



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101712897 A

(43) 申请公布日 2010.05.26

(21) 申请号 200910199076.0

(22) 申请日 2009.11.19

(71) 申请人 上海欧罗福企业(集团)有限公司
地址 200040 上海市巨鹿路675号4号楼

(72) 发明人 钟锦文 李希民 司登昱

(74) 专利代理机构 上海智力专利商标事务所
31105

代理人 洪梅芳

(51) Int. Cl.

C10L 3/08(2006.01)

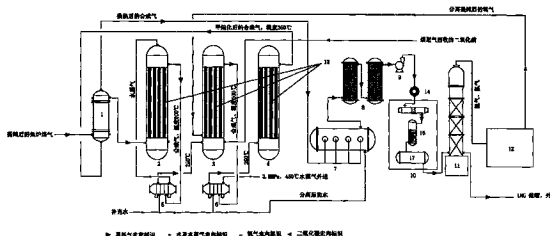
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

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

(57) 摘要

本发明涉及煤炭焦化生产领域,尤指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1MPa,进行换热升温至250℃,在催化剂作用下,通过三级甲烷化反应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,最后得到甲烷浓度为94%以上的合成气.它采用了低压非循环甲烷化工艺,其反应温度分别为:初级约为600℃,补碳返氢级约为500℃,末级约为360℃,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3.8MPa,450℃水蒸汽,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,在扩大产能的同时,实现节能减排、无环境污染的目的。



1. 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,其特征在于该方法将净化后的焦炉煤气在经过加压至 1MPa,进行换热升温至 250℃,在催化剂作用下,通过三级甲烷化反应,并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,最后得到甲烷浓度为 94%以上的合成气,合成气经脱水后,再经深冷液化系统将 CH₄ 液化分离,同时分离出的 H₂ 和 N₂ 经膜分离提纯,其中的 H₂ 返回甲烷化反应器,液化 CH₄ 送入液化储罐储存。

2. 根据权利要求 1 所述的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,其特征在于该方法采用了三级绝热反应系统,反应后的温度由反应平衡控制,在初级反应后,补入外界烟气低分压系统回收的 CO₂,补入量为焦炉煤气量的 4~8% (体积),与末级甲烷化工艺后膜分离出来返回的 H₂,预定甲烷化后膜分离 H₂ 回收率约为 85%,其量为补入 CO₂ 的 1.5 倍 (体积比) 左右,再次进行甲烷化反应。

3. 根据权利要求 1 所述的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,其特征在于该方法采用低压非循环甲烷化工艺,无尾气循环系统。

4. 根据权利要求 2 所述的反应后的温度,其特征在于该反应后温度分别为,初级约为 600℃,补碳返氢级约为 500℃,末级约为 360℃,通过平衡控制将每级甲烷化反应前的温度均控制在 250℃。

5. 根据权利要求 2 所述的反应平衡控制,其特征在于该反应平衡控制是通过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 3.8MPa,450℃水蒸汽。

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

技术领域

[0001] 本发明涉及煤炭焦化生产领域,特别涉及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。

背景技术

[0002] 焦炉煤气中含有 CO、CO₂、H₂S、CH₄、H₂、N₂、SO₂ 和杂质,直接用于燃烧取热,不仅可利用热值低下,一般燃烧热值 5000 大卡左右,而且成份复杂,燃烧不充分污染环境,所含杂质也会容易损毁设施,将焦炉煤气净化、甲烷化合成天然气能将燃烧热值提高到 8000 大卡以上。在节能减排的现代社会,已成为众多企业和院校热捧的课题。

[0003] 然而,目前国内焦炉煤气甲烷化还大都停留在理论设计阶段,而真正实现工业化生产的几乎没有。

[0004] 其主要采用的工艺为深冷液化工艺和甲烷化工艺:

[0005] 深冷液化工艺是根据焦炉煤气成份中的不同物质在不同压力和温度下液化的特性,分别将焦炉煤气中的杂质、CO₂、H₂S、CH₄ 进行液化,最后不液化的气体就是 CO、H₂、N₂,该方法得到的液化甲烷量很少,不能有效的利用焦炉煤气中的 CO、CO₂。

