



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103409187 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201310336291. 7

(22) 申请日 2013. 08. 05

(73) 专利权人 西南化工研究设计院有限公司
地址 610225 四川省成都市高新区高朋大道
5号

专利权人 中海石油气电集团有限责任公司

(72) 发明人 陶鹏万 邢云 张新波 侯建国
郑珩 宋鹏飞 何洋 张瑜
刘玉成 王秀林 杨宽辉 高振
曾凌云 王成硕

(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 管高峰 钱成岑

(51) Int. Cl.

C10L 3/08(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102776043 A, 2012. 11. 14,

CN 102517108 A, 2012. 06. 27,

CN 102041120 A, 2011. 05. 04,

CN 103013598 A, 2013. 04. 03,

GB 1080129 A, 1967. 08. 23,

审查员 唐黎黎

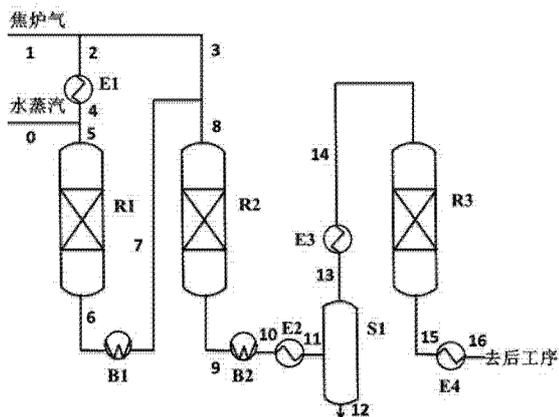
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用焦炉气制备 SNG 或 LNG 无循环气的
甲烷化工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种利用焦炉气制备 SNG 或 LNG 无循环气的甲烷化工艺, 将焦炉气分成若干股分别进入若干个串联的甲烷化主反应器, 用副产水蒸气对进入其中第一甲烷化主反应器的焦炉气进行稀释, 在最后一个甲烷化主反应器后, 将甲烷化后的气体冷却, 冷凝分离水, 再进入一个甲烷化次反应器, 对残余的 CO 和 CO₂ 进行甲烷化反应, 然后送去进行分离或液化, 得到 SNG 或 LNG。本发明是一种投资成本更低, 在抑制结炭反应的同时, 又尽可能地降低能耗、提高反应深度, 能够同时适用于 SNG 或 LNG 生产的利用焦炉气制备 SNG 或 LNG 无循环气的甲烷化工艺。



CN 103409187 B

1. 一种利用焦炉气制备 SNG 或 LNG 无循环气的甲烷化工艺,其特征在于:将焦炉气分成若干股分别进入若干个串联的甲烷化主反应器,用副产水蒸气对进入其中第一甲烷化主反应器的焦炉气进行稀释,在最后一个甲烷化主反应器后,将甲烷化后的气体冷却,冷凝分离水,再进入一个甲烷化次反应器,对残余的 CO 和 CO₂ 进行甲烷化反应,然后送去进行分离或液化,得到 SNG 或 LNG。

2. 如权利要求 1 所述的利用焦炉气制备 SNG 或 LNG 无循环气的甲烷化工艺,其特征在于:所述水蒸气用量为进入第一甲烷化主反应器焦炉气摩尔量的 20% ~ 50%。

3. 如权利要求 1 所述的利用焦炉气制备 SNG 或 LNG 无循环气的甲烷化工艺,其特征在于:进入所述各甲烷化主反应器的气体温度为 260℃ ~ 320℃,最后一个甲烷化主反应器后气体冷却至温度 80℃ ~ 100℃。

4. 如权利要求 1 所述的利用焦炉气制备 SNG 或 LNG 无循环气的甲烷化工艺,其特征在于:所述各甲烷化主反应器的出口气体温度为 550℃ ~ 620℃。

5. 如权利要求 1 所述的利用焦炉气制备 SNG 或 LNG 无循环气的甲烷化工艺,其特征在于:所述焦炉气分成 2 ~ 3 股。

一种利用焦炉气制备 SNG 或 LNG 无循环气的甲烷化工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及利用焦炉气制备合成天然气(SNG)或液化天然气(LNG)技术中的甲烷化工艺。

背景技术

[0002] 我国焦炭年生产能力在 3 亿吨之上,每生产 1 吨焦炭副产焦炉气 400m³ 左右。除炼焦自用、民用及商用燃料、发电外,每年放散的煤气超过 200 亿 m³ 之多,既浪费了宝贵的资源,又污染了环境。

