

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 3/36 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)

C07C 29/151 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510080279.X

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100427384C

[22] 申请日 2005.6.28

[21] 申请号 200510080279.X

[73] 专利权人 庞玉学

地址 610041 四川省成都市武侯祠大街 30 号成都市通用工程技术开发公司

[72] 发明人 庞玉学 刘武烈 万蓉 张学仲 王志坚 庞彪 曾竹萍

[56] 参考文献

- CN1057627A 1992.1.8
- CN1390776A 2003.1.15
- CN1390777A 2003.1.15
- US4999133A 1991.3.12
- CN1092037A 1994.9.14
- US5252609A 1993.10.12

CN1702039A 2005.11.30

CN1390778A 2003.1.15

合成甲醇原料气成分对产量的影响. 刘宏建. 化学工业与工程技术, 第 25 卷第 2 期. 2004

由甲醇生产甲醛和醋酸工艺进展. 何永昌. 化肥设计, 第 41 卷第 5 期. 2003

自热转化制合成气工艺应用. 彭志斌. 石油与天然气化工, 第 33 卷第 4 期. 2004

审查员 尹力

[74] 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司

代理人 刘芳

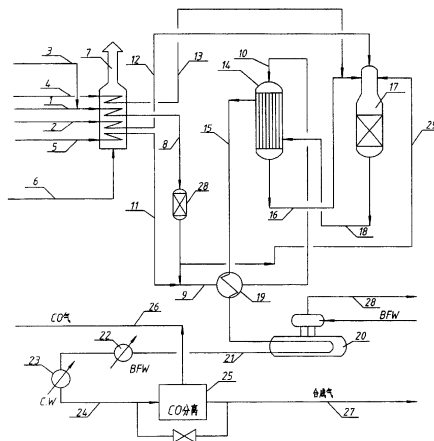
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种烃类蒸汽转化制备 CO 和合成气及甲醇的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种烃类蒸汽转化制备 CO 和合成气及甲醇的方法。采用一换热式一段转化炉完成烃类物质一段蒸汽转化反应，一段转化炉生成的一段转化气进入二段转化炉，在二段转化炉内进行烃类物质部分氧化转化和 CH₄ 深度转化。二段转化炉生成的二段转化气，经 CO 分离装置分离出部分 CO 送作羰基合成醋酸原料气，分离后的尾气送作甲醇合成原料气。该制备方法不但能有效地利用所述二段转化炉出口的高温二段转化气的高位热能来加热所述换热式转化炉转化管内参与化学反应的物流，同时利用系统自身热能，基本实现了转化过程的自热式平衡，适用于新建甲醇-醋酸联合企业，也适用于老甲醇厂技术改造，增加醋酸新产品。



1、一种烃类蒸汽转化制备 CO 和合成气的方法，其特征在于：

A、含烃类物质的原料气与水蒸汽混合后经一进/出口换热器预热后进入一换热式一段转化炉，在所述换热式一段转化炉内进行烃类物质蒸汽转化反应，所述烃类物质蒸汽转化反应所需的热量来自一二段转化炉生成的高温二段转化气的热能，该热量通过高温二段转化气与换热式一段转化炉管内反应物之间的间接换热而获得，所述换热式一段转化炉生成的一段转化气进入所述的二段转化炉，在所述二段转化炉内进行烃类物质部分氧化反应及 CH_4 深度转化反应，该反应所需的热量由所述二段转化炉内的 H_2 气与 O_2 气发生燃烧反应及 CH_4 与 O_2 气发生部分氧化反应所放出的燃烧热供给；同时向所述二段转化炉内加入 CO_2 气进行蒸汽转化反应，用以调节 H_2/C 比值，向所述二段转化炉加入纯氧，用以维持系统热平衡及二段转化气中最低的 N_2 含量，以及向所述二段转化炉内加入脱硫后的部分原料气，用以增加二段转化气中 CO 的含量并且能够节能；

B、所述二段转化炉生成的高温二段转化气，首先将热量提供给所述换热式一段转化炉，自身温度降低后进入所述进/出口换热器，再经水冷却后进入 CO 分离装置，分离出部分 CO，剩余的尾气作为合成气。

