

DB 13

河北省地方标准

DB 13/T 2299—2015

煤催化气化制合成天然气工艺技术规程

2015 - 12 - 07 发布

2016 - 02 - 01 实施

河北省质量技术监督局 发布

目 次

前言	II
引言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 工艺规程及工艺要求	2
附录 A（规范性附录） 催化剂回收液技术要求	15
附录 B（规范性附录） 气化用煤技术要求	16
附录 C（规范性附录） 炉煤技术要求涉及各项目测定试验方法	17

前 言

本标准依据GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由廊坊市质量技术监督局提出。

本标准主要起草单位：新奥科技发展有限公司、新奥集团知识产权与标准共享服务中心。

本标准主要起草人：李克忠、毛燕东、刘雷、郑岩、王会芳、武恒、康守国、祖静茹、芦涛、金亚丹、李景。

引 言

新奥自主开发的煤催化气化工序制合成天然气技术拥有自主知识产权，工艺技术创新点突出，已完成了关键技术的开发和验证，获取了大量试验数据及运行经验，主要技术指标达到了国际领先水平，拟通过本标准的出台有效推进该技术在中国乃至全世界的推广。

“本文件的发布机构提请注意，声明符合本文件时，可能涉及到如下相关的专利的使用：

4.3.4 煤催化气化工序操作技术规程中提及的气化炉具体结构参照专利ZL201520136095.X所述流化床气化炉及气化系统，进料系统具体结构参照专利ZL201420565663.3所述的气化炉进料系统，返灰系统具体结构参照专利ZL201520048964.3所述的返灰系统结构；

4.4.4粗煤气净化分离工序操作技术规程中提及的粗煤气净化分离工艺及操作流程参照专利ZL201520291230.8、ZL201520291278.9所述方法进行；

4.6.4 催化剂回收工序操作技术规程中提及的催化剂回收工艺流程参照专利ZL201520382976.X所述方法，流程中提及的补充催化剂配方及负载方法可参照专利ZL201010621029.3、ZL201210132896.X、ZL201210219747.7所述内容。

本文的发布机构对该些专利的真实性、有效性、和范围无任何立场。

该提及专利均为授权专利，持有人已向本文件的发布机构保证，他愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下，就专利授权许可进行谈判。该些专利持有人的声明已在发布机构备案。相关信息可以通过以下联系方式获得：

专利持有人姓名：新奥科技发展有限公司

地址：河北省廊坊经济技术开发区新奥工业园南区

请注意除上述提及的专利外，本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

煤催化气化制合成天然气工艺技术规程

1 范围

本标准对煤催化气化制合成天然气工艺的术语和定义、工艺流程、原料要求、设备及工艺参数要求、操作技术规程、产品要求及质检方法、卫生、安全及环保要求等均做了明确规定。

本标准适用于煤催化气化制合成天然气工艺，以下简称煤催化气化工艺。本标准可为煤催化气化产业示范基地及项目的建设、运行提供指导。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GBZ 2.1-2007 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素
- GB/T 211 煤中全水分的测定方法
- GB/T 212 煤的工业分析方法
- GB/T 214 煤中全硫的测定方法
- GB/T 219 煤灰熔融性的测定方法
- GB 474 煤样的制备方法
- GB/T 476-2001 煤的元素分析方法
- GB/T 3715 煤质及煤分析有关术语
- GB/T 4472-2011 化工产品密度、相对密度的测定
- GB/T 5447 烟煤黏结指数测定方法
- GB/T 12208-2008 人工煤气组分与杂质含量测定方法
- GB/T 13609-2012 天然气取样导则
- GB/T 13610-2003 天然气组成分析气相色谱法
- GB/T 14642-2009 工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定 离子色谱法
- GB/T 15321-1994 电厂粉煤灰渣排放与综合利用技术通则
- GB/T 15454-2009 工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法
- GB/T 27974-2011 建材用粉煤灰及煤矸石化学分析方法
- GB 31571-2015 石油化学工业污染物排放标准
- DZ/T 0064.49-1993 地下水水质检验方法 滴定法测定碳酸根、重碳酸根和氢氧根
- HG/T 2509-2012 甲烷化催化剂
- HG/T 2779-2009 一氧化碳耐硫变换催化剂（低压部分）
- HG/T 4120-2009 工业氢氧化钙
- YB/T 5075-2010 煤焦油