[0003] 利用焦炉气生产合成天然气或液化天然气是近年来一个热点技术。由于我国天然气资源短缺,今后随着对环境要求的提高及城镇化进展,天然气需要量越来越大,每年需进口大量的液化天然气及管道天然气。不少焦炉气企业正在利用焦炉气建设合成天然气或液化天然气装置。在焦炉气生产合成天然气的技术中,除了焦炉气的净化外,关键技术是焦炉气的甲烷化技术。而如何有效的解决甲烷化过程中强放热和反应深度之间的矛盾是焦炉气制天然气一直以来不断尝试去解决的难题。专利“一种利用焦炉气制备合成天然气的方法”(专利号 ZL 200610021836.5)介绍了利用焦炉气制备合成天然气的方法,介绍了为了控制甲烷化反应温度,用已甲烷化的气体加压返回到原料焦炉气中,稀释进甲烷化反应器气体中的 CO+CO₂ 的含量。专利“一种利用焦炉气制备合成天然气的甲烷化反应工艺”(专利号 ZL 200910058611.0)采用甲烷化后的气体作为稀释气,稀释焦炉气中 CO+CO₂ 的含量,为了减少甲烷化反应的循环气量,降低能耗,采用了多级甲烷化工艺。这两个专利中,均控制进入甲烷化反应器的 CO+CO₂ 含量 ≤ 3.5%,甲烷化后的气体温度 ≤ 550℃,或称低温甲烷化反应。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于:提出一种投资成本更低,在抑制结炭反应的同时,又尽可能地降低能耗、提高反应深度,能够同时适用于 SNG 或 LNG 生产的利用焦炉气制备 SNG 或 LNG 无循环气的甲烷化工艺。

[0005] 本发明目的通过下述技术方案来实现:

[0006] 一种利用焦炉气制备 SNG 或 LNG 无循环气的甲烷化工艺,将焦炉气分成若干股分别进入若干个串联的甲烷化主反应器,用副产水蒸气对进入其中第一甲烷化主反应器的焦炉气进行稀释,在最后一个甲烷化主反应器后,将甲烷化后的气体冷却,冷凝分离水,再进入一个甲烷化次反应器,对残余的 CO 和 CO₂ 进行甲烷化反应,然后送去进行分离或液化,得到 SNG 或 LNG。

[0007] 本发明方案采用水蒸气作为进甲烷化反应器焦炉气的稀释气,而不用已甲烷化后的气体返回作为稀释气,也不用其他气体。由于甲烷化反应工艺中副产蒸汽的压力大于甲烷化反应压力,可以直接加入到甲烷化反应器的焦炉气中,不需要现有技术中的循环气压缩机。所述副产水蒸气是指各甲烷化反应器出口气换热降温副产的水蒸气。

[0008] 本发明方案加入水蒸气作用首先在于：其一，省去循环气压缩机，节省了投资，减少了动力消耗；其二，焦炉气中含有 C2 以上烃类，对于高温甲烷化反应，加入水蒸气可以抑制结炭反应，保护了催化剂。

[0009] 但是由于甲烷化反应是强放热反应，温度越高，对反应越不利，因此本方案加入的水蒸气同时又起到抑制甲烷化反应从而降低温度的作用，反应温度越高，所需的水蒸气就越多。但由于水蒸气本身会抑制甲烷化反应，因此，加入水蒸气又会降低反应深度。如前所述，这是甲烷化过程中强放热和反应深度之间的矛盾。另外，由于水蒸气为高热物料，加入水蒸气就增加了反应体系内热量，最后还必须要冷却下来，能耗增加，因此为了提高能量利用率，加入水蒸气量应尽量少，这是甲烷化过程中的第二个矛盾。因此如何保证反应温度一定的条件下，尽可能减少水蒸气用量，使能耗降低，是本发明的难点和关键点。因此，本发明采取焦炉气分多股进入甲烷化主反应器，且仅在进第一甲烷化主反应器的焦炉气中加入水蒸气，这样保证反应温度一定的条件下使蒸汽用量大大减少，提高了甲烷化工艺的能量利用率。且在该特定方案下，将最后一个甲烷化主反应器出口气体进行冷却，冷凝分离水后，只需再进入仅一个甲烷化次反应器，即可将残余的 CO 和 CO₂ 进一步反应掉，使出口气体中的 CO₂ 含量降低到 50×10^{-6} 以下，满足对于生产 LNG 为目标产物的装置，保证进低温装置气体中的 CO₂ 体积含量小于 50×10^{-6} 的要求。而反过来，脱离了前述方案的基础，就难以仅需一个甲烷化次反应器这样的最经济、最优化的方式得到 LNG 的结果，甚至最终根本无法满足 LNG 制备的更高要求。