2、根据权利要求 1 所述的烃类蒸汽转化制备 CO 和合成气的方法，其特征在于步骤 A 中所述的含烃类物质的原料气与水蒸汽混合后经所述进口/出口换热器被预热到温度为 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ ，压力为 $0.4 \sim 4.0\text{MPa}$ 后进入所述换热式一段转化炉；所述换热式一段转化炉的出口的一段转化气温度为 $500 \sim 750^\circ\text{C}$ ， CH_4 在其中的干基摩尔比为 $12 \sim 28\%$ ；所述二段转化炉的出口的二段转化气的温度为 $800 \sim 1070^\circ\text{C}$ 。

3、根据权利要求 1 所述的烃类蒸汽转化制备 CO 和合成气的方法，其特征在于步骤 A 中所述的 CO_2 在加入到所述二段转化炉之前经一加热炉预热到温度为 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ；步骤 A 中所述的加入到所述二段转化炉的含烃类

物质的原料气在加入之前经所述加热炉预热到温度为 330 ~ 410℃；步骤 A 中所述的氧气在加入到所述二段转化炉之前经所述加热炉预热到温度为 250 ~ 350℃。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的烃类蒸汽转化制备 CO 和合成气的方法，其特征在于所述合成气中的 H₂、CO 和 CO₂ 气体组成满足以下条件，用于低压甲醇合成工艺：

$$f = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2.05 \sim 2.15$$

式中：f—比值，无单位，

H₂—氢气的摩尔流量，kmol/h，

CO₂—二氧化碳的摩尔流量，kmol/h，

CO—一氧化碳的摩尔流量，kmol/h。

5、一种权利要求 1 所述方法制备的合成气用作甲醇合成原料气。

6、一种烃类蒸汽转化制备甲醇的方法，其特征在于：

A、含烃类物质的原料气和甲醇合成过程中产生的弛放气经分离得到的 H₂ 与水蒸汽混合后经一进/出口换热器预热后进入一换热式一段转化炉，在所述换热式一段转化炉内进行烃类物质蒸汽转化反应，所述烃类物质蒸汽转化反应所需的热量来自一二段转化炉生成的高温二段转化气的热能，该热量通过高温二段转化气与换热式一段转化炉管内反应物之间的间接换热而获得，所述换热式一段转化炉生成的一段转化气进入所述的二段转化炉，在所述二段转化炉内进行烃类物质部分氧化反应及 CH₄ 深度转化反应，该反应所需的热量由所述二段转化炉内的 H₂ 气与 O₂ 气发生燃烧反应及 CH₄ 与 O₂ 气发生部分氧化反应所放出的燃烧热供给；同时向所述二段转化炉内加入所述弛放气经分离得到的富 CO₂ 气进行蒸汽转化反应，用以调节 H₂/C 比值，向所述二段转化炉加入纯氧，用以维持系统热平衡及二段转化气中最低的 N₂ 含量，以及向所述二段转化炉内加入脱硫后的部分原料气，用以

增加二段转化气中 CO 的含量并且能够节能;

B、所述二段转化炉生成的高温二段转化气, 首先将热量提供给所述换热式一段转化炉, 自身温度降低后进入所述进/出口换热器, 再经水冷却后进入 CO 分离装置, 分离出部分 CO, 剩余的尾气作为合成气; 合成气制备甲醇过程中产生的弛放气经分离得到的 H_2 、富 CO_2 气及尾气返回到合成气制备过程中, 实现资源循环利用;

C、步骤 A 中所述的 CO_2 在加入到所述二段转化炉之前经一加热炉预热到温度为 $100 \sim 200^\circ C$; 步骤 A 中所述的加入到所述二段转化炉的含烃类物质的原料气在加入之前经所述加热炉预热到温度为 $330 \sim 410^\circ C$; 步骤 A 中所述的氧气在加入到所述二段转化炉之前经所述加热炉预热到温度为 $250 \sim 350^\circ C$, 所述加热炉的部分燃料气为所述弛放气经分离 H_2 和富 CO_2 气后剩余的尾气。