3 术语和定义

GB/T 3715界定的以及下列术语和定义适用于文件。

3.1

煤催化气化工工艺

煤在相对较低的温度下与气化剂（ H_2O 、 O_2 、 CO 、 H_2 等）在催化剂的催化作用下进行气化反应，生成富含甲烷的气体。

3.2

原料煤

负载催化剂之前的煤。

3.3

炉煤

负载催化剂后经过干燥处理达到煤催化气化工工艺入炉条件可用于催化气化反应的煤。

3.4

水洗

将煤催化气化工工艺气化后灰渣与水充分接触，使其中的水溶性催化剂进入水中，与灰渣分离的过程。

3.5

消解

使灰渣与消解剂发生化学反应，回收灰渣剩余催化剂的过程。

3.6

催化剂回收

对煤催化气化工工艺中添加的催化剂通过水洗、消解法进行回收的工艺过程。

3.7

催化剂溶液气洗

用二氧化碳气体对催化剂溶液进行处理的过程。

3.8

催化剂溶液浓缩

将催化剂溶液进行提浓的过程。

3.9

废灰渣

经过催化剂回收工序回收完催化剂后的残余灰渣。

4 工艺规程及工艺要求

4.1 工艺流程

本工艺包括炉煤制备、煤催化气化、催化剂回收、粗煤气净化分离、煤气甲烷合成5个部分。工艺流程示意图见图1。

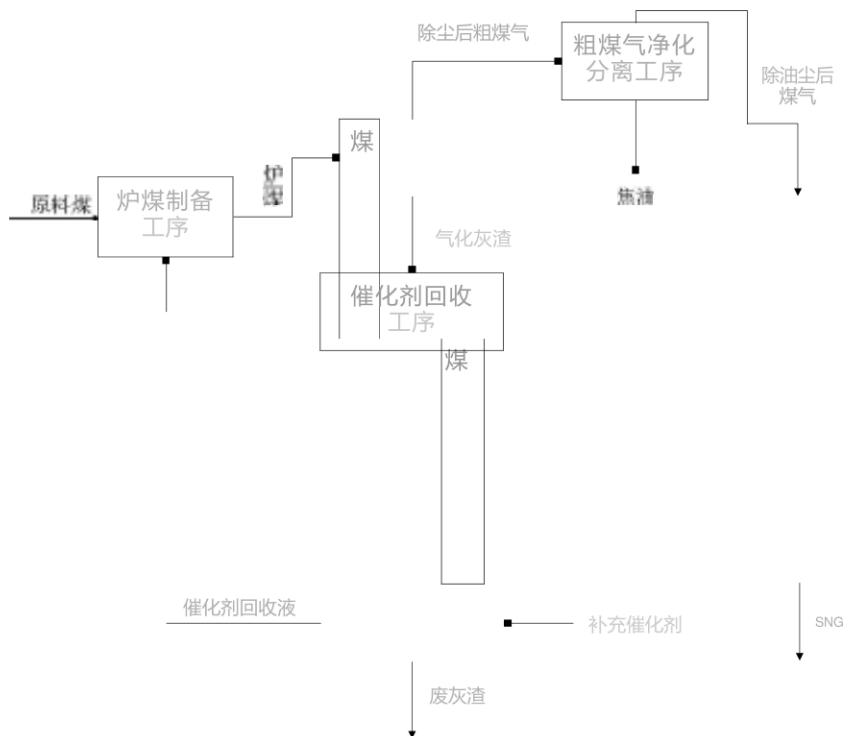


图1 煤催化气化工艺流程示意图

4.2 炉煤制备工序

4.2.1 工艺描述

本工序包括原料煤破碎筛分、催化剂负载及湿煤干燥三个工段，工艺流程见图2。

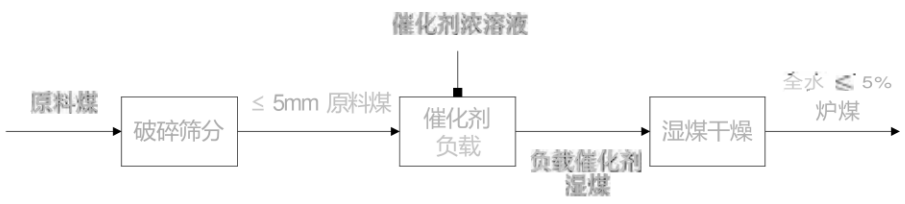


图2 炉煤制备工序工艺流程示意图

4.2.2 原料及辅助材料要求

本工序采用的各种原料、辅助材料要求见表1。

表1 原料及辅助材料要求

序号	名称		规格及要求
1	原料	原料煤	性能应符合附录 B 原料煤技术要求的规定
2		催化剂浓溶液	压力：(0.2~0.4)MPa(G)；温度：(20~40)℃；浓度：(40~44)%；性能指标符合附录 A 催化剂回收液技术要求的规定

3	辅助材料	低压蒸汽	压力：(0.4~0.6)MPa(G)；温度：饱和
4		低压氮气	压力：(0.5~0.6)MPa(G)；温度：≤40℃；纯度：99.6% (v/v)

4.2.3 参数要求

本工序主要设备及工艺参数要求见表2。

表2 主要设备及工艺参数要求

序号	工段名称	设备名称	工艺参数及要求	工艺指标
1	破碎筛分	破碎机	对粒度>5mm的原料煤进行破碎，常温、常压操作	破碎筛分后原料煤的粒径≤5mm，小于0.10mm的低于10%
2		弛张筛	对原料煤进行筛分分级，将粒度>5mm的筛上物送入破碎机继续破碎至粒度≤5mm，常温、常压操作	
3	催化剂负载	加湿搅拌机	按工艺指定催化剂负载量，称重定量原料煤及催化剂浓溶液，在搅拌机中搅拌均匀，常温、常压操作	控制催化剂负载量在设计范围内
4	湿煤干燥	蒸汽管回转干燥机	加热介质为低压饱和蒸汽，根据干燥机温度和出口炉煤水分及时调节蒸汽通入量；干燥过程中产生的水蒸汽由预热至(110~150)℃的干燥载气带出，防止干燥后的水分结露；除尘达到GB 31571-2015中关于颗粒物排放限值规定后的载气、水蒸汽引至安全地点排放。	保证干燥后得到的炉煤按照GB/T 211测得的全水分≤5%

4.2.4 本工序操作技术规程

4.2.4.1 破碎筛分工段

原料煤经带式输送机转运至筛分破碎厂房。在筛分破碎厂房内先经电磁除铁器除去煤中残留的铁器。原料煤进弛张筛进行筛分分级，粒度≤5mm 的粉煤经带式输送机转运至缓冲煤仓。粒度>5mm的筛上物进入破碎机破碎至粒度≤5mm。

4.2.4.2 催化剂负载工段

破碎筛分后的原料煤，经称重给料机定量给料，与催化剂浓溶液计量泵比值调节后，进入加湿搅拌机。经加湿搅拌均匀，得到工艺指定催化剂负载量的负载催化剂湿煤。

4.2.4.3 湿煤干燥工段

负载催化剂的湿煤进入蒸汽管回转干燥机进行干燥，得到水含量为≤5%的本工序目标产品，即炉煤，产品从干燥机下料口经旋转阀排出，通过埋刮板输送机和斗式提升机将炉煤运至煤催化气化工序。

从蒸汽管回转干燥机尾部排出的载气、水蒸汽及湿煤粉尘被引风机抽吸到脉冲袋式除尘器内进行气固分离，净化后达到GB 31571-2015中关于颗粒物排放限值规定后的载气、水蒸汽经引风机引至安全地点排放。

4.2.5 本工序产品要求及质量检验方法

本工序产品要求及质量检验方法见表3。

表3 产品要求及质量检验方法

序号	名称	规格及要求	质量检验方法
1	炉煤	压力：常压；温度：常温；全水分：≤5%（干燥后）；性能应符合附录 B 炉煤技术要求的规定，其中催化剂负载量根据煤种反应性调节确定，一般范围为（5~20）wt%	全水分的测定按照 GB/T 211 相关规定进行；炉煤技术要求按照附录 C 相关试验方法进行

