



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105647607 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 08

(21) 申请号 201610044644. X

(22) 申请日 2016. 01. 22

(71) 申请人 新地能源工程技术有限公司

地址 065001 河北省廊坊市开发区华祥路  
118 号新奥科技园 B 楼

(72) 发明人 常俊石 史立杰 刘雪飞 张建祥  
马超 李柏银 李晨佳 赵海龙  
朱攀中 赵先兴 刘鹏翔

(74) 专利代理机构 北京卓恒知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 11394

代理人 唐曙晖

(51) Int. Cl.

C10L 3/08(2006. 01)

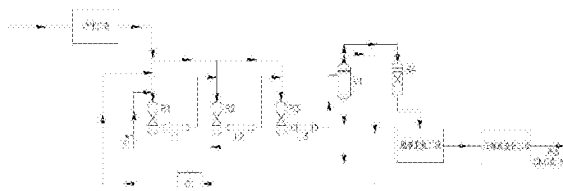
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种低氢碳比兰炭尾气生产天然气的方法及  
装置

(57) 摘要

一种低氢碳比兰炭尾气生产天然气的方法，包括：兰炭尾气经过净化脱硫后分为三股，第一股与循环气或循环液混合后，进入一段变换-甲烷化一体反应器；第二股与一段变换-甲烷化一体反应器的出口气体混合后，进入二段甲烷化反应器；第三股与二段甲烷化反应器的出口气体混合后，进入三段甲烷化反应器；三段甲烷化反应器的出口气体进入四段甲烷化反应器，生成富甲烷气体；富甲烷气体经过脱碳或/和液化处理得到天然气或液化天然气。通过本发明的方法，在常规工艺以外的低氢碳比下，利用兰炭尾气生成天然气，有效提高有效气体的利用效率；且本发明采用后脱碳工艺，可以减少循环量，降低积碳风险；本发明工艺简单，操作简易，投资少，资源利用率高。



1. 一种低氢碳比兰炭尾气合成气生产天然气的方法,所述方法包括:

a. 将兰炭尾气进行净化,脱除兰炭尾气中的硫,其中所述的净化后的兰炭尾气中的氢碳比为0.6-1.2;

b. 将净化后的兰炭尾气通入一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器,然后进入四段甲烷化反应器,在其中分别进行变换与一级甲烷化、二级甲烷化、三级甲烷化与四级甲烷化反应,生成富甲烷气体,

所述净化后的兰炭尾气分成三股,第一股与循环气、循环液和外部蒸汽中的一种或多种混合后,进入一段变换-甲烷化一体反应器;第二股与所述一段变换-甲烷化一体反应器的出口气体混合后,进入二段甲烷化反应器;第三股与所述二段甲烷化反应器的出口气体混合后,进入三段甲烷化反应器;所述三段甲烷化反应器的出口气体进入四段甲烷化反应器,

且其中所述一段变换-甲烷化一体反应器中装有同时用于变换反应和甲烷化反应的催化剂;

c. 四段甲烷化反应器出口获得的富甲烷气体经过脱碳脱氮或/和脱氢或/和液化处理得到天然气或液化天然气。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述兰炭尾气进入变换与甲烷化一体反应器之前经过脱硫处理以使所述兰炭尾气的总硫 $\leq 20$ ppb;

优选地,第一股兰炭尾气:第二股兰炭尾气:第三股兰炭尾气的体积比=1:0.3~3:0.3~3,优选1:0.5~2:0.5~2,更优选1:0.6~1.5:0.6~1.5。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述循环气是来自甲烷化工段生成气体或者来自外部气体,优选地,所述循环气来自于所述二段甲烷化反应器的出口气体和/或所述三段甲烷化反应器的出口气体和/或所述四段甲烷化反应器的出口气体;

和/或

所述循环液是来自甲烷化工段生成的工艺水,优选其取代或者部分取代外部补充蒸汽。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器、四段甲烷化反应器的入口气体温度为250℃-350℃;和/或,所述一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器的出口温度为300-800℃,所述四段甲烷化反应器的出口温度为300-500℃。

