



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103396853 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 20

(21) 申请号 201310365563. 6

(22) 申请日 2013. 08. 21

(71) 申请人 尹良友

地址 233000 安徽省蚌埠市经济开发区紫荆  
名流南苑 27 栋 2 单元 502 号

(72) 发明人 尹良友

(74) 专利代理机构 蚌埠鼎力专利商标事务所有  
限公司 34102

代理人 王琪

(51) Int. Cl.

C10L 3/10(2006. 01)

C01B 31/20(2006. 01)

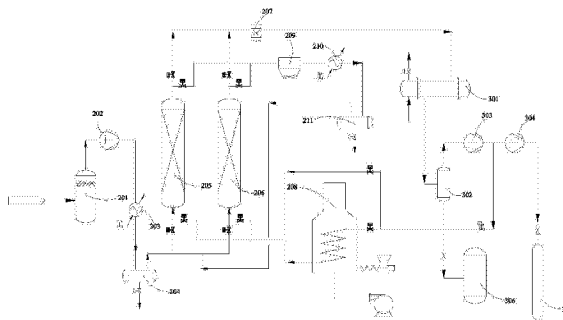
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

沼气净化制取天然气的工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种沼气净化制取天然气的工艺,通过脱硫、脱水、脱碳等一系列工序净化沼气,得到主产物天然气和副产物液态二氧化碳。本工艺操作简单,沼气有效成分甲烷损失率低,经本工艺制得的天然气符合国家标准,能够满足车用压缩天然气的使用要求。本工艺不但大幅提高沼气的产品附加值,有显著的经济效益,而且拓展了沼气使用范围,使沼气的目标市场大幅拓宽,更为重要的是,利用沼气净化制取天然气对解决能源危机、节能减排、保护环境起到积极的作用,有着巨大的社会效益。



1. 沼气净化制取天然气的工艺,具体步骤为:

(1) 将沼气进行湿法脱硫和干法脱硫除去沼气中的硫化氢,得到脱硫沼气;

(2) 将脱硫沼气经水气分离、压缩、冷却进行粗脱水,然后用分子筛进行精脱水,得到脱水沼气;

(3) 采用制冷工艺将脱水沼气冷却,使脱水沼气中的二氧化碳冷凝成液体除去,得到天然气和液体二氧化碳。

2. 如权利要求1所述的沼气净化制取天然气的工艺,其特征在于:步骤(1)所述湿法脱硫是使用脱硫剂888进行脱硫,脱硫剂888的浓度为10~30 ppm, pH值为8~9。

3. 如权利要求1所述的沼气净化制取天然气的工艺,其特征在于:步骤(1)所述干法脱硫是使用氧化铁或氧化锌作为催化剂进行脱硫。

4. 如权利要求1所述的沼气净化制取天然气的工艺,其特征在于:步骤(2)所述将脱硫沼气压缩是指将脱硫沼气压缩至压力为1.5~2.2 MPa。

5. 如权利要求1所述的沼气净化制取天然气的工艺,其特征在于:步骤(2)所述的分子筛可再生,分子筛再生方式为:用步骤(3)制得的天然气作为再生气,再生气升温至150~250 °C后通入分子筛,使分子筛脱水再生。

## 沼气净化制取天然气的工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种天然气制取工艺,具体是沼气净化制取天然气的工艺。

### 技术背景

[0002] 沼气是有机物质在厌氧环境中,在一定温度、湿度、酸碱度的条件下,通过微生物作用,产生的一种可燃气体。

[0003] 20 世纪 70 年代初,为解决秸秆焚烧和燃料供应不足的问题,我国政府在农村推广沼气事业,我国的沼气最初主要为农村户用沼气池,沼气池产生的沼气用于农村家庭的炊事而逐渐发展到照明和取暖。沼气池内发酵得到的直接产品是沼气,其主要成分是甲烷( $\text{CH}_4$ ),甲烷在沼气中的含量 55~65%;其次是二氧化碳( $\text{CO}_2$ ),含量 30~38%;此外还有其它气体,如硫化氢、一氧化碳、氮气、水蒸气等。沼气与天然气组分相差很大,天然气甲烷含量达 96%,热值达 33~36  $\text{MJ}/\text{m}^3$ ,而沼气热值只有 20~25  $\text{MJ}/\text{m}^3$ ,这就限制了沼气的使用范围。天然气用途更为广泛,除了沼气所有的用途外,天然气还可以用作化工原料、汽车燃料等。天然气用作汽车燃料,其一氧化碳、氮氧化物、硫化物及二氧化碳排放水平都大大低于汽油、柴油发动机汽车。天然气在发动机内燃烧不积碳,不磨损,运营费用很低,是一种环保型替代能源。利用沼气制天然气对解决能源危机、节能减排、保护环境起到积极的作用,有着巨大的社会效益。