[0010] 作为优选方式，所述各甲烷化主反应器的出口气体温度为 $550^{\circ}\text{C} \sim 620^{\circ}\text{C}$ ，更优选， $550^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

[0011] 本发明方案更有利于适用于高温甲烷化反应工艺（反应温度 550°C 以上），能有效解决高温甲烷化中更为困难的高热、结炭、能耗，LNG 制备等矛盾。

[0012] 作为优选方式，所述水蒸气用量为进入第一甲烷化主反应器焦炉气摩尔量的 20% ~ 50%。

[0013] 作为优选方式，进入所述各甲烷化主反应器的气体温度为 $260^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ ，最后一个甲烷化主反应器后气体冷却至温度 $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0014] 作为优选方式，所述焦炉气分成 2 股 ~ 3 股。

[0015] 本发明工艺过程：以焦炉气分成两股为例，第一股经加热后与过热水蒸气混合（温度 $260^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ ），压力 2.0 MPa ~ 2.1 MPa，然后进入第一甲烷化主反应器中，进行甲烷化反应。甲烷化后的气体进入废锅进行冷却，并副产蒸汽，然后与第二股焦炉气混合，温度 $260^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ ，进入第二甲烷化主反应器中，进行甲烷化反应，此时已有 90% 以上 CO+CO₂ 反应掉。出第二甲烷化主反应器的气体进入废锅进行冷却，并副产蒸汽后再冷却到 $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，在分离器中分离水后，加热到 260°C 进入甲烷化次反应器，进一步将残余的 CO 和 CO₂ 反应掉，使出口气体中的 CO₂ 含量降低到 50×10^{-6} 以下。

[0016] 本发明的有益效果：通过本发明使甲烷化反应流程简化，省掉了循环气压缩机。由于水蒸气的加入，抑制了结炭反应，对催化剂有保护作用。仅在进第一甲烷化主反应器加入水蒸气，使其用量大大减少，提高了能量利用率。该方法适用于生产 LNG。本发明实现了抑制结炭反应、保护催化剂作用的实现，与甲烷化过程中反应温度和反应深度，以及能量利用率和满足制备 LNG 更高要求的多方要素的平衡。

附图说明

[0017] 图 1 是本发明实施例 1、2 的工艺流程示意图；

[0018] 图 2 是本发明实施例 3、4 的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0019] 下列非限制性实施例用于说明本发明。

[0020] 实施例 1

[0021] 本实施例流程示意图见图 1。

[0022] 净化后的焦炉气组成(vol%,干基): H_2 59, CH_4 26, N_2 4, CO 7, CO_2 2, CmHn 2。气量 20000 Nm^3/h 。

[0023] 净化后的焦炉气 20000 Nm^3/h , 温度 180°C, 压力 2.1 MPa。分成两股, 第一股 9600 Nm^3/h 由管线 2 进入换热器 E1, 加热到 247°C 后, 由管线 4 与由管线 0 压力 2.5 MPa, 温度 325°C 1543 Kg/h (1920 Nm^3/h , 与进入的焦炉气摩尔比为 20%) 的过热蒸汽混合, 温度 260°C。经管线 5 进入第一甲烷化主反应器 R1, 进行甲烷化反应, 出 R1 的气体温度 619.1°C, 组成(vol%): CH_4 34.78, CO 0.70, H_2 33.50, CO_2 1.26, H_2O 26.0, N_2 3.77。由管线 6 进入废锅 B1, 冷却至 334°C, 通过管线 7 与由管线 3 进入的 10400 Nm^3/h 净化焦炉气混合, 混合后温度 260°C, 经过管线 8 进入第二甲烷化主反应器 R2, 甲烷化后的气体温度为 556.5°C, 组成(vol%) 为: CH_4 41.95, CO 0.101, H_2 31.61, CO_2 0.24, H_2O 21.76, N_2 4.34。通过管线 9 进入废锅 B2, 冷却后通过管线 10 进入换热器 E2 进一步冷却至 100°C, 在分离器 S1 中分离水, 由管线 12 排出。分离水后的气体由管线 13 进入换热器 E3 加热到 260°C, 由管线 14 进入甲烷化次反应器 R3, 在此将残余的 CO 和 CO_2 进一步进行甲烷化反应, 出 R3 的甲烷化后气体的温度为 279.1°C, 组成(vol%) 为: CH_4 51.22, H_2 36.79, H_2O 6.74, N_2 5.25, $CO_2 < 30 \times 10^{-4}$ 。通过管线 15 进入换热器 E4, 进一步冷却到 40°C, 送后工序处理。

