



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102329670 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201110267177. 4

段至第 67 段.

(22) 申请日 2011. 09. 09

CN 101508922 A, 2009. 08. 19, 说明书第 9 段

至第 16 段.

(73) 专利权人 西南化工研究设计院

地址 610041 四川省成都市高新区高朋大道
5 号

审查员 黄鑫

(72) 发明人 张新波 杨宽辉 李泽军 何洋
郭雄

(74) 专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理
有限公司 51214

代理人 吴彦峰

(51) Int. Cl.

C10L 3/08(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101607859 A, 2009. 12. 23, 说明书第 11
段至第 12 段.

CN 101712897 A, 2010. 05. 26, 说明书第 62

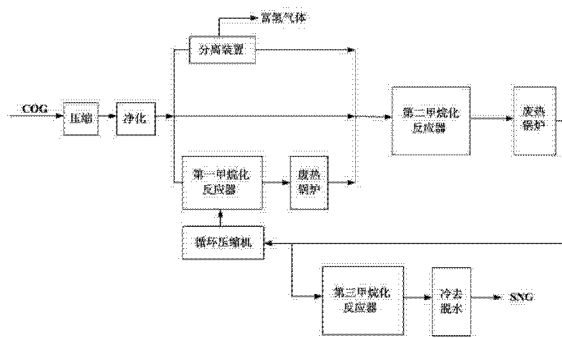
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种焦炉气制备合成天然气的工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种焦炉气制备合成天然气的工艺, 目的在于解决现有技术中, 得到的甲烷回收率较低, 设备投入较大的问题, 该工艺先将焦炉气进行压缩、净化, 然后分成三部分: 第一部分焦炉气与循环气进行混合后, 进行一段甲烷化反应, 得到气体一; 第二部分焦炉气进入分离装置分离, 将分离得到的富甲烷气体作为气体二; 第三部分焦炉气与气体一、气体二进行二段甲烷化反应, 反应后的气体一部分进入循环压缩机压缩, 另一部分进行三段甲烷化反应; 三段甲烷化反应得到以甲烷为主的混合气, 经冷却脱水后, 得到合成天然气。本发明的分离气量小, 甲烷回收率高, 设备投入少, 能够有效降低设备成本。



1. 一种焦炉气制备合成天然气的工艺,其特征在于,先将焦炉气进行压缩、净化,然后将净化后的焦炉气分成三部分:第一部分焦炉气与循环气进行混合后,再在催化剂作用下进行一段甲烷化反应,得到以甲烷为主的气体一;第二部分焦炉气进入分离装置分离,将分离得到的富甲烷气体作为气体二;第三部分焦炉气与气体一、气体二进行二段甲烷化反应;二段甲烷化反应产生的气体经冷却分离出饱和水分后,一部分进入循环压缩机压缩,作为循环气进入一段甲烷化反应器中,另一部分进行三段甲烷化反应;三段甲烷化反应得到以甲烷为主的混合气,经冷却脱水后,得到合成天然气;

调整第二部分焦炉气的气量,使第一部分焦炉气、气体二和第三部分焦炉气满足如下公式: $f = (n_{H_2} - n_{CO_2}) / (n_{CO} + n_{CO_2}) = 2.9 \sim 3.2$;

所述甲烷化反应的甲烷化催化剂以 Ni 为主要活性成分;

所述分离装置采用膜分离装置或变压吸附分离装置。

2. 根据权利要求 1 所述的焦炉气制备合成天然气的工艺,其特征在于:所述甲烷化催化剂以 Al_2O_3 或 MgO 或 Al_2O_3 和 MgO 的复合氧化物为载体。

3. 根据权利要求 1 所述的焦炉气制备合成天然气的工艺,其特征在于:所述一段甲烷化和二段甲烷化使用的是绝热甲烷化反应器,三段甲烷化使用的是绝热或等温反应器。

4. 根据权利要求 1 所述的焦炉气制备合成天然气的工艺,其特征在于:所述甲烷化反应入口的温度为 $250^{\circ}C \sim 350^{\circ}C$,反应器中以干气计算的体积空速为 $3000 h^{-1} \sim 20000 h^{-1}$ 。