7、根据权利要求 6 所述的烃类蒸汽转化制备甲醇的方法, 其特征在于步骤 A 中所述的含烃类物质的原料气、 H_2 和水蒸汽的混合气经所述进口/出口换热器被预热到温度为 $400 \sim 600^\circ C$, 压力为 $0.4 \sim 4.0 MPa$ 后进入所述换热式一段转化炉; 所述换热式一段转化炉的出口的一段转化气温度为 $500 \sim 750^\circ C$, CH_4 在其中的干基摩尔比为 $12 \sim 28\%$; 所述二段转化炉的出口的二段转化气的温度为 $800 \sim 1070^\circ C$ 。

一种烃类蒸汽转化制备 CO 和合成气及甲醇的方法

技术领域

本发明涉及一种烃类蒸汽转化制备 CO 和合成气及甲醇的方法。

背景技术

采用气态烃为原料制备氨合成原料气，最早工业化的工艺过程为常压部分氧化，随着冶金工艺技术的发展，耐高温合金转化管（如 HK-40、HP-Nb）的加工制作得到了解决，气态烃加压蒸汽转化工艺就取代了常压部分氧化工艺。迄今为止，转化压力已从常压提高到 3.0~4.3MPa，生产规模也日趋大型化，当今世界上单系列合成氨最大规模为 1700MTPD，单系列甲醇最大规模为 2540MTPD 以上。传统合成气制备工艺，无论是常压部分氧化法，或者加压连续转化工艺，均是将高温工艺气体直接导入废热锅炉产生高参数蒸汽，而气态烃蒸汽转化所需的热量不得不靠燃烧一部分烃类物质来解决。

节能工艺的核心就是尽可能减少燃烧用烃类物质的消耗，从而实现转化工艺过程的自热式平衡或半自热式平衡。

为了实现转化过程的自热式平衡或半自热式平衡，从上世纪 80 年代开始国外就着手开发换热式转化造气工艺。最早实现工业化的是英国 I. C. I 公司的 LCA 工艺，其生产规模为 300~450MTPD。该工艺采用换热式转化炉取代传统外热式一段转化炉，并将一段转化炉的部分 CH_4 蒸汽转化负荷移向二段转化炉，向二段转化炉内加入过量空气，以维持系统的自热式平衡，同时利用来自二段转化炉的高温工艺气体在换热式一段转化炉管外与管内反应物间进行换热，以提供管内烃类物质蒸汽转化反应所需的热量。为了满足氨合成反应对原料气中 H_2/N_2 的要求，设置了 PSA 装置，以脱除随过量空气而带入系统的过量氮，同时也脱除 CO_2 气。LCA 工艺在脱除过量 N_2 的过

程中，造成了一定量的 H_2 损失，为了克服这一缺点，白俄罗斯的格罗德诺氮素综合企业采用换热式一段转化炉后串富氧空气二段转化工艺，从而既达到了系统自热式平衡的目的，又没有 H_2 损失问题，只是另需要设置一套 PSA 空气分离（或空分）装置。

在上世纪末，I. C. I 在 LCA 工艺基础上开发成功了用于生产甲醇合成气的 LCM 工艺，即在二段转化炉内加入纯氧以取代过量空气。与此同时，在国内也相继开发成功了换热式富氧空气转化制氨合成原料气，换热式并联转化与换热式串联转化制氨合成原料气以及换热式纯氧二段转化制甲醇合成原料气及换热式并联转化串纯氧二段转化制甲醇合成原料气。

但以上所述工艺中均存在天然气资源没有得到充分利用，不能将甲醇生产与甲醇羰基化醋酸生产联合进行，需要大量燃烧燃料气并且不能从根本上解决合成气中氢与碳不平衡的问题。

发明内容

本发明的主要目的在于充分利用天然气资源，可将甲醇生产与甲醇羰基化醋酸生产联合进行，以实现资源循环使用，减少燃料气消耗，节能降耗、减少投资并缩短工期，并且从根本上解决了合成气中氢与碳不平衡的问题。

为了达到上述目的，本发明提供了一种烃类蒸汽转化制备 CO 和合成气的方法。本方法采用的含有烃类物质的原料气为天然气、液化石油气或瓦斯气，其工艺过程如下：

A、含烃类物质的原料气与水蒸汽混合后经一进/出口换热器预热后进入一换热式一段转化炉，在所述换热式一段转化炉内进行烃类物质蒸汽转化反应，所述烃类物质蒸汽转化反应所需的热量来自一二段转化炉生成的高温二段转化气的热能，该热量通过高温二段转化气与换热式一段转化炉管内反应物之间的间接换热而获得，所述换热式一段转化炉生成的一段转