4.2.6 卫生、安全及环保要求

在卫生、安全、环保方面，本工序应当注意以下问题：

- a) 对于产生粉尘较大的设备和作业区，采取机械通风及设置机械除尘装置，在每一个固体物料的转载点，均设置有除尘点或除尘装置，使排入大气的含尘浓度不超过 GB 31571-2015 国家允许排放标准规定的限值；
- b) 煤堆超过 3 米，堆放期一般不宜超过三个月（依据煤质特性不同严格控制，通常控制褐煤翻烧周期不超过一个月），应定期测量煤堆上、中、下三层不同方位煤层的温度。为防止煤的自然和爆炸，利用空分装置的氮气对原料贮仓进行惰化保护；
- c) 对于干燥机，设置物料温度检测，当温度超过设定值，采取水喷淋措施。

4.3 煤催化气化工序

4.3.1 工艺描述

本工序包括给煤系统、蒸氧系统、气化炉、排渣系统、气固分离系统五个工艺单元，见图3。

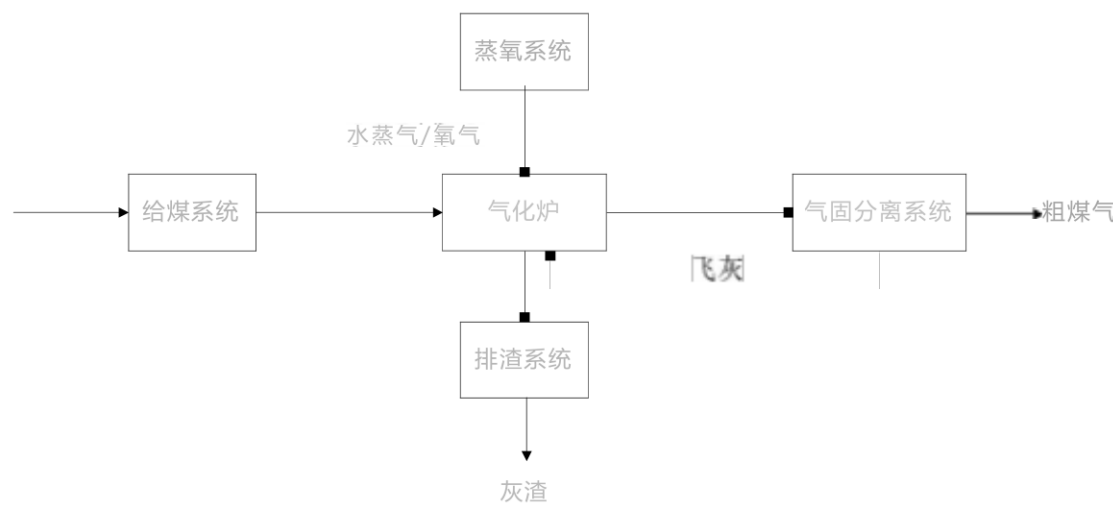


图3 炉催化气化工序工艺流程示意图

4.3.2 原料及辅助材料要求

本工序采用的各种原料、辅助材料要求见表4。

表4 原料及辅助材料要求

序号	名称		规格及要求
1	原料	炉煤	性能应符合附录 B 负载催化剂煤技术要求的规定
2		中压过热蒸汽	压力：≤4.6MPa(G)；温度：(400~600)℃
3		氧气	压力：≤4.3MPa(G)；温度：(20~40)℃；纯度：99.6% (v/v)
4	辅助材料	脱盐水	压力：(0.4~0.5)MPa(G)；温度：常温；铁：≤10mg/L；电导率：≤0.2 μS/cm
5		高压氮气	压力：≤9.0MPa(G)；温度：(40~60)℃；纯度：99.6%(v/v)
6		低压蒸汽	压力：(0.4~0.6)MPa(G)；温度：饱和

表 4 (续)

序号	名称		规格及要求
7	辅助材料	低压氮气	压力：(0.5~0.6)MPa(G)；温度：≤40℃；纯度：99.6%（v/v）
8		燃料气	压力：(0.1~0.2)MPa(G)；温度：常温；组成：天然气
9		开车空气	压力：(0.4~0.6)MPa(G)；温度：常温；

4.3.3 参数要求

本工序主要设备及工艺参数要求见表5。

表5 原料及辅助材料要求

序号	工段名称	设备名称	工艺参数及要求	工艺指标
1	给煤系统	星形给料器	对煤进行定量、输送, 操作压力: 常压~4.0MPa(G), 操作温度: 常温~80℃	完成进料煤的定量, 并输送至气化炉
2	气化系统	气化炉	(2~3.5)MPa(G)、(700~800)℃的条件下连续操作, 连续进排料, 提供一定的气固停留时间, 完成原料煤和气化剂的反应	得到高甲烷含量粗煤气, 并联产部分焦油副产物
3	分离系统	旋风分离器	两级旋风分离器, 于(2~3.5)MPa(G)、(650~750)℃进行粗煤气的气固分离, 将分离出的粉尘返回气化炉继续反应	分离效率大于95%
4	排渣系统	冷渣机	常压操作, 工作温度小于350℃, 将气化灰渣冷却并输送至催化剂回收单元	将灰渣冷却至温度低于100℃

4.3.4 本工序操作技术规程

4.3.4.1 给煤系统

含水约 5%, 粒度 $\leq 5\text{mm}$ 的常压炉煤经过给料系统在略高于气化炉压力下进入气化炉, 由炉煤制备工段送来的氮气、碎煤气固混合物流依次进入常压煤仓、变压煤仓和高压煤仓, 最后经星形给料器送入气化炉。

4.3.4.2 蒸氧系统

中压过热蒸汽与氧气以一定重量比在分布板静态混合器内混合成气化剂, 氧气和蒸汽在高于气化炉压力0.3MPa(G)的条件下经气体分布器连续进入气化炉, 与炉煤在气化炉中发生化学反应。

4.3.4.3 气化炉

煤催化气化炉以过热中压蒸汽和氧气作为气化剂, 在700℃~800℃、2MPa(G)~3.5MPa(G)条件下, 将煤气化。气化剂分两部分进入到气化炉内, 首先一部分中压过热蒸汽和氧气在分布板静态混合器内混合, 由分布板布气装置进入流化床层; 另一部分中压过热蒸汽与氧气在中心管静态分布器内混合, 由气化炉底部的中心管进入流化床层; 还有一股蒸汽由气化炉下渣环管进入流化床层。气化炉产生的煤气由炉顶排出。

4.3.4.4 气固分离系统

气化炉产生的含尘煤气经两级旋风进行除尘，除尘后粗煤气以2MPa(G)~3.5MPa(G)、650℃~750℃操作条件送至后续产品净化分离工序。分离出的飞灰循环回气化炉流化床层底部。经过两级旋风分离之后的粗煤气送往后续产品净化分离工序。

