



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103820183 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 28

(21) 申请号 201410065700. 9

(22) 申请日 2014. 02. 26

(71) 申请人 山西华兆煤化工有限责任公司

地址 030024 山西省太原市万柏林区和平南路 29 号

(72) 发明人 宋旗跃 韵金虎 徐伟廷 李永林

(74) 专利代理机构 太原晋科知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) 14110

代理人 郑晋周

(51) Int. Cl.

C10L 3/08(2006. 01)

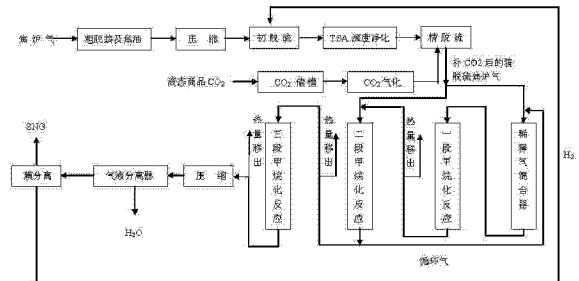
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法

(57) 摘要

本发明提供一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法,主要工序包含焦炉气压缩、净化、CO₂气化、甲烷化和膜分离,焦炉气净化由初脱硫、变温吸附深度净化和精脱硫组成,甲烷化工序为三级甲烷化反应。在甲烷化反应过程中补充CO₂,最大限度实现混合气体中CO₂和H₂的充分利用;按一定比例分配甲烷化合成气进入末级甲烷化反应器之前的反应器以及末级甲烷化反应器之前的甲烷化反应器甲烷化间气体的部分内循环来实现甲烷化反应的反应平衡、反应压力和反应放热的有效控制,并取得了非常满意的技术效果。在提高合成天然气中CH₄的产量的同时,降低焦炉煤气合成天然气运行成本。同时实现了温室气体CO₂的减排,不仅能产生很好的经济效益,还具有良好的环保效益。



1. 一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法，该方法的主要工序包含焦炉气压缩、净化、CO₂ 气化、甲烷化和膜分离，所述焦炉气净化由初脱硫段、变温吸附深度净化段和精脱硫段组成，所述甲烷化工序采用由一段甲烷化反应器(10)、二段甲烷化反应器(12)和三段甲烷化反应器(14)组成的三段甲烷化反应系统，所述三段甲烷化反应系统中的各段甲烷化反应器均采用绝热式反应器，所述甲烷化催化剂采用专用的 Ni 系甲烷化催化剂，其特征在于：本发明所述方法中，进入一段甲烷化反应器(10)的焦炉气和二段甲烷化反应器(12)的焦炉气为从精脱硫段出来的补充 CO₂ 后的焦炉气；所述三段甲烷化反应系统的反应平衡、反应压力及反应放热的控制是通过按比例分配进入一段甲烷化反应器(10)的焦炉气和二段甲烷化反应器(12)的焦炉气的气体体积，以及一段甲烷化反应后的气体和二段甲烷化反应后的气体之间的部分循环来实现的；该气体之间的部分循环是通过在精脱硫段和二段甲烷化反应器(12)之间设置一个或多个稀释气混合器(9)来实现的。

2. 根据权利要求 1 所述的一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法，其特征在于：所述二段甲烷化反应器(12)采用串联的两级甲烷化反应器。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法，其特征在于：本发明所述方法中的甲烷化反应的反应平衡、反应压力和反应放热的控制，从精脱硫段出来的补充 CO₂ 后的焦炉气进入一段甲烷化反应器(10)的气体和二段甲烷化反应器(12)的气体的体积比例为 1: (1 ~ 3)，从二段甲烷化反应器(12)出来的甲烷化后气体进入稀释气混合器(9)的气体和三段甲烷化反应器(14)的气体的体积比例为 1: (1 ~ 3)。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法，其特征在于：所述焦炉气补碳的来源为低温液态商品 CO₂，所述低温液态商品 CO₂ 经过 CO₂ 气化工序转变为具有自压的 CO₂ 气体，然后将该处于气态的 CO₂ 气体从精脱硫段连续补入甲烷化反应系统，所述三段甲烷化反应系统中补入的 CO₂ 气体的体积为所述焦炉气气体体积的 4% ~ 8%。

