

ICS XXXXXXX
CCS X XXX

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—20XX

《焦炉煤气制 LNG 联产合成氨技术规范》

Technical code for co-production of LNG and Ammonia from
coke oven gas

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

目 次

前 言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 工艺技术路线	2
4.1 技术工艺	2
4.2 净化	2
4.3 甲烷化	3
4.4 液化	3
4.4 氨合成	3
5 工艺流程	3
6 技术要求	4
6.1 焦炉煤气组成及杂质含量要求	4
6.2 净化	5
6.3 甲烷化	6
6.4 深冷液化	6
6.5 氨合成	6
7 资源循环利用与环保要求	6
8 分析化验要求	8
8.1 气体取样方法	8
8.2 气体成分测定	8
8.3 热值的测定	8
图 1 焦炉煤气制 LNG 联产合成氨工艺流程	4

表 1	典型焦炉煤气组成（干基%V）	4
表 2	焦炉煤气的杂质含量	5
表 3	精脱硫工艺及其使用条件	5
表 4	氮气质量指标	6
表 5	焦炉煤气制 LNG 联产合成氨排放物的产生与处理	7

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：新地能源工程技术有限公司、上海国际化建工程咨询有限公司。

本文件主要起草人：孙猛、朱庆满、史立杰、刘莹、郑忠英、王冬一、李丹、李亚萍、卜翠娜。

焦炉煤气制 LNG 联产合成氨技术规范

1 范围

本文件规定了利用焦炉煤气为原料，通过甲烷化制 LNG 联产合成氨工艺技术路线、工艺流程、技术要求、资源循环利用与环保要求以及分析化验要求。

本文件适用于以焦炉煤气为原料制 LNG 联产合成氨项目的新建、扩建或改建工程。焦炉煤气制 LNG 联产合成氨技术规范，除应执行本规范外，尚应符合国家现行有关规范的规定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本技术规范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技术规范。凡是未注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本技术规范。

- GB/T 536 液体无水氨
- GB/T 601 化学试剂标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则
- GB/T 5274 气体分析校准用混合气体的制备
- GB 6222 工业企业煤气安全规程
- GB/T 6682 分析实验室用水的规格和试验方法
- GB/T 7715 工业用乙烯
- GB/T 8570 液体无水氨的测定方法
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB/T 9722 化学试剂气相色谱法通则
- GB/T 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法
- GB/T 12208 人工煤气组分与杂质含量测定方法
- GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
- GB/T 20368 液化天然气（LNG）生产、储存和装运
- GB/T 28901 焦炉煤气组分气相色谱分析方法
- GB/T 38753 液化天然气
- GB/T 50109 工业用水软化除盐设计规范
- HJ/T 399 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法
- HJ 535 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
- HG/T 5613 工业用异戊烷
- JJG 975 化学需氧量（COD）测定仪检定规程
- SH/T 0553 工业丙烷、丁烷

3 术语和定义

3.1

焦炉煤气 coke-oven gas

是指炼焦用煤在焦炉中隔绝空气高温干馏后产生的可燃性混合气体。

3.2

焦炉煤气净化 Gas purification

预净化：将焦炉煤气中萘、焦油、无机硫等可凝杂质含量降低。

精脱硫：将焦炉煤气中的有机硫转化为无机硫，使脱硫后的气体总硫含量符合下游工段的杂质含量要求。

3.3

甲烷化 methanation

将净化后的焦炉煤气中所含的一氧化碳、二氧化碳和氢气，在催化剂作用下生成甲烷和水。

3.4

合成天然气 synthetic natural gas; SNG

是指以焦炉煤气为原料气，经过甲烷化工序后制取的以甲烷、氢气为主要成分的气体，称为合成天然气。

3.5

富氢气 hydrogen-rich gas

合成天然气经深冷液化分离出的氢气含量很高的混合气体。与纯氢气不同，富氢气中还包含一定量的其他气体成分，如氮气、甲烷等。

3.6

富氮气 nitrogen-rich gas

合成天然气经深冷液化分离出的氮气含量很高的混合气体。与纯氮气不同，富氮气中还包含一定量的其他气体成分，如氢气、甲烷等。

3.7

氨合成 ammonia synthesis

在氨合成塔内，氢气和氮气经催化反应合成氨的过程。

3.8

液化天然气 liquefied natural gas (LNG)