4.3.4.5 排渣系统

在气化炉中反应后的气化灰渣经过排渣系统送至催化剂回收单元。气化产生的2MPa(G)~3.5MPa(G)、350℃~450℃灰渣经变压灰锁泄压至常压后排入常压灰斗，然后经冷渣机送至催化剂回收单元。

4.3.5 本工序产品要求及质量检验方法

本工序产品要求及质量检验方法见表6。

表6 产品要求及质量检验方法

序号	名称	规格及要求	质量检验方法
1	粗煤气	煤气组分包括：H ₂ 、CO、CH ₄ 、CO ₂ 、N ₂ 、H ₂ S、轻油、粉尘	煤气组分及杂质含量的测定按GB/T 12208-2008 相关规定进行
2	催化气化灰渣	主要组分包括：固定碳、催化剂、灰分	固定碳及灰分的测定分别按GB/T 476-2001 碳元素分析、GB/T 212灰分分析相关规定进行； 此工序无需进行催化剂组分的测定，待回收处理后分析

4.3.6 卫生/安全及环保要求

4.3.6.1 对于产生粉尘较大的设备和作业区，采取机械通风及设置机械除尘装置，在每一个固体物料的转载点，均设置有除尘点或除尘装置，使排入大气的含尘浓度不超过 GB 31571-2015 中国允许排放标准规定的限值。

4.3.6.2 催化气化装置物料种类较少，但生产过程中有易燃、易爆、有毒物质，同时还有固体粉尘物质，要注意除尘、防腐和特殊管道的处理。

4.3.6.3 气化装置内有纯氧管线，生产过程中需对管道进行吹扫脱脂处理，同时需选择合适的材质；中压蒸汽管线属于高温高压管线，需做好管线的应力分析和保温处理。

4.4 粗煤气净化分离工序

4.4.1 工艺描述

本工序包括油洗除尘和间接冷凝两个工段，工艺流程见图4。

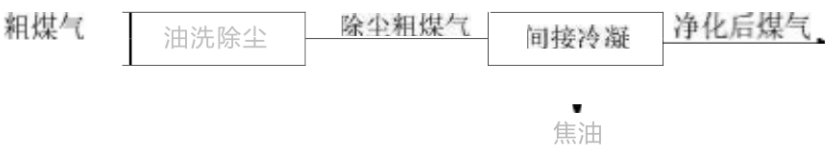


图4 粗煤气净化分离工序工艺流程示意图

4.4.2 原料及辅助材料要求

本工序采用的各种原料、辅助材料规格见表7。

表7 原料及辅助材料要求

序号	名称		规格及要求
1	原料	粗煤气	主要组成包括： H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 、 N_2 、 H_2S 、轻油、粉尘
2	辅助材料	除尘油	沸点：300~500℃

4.4.3 参数要求

本工序主要设备及工艺参数要求见表8。

表8 主要设备及工艺参数要求

序号	工段名称	设备名称	工艺参数及要求	工艺指标
1	油洗除尘	油洗喷淋塔	压力(2.0~3.5)MPa(G)，洗尘油加热至(300~500)℃喷入塔内	在塔喷头上设捕液层，以捕集被煤气带走的油滴
2	间接冷凝	一级换热器	压力(2~3.5)MPa(G)	一级换热器冷却效果达到出口气体降至300℃左右
3		二级换热器	压力(2~3.5)MPa(G)	二级换热器冷却效果达到出口气体降至40℃左右

4.4.4 本工序操作技术规程

4.4.4.1 油洗除尘工段：

首先进入粗煤气除尘系统：来自二旋出口的粗煤气进入油洗喷淋塔，除尘油经过贫油泵打入油洗塔，在油洗喷淋塔内与除尘油充分接触，除去煤气中的残余粉尘。除尘净化过的煤气送往间接冷凝系统。为防止除尘油被煤气带走，在塔喷头上设捕液层，以捕集被煤气带走的油滴。

4.4.4.2 间接冷凝工段：

经油洗除尘的煤气进入煤气除焦油工序。具体规程：经过油洗喷淋塔的气体进入一级换热器，由冷却水盘管冷却到300℃左右，凝出的重焦油落入煤气一级换热器下部釜中，换热器底部有预热装置，保证焦油的流动性，焦油积累够一定量后，排至重焦油收集罐储存。冷到300℃左右的煤气进入二级换热器，由冷却水盘管冷却到40℃左右。凝出的轻焦油和水落入二级换热器下部釜中，换热器底部有预热装置，积累够一定量后，排至油水分离罐。油水分离罐利用油与水的密度差将二者进行重力分离。油排至焦油储罐进行储存。净化后的气体和部分煤气水进入变换装置部分，剩余净化煤气水去往废水处理站。

4.4.5 本工序产品要求及质量检验方法

本工序产品要求及质量检验方法见表9。

表9 产品要求及质量检验方法

序号	名称	规格及要求	质量检验方法
1	净化后煤气	主要组成包括：H ₂ 、CO、CH ₄ 、CO ₂ 、N ₂ 、H ₂ S	煤气组分的测定按 GB/T 12208-2008 相关规定进行
2	焦油	主要组成包括：石脑油、中油、重油	焦油组分的测定按 YB/T 5075-2010 相关规定进行

4.4.6 卫生/安全及环保要求

在卫生、安全、环保方面，本工序应当注意以下问题：

产品净化分离程序中接触到的物料品种较少,主要是用于喷淋的洗尘油、间接冷凝过程中产生煤焦油、硫化氢及氨气，生产过程中要注意有害物质的刺激腐蚀，注意防腐保护。局部有尘产生的部位设置局部通风设施；防腐方面，在设备、管线的材料选择方面尽量选择合适的材质，建构筑物的有关方面做好防腐处理。

4.5 煤气甲烷合成工序

4.5.1 工艺描述

本工序将脱除粉尘和焦油后的煤气进行甲烷合成，具体由煤气变换、酸性气体脱除、甲烷合成三个工段组成，工艺流程见图5。



图5 煤气甲烷合成工序流程示意图

4.5.2 原料及辅助材料要求

本工序采用的各种原料、辅助材料要求见表10。

表10 原料及辅助材料要求

序号	名称	规格及要求
1	原料	煤气 主要组成包括：H ₂ 、CO、CH ₄ 、CO ₂ 、N ₂ 、H ₂ S
2		变换催化剂 钴、钼催化剂，性能要求符合 HG/T 2779-2009 相关规定
3		甲醇 密度： (0.791~0.792) t/m ³ (20℃) ; 馏程： (64.0~65.5) °C
4		甲烷化催化剂 钴、镍基催化剂，性能要求符合 HG/T 2509-2012 相关规定
5	辅助材料	低压蒸汽 压力： (0.4~0.6) MPa (G)； 温度： 饱和