5. 根据权利要求 4 所述的一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法，其特征在于：所述低温液态商品 CO₂ 经过 CO₂ 气化工序转变为具有自压的 CO₂ 气体是通过水浴式气化器完成的。

6. 根据权利要求 5 所述的一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法，其特征在于：所述方法的三段甲烷化反应系统的热量控制还包括热量移出系统，通过所述热量移除系统副产 3.8MPa、450℃的水蒸汽，另一部分具有一定热量的循环热水则补入水浴式气化器，用于 CO₂ 气化工序，从而形成甲烷化移热系统热量的梯级利用。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法，其特征在于：通过本发明所述方法的三段甲烷化反应系统的反应平衡、反应压力和反应放热的控制，一段甲烷化反应器(10)、二段甲烷化反应器(12)和三段甲烷化反应器(14)的操作温度均控制在 300℃ ~ 650℃，反应压力均控制在 2.3MPa ~ 2.7MPa。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法，其特征在于：所述初脱硫段和精脱硫段均采用干法脱硫，其中所述初脱硫段采用 Fe₂O₃ 脱硫剂或 Fe-Mn 脱硫剂或 ZnO 脱硫剂，所述精脱硫段采用 ZnO 脱硫剂。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法，其特征在于：所述膜分离工序包括由压缩机(16)和气液分离器(17)顺次连接组成的气液分离

段和由膜分离装置(18)组成的膜分离段,所述气液分离段设置于所述膜分离段之前,本发明所述方法的三段甲烷化反应系统在甲烷化反应过程中所产生的 H_2O 通过所述气液分离段除去。

10. 根据权利要求1或2所述的一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法,其特征在于:经过膜分离工序后产生的富余 H_2 返回到变温吸附深度净化工序循环使用。

一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成天然气的制取方法,特别是涉及一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法。

背景技术

[0002] 焦炉气或焦炉煤气制合成天然气技术(包括 SNG、CNG 和 LNG),也被人们称为焦炉气或焦炉煤气转化合成天然气技术、焦炉气或焦炉煤气制合成天然气技术等。该技术是近年来在焦化行业发展起来的一项焦炉煤气综合利用新技术。目前,国内焦炉气制合成天然气工艺技术主要有“甲烷化工艺”和“分离工艺”两种。其中,甲烷化工艺又可进一步分为“不补碳甲烷化工艺”和“补碳甲烷化工艺”两种类型。由于焦炉气中 CH_4 的体积分数仅有 23% ~ 27%,采用物理法来富集 CH_4 ,能耗高、经济效益比较差,且副产物 H_2 产量较高,分离工艺复杂。采用不补碳甲烷化工艺生产天然气, H_2 仍会有剩余,原料不能够得到充分利用;补碳甲烷化工艺通过对原料气进行补碳,充分利用了焦炉煤气中的各种有效成分,从而使原料气全部甲烷化,可使天然气增产约 30%,由于甲烷化工艺省略了脱碳工序,有利于后续气体分离和低温液化,因此是一种较为理想的焦炉气转化天然气的途径。

[0003] 公开号为 CN 101100622 A 的中国发明专利,公开了一种焦炉气合成 CH_4 的方法,提到对精脱硫后的焦炉气进行补碳合成 CH_4 的工艺,该工艺充分利用了焦炉气中的 H_2 ,但是由于其补碳量为焦炉气体积的 10 ~ 15%,受甲烷化反应及反应平衡的限制,补碳量偏高,导致合成气中的 CO_2 并不能反应完全,而且该方法还通过提取 CO_2 加压在返回到甲烷化一段入口,导致产生甲烷化转化率偏低而投资成本反而增加的弊端。

[0004] 公开号为 CN 101597527 A 的中国发明专利,公开了一种利用焦炉气制取合成天然气的方法,该方法通过向粗脱硫后的焦炉气中补入碳源,使焦炉气气体体积百分比满足 $(\text{H}_2-3\text{CO})/\text{CO}_2 \approx 4$ 的化学计量比,然后在 Ni 系催化剂作用下进行甲烷化反应。但是,该技术的缺点是向焦炉气中补碳,仅仅是为了优化焦炉气中 H_2 、 CO 、 CO_2 的化学计量比,合成气中的 CO_2 仍然得不到充分利用,需要增设深度脱碳工序,然后再将脱出的 CO_2 返回补碳气循环使用,同样导致投资成本增加。