[0006] 甲烷化工艺是目前比较先进的工艺流程,而且随着国内甲烷化催化剂的研制成功,现在已经具备了工业化生产的能力,但是这种工艺只是将焦炉煤气中的 CO、CO₂ 跟焦炉煤气中的 H₂ 反应,合成甲烷,其最终甲烷化后甲烷产量只能由原来的 25% 增加至 80% 左右,产量不够高。

[0007] 气源(合成气或焦炉煤气)中 CO、CO₂ 和 H₂ 在一定的温度、压力及催化剂的作用下进行化学反应生成 CO、CO₂、CH₄ 的过程。该过程主要反应如下:



[0010] 从以上化学反应可以看出:

[0011] ①甲烷化过程属于体积缩小的反应,反应压力增加,可以使得甲烷合成更有利,同时可以减少反应装置的体积比,提高整个装置的产量。

[0012] ②甲烷化反应属于强放热反应,如果不能很好的散热,容易造成催化剂局部过热烧坏催化剂。所以良好的排热能够促进反应的进行,同时能量综合利用也是非常重要的部分。

[0013] 气源成份及主要材料参数

[0014] 1. 催化剂主要参数指标

[0015] 焦炉煤气气相合成甲烷催化剂的主要载体成分都是 Al₂O₃ 和 SiO₂,并载有镍活性组分及少量助催化剂,因此甲烷化的转化率更高,可达 90 ~ 95%。

[0016] 组分: Al₂O₃ = 70 ~ 80%, NiO = 15 ~ 20%, La₂O₃ = 0.5 ~ 3%, MgO = 0.5 ~ 3% 等。

[0017] 技术指标 (Q/SZY · J02 · 01-2003)

- [0018] 规格 :3 ~ 5mm 径向抗压强度 :50 粒度 : $\phi 3 \sim 4\text{mm}$
- [0019] 堆密度 :0.9kg/L 催化活性 :0.05NL $\text{CH}_4/\text{h/g}$ 催化剂
- [0020] 总杂质含量 :小于 0.4% 外观 :球状颗粒
- [0021] 质量指标
- [0022] 1. CO_2 、CO 的转化率 :CO 转化率 ~ 100%, CO_2 转化率 85 ~ 90%。
- [0023] (反应温度 260 ~ 350 $^\circ\text{C}$, 压力 0.1 ~ 1.0MPa)
- [0024] 2. 径向压碎强度 : $\geq 50\text{N/cm}$
- [0025] 3. 静态吸水率 : $\geq 60\%$
- [0026] 4. 磨耗 : $\leq 5\%$
- [0027] 活化条件 :
- [0028] 气源 :焦炉煤气 压力 :常压 ~ 1.0MPa
- [0029] 空速 (h⁻¹) :7000 ~ 10000 温度 :250 度
- [0030] 使用条件 :
- [0031] 使用温度进催化剂床层 :250 ~ 320 $^\circ\text{C}$ 出催化剂床层 :400 ~ 450
- [0032] 使用压力 0.6 ~ 1.0MPa
- [0033] 2. 工艺工况条件
- [0034] 甲烷化前焦炉气工况
- [0035] A、焦炉气组成
- [0036] 本发明的生产原料主要为焦煤气,其主要参数如下表 :
- [0037]

成份	H_2	CH_4	CO	CO_2	O_2	N_2	C_mH_n
V%	58.6	23.7	8.0	3.2	0.60	4.6	1.6

- [0038] B、焦炉气压力 :0.05MPa, 提压到 1.0 ~ 1.5MPa
- [0039] C、焦炉气温度 :常温, 进甲烷化前需升温至 250 ~ 300 $^\circ\text{C}$
- [0040] D、焦炉煤气净化要求
- [0041] $\text{H}_2\text{S} \leq 0.1\text{ppm}$, $\text{NH}_3 \leq 500\text{ppm}$, $\text{O}_2 \leq 5\text{ppm}$, 粉尘、焦油、芳香类化合物总量 $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$ 。
- [0042] 焦炉煤气甲烷化后工况
- [0043] A、甲烷化后组成 (冷凝脱水后的干气)
- [0044]