[0024] 实施例 2

[0025] 本实施例流程示意图见图 1。

[0026] 净化后的焦炉气组成(vol%,干基): H_2 59, CH_4 26, N_2 4, CO 7, CO_2 2, CmHn 2。气量 20000 Nm^3/h 。

[0027] 净化后的焦炉气 20000 Nm^3/h , 温度 180°C, 压力 2.1 MPa。分成两股, 第一股 9000 Nm^3/h 由管线 2 进入换热器 E1, 加热到 240.1°C 后, 由管线 4 与由管线 0 压力 2.5 MPa, 温度 325°C 2170 Kg/h (2700 Nm^3/h , 与进入的焦炉气摩尔比为 30%) 的过热蒸汽混合, 温度 260°C, 经管线 5 进入第一甲烷化主反应器 R1, 进行甲烷化反应, 出 R1 的气体温度 596.0°C, 组成(vol%): CH_4 31.85, CO 0.46, H_2 30.67, CO_2 1.29, H_2O 32.28, N_2 3.42。由管线 6 进入废锅 B1, 冷却至 336.1°C, 通过管线 7 与由管线 3 进入的 11000 Nm^3/h 净化焦炉气混合, 混合后温度 260°C, 经过管线 8 进入第二甲烷化主反应器 R2, 甲烷化后的气体温度为 552.8°C, 组成(vol%) 为: CH_4 40.11, CO 0.11, H_2 30.58, CO_2 0.30, H_2O 24.76, N_2 4.16。通过管线 9 进入废锅 B2, 冷却后通过管线 10 进入换热器 E2 进一步冷却至 100°C, 在分离器 S1 中分离水, 由管线 12 排出。分离水后的气体由管线 13 进入换热器 E3 加热到 260°C, 由管线 14 进入甲烷化次反应器 R3, 在此将残余的 CO 和 CO_2 进一步进行甲烷化反应, 出 R3 的甲烷化后气体的

温度为 283.6℃,组成(vol%)为:CH₄ 51.12, H₂ 36.70, H₂O 6.94, N₂ 5.24, CO₂ < 30×10⁻⁴。通过管线 15 进入换热器 E4,进一步冷却到 40℃,送后工序处理。

[0028] 实施例 3

[0029] 本实施例流程示意图见图 2。

[0030] 净化后的焦炉气组成(vol%,干基):H₂ 59, CH₄ 26, N₂ 4, CO 7, CO₂ 2, CmHn 2。气量 20000 Nm³/h。

[0031] 净化后的焦炉气 20000 Nm³/h,温度 180℃,压力 2.1 MPa。分成三股,第一股 4400 Nm³/h 由管线 2 进入换热器 E1,加热到 290℃后,通过管线 5 与由管线 0 压力 2.5 MPa, 温度 325℃,1414 Kg/h(1760 Nm³/h, 与进入的焦炉气摩尔比为 40%) 的过热水蒸汽混合,混合后的温度为 300℃。经管线 6 进入第一甲烷化主反应器 R1,进行甲烷化反应。出 R1 的气体温度为 592.2℃,组成(vol%):CH₄ 28.69, CO 0.46, H₂ 29.57, CO₂ 1.54, H₂O 36.59, N₂ 3.15, 由管线 7 进入废锅 B1,冷却至 415℃,通过管线 8 与由管线 3 来的 6000 Nm³/h 净化焦炉气混合,混合后温度为 300℃,由管线 9 进入第二甲烷化主反应器 R2 进行甲烷化反应。出 R2 的气体温度为 578.3℃,组成(vol%)为:CH₄ 37.91, CO 0.24, H₂ 30.96, CO₂ 0.61, H₂O 26.30, N₂ 3.98。通过管线 10 进入废锅 B2,冷却到 396℃,通过管线 11 与由管线 4 来的 9600 Nm³/h 焦炉气混合,混合后温度为 300℃,由管线 12 进入第三甲烷化主反应器 R3 进行甲烷化反应。出 R3 的气体温度为 552.4℃,组成(vol%)为:CH₄ 42.42, CO 0.088, H₂ 31.72, CO₂ 0.204, H₂O 21.19, N₂ 4.38。由管线 13 进入废锅 B3 冷却,再通过管线 14 到换热器 E2 进一步冷却至 80℃,由管线 15 进入水分离器 S1 中分离水,由管线 16 排出。分离水后的气体由管线 17 进入换热器 E3 加热到 260℃,经由管线 18 送入甲烷化次反应器 R4,在此将残余的 CO 和 CO₂ 进一步进行甲烷化反应。出 R4 的气体温度为 277℃,组成(vol%)为:CH₄ 53.13, H₂ 38.04, H₂O 3.48, N₂ 5.44, CO₂ < 30×10⁻⁴。再通过管线 19 进入换热器 E4 冷却到 40℃,送后工序处理。