[0005] 此外,公开号为 CN 101712897 A 的中国发明专利,公开了一种补碳返氢工艺实现焦炉煤气甲烷化合成天然气的方法,该方法提出在二级甲烷化反应器(补碳返氢工段甲烷化反应器)补充 CO_2 以及甲烷化反应后通过膜分离装置分离得到的 H_2 ,从而提高了合成气中 CO_2 转化率,增加了产品天然气中 CH_4 的产量,但是该方法需通过初级约为 600℃、二级(补碳返氢级)约为 500℃,末级约为 360℃的三级反应温度均相差较大的甲烷化反应来实现,其温度控制比较困难,因此工艺流程相对复杂,效率不高。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法,通过在甲烷化反应过程中补充 CO_2 ,最大限度地实现混合气体中 CO_2 和 H_2 的充分利用,在

提高合成天然气中 CH_4 的产量的同时,降低焦炉煤气合成天然气运行成本。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明所采取的技术方案如下:

一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法,该方法的主要工序包含焦炉气压缩、净化、 CO_2 气化、甲烷化和膜分离,所述焦炉气净化由初脱硫段、变温吸附深度净化段和精脱硫段组成,所述甲烷化工序采用由一段甲烷化反应器 10、二段甲烷化反应器 12 和三段甲烷化反应器 14 组成的三段甲烷化反应系统,所述三段甲烷化反应系统中的各段甲烷化反应器均采用绝热式反应器,所述甲烷化催化剂采用专用的 Ni 系甲烷化催化剂,其特征在于:本发明所述方法中,进入一段甲烷化反应器 10 的焦炉气和二段甲烷化反应器 12 的焦炉气为从精脱硫段出来的补充 CO_2 后的焦炉气;所述三段甲烷化反应系统的反应平衡、反应压力及反应放热的控制是通过按比例分配进入一段甲烷化反应器 10 的焦炉气和二段甲烷化反应器 12 的焦炉气的气体体积,以及一段甲烷化反应后的气体和二段甲烷化反应后的气体之间的部分循环来实现的;该气体之间的部分循环是通过在精脱硫段和二段甲烷化反应器 12 之间设置一个或多个稀释气混合器 9 来实现的。

[0008] 一种优选的技术方案是,本发明所述方法中,所述二段甲烷化反应器 12 采用串联的两级甲烷化反应器。

[0009] 进一步地,通过本发明所述方法中的甲烷化反应的反应平衡、反应压力和反应放热的控制,从精脱硫段出来的补充 CO_2 后的焦炉气进入一段甲烷化反应器 10 的气体和二段甲烷化反应器 12 的气体的体积比为 1:(1~3),从二段甲烷化反应器 12 出来的甲烷化后气体进入稀释气混合器 9 的气体和三段甲烷化反应器 14 的气体的体积比为 1:(1~3)。

[0010] 进一步地,所述焦炉气补碳的来源为低温液态商品 CO_2 ,所述低温液态商品 CO_2 经过 CO_2 气化工序转变为具有自压的 CO_2 气体,然后将该处于气态的 CO_2 气体从精脱硫段连续补入甲烷化反应系统,所述三段甲烷化反应系统中补入的 CO_2 气体的体积为所述焦炉气气体体积的 4%~8%。

[0011] 进一步地,所述低温液态商品 CO_2 经过 CO_2 气化工序转变为具有自压的 CO_2 气体是通过水浴式气化器完成的。

[0012] 进一步地,所述方法的三段甲烷化反应系统的热量控制还包括热量移出系统,通过所述热量移除系统可以副产一定量的 3.8MPa、450℃ 的水蒸汽,另一部分具有一定热量的循环热水则补入水浴式气化器,用于 CO_2 气化工序,从而形成甲烷化移热系统热量的梯级利用。