成份	CH_4	C_mH_n	CO+ CO_2	H_2O	N_2	其他
V%	90 ~ 94	5	$\leq 50\text{ppm}$	1ppm	0.8	0.2

- [0045] B、甲烷化系统阻力降 :阻力降一般不超过 100KPa
- [0046] C、甲烷化后气体温度 : ~ 40 $^\circ\text{C}$
- [0047] 焦炉煤气甲烷化效果
- [0048] A、焦炉煤气甲烷化后 CH_4 净增量

[0049] 焦炉煤气通过甲烷化后, CH_4 量由原来的 25% 增至 94% 以上, 净增量为原气量的 15 ~ 20% 左右。

[0050] B、高品质蒸汽

[0051] 甲烷化过程中可获得高压蒸汽 3 ~ 5t/h(3.8MPa, 450℃)

[0052] C、CO、 CO_2 转化率

[0053] CO 转化率 ~ 100%, CO_2 转化率 85 ~ 90%。

[0054] D、 CO_2 加入量

[0055] CO_2 补入量为焦炉煤气量的 4 ~ 8% (体积)

[0056] E、 H_2 的返还量

[0057] 预定甲烷化后膜分离氢气回收率约为 85%, 其量为补入 CO_2 的 1.5 倍 (体积比) 左右。

[0058] 3. 生产成本 - 原辅料消耗定额 (以每吨 LNG 计)

[0059]

序号	名称	单位	指标	备注
1	原料焦炉气	Nm^3	3048	
2	电	Kwh	1084	
3	循环水	T	480	
4	脱盐水	T	1.4	
5	脱硫剂	Kg	0.9	
6	分子筛	Kg	0.2	
7	MEA	Kg	0.2	回收 CO_2
8	附产中压蒸汽	T	4.5	外输

发明内容

[0060] 根据目前国内焦炉煤气甲烷化存在的问题, 焦炉煤气甲烷化的基本原理, 本发明旨在提供一种高效、节能、环保的焦炉煤气甲烷化转换方法。

[0061] 本发明通过以下设计方案得以实现:

[0062] 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, 是将净化后的焦炉煤气在经过加压至 1MPa, 进行换热升温至 250℃, 在催化剂作用下, 通过三级甲烷化反应, 并加入烟气低分压系统回收来的 CO_2 , 以及甲烷化后通过膜分离装置分离得到的 H_2 , 最后得到甲烷浓度为 94% 以上的合成气, 合成气经脱水后, 再经深冷液化系统将 CH_4 液化分离, 同时分离出的 H_2 和 N_2 经膜分离提纯, 其中的 H_2 返回甲烷化反应器, 液化 CH_4 送入液化储罐储存。

[0063] 该方法采用了三级绝热反应系统, 反应后的温度由反应平衡控制, 在初级反应后, 补入外界烟气低分压系统回收的 CO_2 , 补入量为焦炉煤气量的 4 ~ 8% (体积), 与末级甲烷

化工艺后膜分离出来返回的 H_2 ，预定甲烷化后膜分离 H_2 回收率约为 85%，其量为补入 CO_2 的 1.5 倍（体积比）左右，再次进行甲烷化反应，充分利用焦炉煤气中的 H_2 ，同时可以也减少外界 CO_2 排放。

[0064] 该方法采用低压非循环甲烷化工艺，无尾气循环系统，可以减少单位能耗，提高产量。

[0065] 所述反应后温度分别为，初级约为 $600^\circ C$ ，补碳返氢级约为 $500^\circ C$ ，末级约为 $360^\circ C$ ，通过平衡控制将每级甲烷化反应前的温度均控制在 $250^\circ C$ 。