[0004] 沼气净化制取天然气,其关键在于脱碳。目前所运用的沼气脱二氧化碳方式主要有三种,一种是膜分离法:将沼气中的二氧化碳脱除,从而富集甲烷,但其甲烷的损失量大,而且所得甲烷浓度相对较低;另一种方法是利用分子筛或活性炭的变压吸附法,其可以较彻底地将二氧化碳和甲烷分离,所得天然气甲烷浓度较高,但是系统复杂,装置规模庞大,投资大、运行费用高,甲烷损失也较高。还有一种是热钾碱法,即利用碳酸钾溶液能吸收二氧化碳的原理把沼气中的二氧化碳脱除,由于脱碳反应是可逆反应,所以脱除效率不高。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种沼气净化制取天然气的工艺,本工艺甲烷损失量小,制得的天然气甲烷浓度高,而且还除去了沼气中的硫化氢气体,避免了硫化氢对管道和设备的腐蚀;本发明利用制冷法脱除了沼气中的二氧化碳,利用二氧化碳与甲烷的物理性质的差异,较彻底地脱除二氧化碳,而且甲烷损失率小,另外在得到主产品天然气的同时,还得到了副产品液体二氧化碳。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种沼气净化制取天然气的工艺,包括脱硫、脱水和脱二氧化碳工序,具体步骤为:

- (1) 将沼气进行湿法脱硫和干法脱硫除去沼气中的硫化氢,得到脱硫沼气;
- (2) 将脱硫沼气经水气分离、压缩、冷却进行粗脱水,然后用分子筛进行精脱水,得到脱水沼气;
- (3) 采用制冷工艺将脱水沼气冷却,使脱水沼气中的二氧化碳冷凝成液体除去,得到天

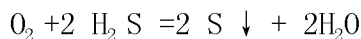
然气和液体二氧化碳。

[0007] 为简单说明问题起见,以下对本发明所述沼气净化制取天然气的工艺均简称为本工艺。

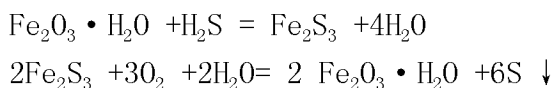
[0008] 本工艺不仅适用于秸秆发酵制得的沼气净化,也适用于污水处理厂、垃圾填埋厂、养殖厂粪便处理或其它途径制得沼气的净化。

[0009] 本发明首先进行脱硫工艺,避免了硫化氢对后续工序的设备造成腐蚀,脱碳工序利用二氧化碳和甲烷的物理性质不同,在一定的压力下采用制冷方式,使二氧化碳变成液体,从而实现甲烷和二氧化碳的分离,工艺流程简捷,投资少、运行费用低,沼气中甲烷几乎没有损失,所制得的天然气纯度高,质量指标能够达到国家标准《车用压缩天然气》GB18047-2000 的要求。本工艺在制得天然气的同时还得到了副产品液体二氧化碳,增加了产品附加值,经济效益良好。

[0010] 步骤(1)所述湿法脱硫是使用两台粗脱硫塔串联,另设一台再生塔,使用脱硫剂 888 为脱硫剂进行脱硫,脱硫剂 888 的浓度为 10 ~ 30 ppm, pH 值为 8 ~ 9。脱硫剂 888 学名叫酞菁钴四磺酸钠,是以三核酞菁钴磺酸盐金属有机化合物为主体的脱硫剂,由于其特殊的化学结构而具有极强的吸氧载氧能力,在脱硫过程中不断地释放出具有很强活性的原子氧,能迅速将系统中 H<sub>2</sub>S 和部分有机硫转化为单质硫,从而大大提高脱硫效率。在脱硫过程中,脱硫剂 888 自身结构保持稳定,能够进行吸氧、活化氧、输出氧、再吸氧,反复催化循环。湿法脱硫原理如下:



步骤(1)所述干法脱硫是使用氧化铁或氧化锌作为催化剂进行脱硫。干法脱硫使用三个精脱硫塔,其中两个精脱硫塔处于使用状态,剩余的一个精脱硫塔处于再生或待用状态,三塔切换使用,使系统能够连续运行。以氧化铁作催化剂为例,干法脱硫的原理可表示如下:



氧化锌的脱硫原理与氧化铁相同。

[0011] 步骤(2)所述将脱硫沼气压缩是指将常压下的脱硫沼气通过压缩机压缩至压力为 1.5 ~ 2.2 Mpa,在压缩机的出口配备冷却器,在使脱硫沼气降温的同时可以冷凝掉脱硫沼气中的大部分水分。脱硫沼气压缩到 1.5 ~ 2.2 MPa,是因为考虑到二氧化碳的性质,二氧化碳压力在 1.4 MPa 时液化温度为 -30 °C,压力在 2.2 MPa 时液化温度为 -15 °C,在此温度下可以使用制冷方式来实现二氧化碳的液化,从而实现脱碳的目的。

[0012] 本工艺使用两台脱水塔进行脱水,其中一台脱水塔在脱水时,另一台脱水塔的分子筛处于再生或待使用状态,两台脱水塔切换使用从而能满足连续生产的要求。分子筛再生方式为:用步骤(3)制得的天然气作为再生气,再生气升温至 150 ~ 250 °C 后通入分子筛,使分子筛中的水分蒸发,从而实现分子筛脱水再生。

[0013] 步骤(2)所述分子筛是 3A 分子筛,型号可以为 WH-SI 或 WH-BC、WH-MS。

[0014] 步骤(3)所述脱碳是采用制冷工艺,把脱水沼气中的二氧化碳冷凝变成液体从而实现天然气和二氧化碳的分离,所述制冷工艺使用的制冷工质可以是氨、氟利昂等,使用的冷媒可以是盐水或乙二醇等。经过脱碳工序,在制得较为纯净的天然气的同时还得到副产

品液体二氧化碳,增加了产品的附加值,经济效益显著。

[0015] 本工艺制得的天然气可以加压输入城市燃气管网,或者用来生产液化天然气(LNG),也可以用于 CNG 汽车加气站。

#### 附图说明

[0016] 图 1 是脱硫工序的工艺流程图。

[0017] 图 2 是脱水、脱碳工序的工艺流程图。

#### 具体实施方式

[0018] 以下结合具体实施例对本发明作进一步描述。

[0019] 沼气净化制取天然气的工艺,具体步骤如下:

(1) 脱硫:脱硫是湿法脱硫和干法脱硫的组合,使沼气中硫化氢的含量能够降低到目标值以下。湿法脱硫用脱硫剂 888 为催化剂,控制 888 溶液的浓度为 10 ~ 30 ppm, pH 值在 8 ~ 9。脱硫塔内充满填料,粗沼气从塔下部通入,脱硫剂从塔顶向下喷淋,使粗沼气与脱硫剂逆向接触,脱硫剂 888 富液携带的原子态氧与硫化氢反应生成单质硫,从而达到去除粗沼气中硫化氢的目的。

[0020] 湿法脱硫设置粗脱硫塔 101 和粗脱硫塔 102,两塔串联使用,粗沼气从粗脱硫塔 101 底部通入,再从粗脱硫塔 101 顶部通入粗脱硫塔 102 底部,经过湿法脱硫后的沼气从粗脱硫塔 102 顶部引出。脱硫剂 888 从粗脱硫塔 101 和粗脱硫塔 102 顶部加入,粗脱硫塔 101 和粗脱硫塔 102 塔底的集液箱内的富液用富液泵 103 送至再生塔 104 中。在再生塔 104 设置的喷射器中,脱硫剂 888 与空气强烈湍流混合,脱硫剂 888 脱掉单质硫的同时再吸氧载氧,经分离硫磺后形成贫液,贫液储存在贫液槽 105 中,将贫液再送入粗脱硫塔 101 和粗脱硫塔 102 的塔顶,循环往复,使系统连续运行。