[0013] 通过本发明所述方法的三段甲烷化反应系统的反应平衡、反应压力和反应放热的控制,一段甲烷化反应器 10、二段甲烷化反应器 12 和三段甲烷化反应器 14 的操作温度均控制在 300℃~650℃,反应压力均控制在 2.3MPa~2.7MPa。

[0014] 本发明所述的方法中,所述初脱硫段和精脱硫段均采用干法脱硫,其中所述初脱硫段采用 Fe_2O_3 脱硫剂或 Fe-Mn 脱硫剂或 ZnO 脱硫剂,所述精脱硫段采用 ZnO 脱硫剂。

[0015] 本发明所述的方法中,所述膜分离工序包括由压缩机 16 和气液分离器 17 顺次连接组成的气液分离段和由膜分离装置 18 组成的膜分离段,该气液分离段设置于所述膜分离工序的膜分离段之前,本发明所述方法的三段甲烷化反应系统在甲烷化反应过程中所产生的 H_2O 通过该气液分离段除去。

[0016] 本发明所述的方法中,经过膜分离工序后产生的富余 H_2 返回到变温吸附深度净化

工序循环使用。

[0017] 与现有技术焦炉气制取或合成天然气的方法相比,本发明在多段甲烷化反应系统中,通过按比例分配甲烷化合成气进入末段甲烷化反应器之前的反应器以及末段甲烷化反应器之前的甲烷化反应器间甲烷化气体的部分内循环来实现甲烷化反应系统的反应平衡、反应压力和反应放热的有效控制,并且取得了非常满意的技术效果。

[0018] 本发明通过在甲烷化反应过程中补充 CO_2 ,最大限度地实现混合气体中 CO_2 和 H_2 的充分利用,在提高合成天然气中 CH_4 的产量的同时,降低焦炉煤气合成天然气运行成本。同时,本发明通过焦炉煤气补充二氧化碳制合成天然气实现温室气体 CO_2 的减排,不仅能产生很好的经济效益,而且还具有良好的环保效益。

[0019] 此外,本发明通过在三段甲烷化反应系统中设置热量移除系统,不仅起到有效地辅助控制本发明三段甲烷化反应系统的操作温度,而且同时副产蒸汽,在满足自身甲烷化反应器利用蒸汽的同时,又能通过外供蒸汽产生提升本发明整体的经济效益。

附图说明

[0020] 图 1 是本发明方法工艺流程示意图;

图 2 是本发明装置工艺流程示意图。

[0021] 图中,1-压缩机;2-初脱硫器;3-TSA 净化器;4-精脱硫器;5- CO_2 储槽;6- CO_2 气化器;7-止回阀 i;8-止回阀 ii;9-稀释气混合器;10-一段甲烷化反应器;11-换热装置 I;12-二段甲烷化反应器;13-换热装置 II;14-三段甲烷化反应器;15-换热装置 III;16-压缩机;17-气液分离器;18-膜分离装置。

具体实施方式

[0022] 以下结合附图对本发明的目的、原理和特征进行最佳实施例的具体描述。

[0023] 本发明的目的是充分利用焦炉煤气中的氢气,以焦炉煤气为原料气通过补充一定量的 CO_2 气体配制成合适碳氢比例的合成气,然后再通过甲烷化、膜分离制 SNG,同时副产蒸汽。

[0024] 图 1 为本发明方法工艺流程示意图。由图 1 可知,本发明的主要工序包含焦炉煤气压缩工序、焦炉煤气净化工序、甲烷化工序和 CO_2 气化工序。

[0025] (1) 焦炉煤气压缩工序

本发明方法所采用的原料气是来自太原某公司焦化厂生产的焦炉煤气,该焦炉煤气在该公司焦化厂已经过初步处理,但是根据该公司焦化厂所提供的焦炉煤气的组成及杂质情况数据,本发明方法在进行焦炉气合成天然气之前,仍需经过脱苯、脱萘、粗脱硫及脱焦油处理,以及后续的深度净化处理和精脱硫处理方可成为合格的焦炉气制合成天然气原料气。该公司焦化厂焦炉气的主要组成和杂质含量情况分别见表 1、表 2。