[0032] 实施例 4

[0033] 本实施例流程示意图见图 2。

[0034] 净化后的焦炉气组成(vol%,干基):H₂ 59, CH₄ 26, N₂ 4, CO 7, CO₂ 2, CmHn 2。气量 20000 Nm³/h。

[0035] 净化后的焦炉气 20000 Nm³/h,温度 180℃,压力 2.1 MPa。分成三股,第一股 4000Nm³/h 由管线 2 进入换热器 E1,加热到 317.5℃后,通过管线 5 与由管线 0 压力 2.5 MPa, 温度 325℃,1607 Kg/h(2000Nm³/h, 与进入的焦炉气摩尔比为 50%) 的过热水蒸汽混合,混合后的温度为 320℃。经管线 6 进入第一甲烷化主反应器 R1,进行甲烷化反应。出 R1 的气体温度为 584.5℃,组成(vol%):CH₄ 26.32, CO 0.40, H₂ 28.07, CO₂ 1.63, H₂O 40.68, N₂ 2.91。由管线 7 进入废锅 B1,冷却至 456℃,通过管线 8 与由管线 3 来的 6000 Nm³/h 净化焦炉气混合,混合后温度为 320℃,由管线 9 进入第二甲烷化主反应器 R2 进行甲烷化反应。出 R2 的气体温度为 586.3℃,组成(vol%)为:CH₄ 36.22, CO 0.33, H₂ 31.08, CO₂ 0.82, H₂O 27.73, N₂ 3.83。通过管线 10 进入废锅 B2,冷却到 436.6℃,通过管线 11 与由管线 4 来的 10000 Nm³/h 焦炉气混合,混合后温度为 320℃,由管线 12 进入第三甲烷化主反应器 R3 进行甲烷化反应。出 R3 的气体温度为 572.4℃,组成(vol%)为:CH₄ 41.37, CO 0.18, H₂ 32.13, CO₂ 0.38, H₂O 21.65, N₂ 4.30。由管线 13 进入废锅 B3 冷却,再通过管线 14 到换热器 E2

进一步冷却至 80℃,由管线 15 进入水分离器 S1 中分离水,由管线 16 排出。分离水后的气体由管线 17 进入换热器 E3 加热到 260℃,经由管线 18 送入甲烷化次反应器 R4,在此将残余的 CO 和 CO₂ 进一步进行甲烷化反应。出 R4 的气体温度为 292.7℃,组成(vol%)为:CH₄ 52.72,H₂ 37.82,H₂O 4.06,N₂ 5.41,CO₂ < 30×10⁻⁴。再通过管线 19 进入换热器 E4 冷却到 40℃,送后工序处理。

