

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10L 3/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710119137.9

[43] 公开日 2008 年 1 月 9 日

[11] 公开号 CN 101100622A

[22] 申请日 2007.7.16
[21] 申请号 200710119137.9
[71] 申请人 张文慧
地址 102249 北京市昌平区中国石油大学(北京)化工学院
共同申请人 周红军
[72] 发明人 张文慧 周红军

[74] 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司
代理人 耿小强

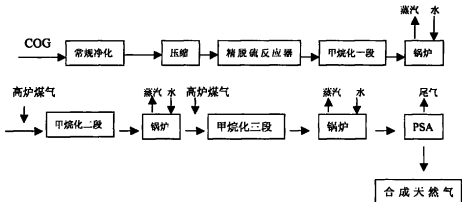
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种利用焦炉气生产合成天然气的方法及其装置

[57] 摘要

本发明涉及了一种利用焦炉气的氢资源生产合成天然气的方法，其工艺步骤如下：a. 焦炉气经常规净化脱焦油、粗脱硫、脱氨、脱苯及脱萘后，压缩至 0.5-5.0MPa；b. 再通过精脱硫工艺，除去焦炉气中的硫化物等杂质；c. 对精脱硫处理后的焦炉气进行补碳，补碳量为焦炉气体积的 5-20%；d. 在催化剂作用下进行甲烷化反应，得到以甲烷为主的气体混合物。另外本发明还涉及了一种实现利用焦炉气生产合成天然气的装置。本发明充分利用了焦炉气中的氢资源，同时消耗温室气体二氧化碳，生产合成天然气，对能源的利用和环境保护方面具有很好的应用价值。



1. 一种利用焦炉气生产合成天然气的方法，其工艺步骤如下：
 - a. 焦炉气经常规净化脱焦油、粗脱硫、脱氨、脱苯及脱萘后，压缩至 0.5~5.0Mpa；
 - b. 再通过精脱硫工艺，除去焦炉气中的硫化物等杂质；
 - c. 对精脱硫处理后的焦炉气进行补碳，补碳量为焦炉气体积的 5~20%；
 - d. 在催化剂作用下进行甲烷化反应，得到以甲烷为主的气体混合物；
 - e. 甲烷化后的富甲烷气进行浓缩、提纯，得到合成天然气。
2. 根据权利要求 1 所述的利用焦炉气生产合成天然气的方法，其特征在于，焦炉气中补碳的来源为尿素厂废气、制氢废气、烟气、转炉煤气、高炉煤气中的二氧化碳、一氧化碳或它们的混合物。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用焦炉气生产合成天然气的方法，其特征在于，所述的焦炉气中的补碳为一次性补入系统或分多次补入多段甲烷化段间，补碳量为焦炉气体积的 10~15%。
4. 根据权利要求 1 所述的利用焦炉气生产合成天然气的方法，其特征在于，甲烷化反应可采用多段甲烷化反应，并且段间换热降温。
5. 根据权利要求 1 所述的利用焦炉气生产合成天然气的方法，其特征在于，所述的焦炉气的精脱硫工艺是采用低温甲醇洗脱装置的洗净化工艺或催化剂转化吸收法精脱硫工艺。
6. 根据权利要求 1 或 5 所述的利用焦炉气制备合成天然气的方法，其特征在于，所述的催化剂转化吸收法精脱硫工艺在反应温度 150~450℃下换热升温，进入可再生的转化吸收型精脱硫剂反应器层，进行焦炉气的精脱硫。
7. 根据权利要求 6 所述的利用焦炉气制备合成天然气的方法，该转化吸收型精脱硫剂是选自 Co、Mo、Cu、Zn、Ni 中的一种或几种为活性组分，硅藻土为载体的可再生的重复利用型的催化剂。
8. 根据权利要求 1 所述的利用焦炉气生产合成天然气的方法所用的