[0021] 经过湿法脱硫的沼气通入精脱硫塔进行干法脱硫,精脱硫塔有三台,其中精脱硫塔 106 和精脱硫塔 107 处于使用状态,精脱硫塔 108 处于再生或待用状态。三塔切换使用可以使系统连续运行。催化剂使用氧化铁。如图 1 所示,当精脱硫塔 106 和精脱硫塔 107 处于运行状态时,精脱硫塔 108 处于待用状态;当精脱硫塔 106 吸附饱和时进行切换,精脱硫塔 107 和精脱硫塔 108 处于运行状态,精脱硫塔 106 处于再生状态,精脱硫塔 106 再生完成后处于待用状态;当精脱硫塔 107 吸附饱和后再进行切换,切换成精脱硫塔 106 和精脱硫塔 108 处于运行状态,精脱硫塔 107 处于再生状态,精脱硫塔 107 再生完成后处于待用状态。如此循环往复,使系统连续运行。判断某塔是否饱和的依据,是该塔出气口气体组分中硫化氢含量是否超过设定值。

[0022] (2) 脱水:步骤(1)所得的脱硫沼气进入水气分离器 201,游离水被分离出来后再进入沼气压缩机 202 进行加压,将常压下的脱硫沼气升压至 1.5 ~ 2.2 Mpa 气化,压缩机 202 排气口配有冷凝器 203,脱硫沼气经过冷却,温度降至约 50 °C,脱硫沼气中的大部分水会凝出,在分液罐 204 中把水分离出去,沼气送至脱水塔 205 和脱水塔 206 中。

[0023] 脱水工序设置两台脱水塔 205 和 206,脱水塔 205 和 206 内装 3A 分子筛。当脱水塔 205 在脱水时,脱水塔 206 进行再生;当脱水塔 206 在脱水时,脱水塔 205 进行再生;从而使系统能够连续运行。脱水后的沼气要经过过滤器 207 再去下一工序,目的是为了防止分

子筛上脱落的粉末被带到脱碳工序。

[0024] 再生过程以脱水塔 205 在脱水而脱水塔 206 再生来说明:再生气使用的是来自脱碳工序制得的天然气,再生气经过加热炉 208 温度升高到 150 ~ 250 °C 后进入脱水塔 206,吸水后的分子筛在 150 ~ 250 °C 高温下,水分会解析出来以水蒸汽的形式进入再生气中。高温含水蒸汽的再生气经过再生气空冷器 209 和再生气水冷器 210,温度降至 70 °C 以下,其中的水分就会凝结出来,经过再生气分液罐 211 分离后,再生气再流进脱水塔 205 及过滤器 207 进行脱水。经过再生后脱水塔 206 分子筛的温度较高,必须经过冷吹降温,冷吹使用的冷吹气也是脱碳工序制得的天然气,冷吹气经过脱水塔 206、过滤器 207 回到脱碳工序处理。当脱水塔 206 的温度降至 50 °C 以下时冷吹结束,冷吹完成后待用,当脱水塔 205 吸水饱和后切换使用。

[0025] (3)脱碳:脱水沼气的主要成份是甲烷和二氧化碳,脱碳是利用甲烷和二氧化碳的沸点不同,通过降温的方法使混合气体中的二氧化碳气体冷凝成液体,从而实现甲烷和二氧化碳分离的目的。根据二氧化碳的物理性质,二氧化碳压力在 1.4 MPa 时液化温度为 -30 °C,压力在 2.2 MPa 时液化温度为 -15 °C。将沼气加压至 1.5 ~ 2.2 MPa,就可以利用制冷工艺将沼气中的二氧化碳液化。

[0026] 二氧化碳液化的冷量来源由制冷机组提供,冷媒与脱水沼气在碳液化器 301 内换热,在一定压力下脱水沼气温降低到目标值时,脱水沼气中的二氧化碳就实现了液化,所述冷媒可以是盐水、乙二醇溶液等。气液混合物流入碳分离罐 302 内,将液体二氧化碳和天然气分离开来,液体二氧化碳从罐底流入二氧化碳储罐 306 中,气体天然气从罐顶引入加压压缩机 303 入口。加压压缩机 303 出口的天然气再经过天然气压缩机 304 的压缩,高压的天然气储存于储气井 305 中。

[0027] 净化前沼气组分摩尔比如下:甲烷:60.77%,二氧化碳:34.5%,水:4.15%,硫化氢:0.2%,氮气:0.15%,氢气:0.1%,氨气:0.13%;沼气流量:500 Nm<sup>3</sup>/h。