一种低温无色液态流体，主要组分是甲烷，可能含有少量乙烷、丙烷、丁烷、氮或天然气中常见的其他组分。

4 工艺技术路线

4.1 技术工艺

焦炉煤气经净化、甲烷化、液化分离得到液化天然气（LNG），利用液化分离出的富氢气、富氮气合成氨。

主要工艺技术为：焦炉煤气预净化采用吸附法，精脱硫采用成熟可靠的催化加氢转化串中温干法脱硫工艺；甲烷化采用甲烷合成技术，使焦炉煤气中的一氧化碳、二氧化碳与氢气在催化剂作用下反应生成合成天然气（SNG）；液化分离采用混合冷剂制冷与低温精馏工艺将含氢、氮和 SNG 液化成 LNG，并分离出富氮气和富氢气；混合后的氮氢气经加压在氨合成塔内发生催化反应合成氨气。

4.2 净化

4.2.1 预净化

采用吸附剂吸收焦炉煤气中含有的萘、焦油等可凝杂质，使气体中焦油、萘含量降到 $1\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下。采用脱硫剂将焦炉煤气中的无机硫 (H_2S) 降至 $\leq 20\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

4.2.2 精脱硫

焦炉煤气升温后在铁钼催化剂的作用下，煤气中的不饱和烃、有机硫化物 (COS 、硫醚、硫醇、 CS_2 、噻吩等)、氧等与氢气发生反应，不饱和烃转化为饱和烃、有机硫转化为易于脱除的 H_2S 。经换热后进入中温脱硫槽，无机硫被吸收。

自中温脱硫槽出来的煤气进入二级加氢转化器，在镍钼催化剂作用下进一步加氢转化，有机硫的转化率 $\geq 99\%$ ，经氧化锌脱硫槽后的焦炉煤气中总硫量为 0.1ppm 以下，经换热器换热后送往下游工段。

4.3 甲烷化

焦炉煤气中含有 $10\%v$ 左右的一氧化碳和二氧化碳、 $55\%v$ 左右的氢气，甲烷化是在一定的温度和压力下将一氧化碳和二氧化碳催化加氢转化为甲烷，产品气 SNG 送入 LNG 液化工段。

4.4 液化

4.4.1 从甲烷化工段送来的合成天然气 (SNG) 首先经过净化单元脱除微量氨、水、汞等杂质。首先脱除合成天然气中的氨。采用吸附法脱除气体中的汞，即采用载硫活性炭使汞与硫发生化学反应生成硫化汞并吸附在活性炭上。脱水采用成熟可靠的等压变温吸附工艺，利用分子筛在低水汽分压下的高吸附特性对水进行吸附脱除。脱水塔分子筛的再生使用一路合成天然气作为再生气，完成再生后，返回入口与另一路合成天然气汇合，进入脱水塔完成净化。整个脱水过程通过控制相应程控阀实现脱水塔吸附、再生及冷吹的交替进行。

4.4.2 深冷液化分离包括冷箱、高、低压精馏塔等设备。净化、预冷后的合成天然气进入冷箱中冷却后抽出，作为热源为低压精馏塔的塔釜供热，同时自身被冷却，然后重新返回冷箱进一步冷却后抽出，进入高压精馏塔。富氢气从高压精馏塔塔顶馏出，含氮气的 LNG (此时 SNG 已全部液化) 从塔底抽出，经节流降压进入低压精馏塔，其中富氮气从塔顶馏出，LNG 从塔底抽出。抽出的 LNG 返回冷箱继续降温、过冷至约 -162°C 后从冷箱抽出，经节流后送至 LNG 储罐储存。副产的富氢气、富氮气作为原料气输送至氨合成工段。

4.4.3 合成天然气液化所需的冷量由混合冷剂压缩系统提供，混合冷剂为氮气、甲烷、乙烯、丙烷、异戊烷的混合物，按照一定比例补入混合冷剂制冷循环，并通过调节冷剂组成来实现变负荷调节。深冷分离所需的冷量由循环氮气压缩系统提供。