[0026] 表 1 焦炉煤气干基平均组成

名称	H_2	CO	CH_4	CO_2	N_2	C_nH_m	O_2
含量 /V%	58.0	6.2	26.0	2.2	4.5	2.5	0.6

表 2 焦炉煤气杂质指标

项目	苯	萘	氨	硫化氢	有机硫	焦油及粉尘
含量 / (mg/Nm^3)	≤ 4000	≤ 100	≤ 50	≤ 20	≤ 250	≤ 10

(2) 焦炉煤气净化工序

一般情况下焦炉煤气在焦化厂内已进行了初步的处理,即焦炉煤气先初冷,电捕,鼓风机加压,然后氨回收和洗苯,最后经过湿法脱硫后送出界区。下游各用户再根据下游产品要求,做进一步净化处理。

[0027] 如附图 1 所示,本发明所述的方法中,脱苯、脱萘和脱焦油主要是通过粗脱萘及焦油、变温吸附深度净化(TSA)工序来完成。经过变温吸附(即 TSA 法)处理,基本可以将焦炉气中这三部分有机物彻底脱除,而脱除 H₂S 和有机硫则是通过初脱硫段和精脱硫段两个干法脱硫过程来完成。

[0028] 由于本发明所述的方法中后续甲烷化反应采用专用的 Ni 系甲烷化催化剂(该专用的 Ni 系甲烷化催化剂由西南化工研究设计院有限公司提供,其制备方法按照授权公告号为 CN101391218B 的中国专利中所公开的方法)。该专用催化剂对硫极为敏感,工艺要求比较严格,原料气必须精脱硫(煤气中 H₂S < 0.1ppm)。为此,本发明所述的方法中所述初脱硫和所述精脱硫均采用干法脱硫;其中初脱硫采用 Fe₂O₃ 脱硫剂或 Fe-Mn 脱硫剂或 ZnO 脱硫剂,所述精脱硫采用 ZnO 脱硫剂。通过精脱硫完全可以确保净化气中总硫小于 0.1ppm 或 0.1×10^{-6} g。

[0029] (3) CO₂ 气化

本发明方法中所述焦炉气补碳的来源为低温液态商品 CO₂,所述低温液态商品 CO₂ 经过 CO₂ 气化工序转变为具有一定自压的且该压力与甲烷化压力相当的 CO₂ 气体,然后将该处于气化状态的 CO₂ 气体从焦炉气净化工序的精脱硫段连续补入三段甲烷化反应系统,所述三级甲烷化反应系统中补入的 CO₂ 气体的量为焦炉气气体体积的 4% ~ 8%。

[0030] 该液态商品 CO₂ 依托周边化肥、电厂等企业采购,其 CO₂ 组分情况见表 3。

[0031] 表 3 CO₂ 组分表

成份	CO ₂
含量 %	99.8

(4) 甲烷化工序

甲烷化是强放热反应体系,反应放热量大,必须及时从甲烷化反应系统内移出热量,控制反应温度。因此,甲烷化催化剂的选择和甲烷化反应系统中反应温度的控制就成为了焦炉气甲烷化制合成天然气技术的两个最为关键的方面。

[0032] 本发明一种焦炉气直接补二氧化碳制合成天然气的方法中所述甲烷化工序采用三段或三段以上绝热式甲烷化反应器,甲烷化催化剂采用专用的 Ni 系甲烷化催化剂(该专用的 Ni 系甲烷化催化剂由西南化工研究设计院有限公司提供,其制备方法按照授权公告号为 CN101391218B 的中国专利中所公开的方法)。

[0033] 本发明所述方法的甲烷化反应系统的反应平衡、反应压力和反应放热的控制是通过按比例分配从精脱硫段出来的补充 CO₂ 后的焦炉气进行一段甲烷化反应的气体体积和进行二段甲烷化反应的气体体积以及一段甲烷化反应后气体和二段甲烷化反应后气体间的部分内循环来实现的;而该部分内循环过程则是通过在精脱硫段和二段甲烷化反应之间设置一个或多个稀释气混合器 9 来实现的。