5. 根据权利要求6所述的方法,其中包括所述一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器、四段甲烷化反应器的变化-甲烷化一体反应系统的操作压力为0.2MPa-6.0MPa。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器的出口气体通过废锅回收热量以产生蒸汽。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述变换-甲烷化一体反应系统出口CO的体积含量 $\leq 10$ ppm。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中所述脱碳是湿法脱碳或干法脱碳;和/或,所述脱氮可以是吸附脱氮或低温脱氮;和/或,所述脱氢是膜分离脱氢、或液化精馏分离脱氢。

9. 一种氢碳比0.6~1.2的低氢碳比的兰炭尾气生产天然气的装置,其包括净化装置、一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器、四段甲烷化反应器、气液分离器、脱碳脱氮装置和天然气压缩或液化装置,

其中,兰炭尾气进料管线经过净化装置之后分为三个支路,第一支路、第二支路和第三支路,分别连接一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器的进口,一段变换-甲烷化一体反应器的出口管道与第二支路汇合后连接二段甲烷化反应器进口,二段甲烷化反应器的出口管道与第三支路汇合后连接三段甲烷化反应器进口,

三段甲烷化反应器出口管道与气液分离器的进口连接,气液分离器的气相出口分为第一气相管路和第二气相管路,第一气相管路经过循环压缩机之后与第一支路汇合,第二气相管路连接四段甲烷化反应器的进口,

四段甲烷化反应器的出口管道依次连接脱碳脱氮脱氢装置和天然气压缩或液化装置。

10. 根据权利要求9所述的装置,其中,一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器的出口管道中分别设有用于回收热量的废锅;

优选地,气液分离器的液相出口管道分为第一液相管路和第二液相管路,第一液相管路经循环液泵之后与第一支路汇合,第二液相管路连接回收装置。

## 一种低氢碳比兰炭尾气生产天然气的方法及装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及天然气合成领域,具体地涉及兰炭尾气生产天然气的方法及装置。

### 背景技术

[0002] 兰炭,又称半焦,是以侏罗纪不粘煤和弱粘煤为原料,采用中低温干馏工艺生产的一种高固定碳含量的固体物质,因其在燃烧时生产蓝色火焰而得名。兰炭在生产时,会同时副产兰炭尾气和煤焦油。兰炭炉在生产过程中,每生产一吨兰炭,将产生700Nm<sup>3</sup>的尾气,其成分为氢气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、氮气等。兰炭尾气由于氮气含量过高,H<sub>2</sub>含量较低,CO含量超过10%,热值较低,仅为7113~8368kJ/Nm<sup>3</sup>,因此兰炭尾气不宜直接作为民用燃气,通常仅作为普通燃料直接燃烧。十二·五期间,我国兰炭年产量可达5000万吨,同时将产生350亿Nm<sup>3</sup>兰炭尾气,如此大量的兰炭尾气,若排放到大气或者直接燃烧,不仅会造成资源的严重浪费,而且会对环境造成严重的压力。基于此,开发多元化的兰炭产业发展技术途径,加强兰炭尾气中各有效资源组分的高效利用,对实现煤炭洁净转化具有重要的现实意义。

[0003] 天然气是一种清洁、高效的能源产品,随着中国经济持续快速发展,天然气需求明显增长,中国天然气生产不能完全满足市场需求,供需矛盾突出。生产清洁能源煤制天然气立足于中国缺油、少气、富煤的能源结构特点,发展前景较好。

[0004] 天然气合成的主要反应是:



[0006] 由此可以看出,甲烷化正常反应中,氢气比一氧化碳的摩尔比应为3。而兰炭尾气中氢气含量较少,一氧化碳、二氧化碳含量较高,常规兰炭尾气甲烷化技术常在甲烷化合成之前,先通过变换反应条件氢碳比。

[0007] 变换反应:



[0009] 变换反应生成的二氧化碳,则通过脱碳系统脱去。

[0010] 专利CN102776043A公开了一种带循环的多级甲烷化兰炭尾气制天然气方法,以经净化及氢碳比调整处理后的兰炭尾气为原料,采用多级甲烷化反应得到富甲烷气,得到的富甲烷气经分离后得到产品天然气。然而,首先,此方法要求先调氢碳比之后,再进行甲烷化反应;其次,此方法要求的变换后的氢碳比为2.5-4.0。然而,在绝热反应器中伴随着甲烷化反应强放热,温度也不易控制,变换的组成很难保证稳定。

[0011] 由于兰炭尾气组成的独特性和所含杂质的复杂性,目前尚未有兰炭制备天然气的工业化案例。若能够以兰炭尾气制备天然气,便可在减少环境污染的同时,变废为宝,对工业排放气资源化利用。