4.4 氨合成

自前序深冷装置来的富氢气和富氮气按照氢气：氮气为 $3:1$ (摩尔比) 左右混合后，送合成气压缩机压缩并经过热交换器预热后，进入氨合成塔，在高温、高压下经催化反应合成氨。反应生成的含氨混合气经过废锅、锅炉给水预热器等热回收设备回收热量后，再经水冷器、冷交换器、氨冷器等多级换热冷却和冷凝后，送至高压氨分离器中进行气液分离，分离出的气体返回氨合成塔循环利用，分离出的液体送低压氨分离器中进一步闪蒸分离得到液氨产品，最终送至罐区。

5 工艺流程

焦炉煤气制 LNG 联产合成氨工艺流程主要包括净化、甲烷合成、深冷液化、氮氢气压缩、氨合成等工段,工艺流程、过程产物、副产物及相关排放物如图 1 所示。生产过程中安全要求应按 GB 50160、GB 50183 的规定执行。

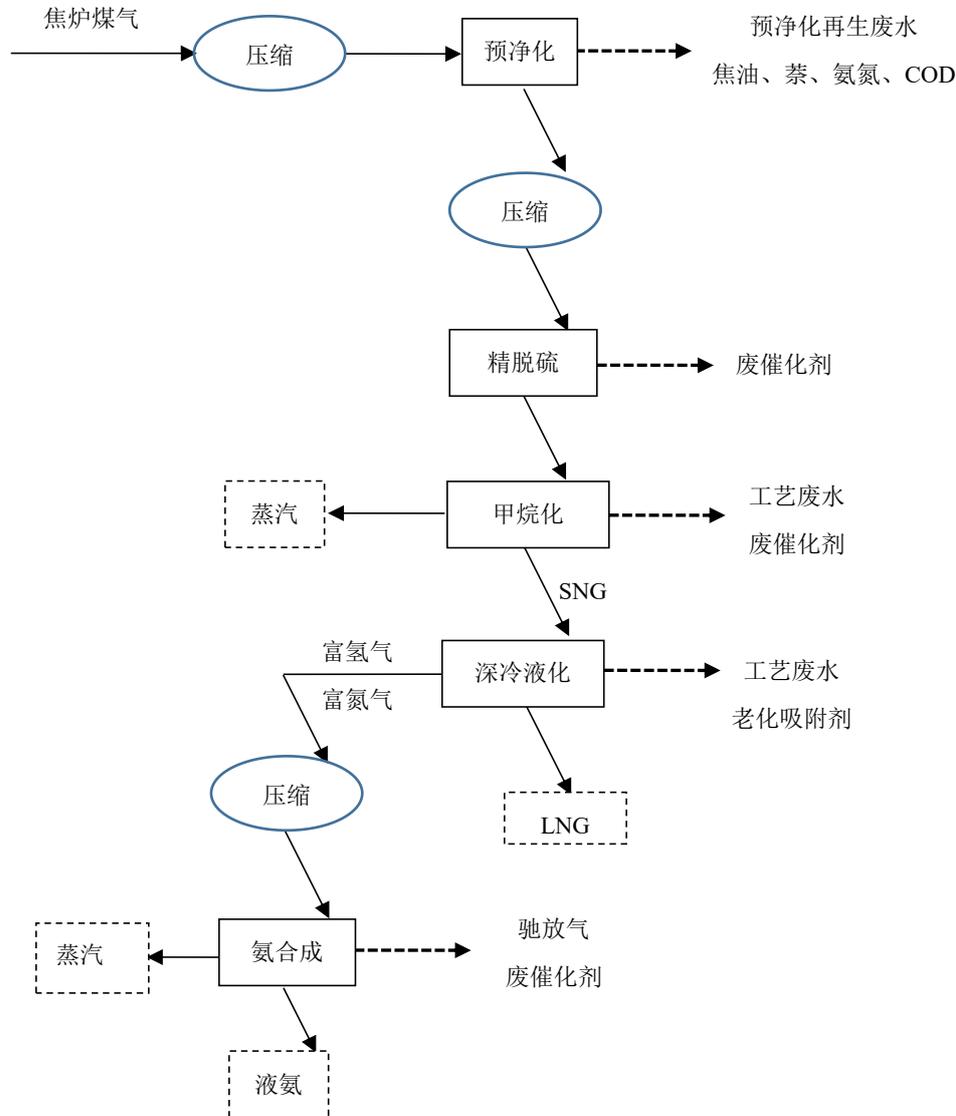


图 1 焦炉煤气制 LNG 联产合成氨工艺流程

6 技术要求

6.1 焦炉煤气组成及杂质含量要求

焦化产生经处理的焦炉煤气典型组成如表 1 所示,杂质含量如表 2 所示。温度常温,压力 4~8kPa。

表 1 典型焦炉煤气组成 (干基%V)