表 10 (续)

序号	名称	规格及要求
6	辅助材料	中压过热蒸汽 压力: $\leq 4.6\text{MPa (G)}$; 温度: $(400\sim 600)^\circ\text{C}$
7		低压 N_2 压力: $(0.5\sim 0.6)\text{MPa (G)}$; 温度: $\leq 40^\circ\text{C}$; 纯度: $99.6\% (\text{v/v})$
8		高压 N_2 压力: $\leq 9.0\text{MPa (G)}$; 温度: $40\sim 60^\circ\text{C}$; 纯度: $99.6\% (\text{v/v})$
9		脱盐水 压力: $(0.4\sim 0.7)\text{MPa (G)}$; 温度: 常温
10		循环冷却水 上水: $(0.4\sim 0.6)\text{Mpa (G)}$, $(25\sim 35)^\circ\text{C}$ 回水: $(0.2\sim 0.4)\text{Mpa (G)}$, $(35\sim 45)^\circ\text{C}$

4.5.3 本工序主要设备及工艺参数要求

本工序主要设备及工艺参数要求如表11所示。

表11 主要设备及工艺参数要求

序号	工段名称	设备名称	工艺参数及要求	工艺指标
1	煤气变换	变换炉	参与变换反应的合成气量占总合成气量的三分之一; 三级变换炉, 操作压力 $(2\sim 3.5)\text{MPa (G)}$, 温度范围 $(240\sim 480)^\circ\text{C}$	调整 $\text{H}_2/\text{CO}=3$
2	酸性气体 脱除	甲醇洗涤塔	对干燥的原料气进行 H_2S 和 CO_2 的吸收。操作压力 $(5.8\sim 6.3)\text{MPa (G)}$, 操作温度 $(-55\sim -16.2)^\circ\text{C}$	保证去下游的净化气中 $\text{CO}_2 < 1\%$, $\text{H}_2\text{S} < 0.1\text{ppm}$
3		CO_2 解析塔	在操作压力 $(0.32\sim 0.47)\text{MPa (G)}$ 、操作温度 $(-49.41\sim -27)^\circ\text{C}$ 条件下对含硫和 CO_2 的甲醇液进行解析, 闪蒸出大部分 CO_2 和部分 H_2S , 保证离开塔顶的产品 CO_2 气中总硫含量 $\leq 5\text{ppm}$	保证离开 CO_2 解析塔顶部产品 CO_2 气中总硫含量 $\leq 5\text{ppm}$
4		H_2S 浓缩塔	在操作压力: $(0.19\sim 0.33)\text{MPa}$ 、操作温度 $(-62.43\sim 40)^\circ\text{C}$ 条件下将从 CO_2 解析塔出来的甲醇液中 H_2S 和部分 CO_2 进一步解析出来, 达到浓缩 H_2S 的目的, 控制离开塔顶尾气中硫含量 $\leq 5\text{ppm}$	控制离开 H_2S 浓缩塔顶部尾气中硫含量 $\leq 5\text{ppm}$
5		尾气洗涤塔	在操作压力 $(0.15\sim 0.32)\text{MPa (G)}$ 、操作温度 $(10\sim 40)^\circ\text{C}$ 条件下对 CO_2 产气和 H_2S 浓缩塔的尾气用脱盐水进一步洗涤, 使尾气中的甲醇得以回收后经尾气放空筒排入大气	保证达到尾气排放标准
6	甲烷合成	甲烷化反应器	对自低温甲醇洗的含有 CO 和 H_2 净化气在甲烷化催化剂的作用下进行高温 $(600\sim 650)^\circ\text{C}$ 两级甲烷化反应和低温 $(320\sim 450)^\circ\text{C}$ 补充甲烷化反应, 保证产品气中甲烷气体 $>96\%$	保证产品气中甲烷含量 $(\text{V}\%) > 96\%$

4.5.4 本工序操作技术规程

4.5.4.1 煤气变换工段

煤气变换装置的任务是将煤气中的CO变换为H₂，以满足合成气对甲烷合成要求H₂/CO = 3，同时回收变换反应热，最后将煤气冷却到40℃送入低温甲醇洗装置。煤气中H₂/CO = 1.6，工艺上可根据甲烷合成对H₂/CO的要求，采用小部分煤气进变换装置，大部分走旁路。

来自粗煤气净化分离工序的除尘除油煤气首先经过串联的换热器利用变换气的热使煤气升温到所需的初始温度，进入变换炉。为控制变换装置出口的CO及H₂的含量，变换炉设有副线以满足甲烷合成气H/C调节的需要。变换系统的催化剂升温还原设有专用升温还原系统，用氮气为载热体升温还原。

4.5.4.2 酸性气体脱除工段

采用低温甲醇洗工艺，即以冷甲醇为吸收溶剂，利用甲醇在低温下对酸性气体溶解度极大的特性，脱除原料气中的酸性气体。低温甲醇洗工艺气体净化度高，选择性好，净化气中总硫可降至0.1ppm，CO₂可脱至20ppm。甲醇液在脱除CO₂和H₂S的同时可脱除其它众多杂质，这些组份不会被带入下游产生腐蚀、发泡和堵塞。

来自变换的变换气在40℃下进入低温甲醇洗装置，经过换热器冷却到20℃，再经分离器分离出甲醇水溶液后，干燥的原料气进入甲醇吸收塔底部。在塔内用从顶部进入的低温甲醇经过逐步吸收，脱除原料气中的CO₂和H₂S。甲醇在吸收塔吸收CO₂和H₂S后，经换热及氨冷却被送至闪蒸罐闪蒸，去除部分CO₂及溶解的H₂以便回收利用。从闪蒸罐出来的进入H₂S浓缩塔，进一步被氮气气提出CO₂，后送入尾气洗涤塔，再经尾气放空筒排入大气，故留在甲醇液中气体里的H₂S+CO₂含量相对提高，达到了浓缩 H₂S之目的。从H₂S浓缩塔底部出来的甲醇液经换热后连同从甲醇水分离塔蒸馏出的甲醇溶液进入甲醇再生塔进行再生。