[0066] 所述的反应平衡控制是通过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 3.8MPa, $450^\circ C$ 水蒸汽。

[0067] 本发明不仅可以制取热值高，杂质低的合成天然气，而且比较其他的合成方法，可以充分的利用焦炉煤气中的 H_2 资源，而且可以一次性补入 CO_2 或分多次补入多级甲烷化工段，同时将 CO_2 转化成天然气，减少了温室气体的排放。

[0068] 本发明的主要技术体现在以下方面：

[0069] 1. 焦炉煤气中 H_2 和 CH_4 含量高，而 $CO+CO_2$ 含量低，故不需变换便可直接进行甲烷化；同时由于气体中 CH_4 和 C_mH_n 含量较高，须防止结碳反应的发生。故初级甲烷化反应器中需添加一定量自产水蒸汽，一方面有利于控制 CO 转化率从而达到控温排热的目的，另一方面防止 CH_4 高温结碳反应的发生。

[0070] 焦炉煤气甲烷化反应过程中，在高于一定温度下易发生如下结碳反应：
 $2CO \rightarrow C+CO_2$

[0071] $CH_4 \rightarrow C+2H_2$

[0072] 甲烷化反应器中结碳温度均大于 $800^\circ C$ ；由于设计了在反应器中加入适量水蒸汽，反应后甲烷化反应器的最高温度约为 $600^\circ C$ ，低于 $800^\circ C$ 的结碳温度，可保证甲烷化催化剂免受结碳的影响。

[0073] 2. 采用低压非循环三级焦炉煤气甲烷化技术工艺并副产高品质蒸汽，同时采用补碳返氢工艺多产甲烷气。所补 CO_2 采用烟气低分压回收 CO_2 并与焦炉煤气中过量 H_2 发生甲烷化反应，达到充分利用焦炉煤气的目的。焦炉煤气经甲烷化后， CO 转化率达 99.9%， CO_2 转化率达 96.8%， CH_4 净增量达原气量的 15 ~ 20% 左右。

[0074] 甲烷化反应器均为绝热反应器，反应后的温度由反应平衡控制，无尾气循环，无冷激。

[0075] 本发明甲烷化工艺的特点：

[0076] (1) 采用补碳返氢工艺，不仅充分利用了焦炉煤气中的 H_2 资源，而且还将界区外空排的 CO_2 进行回收利用，再转化成 CH_4 ，不仅具有很好的经济效益，同时还具有环保意义；

[0077] (2) 由于甲烷化是一个高放热反应过程，热量的平衡控制尤其重要，本方案采用平衡控制，不加冷激气，工艺流程简单可靠，操作方便稳定易控；

[0078] (3) 采用三级绝热甲烷化反应器， CO 和 CO_2 转化率高， CH_4 收效率高；

[0079] (4) 不产生任何废气；

[0080] (5) 甲烷化后脱水分离得到的水属于清洁用水，可以做补充用水或锅炉用水，没有任何污水的排放。

[0081] 本发明通过在反应中加入烟气低分压提纯的 CO_2 ，并加入后续分离出的 H_2 ，使焦炉

煤气的 CH_4 从甲烷化前的 25% 提高到 94% 以上, 不仅有效的增加了 CH_4 的产出量, 而且将烟道废气中的 CO_2 转化为了天然气, 减少了温室气体的排放, 不仅能产生经济效益, 而且还有环保的效益。

[0082] 同时本发明通过在甲烷化系统中设置热平衡系统, 不仅有效的避免了 CH_4 高温结碳的产生, 而且同时副产部分水蒸汽, 即能满足自身锅炉补水的使用, 又能通过外送蒸汽, 产生经济效益。

附图说明

[0083] 图 1 为本发明工艺流程示意图;

[0084] 图 2 为本发明管线结构流程示意图。

[0085] 其图中: 1- 煤气预热器; 2- 初级甲烷化反应器; 3- 补碳返氢工段甲烷化反应器; 4- 末级甲烷化反应器; 5- 余热锅炉; 6- 余热锅炉; 7- 气液分离器; 8- 分子筛吸附塔; 9- 压缩机; 10- 深度液化装置; 11- 分馏塔; 12- 膜分离系统; 13- 催化剂; 14- 气体冷却器; 15- 预冷器; 16- 液化器; 17- 过冷器。