### 发明内容

[0012] 本发明意在发明一种低氢碳比(氢碳比0.6~1.2)的兰炭尾气生产天然气的方法

及装置。

[0013] 为实现此发明,本发明采用的方法包括如下步骤:

[0014] <A>将兰炭尾气进行净化,脱除兰炭尾气中的硫。

[0015] 其中,脱硫方法可以采用本领域已知的湿法脱硫、干法脱硫和其他已知脱硫方法。

[0016] 在一个优选的实施方式中,兰炭尾气在加压至0.2-6.0MPa(更优选为2.0-4.0MPa),换热至150-300℃(更优选为160-250℃)后,进入脱硫系统,脱除兰炭尾气中的硫。

[0017] 脱硫优选使得净化后的兰炭尾气的总硫 $\leq 20$ ppb,优选 $\leq 15$ ppb。

[0018] 优选地,所述净化后的兰炭尾气中的氢碳比为0.6-1.2,优选0.7~1.1。

[0019] <B>将净化后的兰炭尾气分为三股通入一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器,然后进入四段甲烷化反应器,在其中分别进行变换与一级甲烷化、二级甲烷化、三级甲烷化与四级甲烷化反应,生成富甲烷气体。

[0020] 所述净化后的兰炭尾气分成三股,第一股与循环气、循环液、外部蒸汽中的一种或多种混合后,进入一段变换-甲烷化一体反应器;第二股与所述一段变换-甲烷化一体反应器的出口气体混合后,进入二段甲烷化反应器;第三股与所述二段甲烷化反应器的出口气体混合后,进入三段甲烷化反应器;所述三段甲烷化反应器的出口气体进入四段甲烷化反应器。

[0021] 所述三段甲烷化反应器的出口气体优选进行气液分离(例如通过气液分离器)。气相一部分作为循环气,另一部分作为供给四段甲烷化反应器的进气,液相则作为循环液。

[0022] 优选地,第一股兰炭尾气:第二股兰炭尾气:第三股兰炭尾气的体积比=1:0.3~3:0.3~3,优选1:0.5~2:0.5~2,更优选1:0.6~1.5:0.6~1.5。

[0023] 其中,所述一段变换-甲烷化一体反应器中同时装有本领域常用的变换反应催化剂和甲烷化反应催化剂,例如变换反应催化剂:铁-铬催化剂、钴-钼催化剂,甲烷化反应催化剂:60wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20wt%的MgO、20wt%的NiO。这些催化剂可以市购。或者同时用于变换反应和甲烷化反应的多功能催化剂。

[0024] 其中,所述二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器和四段甲烷化反应器中,装有甲烷化反应催化剂,例如:60wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20wt%的MgO、20wt%的NiO。

[0025] 在一个优选的实施方式中,净化后的兰炭尾气,其第一股与100-300℃的循环气和/或循环液混合后,换热至250-350℃(更优选270-320℃),进入所述一段变换-甲烷化一体反应器,在可以同时用于变换反应和甲烷化反应的催化剂的作用下,同时发生变换反应和甲烷化反应,反应器出口温度为300-800℃(更优选为400-600℃,最优选为480-580℃),反应生成气体通过废锅换热回收热量。

[0026] 在一个优选的实施方式中,其中所述循环气是来自甲烷化工段生成气体或者来自外部气体。

[0027] 在一个优选的实施方式中,其中所述循环气是来自于所述二段甲烷化反应器的出口气体和/或所述三段甲烷化反应器的出口气体和/或所述四段甲烷化反应器的出口气体。

[0028] 在一个优选的实施方式中,其中所述循环液是来自甲烷化工段生成的工艺水,可以取代或者部分取代外部补充蒸汽,降低系统消耗。

[0029] 在一个优选的实施方式中,净化后的兰炭尾气,其第二股与所述一段变换-甲烷化一体反应器出口气体混合后,换热至250-350℃(更优选为250-300℃),进入所述二段甲烷

化反应器,在其中发生甲烷化反应,反应器出口温度为300-800℃(更优选为400-600℃,最优选为420-520℃),反应生成气体通过废锅换热回收热量。

[0030] 在一个优选的实施方式中,净化后的兰炭尾气,其第三股与所述二段甲烷化反应器出口气体混合后,换热至250-350℃(更优选为250-300℃),进入所述三段甲烷化反应器,在其中发生甲烷化反应,反应器出口温度为300-800℃(更优选为400-600℃,最优选为420-520℃),反应生成气体通过废锅换热回收热量。