[0028] 装置配置:粗脱硫塔 101 和粗脱硫塔 102 内径  $\phi=700$  mm,塔高 H=3000 mm,脱硫剂喷淋量 20 m<sup>3</sup>/h,富液泵 103 流量 20 m<sup>3</sup>/h,脱硫剂 888 浓度 25 ppm,碳酸钠浓度 5 g/L,脱硫剂溶液 pH 值 8.6,再生塔 104 塔径  $\phi=1200$  mm,高度 H=2500 mm,配喷射器四只。粗脱硫塔 101 出口硫化氢浓度为 0.11 g/Nm<sup>3</sup>,粗脱硫塔 102 出口硫化氢浓度为 0.01 g/Nm<sup>3</sup>。精脱硫塔 106、107 和 108 塔径  $\phi=1000$  mm,塔高 H=2500 mm,精脱硫塔出口硫化氢浓度为 4 ppm。

[0029] 沼气压缩机 202 出口压力为 2.1 MPa,冷却后出口温度 38 °C,脱水塔 205 和脱水塔 206 的塔径  $\phi=800$  mm,塔高 H=3000 mm,内装 3A 分子筛,脱水塔出口水分含量检测为 0。

[0030] 碳液化器 301 内温度 -21 °C,碳分离罐 302 出口天然气中甲烷含量为 95.6%,硫化氢含量 5 ppm,热值 36.6 MJ。各项指标符合国家标准《车用压缩天然气》GB18047-2000 的要求。