4.5.4.3 甲烷合成工段

甲烷化是将低温甲醇洗送来的气体中所含的CO及少量CO₂加H₂在甲烷化催化剂作用下，经过高温和低温的合成反应，制取甲烷成品气体（代用天然气，简称SNG）。成品气中甲烷含量>96%，其能源转化效率在当前煤化工制取替代天然气项目中为最高，而单位热值水耗最低。

来自低温甲醇洗的原料气除小部分送往PSA供催化剂还原使用外，首先原料气进行换热提温，经分离器分离掉未被汽化的液态水，加热后的合成原料气进脱硫槽进行脱硫。脱硫后的合成原料气在原料预热器中进一步加热后进入四级甲烷化反应器进行甲烷化反应。甲烷化反应器的出口气经换热器降温后，最终在SNG循环冷却器中降温，所产生的工艺冷凝水在气液分离器中除去，成品气从分离器的顶部出来送至首站，完成甲烷化合成任务，成品气中甲烷含量大于96%。

4.5.5 本工序产品要求及质量检验方法

本工序产品要求及质量检验方法见表 12。

表12 产品要求及质量检验方法

序号	名称	规格及要求	质量检验方法
1	SNG	CH ₄ : >96% (V%)	SNG 的取样及分析测定方法按 GB/T 13609-2012、GB/T 13610-2003 相关规定进行

4.5.6 卫生/安全及环保要求

4.5.6.1 在本工艺流程中，有多种有毒、有害、易燃、易爆的气体 and 液体，本装置要注意除尘、防腐和特殊管道的处理。

4.5.6.2 酸性气体脱除工段运行过程中，设备和管线上会形成含有硫化铁或铁的沉积物，在干燥状态与空气或氧气接触会自燃，需要用水、水蒸气或液体工作介质湿润自然沉积物钝化。

4.5.6.3 按照 GBZ 2.1-2007 化学有害因素相关规定，各种物料在空气中的最高允许浓度 $CO \leq 30\text{mg}/\text{m}^3$ ， $H_2S \leq 10\text{mg}/\text{m}^3$ ， $CH_3OH \leq 50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

4.6 催化剂回收工序

4.6.1 工艺描述

本工序包括多级逆流水洗、消解、 CO_2 气洗、浓缩、新鲜催化剂补充五个工段，工艺流程见图6：

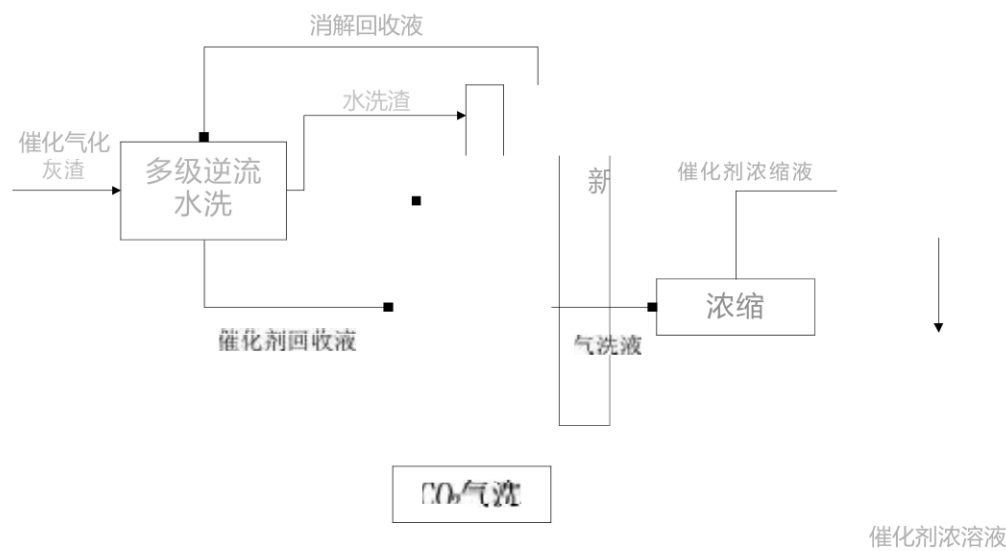


图6 催化剂回收工序工艺流程示意图

4.6.2 原料及辅助材料要求

本工序采用的各种原料、辅助材料要求见表13。

表13 原料及辅助材料要求

序号	名称		规格及要求
1	原料	催化气化灰渣	主要成分包括：固定碳、催化剂、灰分
2		催化剂	单组份催化剂、复合催化剂、廉价催化剂等
3		石灰	工业级 HG/T4120-2009
4		二氧化碳	(0.2~0.4)MPa(G)
5		新鲜水	压力：(0.4~0.6)MPa(G)； 温度：常温
6	辅助材料	循环水	进水压力：≥0.4MPa(G)， 进水温度：≤32℃； 出水压力：≥0.2MPa(G)， 出水温度：≤40℃
7		中压蒸汽	压力：(1.5~2.5)MPa(G)； 温度：饱和
8		低压蒸汽	压力：(0.2~0.5)MPa(G)； 温度：饱和
9		高压氮气	压力：(2.0~3.0)MPa(G)； 温度：≤40℃

10		低压氮气	压力：(0.3~0.5)MPa(G)；温度：≤40℃
----	--	------	----------------------------

4.6.3 参数要求

本工序主要设备及工艺参数要求见表14。

表14 主要设备及工艺参数要求

序号	工段名称	设备名称	工艺参数及要求	工艺指标
1	多级逆流	水洗罐	多级，常压、(70~90)℃下进行	可溶性钾回收率达到98%
2	水洗	带式过滤机	水洗渣水分离	渣中水含量小于20%
3	消解	消解反应器	在(800~1000)kPa(G)、(160~200)℃下进行	不溶性钾回收率达到95%
		带式过滤机	消解渣水分离	渣中含水量小于20%
4	CO ₂ 气洗	气洗塔	(180~220)kPa(G)、54℃(塔顶)~29℃(塔底)进行	确保溶液中的SiO ₃ ²⁻ 、AlO ₂ ⁻ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 与CO ₂ 反应生成沉淀
5	浓缩	多效蒸发器	在(-20~-70)kPa(G)、(65~108)℃下进行	溶液浓度达到35~45%
6	补充新鲜催化剂	催化剂配置槽	搅拌至混合均匀	达炉煤制备工序定量所需催化剂量