5. 根据权利要求 1 或 4 所述的焦炉气制备合成天然气的工艺,其特征在于:所述三段甲烷化反应器中,干气空速为 $5000 \sim 10000 h^{-1}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的焦炉气制备合成天然气的工艺,其特征在于:进入循环压缩机中的气体温度为 $40^{\circ}C \sim 160^{\circ}C$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的焦炉气制备合成天然气的工艺,其特征在于:所述甲烷化一段、甲烷化二段和甲烷化三段反应器出口温度分别为: $420^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$ 、 $420^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$ 和 $300^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ 。

8. 根据权利要求 1 或 7 所述的焦炉气制备合成天然气的工艺,其特征在于:所述甲烷化一段、甲烷化二段和甲烷化三段反应器出口温度分别为: $450 \sim 650^{\circ}C$ 、 $450 \sim 650^{\circ}C$ 和 $300 \sim 400^{\circ}C$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的焦炉气制备合成天然气的工艺,其特征在于:所述甲烷化三段反应器出口温度为 $320^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的焦炉气制备合成天然气的工艺,其特征在于:将制备的合成天然气经过进一步压缩,即制得压缩天然气。

一种焦炉气制备合成天然气的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及天然气制备领域,尤其是一种焦炉气制备合成天然气的工艺。

背景技术

[0002] 我国是世界上第一大焦炭生产国,总产能超过 4 亿吨。每生产一吨焦炭,会产生约 400Nm³ 焦炉气,其中约一半用于焦炉加热。2010 年,我国的焦炭产量为 3.88 亿吨,产生的富余焦炉气约 776 亿 Nm³,除部分用于发电、化工生产外,大部分焦炉气没有得到有效利用,而直接排放到大气中,造成严重的环境污染和资源的浪费。

[0003] 天然气作为一种优质的清洁能源,在我国的能源消费中的比重逐年增加。多年来,天然气的产量远不能满足消费的需求,导致天然气的进口量逐年大幅增加。因此,人们开始关注利用焦炉气生产天然气,从而满足天然气的增长需求。

[0004] 目前,已有专利公开了一些相关的技术,例如:CN1919985A 公开了一种利用焦炉气制备合成天然气的方法,该方法先将焦炉气通过净化脱除杂质,压缩,换热,再在催化剂作用下,进行甲烷化反应,然后通过变压吸附分离技术,得到合成天然气产品;专利 CN101391935A 公开了一种利用焦炉气合成甲烷的方法,通过净化脱除杂质,压缩,换热及加入水蒸汽,一段甲烷化反应、二段甲烷化反应、三段甲烷化反应、PSA 分离等步骤,得到合成天然气产品。

[0005] 这些方法得到的甲烷回收率较低,设备投入较大。

发明内容

[0006] 本发明的发明目的在于:针对上述存在的问题,提供一种焦炉气制备合成天然气的工艺,该工艺的分气量小,甲烷回收率高,设备投入少,能够有效降低设备成本。

[0007] 本发明采用的技术方案如下:

[0008] 一种焦炉气制备合成天然气的工艺,其特征在于,先将焦炉气进行压缩、净化,然后将净化后的焦炉气分成三部分:第一部分焦炉气与循环气进行混合后,再在催化剂作用下进行一段甲烷化反应,得到以甲烷为主的气体一;第二部分焦炉气进入分离装置分离,将分离得到的富甲烷气体作为气体二;第三部分气体与气体一、气体二进行二段甲烷化反应;二段甲烷化反应产生的气体经冷却分离出饱和水分后,一部分进入循环压缩机压缩,作为循环气进入一段甲烷化反应器中,另一部分进行三段甲烷化反应;三段甲烷化反应得到以甲烷为主的混合气,经冷却脱水后,得到合成天然气;

[0009] 调整第二部分焦炉气的气量,使第一部分焦炉气、气体二和第三部分焦炉气满足如下公式: $f = (n_{H_2} - n_{CO_2}) / (n_{CO} + n_{CO_2}) = 2.9 \sim 3.2$;

[0010] 所述甲烷化反应的甲烷化催化剂以 Ni 为主要活性成分;