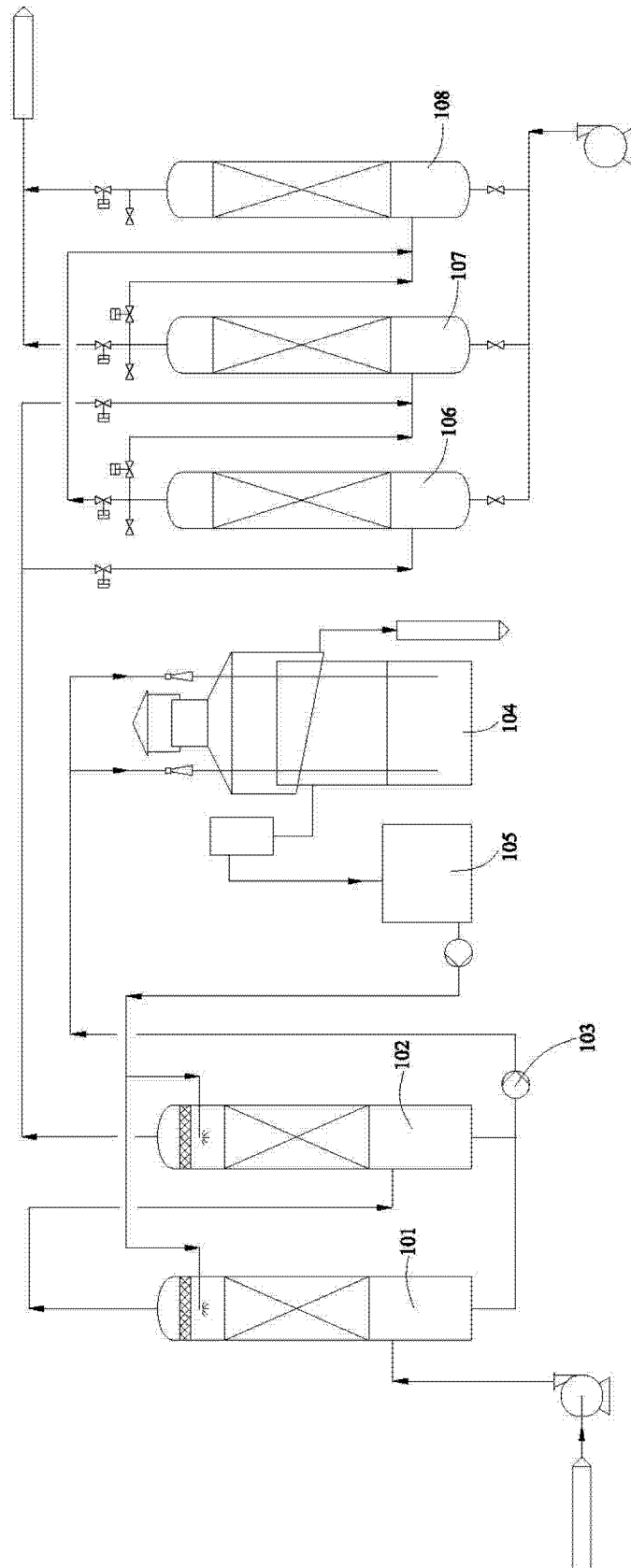


图 1

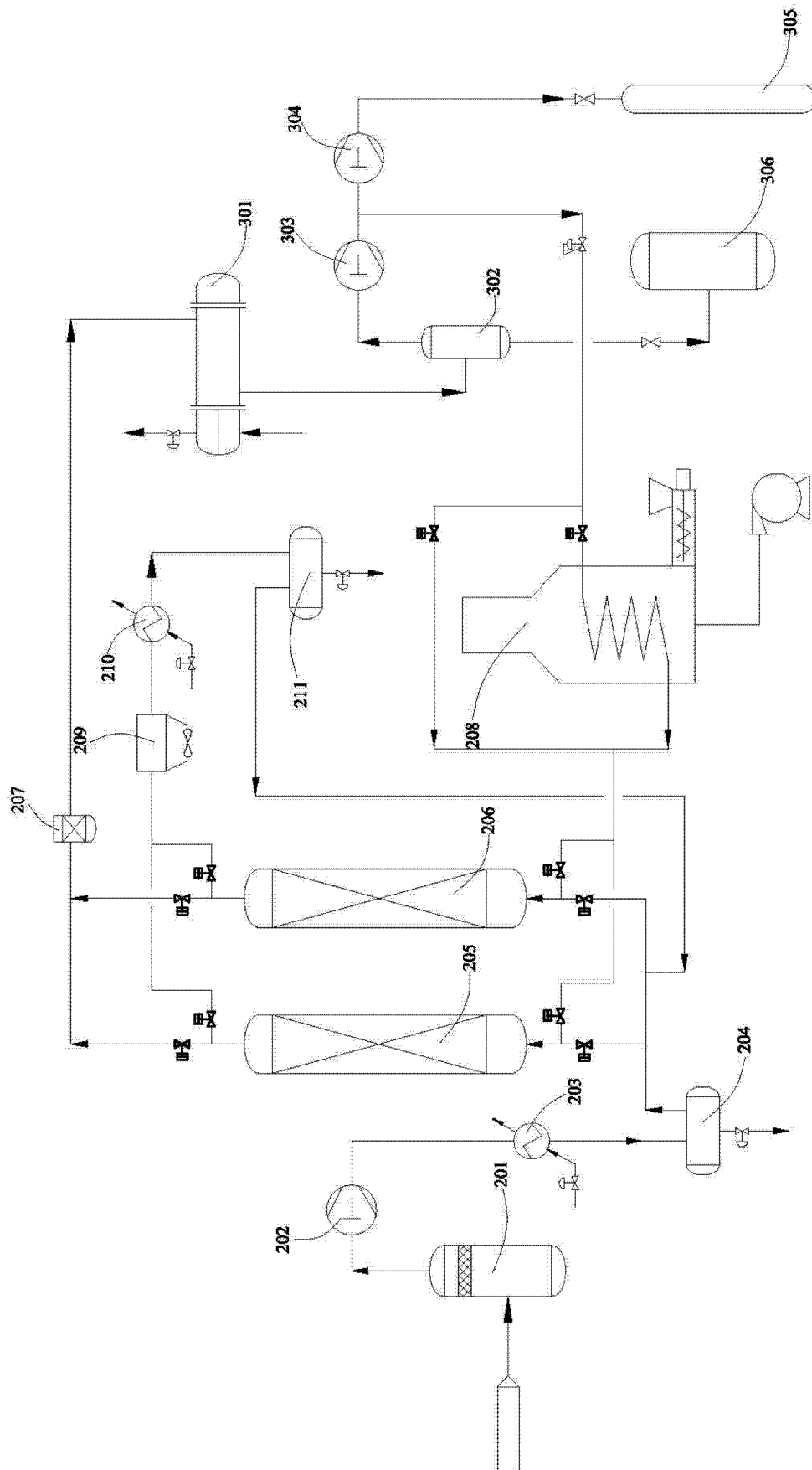


图 2