组成	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	C _m H _n	O ₂
----	----------------	----	-----------------	-----------------	----------------	-------------------------------	----------------

mol %	50~59	6~9	1.5~3.5	22~28	3~7	2~3	0.3~0.7
-------	-------	-----	---------	-------	-----	-----	---------

表 2 典型焦炉煤气的杂质含量

杂质	NH ₃	苯	焦油	萘	HCN	H ₂ S	有机硫
mg/Nm ³	≤50	≤4000	≤30	≤200	≤200	≤50	≤300

6.2 净化

6.2.1 净化包括预净化和精脱硫。

6.2.2 预净化对焦炉煤气中的焦油、萘、芳烃等进行初级脱除，使焦炉煤气中焦油萘含量小于 1mg/Nm³，H₂S 小于 5mg/Nm³；精脱硫对焦炉煤气中的硫化物进行脱除，使焦炉煤气中总硫含量小于 0.1ppm。

6.2.3 净化应依据焦炉煤气组成和工艺情况选择合适的方法，几种常用的净化方法及其使用条件见表 3。

表 3 精脱硫工艺及其使用条件

方法	活性炭	氧化铁 (Fe ₂ O ₃)	铁 (钴) 钼加氢	氧化锌 (ZnO) ^{注1}	氧化锰 (MnO) ^{注2}
可除去的硫化物种类	硫化氢、氧硫化碳 (COS)、硫醇类化合物 (RSH)	硫化氢、二硫化碳 (CS ₂)、氧硫化碳、硫醇类化合物	噻吩 (CH ₄ S)、二硫化碳、氧硫化碳、硫醇类化合物	硫化氢、二硫化碳、氧硫化碳、硫醇类化合物	硫化氢、二硫化碳、氧硫化碳、硫醇类化合物
出口总硫/ (cm ³ /m ³)	2	1	6	2	0.1~0.2
脱硫温度/°C	常温	340~400	350~450	400	350~400
操作压力/MPa	0.05~3.0	0.1~3.0	0.7~7.0	0.1~2.0	0.1~5.0
空速/h ⁻¹		400	500~1500	1000	400
硫容/%	2		转化为硫化氢	10~14	15~25
脱硫剂处理	过热蒸汽再生	硫化氢溶液或过热蒸汽再生	析炭再生	不再生	不再生
杂质影响	水蒸汽	烃类	一氧化碳、二氧化碳	一氧化碳	水蒸汽
注 1: 铁 (钴) 钼加氢串氧化锌 (ZnO) 工艺起到加氢脱硫效果。 注 2: 铁 (钴) 钼加氢串氧化锰 (MnO) 工艺起到加氢脱硫效果。					

6.3 甲烷化

甲烷化转化过程应符合下列要求：

- a) 保护床出口（反应器入口）的净化焦炉煤气中的总硫含量应 $\leq 20\text{ppb}$ （v/v）；
- b) 甲烷化产品 SNG 中 $\text{CO}+\text{CO}_2\leq 30\text{ppm}$ （v/v）。

6.4 深冷液化

6.4.1 深冷液化制 LNG 的工艺过程主要包括净化（脱氨、脱汞、脱水）、深冷液化分离、混合冷剂制冷循环、氮气制冷循环、混合冷剂补充等环节，相关的技术要求如下：