装置，该装置包括：常规净化系统、压缩系统、精脱硫系统、甲烷化反应器、冷却系统、提纯系统、天然气收集系统，其特征在于，常规净化系统与精脱硫系统通过压缩系统相连接，经过精脱硫后的气体焦炉气补碳后进入甲烷化反应器，该反应器与冷却系统相连，甲烷化反应后的混合气体冷却后进入与之相连的提纯系统，经过提纯系统的甲烷气体被收集在天然气收集系统中，而另一部分二氧化碳等尾气可循环利用。

9. 根据权利要求 8 所述的实现利用焦炉气生产合成天然气的装置，其特征在于，所述的甲烷化反应器为等温床反应器或绝热床反应器。

10. 根据权利要求 8 所述的实现利用焦炉气制备合成天然气的装置，其特征在于，所述的精脱硫系统为低温甲烷洗装置或精脱硫床反应器。

一种利用焦炉气生产合成天然气的方法及其装置

技术领域

本发明涉及一种充分利用焦炉气中氢资源制备合成天然气的方法，特别涉及一种实现该方法的装置，属合成天然气技术领域。

背景技术

我国目前生产焦炭 2 亿吨/年，外排焦炉煤气为 400 亿 Nm^3 /年，焦炉煤气组成为： H_2 58~66%， CH_4 21~25%， CO 5~8%， CmHn 1.6~2.0%， CO_2 1.9~2.3%， N_2 2~6%， O_2 0.3~0.7%，并含有硫化物、苯、萘等杂质，而硫化物含有硫化氢、羰基硫、二硫化碳和噻吩等，利用焦炉气进行化工生产，必须脱除上述杂质，否则易造成催化剂失活和设备堵塞。目前对焦炉气的应用主要是发电，一部分用于生产甲醇、二甲醚、氢气、氨、尿素及生活煤气，更有一些地方直接进火炬烧掉。

对焦炉气的更高效应用已有一些专利做出努力，CN1919985A 公开了一种利用焦炉气制备合成天然气的方法，利用甲烷化反应把焦炉气中的 CO 、 CO_2 和 H_2 反应生产 CH_4 ，然后用 PSA 提纯 CH_4 得到合成天然气，但该方法使焦炉气中的氢气不能充分利用，焦炉气中的一氧化碳和二氧化碳只能消耗其中约一半的氢气。CN1952082A，CN1935956A，CN1952083A 和 CN1952084A 采用混冷分离和 PSA 提纯生产甲烷，焦炉气中的宝贵资源氢气全部没有利用。US4318997 公开了一种用多段硫化床催化甲烷化从焦炉气合成天然气的方法，其焦炉气中的氢也没有得到充分利用。

鉴于以上原因，本发明针对上述焦炉气中氢资源的利用不足，对充分利用焦炉气中的氢资源来合成天然气的课题进行了精心的研究。

发明内容

本发明的目的是提供一种充分利用焦炉气中氢资源生产合成天然气的方法，利用该方法可充分利用焦炉气中的氢资源，同时把二氧化碳转变成天然气，减少了温室气体的排放。

本发明的目的是通过以下工艺技术方案来达到的。

一种利用焦炉气生产合成天然气的方法，其工艺步骤如下：

- a. 焦炉气经常规净化脱焦油、粗脱硫、脱氨、脱苯及脱萘后，压缩至 0.5~5.0MPa；
- b. 再通过精脱硫工艺，除去焦炉气中的硫化物等杂质；
- c. 对精脱硫处理后焦炉气进行补碳，补碳量根据焦炉气的组分而定，通常为焦炉气体积的 5~20%；
- d. 在催化剂作用下进行甲烷化反应，得到以甲烷为主的气体混合物；
- e. 甲烷化后的富甲烷气进行浓缩、提纯，得到高热值高纯度的合成天然气。

一种优选的技术方案，其特征在于，焦炉气中补碳的来源为尿素厂废气、制氢废气、烟气、转炉煤气、高炉煤气中的二氧化碳、一氧化碳或它们的混合物。

一种优选的技术方案，其特征在于，所述的焦炉气的精脱硫工艺是采用低温甲醇洗净化工艺或催化剂转化吸收法精脱硫工艺。

一种优选的技术方案，其特征在于，所述的催化剂转化吸收法精脱硫工艺是在反应温度 150~450℃ 下换热升温，进入可再生的转化吸收型精脱硫剂床层，进行焦炉气的精脱硫。