具体实施方式

[0086] 现按图 1、图 2 所示的工艺流程和管线流程作为本发明最佳实施例具体阐述实施方式:

[0087] 本发明的工艺流程包括如下步骤:

[0088] 1. 将经过处理的焦炉煤气进行压缩, 压缩到 1.0MPa, 进入稳压罐。

[0089] 2. 稳压后的焦炉煤气通过煤气预热器 1, 加热到 250°C 后进入初级甲烷化反应器 2, 在初级甲烷化反应器 2 中加入一定量的自产水蒸汽, 一方面可以控温排热, 有利与 CO 的转化, 而且可以防止 CH_4 高温结碳反应。

[0090] 3. 初级甲烷化反应器 2 甲烷化的气体温度约为 600°C , 经过余热锅炉 5 换热后温度为 250°C , 再进入补碳返氢工段甲烷化反应器 3, 另外副产品部分水蒸汽返回初级甲烷化反应器 2。

[0091] 4. 补碳返氢工段甲烷化反应器 3 加入烟气低分压提取来的 CO_2 气体, 跟后续膜分离出来的 H_2 再次进行甲烷化, 反应后的气体温度约为 500°C ,

[0092] 5. 补碳返氢工段甲烷化反应器 3 甲烷化后的气体进入余热锅炉 6 换热, 降温到 250°C , 进入末级甲烷化反应器 4 继续反应, 副产水蒸汽外送。

[0093] 6. 末级甲烷化反应器 4 甲烷化后的气体温度为 360°C , 进入煤气预热器 1 换热后, 进入气液分离器 7, 脱除到大部分的水后, 再经过分子筛吸附塔 8 将 CH_4 气体中的水降至 0.1PPm 以下。

[0094] 7. 脱水后的 CH_4 气经压缩机 9 压缩, 进入深冷液化装置 10 进行液化, 将液化后的 CH_4 送到分馏塔 11 中精馏。

[0095] 8. 自分馏塔中抽出的 H_2 和 N_2 , 送往膜分离系统 12 回收高纯度的 H_2 , 回收的 H_2 返回到甲烷化系统中的补碳返氢工段甲烷化反应器 3 参与甲烷化反应。

[0096] 9. 液体 CH_4 罐入 LNG 储存罐储存销售。

[0097] 焦炉煤气经过粗净化后再进行精脱硫, 硫含量降到 0.1ppm 以下, 通过煤气压缩机

9 将煤气加压到 1Mpa, 进入煤气预热器 1, 将煤气从常温加热到 250℃, 进入初级甲烷化反应炉 2, 在催化剂 13 的作用下, H_2 和 CO、 CO_2 反应生成 CH_4 , 同时产出的大量的热量, 升温至 600℃左右, 通过余热锅炉 5, 将反应后的气体混合物降温到 250℃, 产生的部分水蒸汽返回初级甲烷化反应器 2, 促进甲烷化反应过程, 防止结碳反应的形成, 初级反应后的气体进入补碳返氢工段甲烷化反应器 3, 补碳返氢工段甲烷化反应器 3 同时补入了部分烟道气提纯来的 CO_2 , 以及末级甲烷化反应器 4 分离出来的没有参与反应的 H_2 , 再次在催化剂的作用下合成 CH_4 , 补碳返氢工段甲烷化反应器 3 出来的气体温度约为 500℃, 通过余热锅炉 6, 将反应后的气体混合物降温至 250℃, 同时余热锅炉 6 产生的水蒸汽外送再次利用, 补碳返氢工段甲烷化反应器 3 出来的气体混合物, 再次进入末级甲烷化反应器 4, 继续在催化剂 13 的作用下反应, 将混合气体中的 H_2 、CO、 CO_2 完全反应, 反应后的合成气体温度约为 360℃, 将该合成气体引送至煤气预热器 1, 经过换热将反应前的焦炉煤气加热至 250℃, 换热后的合成气体, 先经气液分离器 7 脱去大部分水, 再由分子筛吸附塔 8 将水脱至 0.1PPm 以下, 分离后的气体经过煤气管压缩机 9, 将 CH_4 气体压缩至 4.5MPa, 先经 CH_4 气体冷却器 14 换热降温后, 再进入深冷液化工段 10, CH_4 气首先在预冷器 15 中预冷 (原料气仅仅接近液化温度, 约 -130℃), 然后依次进入液化器 16 冷凝和过冷器 17 过冷到 -155℃。再将液体 CH_4 送进分馏塔 11 中分馏, 在分馏塔 11 顶部抽出 H_2 和 N_2 , 送往膜分离系统 12 回收高纯度的 H_2 , 回收的 H_2 返回补碳返氢工段甲烷化反应器 3 循环使用。在分馏塔 11 底部获取液体 CH_4 气罐入 LNG 贮存罐贮存。