[0031] 在一个优选的实施方式中,所述三段甲烷化反应器出口气体,脱水后,换热至250-350℃(更优选为250-290℃),进入所述四段甲烷化反应器,在其中发生甲烷化反应,反应器出口温度为250-800℃(更优选为250-600℃,最优选为250-350℃),反应器出口气体中CO的体积含量 $\leq 10\text{ppm}$ 。

[0032] 优选地,包括所述一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器、四段甲烷化反应器的变化-甲烷化一体反应系统的操作压力为0.2MPa-6.0MPa。

[0033] 优选地,所述一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器的出口气体通过废锅回收热量以产生蒸汽。

[0034] 优选地,所述变换-甲烷化一体反应系统出口CO的体积含量 $\leq 10\text{ppm}$ ,更优选 $\leq 5\text{ppm}$ 。

[0035] <C>所述富甲烷气体经过脱碳脱氮或/和脱氢或/和液化处理得到天然气或液化天然气。

[0036] 在一个优选的实施方式中,其中所述脱碳是湿法脱碳或干法脱碳。

[0037] 在一个优选的实施方式中,其中所述脱氮可以是吸附脱氮、低温脱氮或者其他已有的脱氮方式。

[0038] 在一个优选的实施方式中,其中所述脱氢可以是膜分离脱氢、液化精馏分离脱氢或者其他已有的脱氢方式。

[0039] 脱碳脱氮后可以得到两种产品,一种是压缩天然气,可以直接进入天然气管网;一种是液化天然气。

[0040] 本发明的另一个方面在于提供一种低氢碳比(氢碳比0.6~1.2)的兰炭尾气生产天然气的装置,其包括净化装置、一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器、四段甲烷化反应器、气液分离器、脱碳脱氮装置和天然气压缩或液化装置,

[0041] 其中,兰炭尾气进料管线经过净化装置之后分为三个支路,第一支路、第二支路和第三支路,分别连接一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器的进口,一段变换-甲烷化一体反应器的出口管道与第二支路汇合后连接二段甲烷化反应器进口,二段甲烷化反应器的出口管道与第三支路汇合后连接三段甲烷化反应器进口,

[0042] 三段甲烷化反应器出口管道与气液分离器的进口连接,气液分离器的气相出口分为第一气相管路和第二气相管路,第一气相管路经过循环压缩机之后与第一支路汇合,第二气相管路连接四段甲烷化反应器的进口,

[0043] 四段甲烷化反应器的出口管道依次连接脱碳脱氮装置和天然气压缩或液化装置。

[0044] 优选地,一段变换-甲烷化一体反应器、二段甲烷化反应器、三段甲烷化反应器的出口管道中分别设有用于回收热量的废锅。

[0045] 优选地,气液分离器的液相出口管道分为第一液相管路和第二液相管路,第一液

相管路经循环液泵之后与第一支路汇合,第二液相管路连接回收装置。

[0046] 本发明的优点:

[0047] 通过使用变换-甲烷化一体反应器,可以省略甲烷化前的变换调氢步骤,直接接受氢碳比较低的兰炭尾气进入反应系统,同时对兰炭尾气的成分波动导致的氢碳比波动有较强的耐受能力。

[0048] 兰炭尾气中氢气含量少,一氧化碳和二氧化碳含量较多,本发明采用变换-甲烷化一体反应器,变换所产生的二氧化碳保留在反应系统中,一方面二氧化碳与氢气的反应和一氧化碳与氢气的反应相比较缓慢,可以帮助控制反应器温度;另一方面过量的二氧化碳可以保证氢气完全反应,提高气体利用效率。

[0049] 本发明采用四反应器串并联的设计,能够通过分配进入前三个反应器的原料气配比,便利的控制发生变换反应的气量,合理分配各反应器发生的甲烷化反应程度,控制各反应器的反应温度。