化气进入所述的二段转化炉，在所述二段转化炉内进行烃类物质部分氧化反应及 CH_4 深度转化反应，该反应所需的热量由所述二段转化炉内的 H_2 气与 O_2 气发生燃烧反应及 CH_4 与 O_2 气发生部分氧化反应所放出的燃烧热供给；同时向所述二段转化炉内加入 CO_2 气进行蒸汽转化反应，用以调节 H_2/C 比值，向所述二段转化炉加入纯氧，用以维持系统热平衡及二段转化气中最低的 N_2 含量，以及向所述二段转化炉内加入脱硫后的部分原料气，用以增加二段转化气中 CO 的含量并且能够节能；

B、所述二段转化炉生成的高温二段转化气，首先将热量提供给所述换热式一段转化炉，自身温度降低后进入所述进/出口换热器，再经水冷却后进入 CO 分离装置，分离出部分 CO ，剩余的尾气作为合成气。

上述制备方法步骤 A 中所述的含烃类物质的原料气与水蒸汽混合后经所述进口/出口换热器被预热到温度为 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ ，压力为 $0.4 \sim 4.0\text{MPa}$ 后进入所述换热式一段转化炉；所述换热式一段转化炉的出口的一段转化气温度为 $500 \sim 750^\circ\text{C}$ ， CH_4 在其中的干基摩尔比为 $12 \sim 28\%$ ；所述二段转化炉的出口的二段转化气的温度为 $800 \sim 1070^\circ\text{C}$ 。

上述制备方法步骤 A 中所述的 CO_2 在加入到所述二段转化炉之前经一加热炉预热到温度为 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ；步骤 A 中所述的加入到所述二段转化炉的含烃类物质的原料气在加入之前经所述加热炉预热到温度为 $330 \sim 410^\circ\text{C}$ ；步骤 A 中所述的氧气在加入到所述二段转化炉之前经所述加热炉预热到温度为 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 。

由上述制备方法制备的合成气中的 H_2 、 CO 和 CO_2 气体组成能满足以下条件，用于低压甲醇合成工艺：

$$f = \frac{\text{H}_2 - \text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2} = 2.05 \sim 2.15$$

式中：f—比值，无单位，

H_2 —氢气的摩尔流量， kmol/h ，

CO_2 —二氧化碳的摩尔流量, kmol/h ,

CO —一氧化碳的摩尔流量, kmol/h 。

上述制备方法制备获得的 CO 可用作甲醇羰基合成醋酸原料气, 获得的合成气可用作甲醇合成原料气。

本发明还提供了一种烃类蒸汽转化制备甲醇的方法, 该方法的工艺过程如下:

A、含烃类物质的原料气和所述甲醇合成过程中产生的弛放气经分离得到的 H_2 与水蒸汽混合后经一进/出口换热器预热后进入一换热式一段转化炉, 在所述换热式一段转化炉内进行烃类物质蒸汽转化反应, 所述烃类物质蒸汽转化反应所需的热量来自一二段转化炉生成的高温二段转化气的热能, 该热量通过高温二段转化气与换热式一段转化炉管内反应物之间的间接换热而获得, 所述换热式一段转化炉生成的一段转化气进入所述的二段转化炉, 在所述二段转化炉内进行烃类物质部分氧化反应及 CH_4 深度转化反应, 该反应所需的热量由所述二段转化炉内的 H_2 气与 O_2 气发生燃烧反应及 CH_4 与 O_2 气发生部分氧化反应所放出的燃烧热供给; 同时向所述二段转化炉内加入所述弛放气经分离得到的富 CO_2 气进行蒸汽转化反应, 用以调节 H_2/C 比值, 向所述二段转化炉加入纯氧, 用以维持系统热平衡及二段转化气中最低的 N_2 含量, 以及向所述二段转化炉内加入脱硫后的部分原料气, 用以增加二段转化气中 CO 的含量并且能够节能;