4.6.4 本工序操作技术规程

4.6.4.1 水洗工段

来自煤催化气化工序的灰渣进入水洗工段，水洗工段为多级逆流水洗工艺流程，水洗搅拌时间为20min。经过多级逆流水洗操作回收灰渣中可溶性钾催化剂后，水洗渣进入消解工段，利用消解反应回收灰渣中不溶性钾催化剂。催化气化灰渣首先进入第一级水洗罐，在充氮保护情况下与来自第二级水洗罐内的水洗液进行水洗操作，第一级水洗渣水送至第一级水洗带式过滤机，将渣水进行分离。第一级水洗催化剂回收液进入催化剂溶液贮槽，第一级滤渣进入第二级水洗罐，与来自第三级水洗罐的水洗液进行水洗操作，依次类推，经过多级水洗过程得到的水洗渣进入消解工段，作为消解反应的原料。

4.6.4.2 消解工段

消解反应器接收一定量灰渣后，加入一定量的消解剂，再加入经消解反应水预热器预热至反应温度的二次蒸汽冷凝水，并在渣消解反应器夹套中通入中压蒸汽后，开动搅拌保持2h，然后停止向消解罐夹套通蒸汽；消解液利用渣消解反应器的压力压至消解液冷却器将物料温度降至60℃左右，将消解产物排至消解带式过滤机。消解产物先在滤带前部将其中的水脱除，然后用二次蒸汽冷凝水洗涤并脱水，滤出的滤渣送至装车缓冲仓后装入汽车运出，滤液进入水洗工段作为第六级水洗罐的水洗液。

4.6.4.3 气洗工段

催化剂溶液贮槽的回收催化剂溶液经过泵输送，进入气洗塔上部，与二氧化碳气体逆流接触，进行气洗。二氧化碳与溶液中S²⁻反应生成H₂S进入气相，与未反应的二氧化碳由塔顶部排至大气；二氧化碳与溶液中的SiO₃²⁻、AlO₂⁻、Ca²⁺、Mg²⁺反应生成沉淀，并与催化剂溶液一起由塔底排出。从气洗塔底部排出的气洗溶液经泵输送进入气洗渣过滤器，气洗后滤液排至贮槽储存，滤渣外排。

4.6.4.4 浓缩工段

气洗液贮槽储存的催化剂溶液经多效蒸发进料泵加压后送至多效蒸发器进行浓缩。多效蒸发器蒸出的二次蒸汽冷凝水首先贮存在二次蒸汽冷凝水罐中，然后经泵送至催化剂回收单元回用；在多效蒸发器浓缩后的催化剂溶液经冷却器冷却后送至催化剂配制槽，

4.6.4.5 新鲜催化剂补充

在催化剂配置槽中补充少量催化剂后，催化剂浓溶液送至炉煤制备工序进行催化剂负载。根据气化所用煤种特点，按适宜的负载方法补充响应催化剂。

4.6.5 本工序产品要求及质量检验方法

本工序产品要求及质量检验方法见表15。

表15 产品要求及质量检验方法

序号	名称	规格及要求	质量检验方法
1	催化剂浓溶液	压力：(0.2~0.4)MPa(G)；温度：(20~40)℃； 浓度：(40~44)%；性能指标符合附录 A 催化剂回收液技术要求的规定	催化剂浓溶液组分按附录 A 相关标准规定进行
2	废灰渣	排出、综合利用符合 GB/T 15321-1994 相关规定	废灰渣的取样及组分分析按 GB/T 27974-2011 相关规定进行

4.6.6 卫生/安全及环保要求

在卫生、安全、环保方面，本工序应当注意以下问题：

- a) 对于产生粉尘较大的设备和作业区，采取机械通风及设置机械除尘装置，在每一个固体物料的转载点，均设置有除尘点或除尘装置，使排入大气的含尘浓度不超过 GB 31571-2015 中国家允许排放标准规定的限值；
- b) 催化剂回收工序物料品种较少，无易燃、易爆、有毒物质，但生产过程中会有固体粉尘物质、碱性液体，所以本工序装置要注意防尘、防腐。防尘方面，固体物料的输送尽量采用密闭输送方式，局部有尘产生的部位设置局部通风除尘设施；防腐方面，在设备、管线的材料选择方面尽量选择合适的材质，建构筑物的有关方面做好防腐处理。

附 录 A
(规范性附录)
催化剂回收液技术要求

A.1 标准中涉及的催化剂回收液要满足相关技术要求的规定，见表A.1所示。

表A.1 催化剂回收液的技术要求

序号	项目	要求	检验方法
1	外观	清澈透明、无分层	目测法
2	密度, g/cm ³	1.35~1.40	按GB/T 4472-2011中 4.3.1规定进行
3	CO ₃ ²⁻ 、HCO ₃ ⁻ 总浓度 ^a , g/L	270~310	按DZ/T 0064.49-1993 规定进行
4	Cl ⁻ , mg/L	<250	按GB/T 14642-2009 规定进行
5	SO ₄ ²⁻ , mg/L	<800	按GB/T 14642-2009 规定进行
6	K ⁺ , g/L	350~400	按GB/T 15454-2009 规定进行
7	Na ⁺ , g/L	<15	按GB/T 15454-2009 规定进行
^a 分别测出CO ₃ ²⁻ 、HCO ₃ ⁻ 浓度值，再将两者进行加和。			

附 录 B
(规范性附录)
气化用煤技术要求

B.1 标准中所涉及的原料煤及炉煤要满足相关技术要求规定，见表B.1、B.2 所示。

表B.1 原料煤的技术要求

序号	项目	级别	技术要求	检验方法
1	全水分 M_t , %	I 级 II 级 III 级	≥ 10.0 $>10.0 \sim 20.0$ $>20.0 \sim 40.0$	按照GB/T 211相关规定进行
2	灰分 A_d , %	I 级 II 级 III 级	≤ 10.0 $>10.0 \sim 20.0$ $>20.0 \sim 30.0$	按照GB/T 212相关规定进行
3	全硫 $S_{t,d}$, %	I 级 II 级 III 级	≤ 1.00 $>1.00 \sim 2.00$ $>2.00 \sim 3.00^a$	按照GB/T 214相关规定进行
4	黏结指数 G	I 级 II 级	≤ 20 $>20 \sim 50$	按照GB/T 5447相关规定进行
^a 全硫大于 3.00%的煤也可用于流化床气化。				