[0050] 通过本发明的方法,低氢碳比(氢碳比0.6~1.2)的兰炭尾气在净化后通入变换-甲烷化反应系统,在一段变换-甲烷化一体反应器具有变换与甲烷合成反应性能的催化剂作用下,同时进行变换反应与甲烷化反应,能够避免复杂的氢碳比调节设备和操作,提高有效气体的利用效率,实现资源利用最大化。并且本发明采用后脱碳工艺,可以减少循环量,降低积碳风险。本发明工艺简单,操作简易,投资少,资源利用率高。

## 附图说明

[0051] 图1为本发明工艺流程图。

## 具体实施方式

[0052] 以下非限制性实施例,将结合说明书附图对本发明做进一步描述:

[0053] 按照图1所示的工艺流程,其中:R1表示一段变换-甲烷化一体反应器,R2表示二段甲烷化反应器,R3表示三段甲烷化反应器,R4表示四段甲烷化反应器;E1表示一级废锅,E2表示二级废锅,E3表示三级废锅;V1表示气液分离器;C1表示循环压缩机;P1表示循环液泵。

[0054] 在所有实施例中,R1装填变换催化剂:铁-铬催化剂和甲烷化催化剂:60wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20wt%的MgO、20wt%的NiO,R2-R4装填甲烷化催化剂:60wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20wt%的MgO、20wt%的NiO。

[0055] 实施例1

[0056] 下表兰炭尾气的氢碳比为0.9891:

组成	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
V%	29.94	12.12	7.21	7.23	40.02	2.87	0.37	0.24

[0058] 注:兰炭尾气中还含有焦油、苯、萘、酚、粉尘、硫化物、氨、重金属等杂质。

[0059] 摩尔流量为2000kmol/h的兰炭尾气首先加压至3.0MPa,换热至160℃,进入净化系统后脱硫,使得净化后的兰炭尾气硫含量≤20ppb。

[0060] 然后净化后的兰炭尾气按照8:5:7的体积比分为三股,第一股797kmol/h的气体与170℃,530kmol/h的循环气(如图所示,该循环气来自于R3的出口气体)混合后,再与

203kmol/h的循环水(如图所示,该循环水来自于反应生产水,在V1分离后,一部分用于循环)混合,混合后的气体含水量为15.6%,换热到280℃进入R1,其出口气体温度为540℃,由E1回收热量后,混合第二股498kmol/h的气体,换热至280℃进入R2,其出口气体温度为472℃,由E2回收热量后,混合第三股697kmol/h的气体,换热至280℃进入R3,其出口气体温度为455℃,由E3回收热量后,换热至110℃进入V1,分离出的气体一部分530kmol/h通过C1升压至4.5MPa后作为循环气使用,另一部分1588kmol/h换热至270℃进入R4,其出口气体291℃。V1分离出的工艺水,一部分可以经过P1循环至R1进口作为循环液使用,剩余部分回收。

[0061] R4出口气体的组成为CH<sub>4</sub>28.19%、H<sub>2</sub>1.87%、CO 59PPB、CO<sub>2</sub>12.80%、N<sub>2</sub>50.79%、H<sub>2</sub>O6.35%,冷却到常温除水后,通过PSA法脱去CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和少量H<sub>2</sub>,得到的产品气为450kmol/h,组成为CH<sub>4</sub>98.82%、H<sub>2</sub>0.66%、N<sub>2</sub>0.53%,其余为微量CO<sub>2</sub>、CO和饱和烃,产品达到天然气标准(GB17820-2012)。

[0062] 实施例2

[0063] 下表兰炭尾气的氢碳比为0.7595:

组成	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
[0064] V%	27.56	14.37	8.50	9.63	38.50	1.19	0.25	0.25

[0065] 注:兰炭尾气中还含有焦油、苯、萘、酚、粉尘、硫化物、氨、重金属等杂质。

[0066] 摩尔流量为2000kmol/h的兰炭尾气首先加压至3.0MPa,换热至160℃,进入净化系统后脱硫,使得净化后的兰炭尾气硫含量≤20ppb。

[0067] 然后净化后的兰炭尾气按照18:14:18的体积比分为三股,第一股718kmol/h的气体与170℃,396kmol/h的循环气(如图所示,该循环气来自于R3的出口气体)混合后,再与196kmol/h的循环水(如图所示,该循环水来自于反应生产水,在V1分离后,一部分用于循环)混合,混合后的气体含水量为17.1%,换热到280℃进入R1,其出口气体温度为553℃,由E1回收热量后,混合第二股558kmol/h的气体,换热至280℃进入R2,其出口气体温度为501℃,由E2回收热量后,混合第三股718kmol/h的气体,换热至280℃进入R3,其出口气体温度为475℃,由E3回收热量后,换热至110℃进入V1,分离出的气体一部分396kmol/h通过C1升压至4.5MPa后作为循环气使用,另一部分1611kmol/h换热至270℃进入R4,其出口气体301℃。V1分离出的工艺水,一部分可以经过P1循环至R1进口作为循环液使用,剩余部分回收。

