 上述的方法中,步骤(1)中,通过加氢催化氧化反应脱除所述原料气中的氧气,所述除氧的目的是为了避免后续工艺发生爆炸,同时也是为了保护甲烷化催化剂。

[0015] 上述的方法中,步骤(2)中,所述净化单元 I 通过物理吸收法脱除所述除氧原料气中的酸性气体;所述物理吸收法的溶剂为甲醇;经脱除酸性气体后的所述净化气中净化气

中  $\text{CO}_2$  含量小于 3% (vol),  $\text{H}_2\text{S}+\text{COS}<0.1\text{ppm}$ 。

[0016] 上述的方法中,步骤(3)中,所述甲烷化反应可在甲烷化反应器中进行;所述甲烷反应器包括一段反应器和二段反应器。

[0017] 上述的方法中,步骤(4)中,所述净化单元 II 通过物理吸收法脱除所述粗合成气中的  $\text{CO}_2$ ;所述物理吸收法的溶剂为甲醇,用于洗涤吸收  $\text{CO}_2$ ,使其中的  $\text{CO}_2$  含量低于 50ppm。

[0018] 上述的方法中,步骤(5)中,所述天然气精制单元采用分子筛吸附床脱除  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ ,为满足低温工作状态的要求,经所述分子筛吸附床吸附精制后的富氮天然气中水含量低于 1ppm。

[0019] 上述的方法中,步骤(6)中,所述天然气液化分离单元通过深冷低温分离方法分离氮气和液化天然气,利用氮气和甲烷的物性差别,通过精馏将氮气从富氮天然气中分离,并回收氮气复热过程中的冷量,为天然气液化提供冷量,降低了整个工艺流程的能耗,其中所述深冷低温分离方法采用混合冷剂制冷循环(MCR)。

[0020] 本发明具有如下优点:

[0021] 1、本发明所采用的净化方法大多属于成熟工艺,工业化可靠性强;

[0022] 2、解决了兰炭尾气等废气成分复杂,氮气含量高、热值低的难题;

[0023] 3、充分利用兰炭尾气,既解决了环保问题又产生了良好的经济效益;

[0024] 本发明提供的方法在天然气液化分离单元将氮气和合成天然气全部冷却,然后利用氮气和甲烷的物性差别,通过精馏将氮气从富氮天然气中分离,并回收氮气复热过程中的冷量,为天然气液化提供冷量,降低了整个工艺流程的能耗。采用先进、可靠的工艺技术将低热值的兰炭尾气转化为高附加值的清洁燃料 LNG,对于节能减排、保护环境将发挥积极的作用,符合国家产业政策和环保政策的要求,同时又能使企业获得可观的经济效益,对于兰炭尾气的合理利用开辟了一条新的思路。

## 附图说明

[0025] 图 1 是本发明提供的方法的流程示意图;

[0026] 图 2 是本发明提供的方法中的净化工艺的流程示意图;

[0027] 图 3 是本发明提供的方法中的天然气合成工艺的流程示意图;

[0028] 图 4 是本发明提供的方法中的天然气精制及液化分离工艺的流程示意图。

## 具体实施方式

[0029] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0030] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0031] 实施例 1、利用兰炭尾气生产液化天然气

[0032] 本实施例生产液化天然气的流程示意图如图 1 所示。

[0033] 兰炭尾气原料气组成如表 1 所示:

[0034] 表 1 兰炭尾气平均组成(vol%)

[0035]

组分	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S
含量 (%)	0.302	0.074	0.132	0.113	0.006	0.36	0.002	0.0044	0.0007	0.001	0.0022	200mg/Nm <sup>3</sup>

[0036] 其中：低位热值：8187kJ/Nm<sup>3</sup>（1987kcal/Nm<sup>3</sup>）；温度：40℃；压力：0.03MPa(G)。

[0037] 流程如下：

[0038] (1) 除氧单元

[0039] 来自气柜的兰炭尾气，经原料气压缩机压缩至 2.5MPa(G)，被粗合成气预热至 200~240℃后，进入除氧槽，经过加氢催化氧化反应脱除原料气中的氧气。脱氧的过程中放出大量热，升温后的原料气经原料气入口预热器、低压废热锅炉、脱盐水预热器回收热量后，原料气最终冷却到 40℃后，送至净化单元 I。