B、所述二段转化炉生成的高温二段转化气, 首先将热量提供给所述换热式一段转化炉, 自身温度降低后进入所述进/出口换热器, 再经水冷却后进入 CO 分离装置, 分离出部分 CO , 剩余的尾气作为合成气。所述合成气制备甲醇过程中产生的弛放气经分离得到的 H_2 , 富 CO_2 气及尾气又返回到合成气制备过程中, 实现资源循环利用。

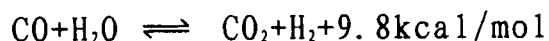
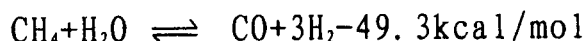
C、步骤 A 中所述的 CO_2 在加入到所述二段转化炉之前经一加热炉预热到温度为 $100 \sim 200^\circ\text{C}$; 步骤 A 中所述的加入到所述二段转化炉的含烃类物质的原料气在加入之前经所述加热炉预热到温度为 $330 \sim 410^\circ\text{C}$; 步骤 A 中

所述的氧气在加入到所述二段转化炉之前经所述加热炉预热到温度为 250~350℃, 所述加热炉的部分燃料气为所述弛放气经分离 H₂ 和富 CO₂ 气后剩余的尾气。

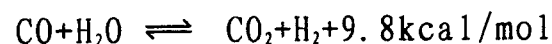
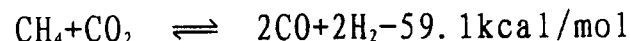
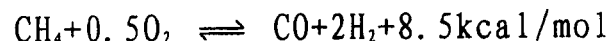
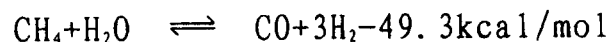
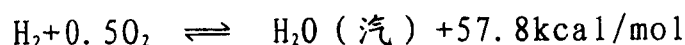
上述利用合成气制备甲醇的方法的工艺条件为: 步骤 A 中所述的含烃类物质的原料气、H₂ 和水蒸汽的混合气经所述进口/出口换热器被预热到温度为 400~600℃, 压力为 0.4~4.0MPa 后进入所述换热式一段转化炉; 所述换热式一段转化炉的出口的一段转化气温度为 500~750℃, CH₄ 在其中的干基摩尔比为 12~28%; 所述二段转化炉的出口的二段转化气的温度为 800~1070℃。

本制备方法中可采用的用来从冷却后的二段转化气中分离 CO 的装置(或方法)包括 PSA 分离吸附装置, 深冷法分离 CO, 或络合吸收分离 CO, 推荐使用 PSA 分离吸附装置。

本发明换热式一段转化炉管内甲烷等烃类物质蒸汽转化反应为:



在二段转化炉内由于向二段转化炉加入了纯氧、CO₂ 及甲烷等烃类物质, 故其蒸汽转化反应为:



本制备方法所获得的合成气, 可用于甲醇与醋酸联合生产工艺过程的原料气, 也可单独生产甲醇, 同时向其它用户提供纯度为 99.8% 的高纯度 CO 产品气, 本发明具有如下特点:

1. 本制备方法优于传统外热式蒸汽转化工艺, 它能利用二段转化炉

出口气体的高位热能来加热换热式一段转化炉管内的反应物，为其蒸汽转化反应提供必需的热量，同时还利用出换热式一段转化炉管间的二段转化气的工艺余热将天然气/工艺蒸汽混合气预热至换热式一段转化炉的入口温度；作为原料气态烃及工艺用氧与 CO_2 预热的加热炉，其热负荷极低，其燃料气既可为少量气态烃，也可为甲醇合成弛放气经 H_2 及 CO_2 回收后的尾气，或者两者的混合气，从生产实践现场，很难用肉眼观察到加热炉有烟气排放。因此本工艺燃料气消耗很低，故单位产品消耗定额低，能耗低，基本实现了烃类蒸汽转化反应过程的自热式平衡。

2. 本制备方法是將一部分 CH_4 蒸汽转化从一段转化炉转移到二段转化炉，一段转化炉中外热式一段转化炉辐射室效率约为 50%，换热式一段转化炉热效率与高温换热设备相当，约为 94%左右，而二段转化炉的热效率接近 100%。