[0068] R4出口气体的组成为CH<sub>4</sub>27.26%、H<sub>2</sub>1.75%、CO 349PPB、CO<sub>2</sub>16.51%、N<sub>2</sub>58.00%、H<sub>2</sub>O6.48%,冷却到常温除水后,通过PSA法脱去CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和少量H<sub>2</sub>,得到的产品气为440kmol/h,组成为CH<sub>4</sub>98.64%、H<sub>2</sub>0.63%、N<sub>2</sub>0.72%,其余为微量CO<sub>2</sub>、CO和饱和烃,产品达到天然气标准(GB17820-2012)。

[0069] 实施例3

[0070] 下表兰炭尾气的氢碳比为0.6027:

组成	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
[0071] V%	27.12	13.03	10.63	9.42	37.4	2.03	0.1	0.27

[0072] 注:兰炭尾气中还含有焦油、苯、萘、酚、粉尘、硫化物、氨、重金属等杂质。

[0073] 摩尔流量为2000kmol/h的兰炭尾气首先加压至3.0MPa,换热至160℃,进入净化系统后脱硫,使得净化后的兰炭尾气硫含量 $\leq 20$ ppb。

[0074] 然后净化后的兰炭尾气按照4:3:3的体积比分为三股,第一股799kmol/h的气体与170℃,208kmol/h的循环气(如图所示,该循环气来自于R3的出口气体)混合后,再与210kmol/h的循环水(如图所示,该循环水来自于反应生产水,在V1分离后,一部分用于循环)混合,混合后的气体含水量为18.6%,换热到280℃进入R1,其出口气体温度为574℃,由E1回收热量后,混合第二股599kmol/h的气体,换热至280℃进入R2,其出口气体温度为515℃,由E2回收热量后,混合第三股599kmol/h的气体,换热至280℃进入R3,其出口气体温度为462℃,由E3回收热量后,换热至110℃进入V1,分离出的气体一部分208kmol/h通过C1升至4.5MPa后作为循环气使用,另一部分1637kmol/h换热至270℃进入R4,其出口气体295℃。V1分离出的工艺水,一部分可以经过P1循环至R1进口作为循环液使用,剩余部分回收。

[0075] R4出口气体的组成为CH<sub>4</sub>27.86%、H<sub>2</sub>1.75%、CO 211PPB、CO<sub>2</sub>17.92%、N<sub>2</sub>46.10%、H<sub>2</sub>O6.37%,冷却到常温除水后,通过NHD法脱去CO<sub>2</sub>,然后液化分离氮气和氢气得到液化天然气,产量为8137kg/h。

[0076] 实施例4

[0077] 下表兰炭尾气的氢碳比为1.2002:

组成	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
[0078] V%	28.53	11.12	6.31	9.23	43.4	1.06	0.12	0.23

[0079] 注:兰炭尾气中还含有焦油、苯、萘、酚、粉尘、硫化物、氨、重金属等杂质。

[0080] 摩尔流量为2000kmol/h的兰炭尾气首先加压至3.0MPa,换热至160℃,进入净化系统后脱硫,使得净化后的兰炭尾气硫含量 $\leq 20$ ppb。

[0081] 然后净化后的兰炭尾气按照3:3:4的体积比分为三股,第一股599kmol/h的气体与170℃,481kmol/h的循环气(如图所示,该循环气来自于R3的出口气体)混合后,再与170kmol/h的循环水(如图所示,该循环水来自于反应生产水,在V1分离后,一部分用于循环)混合,混合后的气体含水量为16.1%,换热到280℃进入R1,其出口气体温度为517℃,由E1回收热量后,混合第二股599kmol/h的气体,换热至280℃进入R2,其出口气体温度为486℃,由E2回收热量后,混合第三股799kmol/h的气体,换热至280℃进入R3,其出口气体温度为471℃,由E3回收热量后,换热至110℃进入V1,分离出的气体一部分481kmol/h通过C1升至4.5MPa后作为循环气使用,另一部分1594kmol/h换热至270℃进入R4,其出口气体299℃。V1分离出的工艺水,一部分可以经过P1循环至R1进口作为循环液使用,剩余部分回收。