[0036] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

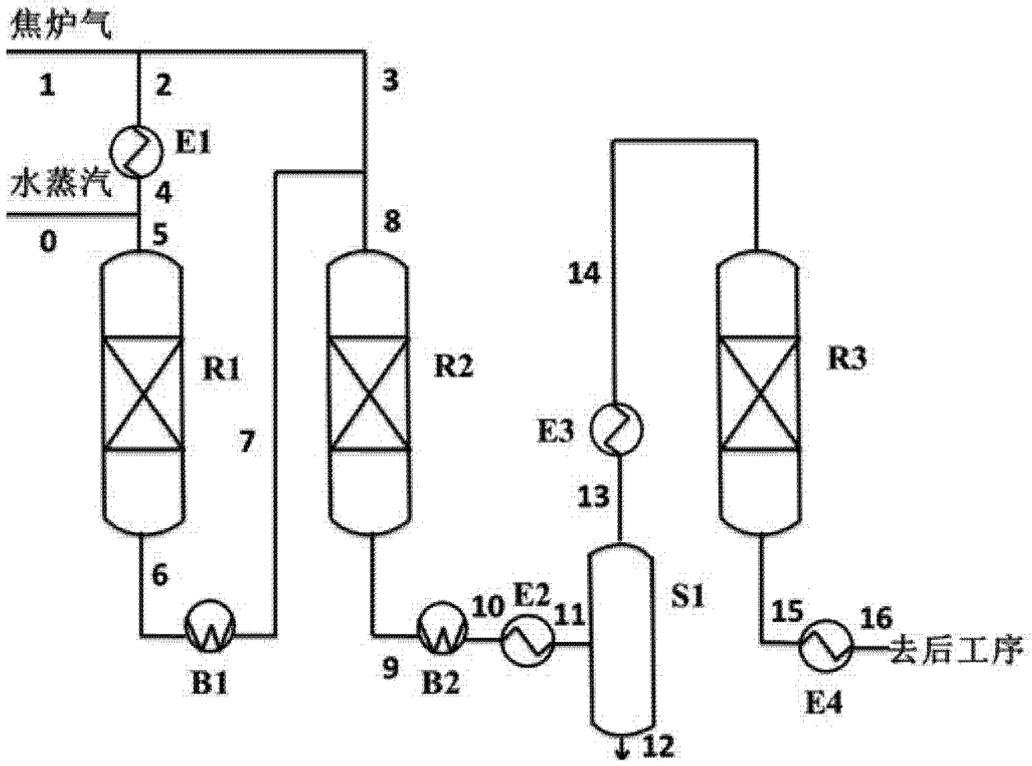


图 1

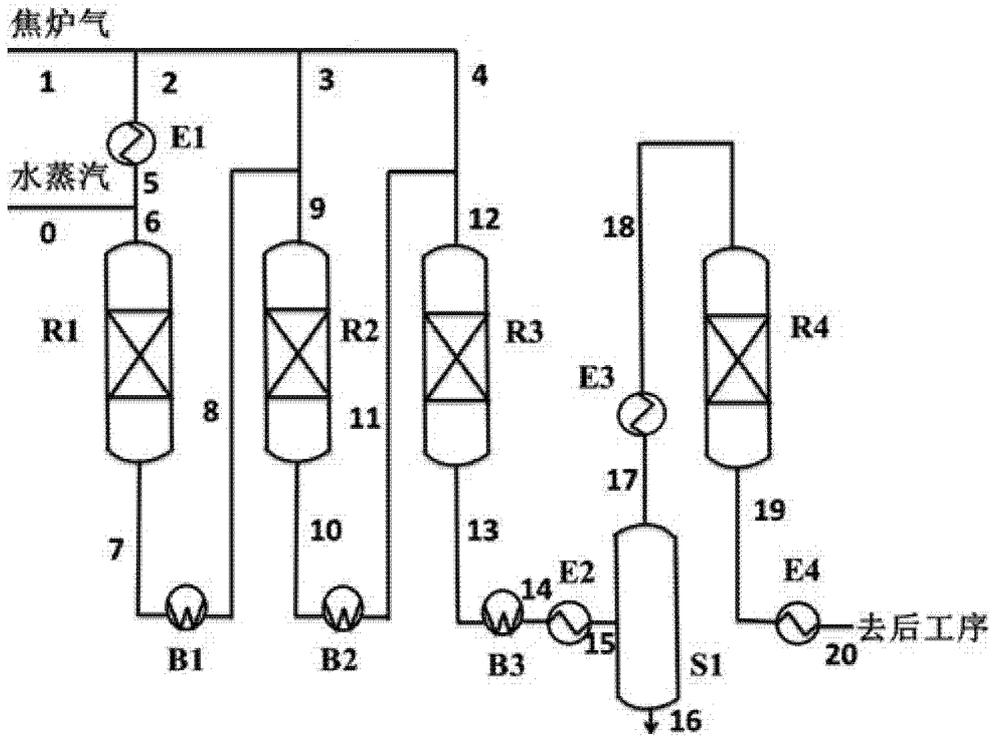


图 2