一种优选的技术方案，其特征在于，该转化吸收型精脱硫剂是选自 Co、Mo、Cu、Zn、Ni 中的一种或几种为活性组分，硅藻土为载体的转化吸收型精脱硫剂，该精脱硫剂为可再生重复利用型的催化剂。

一种优选的技术方案，其特征在于，甲烷化反应可采用多段甲烷化反应，且段间换热降温。

一种优选的技术方案，其特征在于，补碳可一次性补入系统，也可分多次补入多段甲烷化段间，补碳量优选为焦炉气体积的 10~15%。

所述的甲烷化反应是在催化剂为镍系催化剂，载体为氧化铝、硅藻土或陶瓷，压力为 0.5~5.0MPa，温度为 230~700℃ 下换热升温进行甲烷化反应。

所述的提纯甲烷的方法是变压吸附提纯法（PSA）或低温甲醇洗除二氧化碳、一氧化碳、氢气等杂质气体。

本发明的另一个目的是提供一种利用焦炉气生产合成天然气所用的装置。

本发明的上述目的是通过以下技术方案达到的：

一种用于实现利用焦炉气生产合成天然气的装置，该装置包括：常规净化系统、压缩系统、精脱硫系统、甲烷化反应器、冷却系统、提纯系统、天然气收集系统，其特征在于，常规净化系统与精脱硫系统通过压缩系统相连接，经过精脱硫后的焦炉气补碳后进入甲烷化反应器，该反应器与冷却系统相连，甲烷化反应后的混合气体冷却后进入与之相连的提纯系统，经过提纯系统的甲烷气体被收集在天然气收集系统中，而另一部分二氧化碳等尾气可循环利用。

一种优选的技术方案，其特征在于，所述的甲烷化反应器为等温床反应器或绝热床反应器。

一种优选的技术方案，其特征在于，所述的精脱硫系统为低温甲烷洗脱装置或精脱硫反应器。

所述的提纯系统为变压吸附（PSA）装置或低温甲醇洗脱装置

由于甲烷化反应是强放热反应，所以本发明的装置中所述的每一个甲烷化反应器均与一冷却系统相连，用来吸收甲烷化反应所放出的大量热量，并且在本发明的装置中有多组这样的甲烷反应器和冷却装置，以满足上述技术方案中的多段甲烷化反应的需要。

所述的甲烷化反应采用等温床反应器或绝热反应器，以控制反应温度，防止催化剂烧结，

本发明的优点之一是，采用精脱硫工艺对焦炉气进一步进行了脱硫，使硫的含量低于 0.1ppm，大大增强了后续甲烷化反应中的镍基催化剂使用寿命，可以提高甲烷化反应的效率和降低了成本。另外，由于精脱硫工艺中采用了可再生重复利用的精脱硫剂，使得本发明更具有广泛的工业应用价值。

本发明的另一个优点是通过本发明把从烟气中提取的二氧化碳、尿素合成剩余的二氧化碳、制氢排出的二氧化碳、高炉煤气或转炉煤气中的一氧化碳补加到焦炉煤气中，进行甲烷化反应，以达到充分利用焦炉气中氢资源的目的，同时消耗温室气体二氧化碳，生产出高附