[0011] 所述分离装置采用膜分离装置或变压吸附分离装置。

[0012] 所述甲烷化催化剂以 Al₂O₃ 或 MgO 或 Al₂O₃ 和 MgO 的复合氧化物为载体。

[0013] 所述一段甲烷化和二段甲烷化使用的是绝热甲烷化反应器,三段甲烷化使用的是

绝热或等温反应器。

[0014] 所述甲烷化反应入口的温度为 250℃～350℃，反应器中以干气计算的体积空速为 3000 h⁻¹～20000h⁻¹。

[0015] 作为优选，所述三段甲烷化反应器中，干气空速为 5000～10000h⁻¹。

[0016] 进入循环压缩机中的气体温度为 40℃～160℃。

[0017] 所述甲烷化一段、甲烷化二段和甲烷化三段反应器出口温度分别为：420℃～650℃、420℃～650℃和 300℃～500℃。

[0018] 作为优选，所述甲烷化一段、甲烷化二段和甲烷化三段反应器出口温度分别为：450～650℃、450～650℃和 300～400℃。

[0019] 作为优选，所述甲烷化三段反应器出口温度为 320℃～400℃。

[0020] 将制备的合成天然气经过进一步压缩，即制得压缩天然气。

[0021] 将制备的合成天然气经过进一步深冷液化，即制得液化天然气。

[0022] 本发明中的焦炉气经压缩、净化后，其中的总硫小于 0.1ppm，压力为 1.0～6.0MPa。本发明的甲烷化反应使用的催化剂是以镍为主要活性组分的甲烷化催化剂，通常以 Al₂O₃ 和 MgO 中的一种或几种为载体，可以选用西南化工研究设计院的 CNJ-5 甲烷化催化剂（专利号 ZL200810046429.9）、J105 甲烷化催化剂、J103 和 J103H 甲烷化催化剂、J101 甲烷化催化剂、大连普瑞特化工公司的 M 系列甲烷化催化剂、托普索公司的 MCR 系列甲烷化催化剂和 Davay 公司的 CEG 系列甲烷化催化剂等。为了充分利用系统中的热量，可以在系统中设置废热锅炉，利用废热锅炉产生饱和或过热蒸汽回收甲烷化反应产生的热量。

[0023] 与现有技术相比，本发明的有益效果如下：通过改变生产工艺流程，使甲烷回收率得到了提高，生产的合成天然气满足国家天然气标准。同时，设备投入较小，能够有效降低设备成本。

附图说明

[0024] 图 1 是本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0025] 本说明书中公开的所有特征，或公开的所有方法或过程中的步骤，除了互相排斥的特征和/或步骤以外，均可以以任何方式组合。

[0026] 本说明书(包括任何附加权利要求、摘要和附图)中公开的任一特征，除非特别叙述，均可被其他等效或具有类似目的的替代特征加以替换。即，除非特别叙述，每个特征只是一系列等效或类似特征中的一个例子而已。

[0027] 实施例 1

[0028] 本实施例采用焦炉气制备合成天然气的工艺如下，其流程示意图如图 1 所示：

[0029] 焦炉气的干基流量为 20000Nm³/h，先将焦炉气进行净化、压缩，压缩后的焦炉气中，总硫小于 0.1ppm，压力为 1MPa，压缩后的焦炉气组成(Vol%)为：H₂ 57.6，CO 8.3，CO₂ 2.7，CH₄ 25.2，N₂ 3.6，C_nH_m 2，O₂ 0.6。

[0030] 然后将压缩后的焦炉气分为三部分：第一部分、第二部分和第三部分的气量分别为：4700Nm³/h、9783Nm³/h 和 5517Nm³/h。第一部分焦炉气与循环气(温度为 100℃，气量为

13500Nm³/h) 进行混合,再在催化剂作用下,进行一段甲烷化反应,得到以甲烷为主的气体一。一段甲烷化反应器采用绝热甲烷化反应器,其入口温度为 250℃,出口温度为 453℃,干气空速为 5000 h⁻¹。

[0031] 第二部分焦炉气进入膜分离装置分离,分离出部分的氢气、CO 和 CO₂ 等,得到 5364 Nm³/h 的富含甲烷的气体二。第一部分焦炉气、气体二和第三部分焦炉气满足如下公式: $f = (n_{H_2} - n_{CO_2}) / (n_{CO} + n_{CO_2}) = 3.2$ 。第三部分气体与气体一、气体二进行二段甲烷化反应。二段甲烷化反应器采用绝热甲烷化反应器,其入口温度为 250℃,出口温度为 486℃,干气空速为 5000 h⁻¹。

[0032] 二段甲烷化反应产生的气体经冷却分离出饱和水分后,一部分进入循环压缩机压缩,作为循环气(温度为 100℃,气量为 13500Nm³/h) 进入一段甲烷化反应器中,剩余部分进行三段甲烷化反应。三段甲烷化反应器采用绝热甲烷化反应器,其入口温度为 280℃,出口温度为 358℃,干气空速为 5000 h⁻¹。