[0040] (2) 净化单元 I

[0041] 该净化单元 I 包括吸收和再生，如图 2 所示。

[0042] 吸收：除氧原料气通过水洗工序在洗氨塔中予以清除，微量存在的苯酚将同时从原料气中洗除。预洗后的原料气进入吸收塔的 H<sub>2</sub>S 吸收段，在该段内，用来自 CO<sub>2</sub> 吸收段得的无硫甲醇富液喷淋洗涤，脱除粗煤气中的 H<sub>2</sub>S 和 COS 等硫化物。脱硫后的原料气由 H<sub>2</sub>S 吸收段顶部出来后进入 CO<sub>2</sub> 吸收段底部。脱除 CO<sub>2</sub> 后在 -49℃出吸收塔，然后经富液冷却器，原料气冷却器复热后去甲烷合成单元。净化气中 CO<sub>2</sub> 含量小于 3% (vol)，H<sub>2</sub>S+COS<0.1ppm；然后进入天然气合成单元。

[0043] 溶液的再生：从甲醇闪蒸器底部产生的甲醇富液进入 H<sub>2</sub>S 浓缩塔，进行闪蒸汽提。甲醇富液采用低压氮气汽提，塔底加入的氮气将 CO<sub>2</sub> 汽提出塔顶，然后经气提氮气冷却器回收冷量后，作为尾气高点放空。富 H<sub>2</sub>S 甲醇液自 H<sub>2</sub>S 浓缩塔底出来后进热再生塔给料泵加压，甲醇贫液冷却器换热升温进甲醇再生塔顶部。甲醇中残存的 CO<sub>2</sub> 以及溶解的 H<sub>2</sub>S 由再沸器提供的热量进行热再生，混和气出塔顶经多级冷却分离，甲醇一级冷凝液回流，二级冷凝液经换热进入 H<sub>2</sub>S 浓缩塔底部。完全再生的甲醇经冷却后送至吸收塔顶部。

[0044] (3) 天然气合成单元

[0045] 如图 3 所示，自净化单元 I 经酸性气体脱除后的净化气先经循环气冷却器与循环气换热、经原料气预热器与二段反应器出口中温气体换热预热至 320℃后，送入脱硫槽脱除微量硫化氢，净化变换气与加热循环气混合进入甲烷化一段反应器，一段反应器出口高温气体通过蒸汽过热器、蒸汽发生器回收热量后，一部分返回作一段反应器入口循环气，一部分作为二段反应器入口原料气，循环气量由一段反应器出口气体温度确定。高温循环气首先与压缩后低温循环气通过循环气换热器换热，再通过循环气冷却器回收热量，最后进循环气压缩机进行压缩。二段反应器出口中温气体预热原料气后，再通过冷却器冷却至 40℃，进行气液分离，粗天然气送至净化单元 II。

[0046] (4) 净化单元 II

[0047] 如图 2 所示，净化单元 II 要脱除天然气合成后粗合成气中未反应的 CO<sub>2</sub>。来自天然气合成单元的粗合成气经粗合成气分离器进入净化单元 II，经过贫甲先吸收粗合成天然气中的低浓度 CO<sub>2</sub>，将合成气中的 CO<sub>2</sub> 含量降低到 50ppm。来自甲醇再生塔经冷却的甲醇 -49℃从甲醇吸收塔顶进入，吸收塔上段为 CO<sub>2</sub> 吸收段，甲醇液自上而下与气体逆流接触，脱除气体中 CO<sub>2</sub>，在吸收塔下段，引出的甲醇液进入甲醇闪蒸器，从甲醇闪蒸槽闪蒸出的气体加压

后送到甲烷合成单元,以回收  $H_2$  和  $CO$ 。

[0048] 净化单元 II 溶液的再生和净化单元 I 中相同。

[0049] (5) 天然气精制单元

[0050] 如图 4 所示,自净化单元 II 来的净化合成气穿过分子筛吸附床,脱除微量  $H_2O$ 、 $CO_2$  后得到富氮天然气,送入天然气液化分离单元。分子筛吸附床为二台切换使用,一台吸附,一台加热再生、冷吹。为满足低温工作状态的要求,经分子筛吸附床精制后的富氮天然气中水含量低于 1ppm。

[0051] (6) 天然气液化分离单元

[0052] 如图 4 所示,富氮天然气经压缩加压到 5.0MPa 后进入到天然气液化分离单元中的主换热器与混合冷剂(混合冷剂包括氮、异戊烷、乙烯和丙烷)换热,冷却到一定温度后引出换热器进入到精馏塔的蒸发器被继续冷却后进入精馏塔进行精馏,同时塔底的 LNG 在蒸发器中被加热蒸发;从塔顶分离出的氮气分两路,一路经板式复热后作为系统的补充氮气用,另一路被精馏塔顶的冷凝器冷凝后作为精馏塔的回流液,同时混合冷剂经主换热器冷却节流后部分进入冷凝器作为冷源将精馏塔顶的氮气液化。精馏塔底部分馏出的液化天然气继续返回到主换热器中被过冷,出冷箱后节流降压到贮存压力,最后送入 LNG 贮槽。

[0053] 根据流程示意图图 1,各物流数据如表 2 所示:

[0054] 表 2 生产液化天然气过程中各物流的组成

[0055]