[0034] 通过本发明所述方法的甲烷化反应的反应平衡、反应压力和反应放热的控制,从精脱硫段出来的补充 CO₂ 后的焦炉气进入一段甲烷化反应器的气体的量和二段甲烷化反应器的气体的量的比例为 1: (1 ~ 3) (V/V),从二段甲烷化反应器出来的甲烷化后气体进入

稀释气混合器的量和三段甲烷化反应器气体的量的比例为 1: (1 ~ 3) (V/V)。一段甲烷化反应器 10、二段甲烷化反应器 12 和三段甲烷化反应器 14 的反应温度均控制在 300℃ ~ 650℃, 反应压力均控制在 2.3MPa ~ 2.7MPa。

[0035] 由于本发明所述的方法中所述三段甲烷化反应均采用绝热式反应器, 甲烷化催化剂采用专用的 Ni 系甲烷化催化剂。因此, 甲烷化反应的反应平衡、反应压力和反应放热的控制是本发明的核心技术内容。

[0036] 为了更好地控制反应放热, 本发明所述的方法中所述一段、二段和三段甲烷化反应系统的热量控制还包括热量移出系统, 通过所述热量的移除系统可以副产一定量的 3.8MPa、450℃ 的水蒸汽。所述热量的移出系统可以是一个或多个换热器。

[0037] (5) 膜分离工序

甲烷化后的干气主要含有 CH₄、N₂、H₂ 以及微量的 CO 和 CO₂。需经过膜分离工序才能将产品 SNG 和 H₂ 完全分离。本发明方法所述膜分离工序包括气液分离段和膜分离段, 所述气液分离段设置于所述膜分离段之前, 本发明所述方法的一段、二段和三段甲烷化反应过程中所产生的 H₂O 通过所述气液分离段除去。

[0038] 本发明方法采用膜分离技术把甲烷化后气体中的绝大部分 H₂ 分离出去, 可得到纯度在 95% 以上的 H₂, 该部分富余的 H₂ 返回到 TSA 深度净化工序循环使用。

[0039] 经过膜分离以后的得到的非渗透气主要是 CH₄ 和少量的 N₂ 和 H₂, 该非渗透气符合国家合成天然气相关标准的要求, 可直接利用管网输送到用户。

[0040] 下面结合图 2 对本发明的最佳实施例进行具体描述。

[0041] 如图 2 所示, 经过粗脱萘及焦油的原料焦炉气经压缩机 1 压缩增压至约 0.6MPa, 然后依次通过初脱硫器 2 脱硫、TSA 净化器 3 进行深度净化、精脱硫器 4 脱硫, 通过上述净化处理, 从精脱硫段出来的焦炉气完全可以确保净化气中总硫小于 0.1ppm 或 0.1×10^{-6} g。

[0042] 外购的液态商品 CO₂ 储存于 CO₂ 储槽 5 中, 经过 CO₂ 气化器 6 转变为具有一定自压的且该压力与甲烷化压力相当的 CO₂ 气体, 然后将该处于气化状态的 CO₂ 气体与从精脱硫器 4 出来的焦炉气一起连续补入三段甲烷化反应系统。

[0043] 所述 CO₂ 气化器 6 选用水浴式气化器, 所述低温液态商品 CO₂ 经过 CO₂ 气化工序转变所需的热源可以采用所述热量的移除系统副产的热热水或蒸汽加热水浴式气化器。本发明方法优选采用热水加热水浴式气化器。

[0044] 经过深度净化的焦炉气和由 CO₂ 气化工序的产生的 CO₂ 气体进入精脱硫器 4 进行精脱硫并且完成直接补碳和焦炉气与 CO₂ 的混合过程, 从精脱硫器 4 出来的补充 CO₂ 后的焦炉气分为两部分, 一部分进入稀释气混合器 9, 另一部分进入二段甲烷化反应器 12 进行甲烷化反应; 二段甲烷化反应后的气体也分为两部分, 一部分进入三段甲烷化反应器 14 进行甲烷化反应, 另一部分返回到稀释气混合器 9 与从精脱硫段出来的补充 CO₂ 后的焦炉气混合, 完成二段甲烷化反应后混合气体中的 CH₄ 的稀释, 经稀释的混合气体从稀释气混合器 9 出来后进入一段甲烷化反应器 10 进行甲烷化反应, 一段甲烷化反应器 10 中经过甲烷化反应的气体进入二段甲烷化反应器 12 与从精脱硫器 4 出来的进入二段甲烷化反应器 12 的补充 CO₂ 后的焦炉气再次进行气体稀释并完成甲烷化反应。