[0098] 三个甲烷化反应器 (2、3、4) 中, 在催化剂 13 的作用下, 经过补碳返氢, 进行甲烷化反应后得到纯度为 94% 的合成气 (成份见附表二), 其中补入 CO_2 的量约为总气量的 5~8%, 经过膜分离后 H_2 全部返回至补碳返氢甲烷化反应器 3 中 (预定甲烷化后膜分离 H_2 回收率为约 85%), 其量为补入 CO_2 的 1.5 倍 (体积比)。工艺可提高 CH_4 的产量约 20% 左右, 同时在初级甲烷化反应器 2 和补碳返氢工段甲烷化反应器 3 反应后, 每吨液化天然气可以回收蒸汽 (3.8MPa, 450℃) 约 4.5 吨。

[0099] 附表一: 焦炉煤气原料成份组成

[0100]

组成	H_2	CO	CO_2	N_2	CH_4	C_nH_m	O_2	总硫
成份%	58.00	6.20	2.20	4.50	26.00	2.50	0.60	≥ 1000 mg/ m^3

[0101] 附表二: 甲烷化后的气体组成

[0102]

组成	CH_4	C_nH_m	CO_2	N_2	H_2O	其他
成份%	≥ 94	2.50	$\leq 50ppm$	4.50	$\leq 1ppm$	≤ 0.2

[0103] 附表三: 主要设备

[0104]

序号	设备名称	单位	数量	技术规格	备注
1	焦炉气旋风除尘器	台	2		
2	焦炉气余热锅炉	台	3	导热姆式	
3	焦炉气洗涤冷却塔	台	1		
4	气柜	台	1		
5	罗茨鼓风机	台	2		
6	气液分离器	台	2	碳钢	
7	焦炉气压缩机	套	1	吸入温度 : $\leq 40^{\circ}\text{C}$ 吸入压力 : $\leq 0.04\text{MPa}$ 排气压力 : 3.5MPa	一开 一备
8	电机	台	若干	$N = 400\text{Kw}$	
9	有机硫转化器	台	1	$\phi 1400 \times 5500$	
10	有机硫吸附器	台	1	$\phi 1400 \times 5500$	
11	无机硫吸附器	台	1	$\phi 1400 \times 5500$	
12	水冷却器	台	2	$F = 200\text{m}^2$ 板式换热器	

序号	设备名称	单位	数量	技术规格	备注
13	甲烷化预热器	台	1		
14	甲烷化塔	台	3		
15	甲烷化换热器	台	2		
16	甲烷水分离器	台	1		
17	分子筛吸附塔	台	2		
18	空冷器	台	1		
19	过滤器	台	1		
20	小型空压机	台	1		
21	甲烷气压缩机组	套	1		
22	压缩机后冷却器	套	1		
23	氮气压缩机组	套	1	离心式	
24	制冷剂换热器	台	1		
25	过冷换热器	台	1		
26	冷箱	套	1		