介质	物流组成 (mol%)						
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑧
温度(°C)	40.00	281.38	382.46	60.00	40.00	40.00	-165.00
压力(bar)	1.35	25.0	25.0	28.35	27.85	27.05	1.20
流量(kg/h)	10000.00	7124.62	7429.351	7082.393	7071.96	6351.56	1452.23
$H_2$	0.3023	0.3023	0.2894	0.3212	0.0185	0.0193	0.0001
$CH_4$	0.0742	0.0742	0.0749	0.1563	0.3743	0.3904	0.9627
$CO$	0.1322	0.1322	0.1334	0.1074	0.0003	0.0003	0.0000
$CO_2$	0.1130	0.1130	0.1142	0.0213	0.0379	0.0000	0.0001
$O_2$	0.0064	0.0064	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$N_2$	0.3613	0.3613	0.3647	0.3906	0.5656	0.5899	0.0371
$H_2O$	0.0000	0.0000	0.0129	0.0000	0.0033	0.0000	0.0000
$C_2H_4$	0.0020	0.0020	0.0000				
$C_2H_6$	0.0044	0.0044	0.0064				
$C_3H_6-01$	0.0007	0.0007	0.0000				
$C_3H_8$	0.0010	0.0010	0.0017				
$C_4+$	0.0022	0.0022	0.0022				
$H_2S(mg/m^3)$	200.00	200.00	16.0000				