[0045] 上述过程中, 为了进一步控制甲烷化反应体系的压力, 防止气路的串通, 在从精脱硫器 4 出来的补充 CO₂ 后的两部分焦炉气气路中设置有止回阀 i 7、止回阀 ii 8, 具体而言,

所述止回阀 i 7 设置于进入二段甲烷化反应器 12 的气路中,用于防止从一段甲烷化反应器 10 过来的气体进入精脱硫器 4 中,所述止回阀 ii 8 设置于进入稀释气混合器 9 的气路中,用于防止从二段甲烷化反应器 12 过来的气体进入精脱硫器 4 中。

[0046] 通过本发明所述方法的甲烷化反应的反应平衡、反应压力和反应放热的控制,从精脱硫器 4 出来的补充 CO₂ 后的焦炉气进入一段甲烷化反应器 10 的气体的量和二段甲烷化反应器 12 的气体的量的比例为 1: (1 ~ 3) (V/V),从二段甲烷化反应器 12 出来的甲烷化后气体进入稀释气混合器 9 的量和三段甲烷化反应器 14 气体的量的比例为 1: (1 ~ 3) (V/V)。一段甲烷化反应器 10、二段甲烷化反应器 12 和三段甲烷化反应器 14 的反应温度均控制在 300℃ ~ 650℃,反应压力均控制在 2.3MPa ~ 2.7MPa。

[0047] 本发明所述方法中,所述二段甲烷化反应器 12 优选采用串联的两级甲烷化反应器,这样整个甲烷化反应系统的反应平衡、反应压力和反应放热的控制效果更优。

[0048] 经过三段甲烷化反应的混合气体,进入压缩机 16 再次压缩提压,然后经过气液分离器 17 脱水,膜分离装置 18 分离 CH₄ 和 H₂,即可得到产品 SNG。

[0049] 为了更好地控制反应放热,本发明所述的方法中一段甲烷化反应器 10 和二段甲烷化反应器 12 之间设置有换热装置 I 11、二段甲烷化反应器 12 和三段甲烷化反应器 14 之间设置有换热装置 II 13 以及三段甲烷化反应器 14 和压缩机 16 之间设置有换热装置 III 15。通过所述换热装置 I 11、换热装置 II 13、换热装置 III 15,本发明方法所述的三段甲烷化反应系统可以副产一定量的 3.8MPa、450℃ 的水蒸汽。

[0050] 以上所述仅为本发明实施例的优选方式而已,本发明并不限于上述实施例,对于本领域技术人员来说,本发明可以有各种变换和替换,例如甲烷化反应可以为四段及其以上,同时甲烷化反应器间气体的部分内循环也并不局限于一段与二段反应器之间。因此。凡在本实施例的原则和精神下所做的任何修改、等同替换、改进等,都属于本发明的保护范围。