[0082] R4出口气体的组成为CH<sub>4</sub>26.08%、H<sub>2</sub>1.87%、CO 44PPB、CO<sub>2</sub>10.41%、N<sub>2</sub>55.03%、H<sub>2</sub>O6.60%,冷却到常温除水后,冷却到常温除水后,通过NHD法脱去CO<sub>2</sub>,然后液化分离氮气和氢气得到液化天然气,产量为7404kg/h。

[0083] 从上述实施例的结果可以看出,通过本发明的方法,能够以低氢碳比氢碳比0.6~1.2)的兰炭尾气生产天然气,能够提高有效气体的利用效率。

[0084] 通过利用具有变换与甲烷合成反应性能的催化剂,在一段变换-甲烷化一体反应器中同时进行变换反应与甲烷化反应,能够避免复杂的氢碳比调节设备和操作。

[0085] 通过使用后脱碳工艺,将变化-甲烷化反应系统中生成的CO<sub>2</sub>带入循环圈中,可以

减少循环量,有效控制反应器温度,达到防止催化剂积碳的目的。

[0086] 以上已对本发明进行了详细描述,但本发明并不局限于本文所描述具体实施方式。本领域技术人员理解,在不背离本发明范围的情况下,可以作出其他更改和变形。本发明的范围由所附权利要求限定。

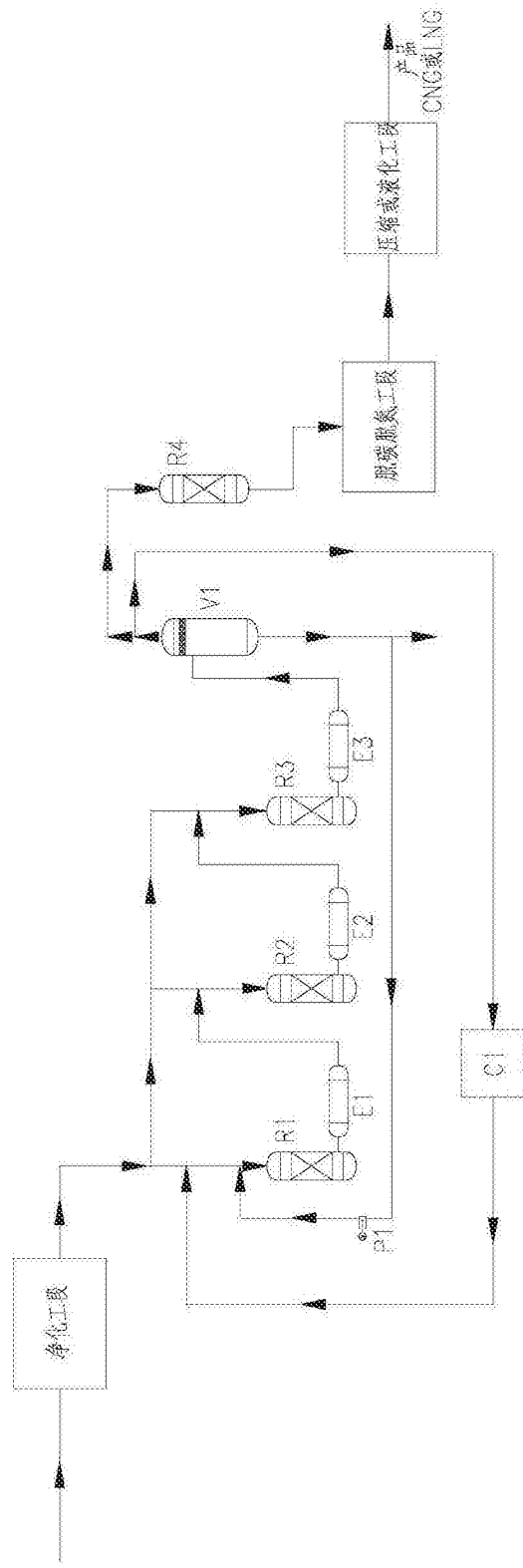


图1