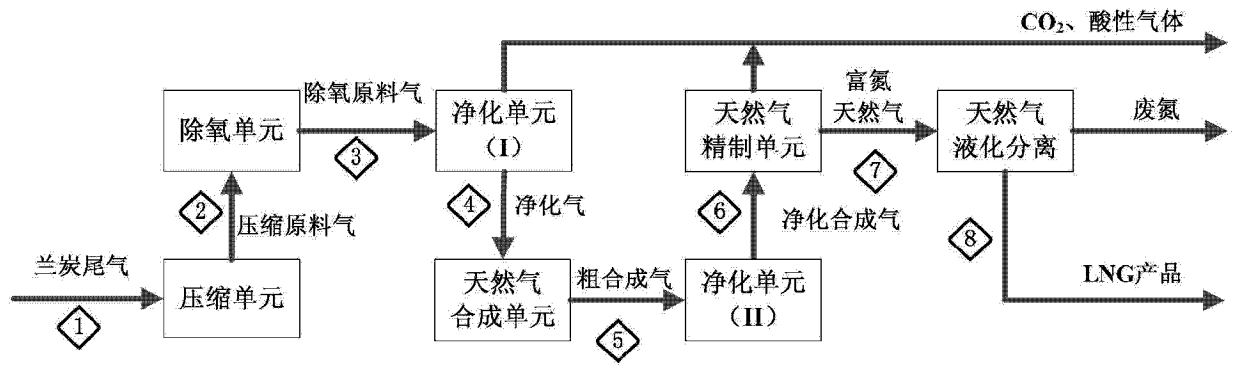


图 1

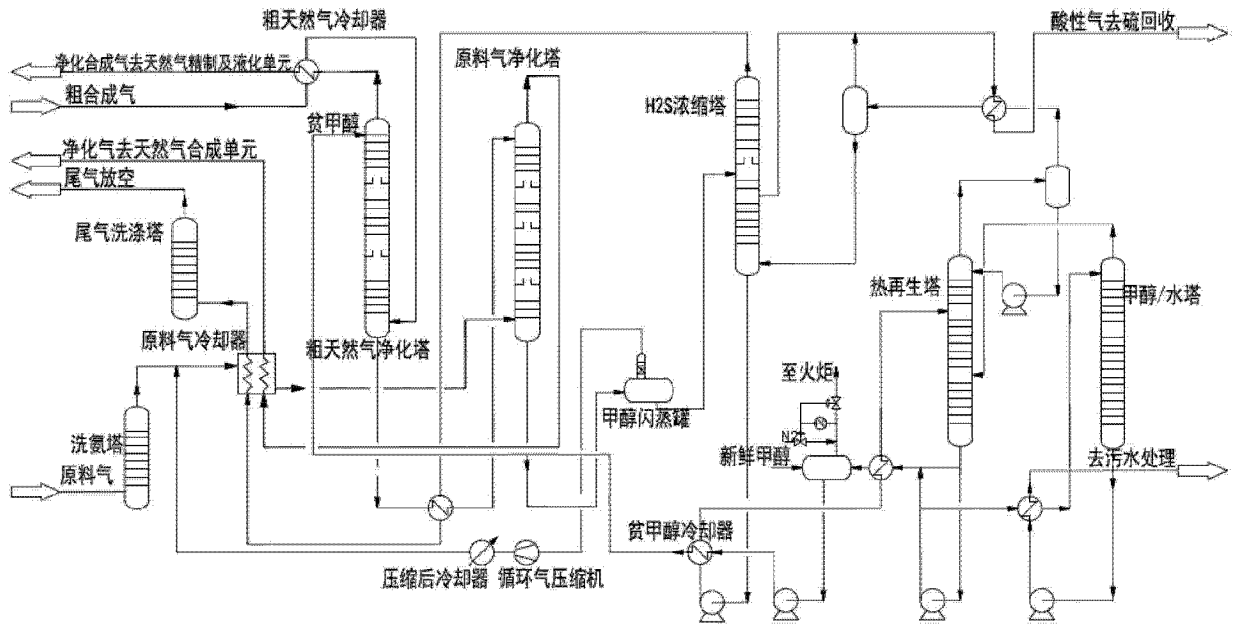


图 2

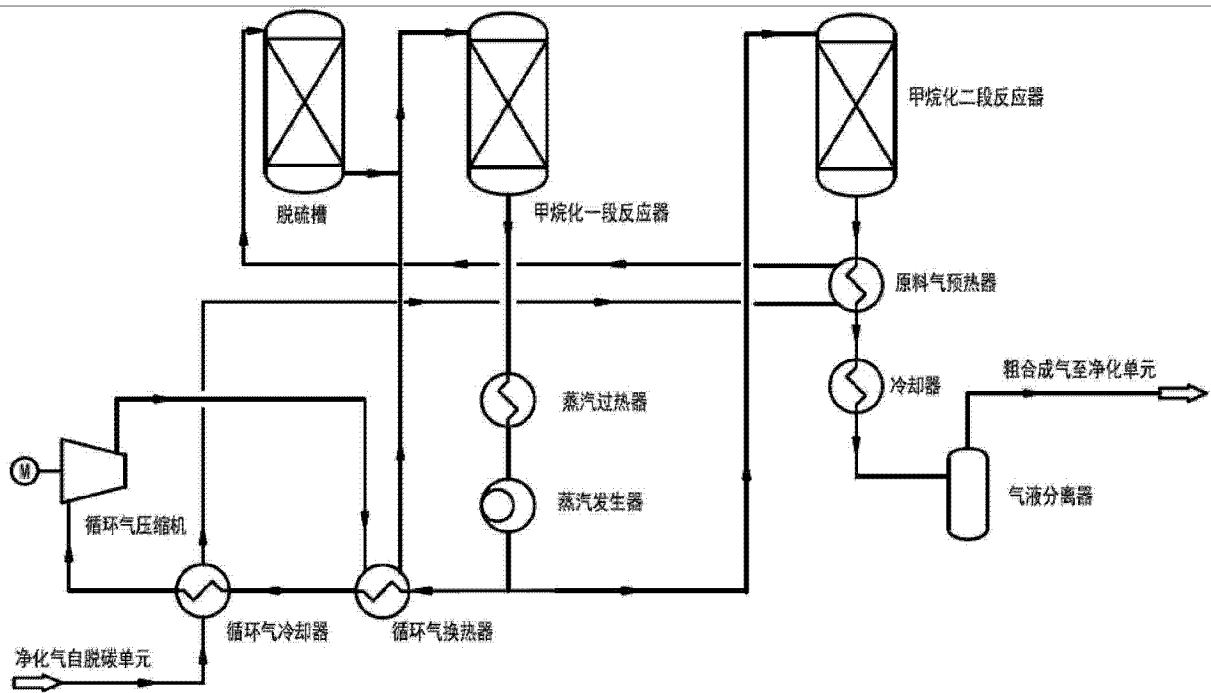


图 3

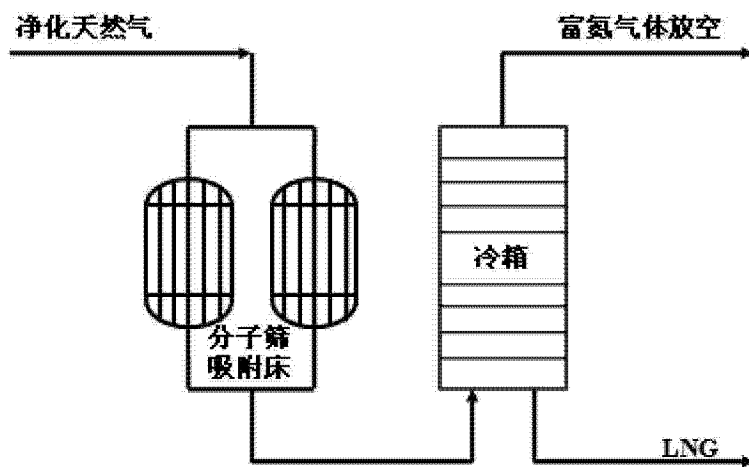


图 4