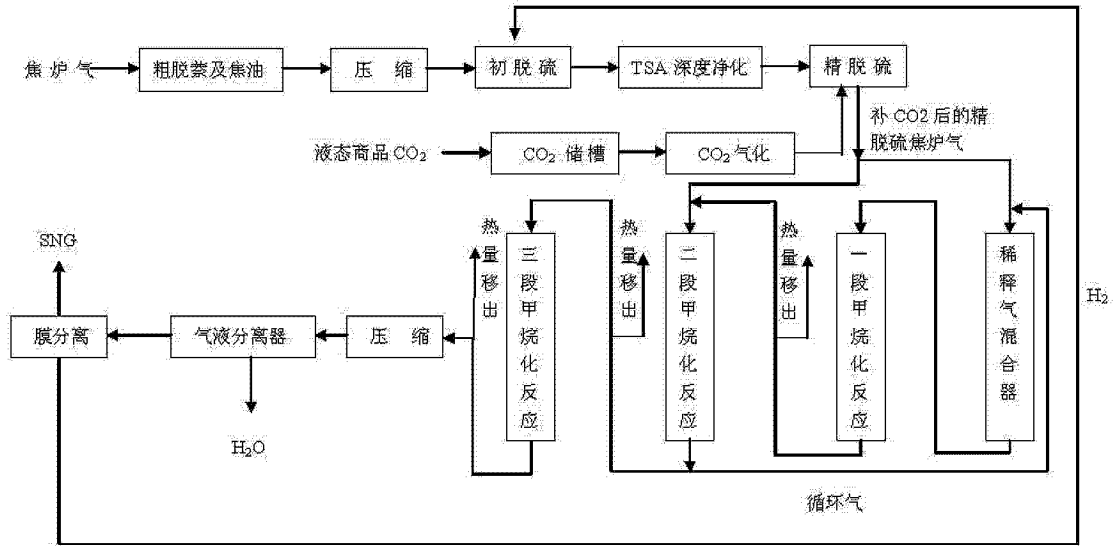


图 1

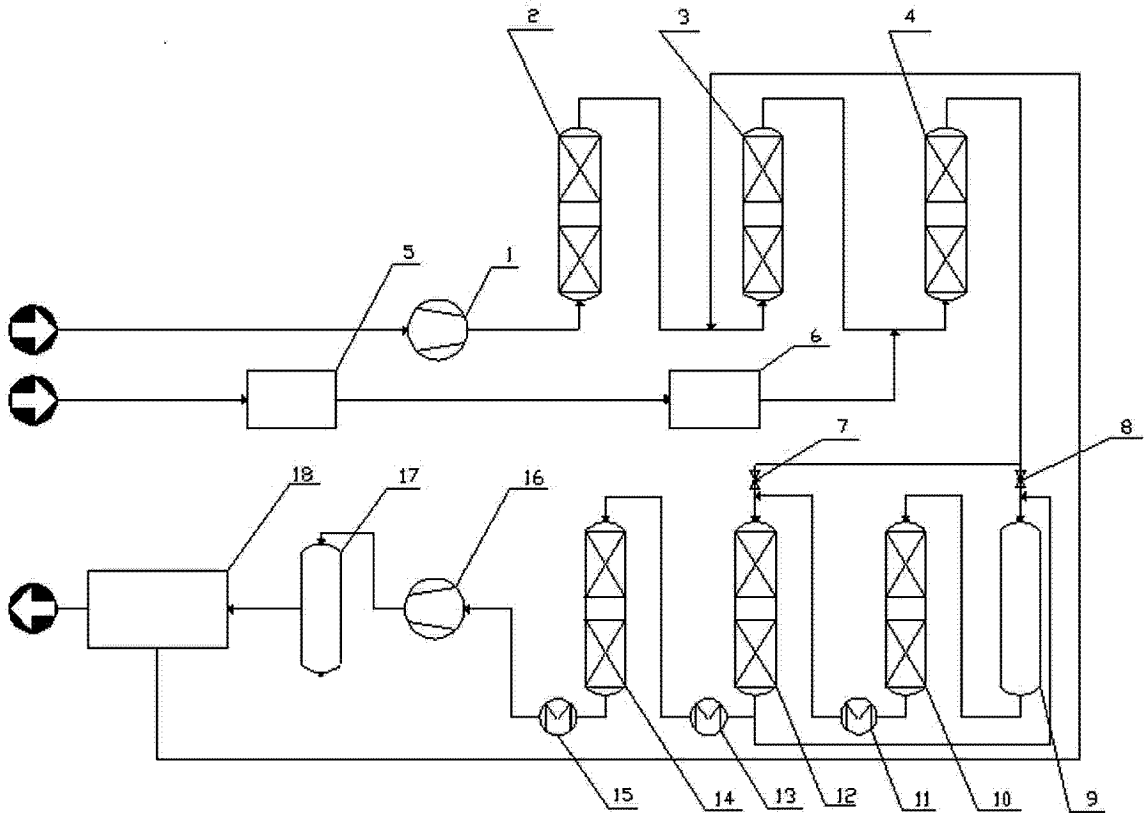


图 2