3. 由于向二段转化炉中加入的各种气体的含量可以调节，并且部分二段转化气可以不经 CO 分离装置而直接与分离 CO 后的尾气混合作为合成气，这样就可以调节获得的合成气中氢与碳的比例，彻底解决了合成气中氢与碳不平衡的问题。

4. 从生产实践经验证明，换热式转化炉负荷低至 20%也能正常运行，各项生产控制指标调节方便敏捷。

5. 可实现甲醇与醋酸联合生产，实现资源循环使用，从而大大降低各项消耗指标。

附图说明

图 1 为本制备方法制备 CO 和合成气及甲醇的系统和工艺流程图。

具体实施方式

参见图 1，含烃类物质的原料气经管线 1（或与来自管线 3 的由甲醇合

成弛放气分离得到的 H_2 混合后,) 进入加热炉 7 预热至 $330 \sim 410^\circ\text{C}$, 然后经管 8 进入加氢脱硫槽 28 以脱除对后继工序有害的硫, 反应器内装有催化剂。脱硫合格的气体经管线 9 流出并与来自管线 5, 经加热炉预热至 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 的工艺蒸汽混合(过热蒸汽压力为 $0.3 \sim 4.5\text{MPa}$), 即为工艺原料气, 进入进/出口换热器 19 预热至 $400 \sim 600^\circ\text{C}$, 由管线 10 进入换热式一段转化炉 14 的转化管中, 转化管中装有催化剂。在换热式一段转化炉管内, 借助于管间来自二段转化炉 17 的高温工艺气体所提供的热量, 使原料烃与水蒸汽发生化学反应而生成 CO 与 H_2 。当换热式一段转化炉 14 的转化反应进行到一定程度后, 换热式一段转化炉出口的一段转化气温度为 $500 \sim 750^\circ\text{C}$, CH_4 在其中的干基摩尔比为 $12 \sim 28\%$, 此一段转化气经出口管 16 进入绝热式二段转化炉 17, 二段转化炉内填有催化剂。工艺用氧气经管 2 进入加热炉 7, 将其预热至 $250 \sim 350^\circ\text{C}$, 经管线 12 进入二段转化炉 17 的顶部, 与来自管线 16 的一段转化气在此经湍动混合后, 首先在顶部发生氢和氧的燃烧反应, 为继后的甲烷深度转化反应提供所需要的热量, 由管线 29 来的脱硫后的部分原料气进入二段转化炉, 在其非催化反应空间进行部分氧化反应。由管线 4 来的 CO_2 气进入加热炉 7 被预热至 $100 \sim 200^\circ\text{C}$, 经管线 13 与来自管线 16 的一段转化气混合后进入二段转化炉 17, 进行 $CH_4 + CO_2$ 的蒸气转化反应。当二段转化炉内转化反应进行到一定程度, 即出口温度达到 $800 \sim 1070^\circ\text{C}$ 时, 二段转化炉 17 出口气经管线 18 进入换热式一段转化炉 14 的管间, 将二段转化气高位工艺余热传递给管内的反应物, 自身温度降至 $500 \sim 750^\circ\text{C}$ 经管线 15 进入进/出口换热器 19, 将原料气预热至 $400 \sim 600^\circ\text{C}$, 自身温度再度降低后进入转化气废锅 20, 以副产蒸汽的形式进一步回收转化气中的热量, 然后经管线 21 进入锅炉给水预热器 22 及水冷却器 23, 用水将转化气冷却至 40°C 左右经管线 24 进入 PSA 变压吸附分离装置 25, 将转化气中部分 CO 分离出来, 送去作甲醇羰基合成醋酸的原料气, 分离 CO 后的尾气 27 因含有大量的 H_2 、 CO_2 及 CO 等有效组分, 送去作甲醇合成

气。用调节 PSA 副线阀的大小来控制甲醇的产量。转化气废锅 20 副产的蒸汽，经汽包分离水后由管线 28 送去总管。

获得的合成气在合成甲醇的过程中，从产生的弛放气中分离得到的 H_2 、富 CO_2 气及尾气又分别回到管线 3、管线 4 及管线 13（尾气用作燃料气）部位，实现资源循环使用。