- a) LNG 的质量要求应满足 GB/T 38753 贫液类的指标。
- b) 脱氨用脱盐水须符合 GB/T 50109 一级除盐水的要求，脱氨后的 SNG 要求 NH_3 含量 $< 1\text{ppm}$ 。
- c) 脱汞后的 SNG 要求汞含量 $\leq 0.01\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。
- d) 脱水后的 SNG 要求水含量 $< 1\text{ppm}$ 。
- e) 净化后的 SNG 进冷箱前，应过滤掉可能含有的粉尘，过滤器滤网宜 ≥ 100 目。
- f) 深冷液化分离要求 LNG 产品的甲烷+乙烷含量 $> 99\text{mol}\%$ ，氮含量 $< 1\text{mol}\%$ ，甲烷收率 $> 99\%$ 。

6.4.2 混合冷剂及循环氮气补充所用的化学品要求如下：

- a) 甲烷可由液化后的合格 LNG 产品补充；
- b) 乙烯质量指标应符合 GB/T 7715 的要求；
- c) 丙烷质量指标应符合 SH/T 0553 的要求；
- d) 异戊烷质量指标应符合 HG/T 5613I 型的要求。

制冷剂所用的氮气，以及氮气循环中需要补充的氮气，可由液氮汽化后的氮气供给。其质量指标见表 4。

表 4 氮气质量指标

项目	指标
氮气纯度	$\geq 99.9\%$ （无氧含量）
CO_2 含量	$\leq 30\text{ppm}$
含水量	$\leq 1\text{ppm}$

6.5 氨合成

- a) 控制原料氢氮气中的氧含量，一般控制总氧原子含量（以 $\text{CO}+2\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ 计）小于 10ppm 较为适宜，避免氨合成催化剂中毒；
- b) 根据氨合成催化剂的性能采用合适的反应温度，确保反应效率最高；
- c) 操作时要随时注意入塔气 H_2/N_2 的变化，一般控制氢氮比在 ~ 3.0 较为适宜；
- d) 合成塔内压力升降速度宜控制在 $0.1\sim 0.3\text{MPa}/\text{min}$ 以内；
- e) 氨合成应结合催化剂床层情况和生产任务要求，确定合适的气体产物的循环量以及气体空速。

注：气体空速是指单位时间内通过单位体积催化剂的气体的体积，单位为 m^3 （气体） / $[\text{m}^3$ （催化剂） $\cdot \text{h}]$ 。

7 资源循环利用与环保要求

7.1 焦炉煤气制 LNG 联产合成氨过程中排放物产生以及利用和处理方式见表 5。

表 5 焦炉煤气制 LNG 联产合成氨排放物的产生与处理

序号	工段	名称	主要成份	排放状态	利用及处理方式
1	净化	焦炉煤气	H ₂ 、CO、CO ₂ 、CH ₄ 、N ₂ 、O ₂ 、C _m H _n 、H ₂ S	间断	送火炬，不得就地放空
2	净化	预净化再生废水	焦油、萘、氨氮、COD	间断	送上游焦化废水处理系统或者就地回收处理
3	净化	精脱硫废催化剂	氧化铁、氧化镍、氧化锌等	间断	按照危险废物进行暂存，由有资质厂家回收处理
4	甲烷化	净化气	CO、CO ₂ 、H ₂ 、CH ₄ 、O ₂ 、N ₂ 、C ₂ H ₆ 、C ₃ H ₈ 、总 S	间断	送火炬，不得就地放空
5	甲烷化	SNG	CO、CO ₂ 、H ₂ 、CH ₄ 、O ₂ 、N ₂ 、C ₂ H ₆ 、C ₃ H ₈	间断	送火炬，不得就地放空
6	甲烷化	工艺废水	COD、NH ₃	连续	送往废水处理系统
7	甲烷化	脱硫剂	氧化铁、氧化镍、氧化锌、氧化钼等	间断	按照危险废物进行暂存，由有资质厂家回收处理
8	甲烷化	甲烷化催化剂	氧化镍、氧化铝、氧化镁和二氧化硅等	间断	按照危险废物进行暂存，由有资质厂家回收处理
9	液化	稀氨水	H ₂ O、NH ₃ 、N ₂	连续	送往废水处理系统
10	液化	合成天然气气液分离器排凝	H ₂ O、N ₂ 、H ₂	连续	送往废水处理系统
11	液化	脱水排凝	H ₂ O、N ₂ 、H ₂	间断	送往废水处理系统
12	液化	老化脱汞剂	老化载硫活性炭、惰性瓷球等	间断	按照危险废物进行暂存，由有资质厂家回收处理
13	液化	老化脱水剂	老化脱水分子筛、惰性瓷球等	间断	按照危险废物进行暂存，由有资质厂家回收处理
14	液化	老化制冷剂干燥剂	老化脱水分子筛、惰性瓷球等	间断	按照危险废物进行暂存，由有资质厂家回收处理
15	氨合成	驰放气	H ₂ 、N ₂ 、CH ₄ 、NH ₃	连续	送燃料气管网
16	氨合成	氢氮气(氨合成前安全泄放气)	H ₂ 、N ₂	间断	送火炬，不得就地放空
17	氨合成	氨气(氨合成后安全泄放气)	NH ₃	间断	送火炬，不得就地放空
18	氨合成	废催化剂	Fe ₃ O ₄ 、Al ₂ O ₃ 、K ₂ O、CaO 等	间断	按照危险废物进行暂存，由有资质厂家回收处理