加值的合成天然气。由于甲烷化反应为强放热反应，冷却过程中还产生大量的高压蒸汽，可用于发电或外供等方面。因此本发明对能源的利用和环境保护方面具有很好的应用价值。

附图说明

图1为本发明的具体实施方式之一的工艺流程图

图2为本发明的具体实施方式之二的工艺流程图

图3为本发明的具体实施方式之三的工艺流程图

通过附图和实施例对本发明进行具体地说明，但并不是对本发明的保护范围的限定。

具体实施方式

实施例1

如图1所示，焦炉气经常规净化脱焦油、脱硫、脱氨、脱苯和脱萘后，压缩至3.0 MPa，组成为（体积%） H_2 60%， CH_4 25%， CO 6%， $CmHn$ 3%， CO_2 2%， N_2 4%， O_2 0.5%，然后进入低温甲醇洗脱装置精脱硫，净化后的气体补加从尿素装置排出的废 CO_2 后进入甲烷化一段反应器， CO_2 补加量为焦炉气的5%，反应温度250~500℃，催化剂为镍/氧化铝，反应后的气体再补加10%的 CO_2 后进入锅炉生产蒸汽，降温后进入甲烷化二段反应器，反应温度250~500℃，催化剂为镍/氧化铝，二段反应器的出口混合中氢气的含量为10%~20%，然后反应物流入锅炉生产蒸汽，用水冷却降温后，分离水进入低温甲醇洗脱系统除去多余的二氧化碳，生产出合成天然气，甲烷含量大于90%，热值符合国家规定的天然气标准。提取出的二氧化碳经加压后再回到甲烷一段入口，进行回收利用。

实施例2

如图2所示，焦炉气经常规净化脱除焦油、脱硫、脱氨、脱苯和脱萘后，压缩至1.0 MPa，组成为（体积%） H_2 60%， CH_4 25%， CO 6%， $CmHn$ 3%， CO_2 2%， N_2 4%， O_2 0.5%，然后换热升温至150℃，进入转化吸收精脱硫反应器后，内装吸收转化脱硫剂，载体为锰矿石，活性组织为Co、Mo和Zn，精脱硫后的气体进入等温床甲烷化一段反应器，反应温度300℃，甲烷化催化剂为镍/硅藻土，反应后气体锅炉冷却

后补加高炉煤气后进入，再进入甲烷化二段反应器，高炉煤气的组成 CO 为 30%，CO₂ 为 18%，H₂ 为 1.5%，N₂ 为 29.2%，O₂ 为 1.2%，补加量为焦炉气体积的 5%，出甲烷化二段反应器的高温气体进锅炉产生蒸汽后补加高炉气；补加量为焦炉煤气体积的 10%，然后进入甲烷化三段反应器，该出口混合中氢气的含量为 10%~20%，出来的高温气体进入锅炉产生蒸汽后进行水冷却分离出冷凝水，进入 PSA 提纯 CH₄，生产合成天然气，甲烷含量大于 90%，热值符合国家规定的天然气标准，PSA 尾气回焦炉系统。

实施例 3

如图 3 所示，焦炉气经常规净化脱除焦油、脱硫、脱氨、脱苯和脱萘后，压缩至 4.0 MPa，然后换热升温至 400℃，进入转化吸收精脱硫反应器后，内装吸收转化脱硫剂，载体为硅藻土，活性组分为 Ni、Cu、和 Zn，精脱硫后的气体进入甲烷化一段反应器，反应温度 250~500℃，催化剂为镍/陶瓷，反应产生的高温气体进入锅炉产生蒸汽后并降温补加转炉煤气后进入甲烷化二段反应器，转炉煤气的组成 CO 为 60%，CO₂ 为 16%，补加量为焦炉气的 20%，出甲烷化二段反应器的高温气体，进入锅炉产生蒸汽后进行水冷却分离出冷凝水，其中该出口混合中氢气的含量为 10%~20%，进 PSA 系统提纯 CH₄ 生产合成天然气，甲烷含量大于 90%，热值符合国家规定的天然气标准。PSA 尾气回焦炉系统。