最后所应说明的是：以上实施例仅用以说明而非限制本发明的技术方案，尽管参照上述实施例对本发明进行了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，依然可以对本发明进行修改和\或者等同替换，而不脱离本发明的精神和范围。

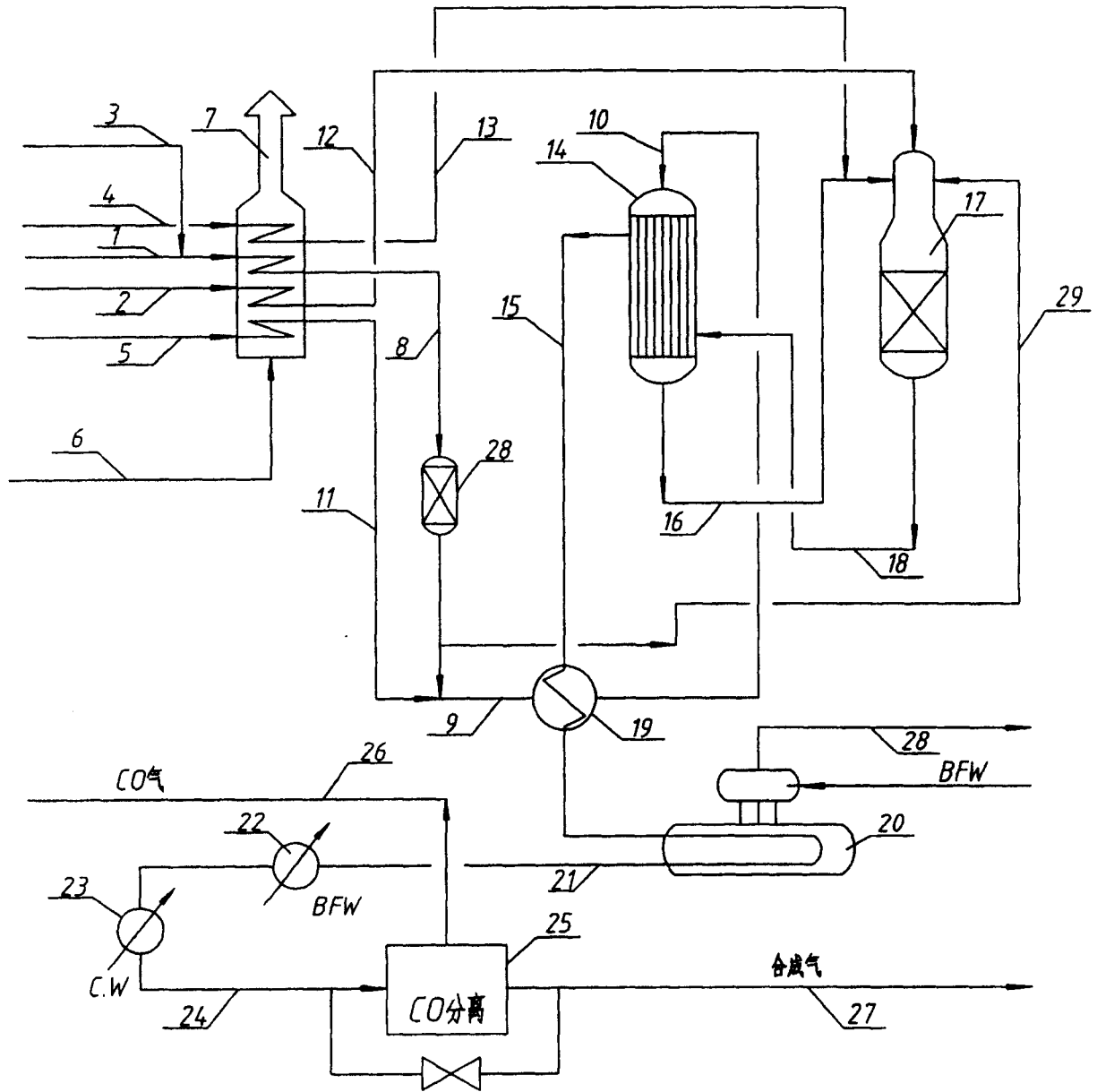


图1