[0033] 三段甲烷化反应得到的混合气体的干基流量为 8933Nm³/h,出口处压力为 0.4MPa,组成(Vo1%) 为 CH₄ 87.15, CO 0.02, CO₂ 0.90, N₂ 10.08, H₂ 1.84。然后对三段甲烷化反应得到的混合气进行脱水,即得合成天然气 CNG。

[0034] 本实施例中,甲烷化反应使用的催化剂是西南化工研究设计院的 CNJ-5 甲烷化催化剂。

[0035] 将制备的合成天然气经过进一步压缩,即制得压缩天然气,或者将其进行进一步深冷液化,即制得液化天然气。

[0036] 实施例 2

[0037] 本实施例采用焦炉气制备合成天然气的工艺如下,其流程示意图如图 1 所示:

[0038] 焦炉气的干基流量为 20000Nm³/h,先将焦炉气进行净化、压缩,压缩后的焦炉气中,总硫小于 0.1ppm,压力为 2.3MPa,压缩后的焦炉气组成(Vo1%) 为:H₂ 57.6, CO 8.3, CO₂ 2.7, CH₄ 25.2, N₂ 3.6, C_nH_m 2, O₂ 0.6。

[0039] 然后将压缩后的焦炉气分为三部分:第一部分、第二部分和第三部分的气量分别为:3678Nm³/h、9783Nm³/h 和 6539Nm³/h。第一部分焦炉气与循环气(温度为 160℃,气量为 2500Nm³/h) 进行混合,再在催化剂作用下,进行一段甲烷化反应,得到以甲烷为主的气体一。一段甲烷化反应器采用绝热甲烷化反应器,其入口温度为 250℃,出口温度为 635℃,干气空速为 20000 h⁻¹。

[0040] 第二部分焦炉气进入膜分离装置分离,分离出部分的氢气、CO 和 CO₂ 等,得到 5364 Nm³/h 的富含甲烷的气体二。第一部分焦炉气、气体二和第三部分焦炉气满足如下公式: $f = (n_{H_2} - n_{CO_2}) / (n_{CO} + n_{CO_2}) = 3.2$ 。第三部分气体与气体一、气体二进行二段甲烷化反应。二段甲烷化反应器采用绝热甲烷化反应器,其入口温度为 260℃,出口温度为 635℃,干气空速为 20000 h⁻¹。

[0041] 二段甲烷化反应产生的气体经冷却分离出饱和水分后,一部分进入循环压缩机压缩,作为循环气(温度为 160℃,气量为 2500Nm³/h) 进入一段甲烷化反应器中,剩余部分进行三段甲烷化反应。三段甲烷化反应器采用等温甲烷化反应器,催化剂床层温度为 400℃,干气空速为 10000 h⁻¹。

[0042] 三段甲烷化反应得到的混合气体的干基流量为 9137Nm³/h,出口处压力为 1.6MPa,

组成(Vol%)为CH₄ 84.65, CO 0.04, CO₂ 1.43, N₂ 9.85, H₂ 4.02。然后对三段甲烷化反应得到的混合气进行脱水,即得合成天然气 CNG。

[0043] 本实施例中,甲烷化反应使用的催化剂是以托普索公司的 MCR 系列甲烷化催化剂。

[0044] 将制备的合成天然气经过进一步压缩,即制得压缩天然气,或者将其进行进一步深冷液化,即制得液化天然气。

[0045] 实施例 3

[0046] 本实施例采用焦炉气制备合成天然气的工艺如下,其流程示意图如图 1 所示:

[0047] 焦炉气的干基流量为 20000Nm³/h,先将焦炉气进行净化、压缩,压缩后的焦炉气中,总硫小于 0.1ppm,压力为 6MPa,压缩后的焦炉气组成(Vol%)为:H₂ 57.6, CO 8.3, CO₂ 2.7, CH₄ 25.2, N₂ 3.6, C_nH_m 2, O₂ 0.6。

[0048] 然后将压缩后的焦炉气分为三部分:第一部分、第二部分和第三部分的气量分别为:5250Nm³/h、8680Nm³/h 和 6070Nm³/h。第一部分焦炉气与循环气(温度为 40℃,气量为 12500Nm³/h)进行混合,再在催化剂作用下,进行一段甲烷化反应,得到以甲烷为主的气体一。一段甲烷化反应器采用绝热甲烷化反应器,其入口温度为 280℃,出口温度为 489℃,干气空速为 3000 h⁻¹。