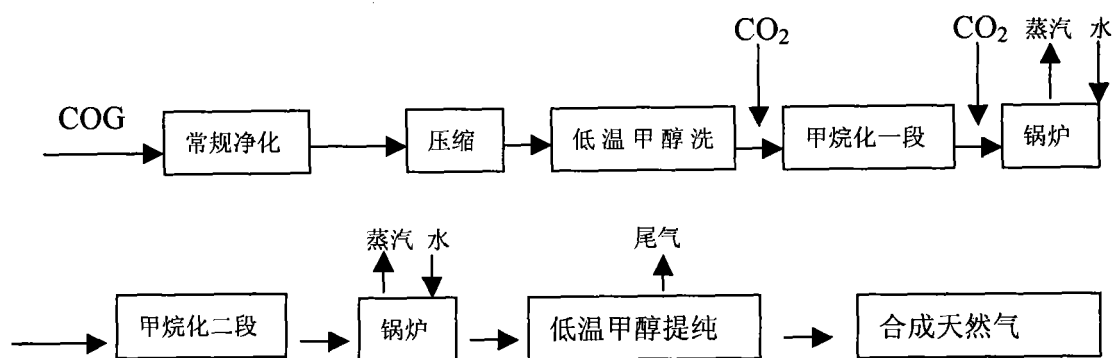


图 1

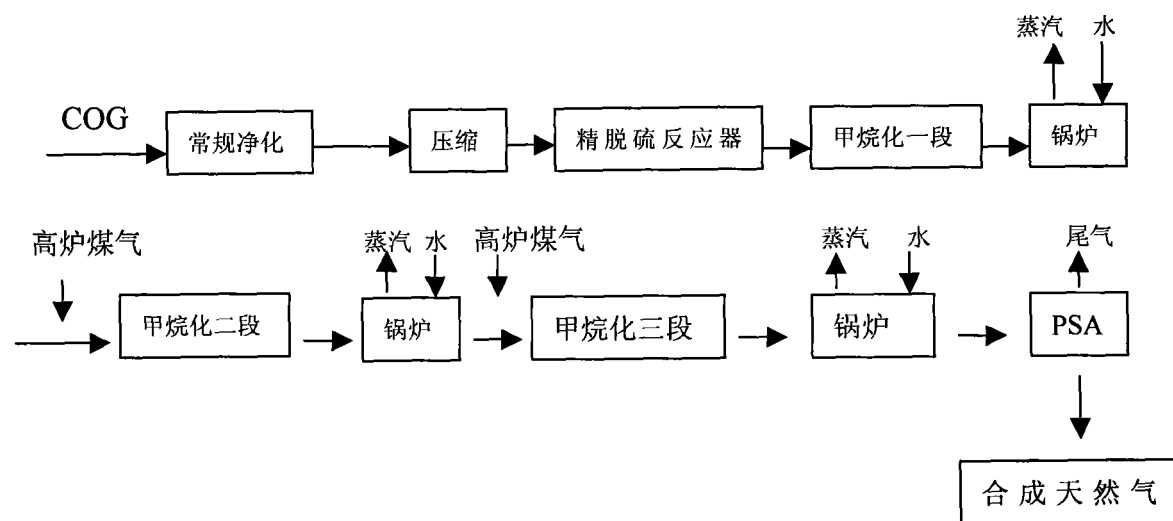


图 2

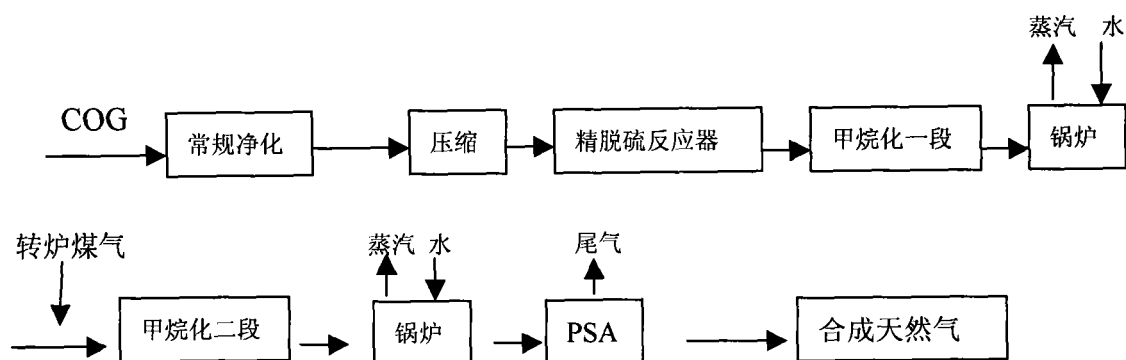


图 3