7.2 焦炉煤气制 LNG 联产合成氨过程中产生的其他废物，应优先回收利用。一般工业固体废物贮存以及处置场污染控制按 GB 18599 执行。危险废物贮存污染控制按 GB 18597 执行。危险废物的鉴别按照 GB 5085.7 执行。

- 7.3 焦炉煤气制 LNG 联产合成氨过程中收集的设备泄漏气体、设备超压泄放气体等低压气体，应导入火炬燃烧，不得就地放空。
- 7.4 污水处理排放标准应符合 GB 8978 和当地环保要求。
- 7.5 装置开车，停车和维修的放空和排污，以及取样点的排污，应分别引入火炬系统和污水处理系统。
- 7.6 环境噪声排放标准应符合 GB 12348 的相关要求。

8 分析化验要求

8.1 气体取样方法

焦炉煤气制 LNG 联产合成氨过程中气体样品取样均采用正压取样法，密闭取样。对于现场分析点，取样点气体需要降至常温取样，全分析取样容器为球囊取样袋，硫化氢取样为吸收瓶，对于分析 S 的现场分析点，需要用硫钝化不锈钢管。净化工段采样点设置在净化工段加氢和脱硫出口处，甲烷化工段采样点设置在保护床出口（反应器入口）处，氢/氮混合气采样点在氨合成工段入口处。

8.2 气体成分测定

8.2.1 焦炉煤气和合成天然气（SNG）产品样品中氢气、氮气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、芳香烃等组分的体积分数按 GB/T 28901 规定的方法测定。净化煤气中硫化氢、焦油、萘等杂质的含量的测定按 GB/T 12208 规定的方法执行。

8.2.2 净化煤气和合成天然气（SNG）产品气中硫化氢、焦油、萘、苯和氨气的含量每班检验一次，时间间隔 8h。

8.2.3 精脱硫工段出口总硫含量需每班检验一次，时间间隔 8h。

8.2.4 甲烷化工段保护床出口（反应器入口）总硫的含量需每班检验一次，时间间隔 8h。

8.2.5 液化工段的原料气（合成天然气）需对全组分进行色谱检测，每班检测三次，时间间隔 3h；副产富氢气需对全组分进行色谱检测，每班检测六次，时间间隔 1.5h；LNG 产品需进行全组分色谱检测，每班检测三次，时间间隔 3h。稀氨水的氨浓度需采用中和滴定法检测，每班检测三次，时间间隔 3h；脱汞后的气体需送检测部门检测汞含量，每月检测一次；脱水后的气体水露点需进行实时在线分析，并进行每班六次的水露点仪器检测，时间间隔 1.5h。在混合冷剂补充前，需对乙烯、丙烷、异戊烷、氮气、制冷剂调节罐的气相、液相进行一次全组分色谱检测。同时，混合冷剂的全组分需进行在线分析，并进行每班三次的全组分色谱检测，时间间隔 3h。此外，循环氮气需进行全组分色谱检测，每班检测三次，时间间隔 3h。

8.2.6 液氨中氨、残留物、水分、油、铁等杂质的含量的测定按 GB/T 8570 规定的方法执行，每日检验一次。

8.3 热值的测定

焦炉煤气样品的热值按 GB/T 11062 的规定进行测定，每周检测一次。