表B.2 炉煤的技术要求

序号	项目	技术特征	技术要求	检验方法
1	粘结性	焦渣特征	1、2、3	按附录C规定的相关试验方法进行
2	反应性	碳转化率，%	≥60	
3	结渣性	煤灰熔融性软化温度 ST，℃	>T ₁	
4		烧结温度，℃	>T ₁	
5	催化剂回收	催化剂回收率，%	≥95	
注：焦渣特征1、2、3指焦渣特征代号为1型、2型、3型； T ₁ 为催化气化工艺操作温度，非固定值，根据工艺具体条件不同可在一定范围（600℃~800℃）内调整。				

附 录 C (规范性附录)

炉煤技术要求涉及各项目测定试验方法

本附录规定了附录2表B.2中各项的测定方法，具体包括：

(1) 炉煤粘结性试验

a) 设备及装置

气氛马弗炉：可通入催化气化工工艺气氛包含的气化剂（ H_2O 、 CO 、 H_2 ），使马弗炉内反应气氛尽可能接近煤催化气化工工艺气化炉内反应气氛。

b) 测定步骤

设定气氛马弗炉操作温度为700℃、操作压力为3.5MPa(G)、炉内气氛为催化气化工工艺所用气化剂（ H_2O 、 CO 、 H_2 ）气氛，之后按GB/T 212中焦渣特征测定步骤进行试验，参照规定的焦渣特征八类分类标准获得试样的焦渣特征。

(2) 炉煤反应性试验

a) 设备及装置

配备水蒸气气路的小型固定床反应装置，反应器内径为22 mm并具有足够长度的恒温区。

b) 测定步骤

称取质量为10g的炉煤，置于小型固定床反应装置中，设定反应条件为700℃、3.5MPa(G)、水蒸气气氛，控制水蒸气与煤质量比为3，反应时间为3小时，计量产品气总体积流量V，通过气相色谱分析产品气中各组分体积含量XC（C分别为各气体组分如 CO 、 H_2 、 CH_4 等），进而计算碳转化率。

c) 碳转化率的计算见式（C.1）

$$C = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

C —— 碳转化率，%；

m —— 试样中碳质量，其值为试样质量10×试样碳含量C（按GB/T 476规定进行），单位为克（g）；

m_1 —— 产品气 CO 中碳质量，其值为产品气总体积流量 $V \times X_{CO} \times \text{密度 } \rho_{CO} \times 12 / \text{摩尔质量 } M_{CO}$ ，单位为克（g）；

m_2 —— 产品气 CO_2 中碳质量，其值为产品气总体积流量 $V \times X_{CO_2} \times \text{密度 } \rho_{CO_2} \times 12 / \text{摩尔质量 } M_{CO_2}$ ，单位为克（g）；

m_3 —— 产品气 CH_4 及 C_nH_m （ $n=2\sim4$ ）中碳质量，其值为产品气总体积流量 $V \times 12 \times (X_{CH_4} \times \text{密度 } \rho_{CH_4} / \text{摩尔质量 } M_{CH_4} + X_{C_nH_m} \times \text{密度 } \rho_{C_nH_m} / \text{摩尔质量 } M_{C_nH_m})$ ，单位为克（g）。

(3) 炉煤结渣性试验

a) 设备及装置

气氛马弗炉：可通入催化气化工工艺气氛包含的气化剂（ H_2O 、 CO 、 H_2 ），使马弗炉内反应气氛尽可能接近煤催化气化工工艺气化炉内反应气氛。

等离子体低温灰化仪。

灰熔点测定仪。

压差法烧结温度测定装置：可通入催化气化工工艺气氛包含的气化剂（ H_2O 、 CO 、 H_2 ），使烧结温度测定装置内反应气氛尽可能接近煤催化气化工工艺气化炉内反应气氛。

b) 测定步骤

对炉煤进行制灰处理：该制灰工艺采用低温灰化方法，即采用催化气化工序气氛（ H_2O 、 CO 、 H_2 ）下马弗炉低温灰化（ $550^\circ C$ ）；或采用等离子体低温灰化（高频电场中将通至反应器中的低压氧气激发成为低温、低密度的等离子体，使其中的原子态氧接触有机试样，使有机物缓慢氧化分解），灰化温度一般在（ $100\sim 200$ ） $^\circ C$ 。低温灰化法可防止采用传统 $800^\circ C$ 左右高温灰化导致的灰样因组成、结构发生变化不能完全代表灰在原煤中的本征性质和结构进而导致试验结果失真，且高温下负载催化剂煤粉中添加的钾基催化剂易挥发损失，致使测试结果和实际存在较大偏差。

针对得到的灰样按照GB/T 219规定进行灰熔点测定，得到灰熔融软化温度ST。

于烧结温度测定装置采用压差法测煤灰烧结温度，设定压力为3.5MPa、反应气氛为催化气化工序反应气氛（ H_2O 、 CO 、 H_2 ），检测床层压差随温度变化趋势。当烧结发生时，压差随温度变化的曲线上有一个转折点，此点所对应的温度即为烧结温度。

(4) 催化剂回收率测定试验

a) 设备及装置

水洗罐：操作温度为（室温 $\sim 100^\circ C$ ），配备搅拌装置、测温计及控温装置；

消解釜：操作温度为（室温 $\sim 200^\circ C$ ），配备搅拌装置、测温计及控温装置。

b) 测定步骤

收集（2）中煤反应性试验中气化评价后全部气化残渣，将之置于（ $105\sim 110$ ） $^\circ C$ 干燥箱中，在干燥氮气流中干燥至质量恒定，称重；也可称取一定量炉煤置于催化气化装置中进行煤气化反应，收集全部反应后残渣进行催化剂回收。

将收集的干燥后的残渣，置于水洗罐中进行水洗处理，控制水渣质量比为4、水洗温度 $80^\circ C$ 、水洗时间20min，之后对水洗罐中悬浊液进行过滤处理，测定水溶液中钾质量，过滤得到的滤渣进行消解处理回收不可溶性钾基催化剂；将滤渣置于消解釜中，控制消解釜温度为 $180^\circ C$ ，消解时间2h、K/Ca摩尔比为2:1，之后对消解釜中悬浊液进行过滤处理，测定水溶液中钾质量。

c) 催化剂回收率的计算见式（C.2）

$$X = \frac{m_1 + m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

式中：

X —— 催化剂回收率，%；

m —— 气化评价用负载催化剂煤粉中钾质量，单位为克（g）；

m_1 —— 水洗处理回收的钾质量，单位为克（g）；

m_2 —— 消解处理回收的钾质量，单位为克（g）。