序号	设备名称	单位	数量	技术规格	备注
27	增压透平膨胀机	套	1		
28	PSA 制氮系统及液氮储存 气化系统	套	1		
29	LNG 储罐	座	1	30000m ³ 单包容式常压双壁金属罐内	
30	火炬系统	套	1		
31	灌装系统	套	1	含 3 个灌装臂 1 个灌装软管	
32	仪表空气系统	套	1		
33	控制系统	套	1		
34	CO ₂ 回收系统	套	1		

[0105]

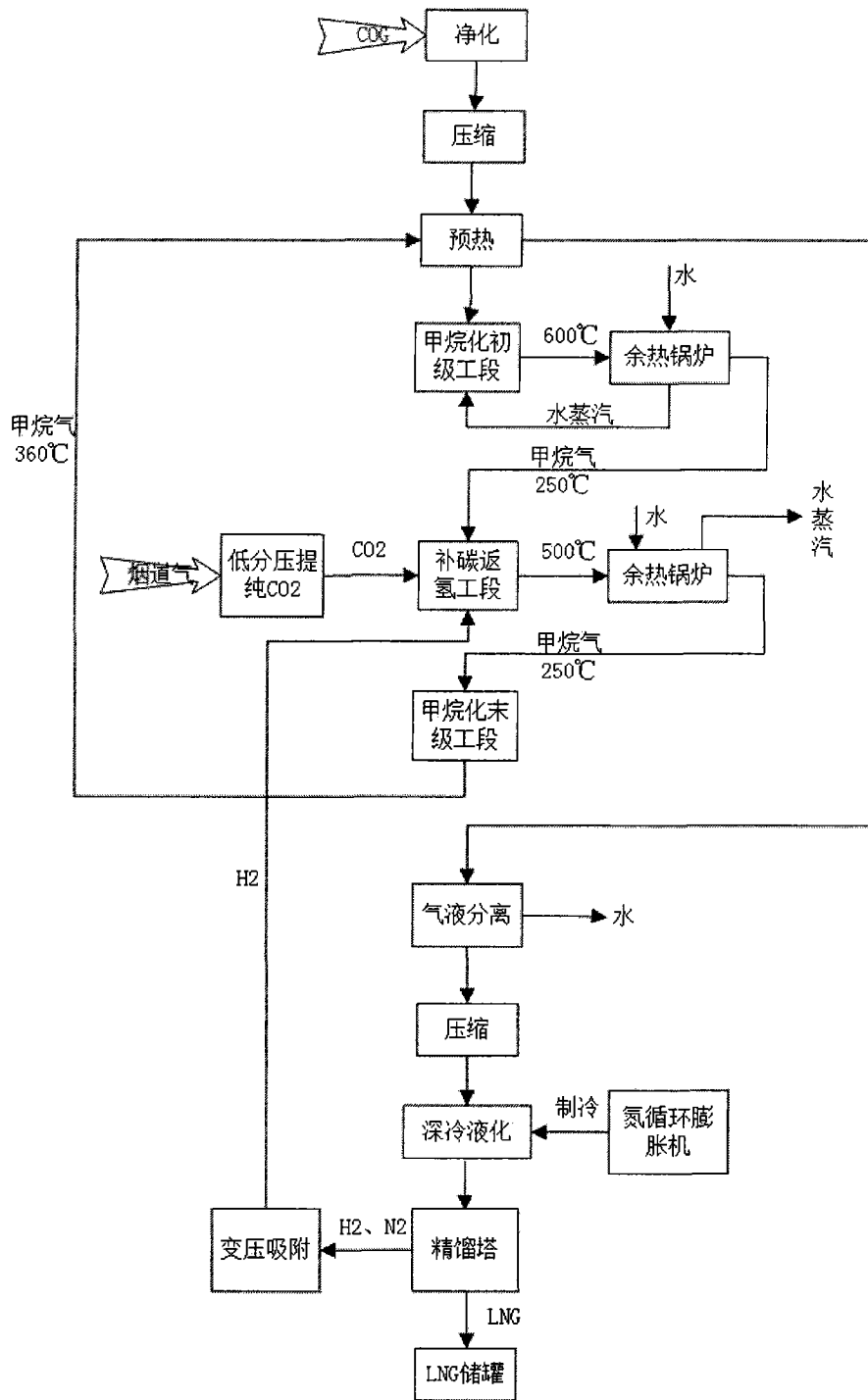


图 1

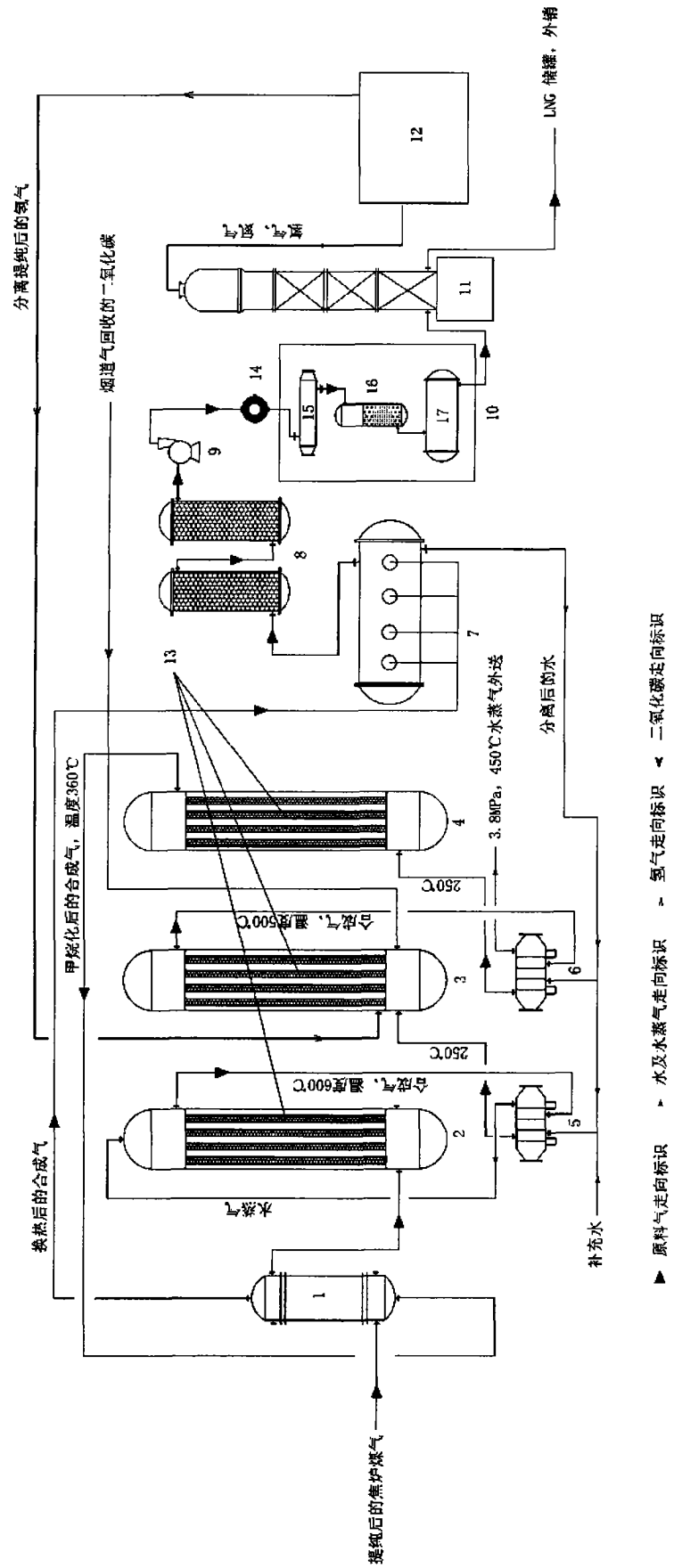


图 2