[0049] 第二部分焦炉气进入变压吸附分离装置分离,分离出部分的氢气、CO 和 CO₂ 等,得到 5364 Nm³/h 的富含甲烷的气体二。第一部分焦炉气、气体二和第三部分焦炉气满足如下公式: $f = (n_{H_2} - n_{CO_2}) / (n_{CO} + n_{CO_2}) = 2.9$ 。第三部分气体与气体一、气体二进行二段甲烷化反应。二段甲烷化反应器采用绝热甲烷化反应器,其入口温度为 252℃,出口温度为 484℃,干气空速为 3000 h⁻¹。

[0050] 二段甲烷化反应产生的气体经冷却分离出饱和水分后,一部分进入循环压缩机压缩至 5.7MPa,作为循环气(温度为 40℃,气量为 12500Nm³/h)进入一段甲烷化反应器中,剩余部分进行三段甲烷化反应。三段甲烷化反应器采用绝热甲烷化反应器,其入口温度为 300℃,出口温度为 354℃,干气空速为 8000 h⁻¹。

[0051] 三段甲烷化反应得到的混合气体的干基流量为 7757Nm³/h,出口处压力为 5.2MPa,组成(Vol%)为 CH₄ 91.51, CO 0.02, CO₂ 2.02, N₂ 5.90, H₂ 0.55。然后对三段甲烷化反应得到的混合气进行脱水,即得合成天然气 CNG。

[0052] 本实施例中,甲烷化反应使用的催化剂是 Davay 公司的 CEG 系列甲烷化催化剂。

[0053] 将制备的合成天然气经过进一步压缩,即制得压缩天然气,或者将其进行进一步深冷液化,即制得液化天然气。

[0054] 实施例 4

[0055] 本实施例采用焦炉气制备合成天然气的工艺如下,其流程示意图如图 1 所示:

[0056] 焦炉气的干基流量为 20000Nm³/h,先将焦炉气进行净化、压缩,压缩后的焦炉气中,总硫小于 0.1ppm,压力为 2.5MPa,压缩后的焦炉气组成(Vol%)为:H₂ 57.6, CO 8.3, CO₂ 2.7, CH₄ 25.2, N₂ 3.6, C_nH_m 2, O₂ 0.6。

[0057] 然后将压缩后的焦炉气分为三部分:第一部分、第二部分和第三部分的气量分别为:6129Nm³/h、6785Nm³/h 和 7086Nm³/h。第一部分焦炉气与循环气(温度为 70℃,气量为 14500Nm³/h)进行混合,再在催化剂作用下,进行一段甲烷化反应,得到以甲烷为主的气体

一。一段甲烷化反应器采用绝热甲烷化反应器,其入口温度为 300℃,出口温度为 515℃,干气空速为 15000 h⁻¹。

[0058] 第二部分焦炉气进入变压吸附分离装置分离,分离出部分的氢气、CO 和 CO₂ 等,得到 2096 Nm³/h 的富含甲烷的气体二。第一部分焦炉气、气体二和第三部分焦炉气满足如下公式: $f = (n_{H_2} - n_{CO_2}) / (n_{CO} + n_{CO_2}) = 3.1$ 。第三部分气体与气体一、气体二进行二段甲烷化反应。二段甲烷化反应器采用绝热甲烷化反应器,其入口温度为 350℃,出口温度为 545℃,干气空速为 15000 h⁻¹。

[0059] 二段甲烷化反应产生的气体经冷却分离出饱和水分后,一部分进入循环压缩机压缩至 2.2MPa,作为循环气(温度为 70℃,气量为 14500Nm³/h)进入一段甲烷化反应器中,剩余部分进行三段甲烷化反应。三段甲烷化反应器采用等温甲烷化反应器,催化剂床层温度为 350℃,干气空速为 6000 h⁻¹。

[0060] 三段甲烷化反应得到的混合气体的干基流量为 8301Nm³/h,出口处压力为 1.5MPa,组成(Vol%)为 CH₄ 89.44, N₂ 6.20, H₂ 4.35,其他 0.01。然后对三段甲烷化反应得到的混合气进行脱水,即得合成天然气 CNG。

[0061] 本实施例中,甲烷化反应使用的催化剂是西南化工研究设计院的 CNJ-5 甲烷化催化剂。

[0062] 将制备的合成天然气经过进一步压缩,即制得压缩天然气,或者将其进行进一步深冷液化,即制得液化天然气。

[0063] 本发明并不局限于前述的具体实施方式。本发明扩展到任何在本说明书中披露的新特征或任何新的组合,以及披露的任一新的方法或过程的步骤或任何新的组合。

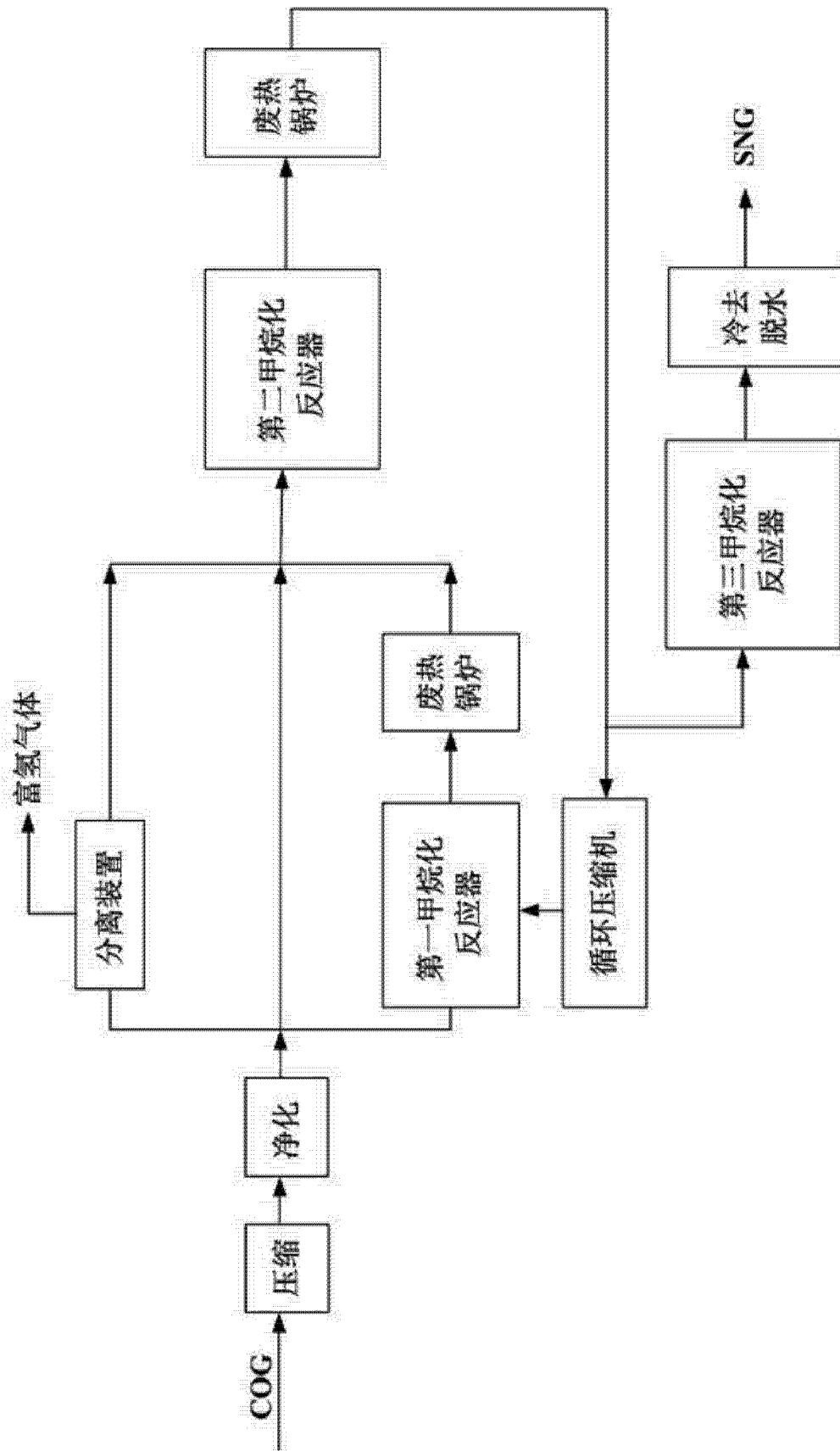


图 1