



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102781819 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201180011661. 9

(72) 发明人 程岛真哉 八木冬树 若松周平
蛙石健一

(22) 申请日 2011. 02. 21

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

(30) 优先权数据

2010-045697 2010. 03. 02 JP

2010-045699 2010. 03. 02 JP

代理人 王永红

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 08. 31

(51) Int. Cl.

C01B 3/38(2006. 01)

C10G 2/00(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/000934 2011. 02. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02011/108212 JA 2011. 09. 09

(71) 申请人 独立行政法人石油天然气·金属矿
物资源机构

地址 日本东京

申请人 国际石油开发帝石株式会社

吉坤日矿日石能源株式会社

石油资源开发株式会社

克斯莫石油公司

新日铁工程技术株式会社

千代田化工建设株式会社

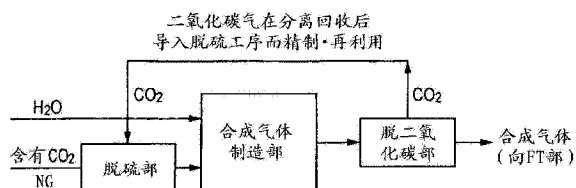
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 4 页

(54) 发明名称

合成气体的制造方法

(57) 摘要

本发明提供合成气体的制造方法,在合成气体的制造中,生成气体中混入来自浇注料的硫化物,混入的硫化物与二氧化碳一同分离回收,而且,将回收的二氧化碳再循环于原料气体,由此,避免了硫化物被直接向重整装置中供给,因硫中毒而导致重整装置的重整催化剂的劣化。将脱二氧化碳工序中分离回收的气体在再循环于重整装置之前,向脱硫工序的脱硫装置或硫化物的吸附装置导入而除去硫化物。



1. 合成气体的制造方法,其包括:使用脱硫装置对天然气中的硫化物进行脱硫的脱硫工序、通过包含脱硫了的天然气的气体和蒸汽及二氧化碳的重整反应来制造合成气体的合成气体制造工序、从制造了的合成气体中分离回收以二氧化碳为主成分的分回收气体的脱二氧化碳工序,而且,将该分离回收气体再循环于合成气体的制造工序,其特征在于,将该分离回收气体导入所述脱硫装置进行脱硫。

2. 如权利要求1所述的合成气体的制造方法,其特征在于,所述脱硫装置包括对天然气中包含的硫化物进行加氢处理的第一工序及将在第一工序中加氢了的硫化物通过脱硫剂进行吸附的第二工序,所述分离回收气体在第一工序之后第二工序之前被导入。

3. 如权利要求2所述的合成气体的制造方法,其特征在于,在所述脱硫装置中使用的脱硫剂的主成分为氧化锌。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的合成气体的制造方法,其特征在于,导入所述合成气体制造工序的气体中含有的硫化物的浓度以硫原子换算为不足10vol-ppb。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的合成气体的制造方法,其特征在于,所述分离回收气体在导入脱硫装置之时的温度为300~400℃,压力为2.1~2.7MPaG、GHSV为1000~2000h⁻¹。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的合成气体的制造方法,其特征在于,导入所述合成气体制造工序的气体的H₂O/C摩尔比大于0且3.0以下,CO₂/C摩尔比大于0且1.0以下。

7. 从天然气制造合成烃的方法,其特征在于,将通过权利要求1~6中任一项所述的方法制造的合成气体供于费托反应,从费托反应生成物中分离气体状生成物而制造费托油,对加氢处理该费托油获得的加氢处理物进行蒸馏并对轻质烃气体和最终制品的煤油和汽油进行分离。

8. 合成气体的制造方法,其包括:对天然气中的硫化物进行脱硫的脱硫工序、通过包含脱硫了的天然气的气体和蒸汽及二氧化碳的重整反应来制造合成气体的合成气体制造工序、从制造了的合成气体中分离回收以二氧化碳为主成分的分回收气体的脱二氧化碳工序,而且,将该分离回收气体再循环于合成气体的制造工序,其特征在于,将该分离回收气体导入吸附装置,在除去硫化物之后再循环于合成气体制造工序。

9. 如权利要求8所述的合成气体的制造方法,其特征在于,所述吸附装置将活性炭或沸石作为吸附剂使用。

10. 如权利要求8或9所述的合成气体的制造方法,其特征在于,再循环于所述合成气体制造工序的气体中含有的硫化物的浓度以硫原子换算为不足10vol-ppb。

11. 如权利要求8~10中任一项所述的合成气体的制造方法,其特征在于,所述吸附装置的操作条件是:温度为常温~50℃,压力为0.0~0.3MPaG, GHSV为1000~3000h⁻¹。

12. 如权利要求8~11中任一项所述的合成气体的制造方法,其特征在于,导入所述合成气体制造工序的气体的H₂O/C摩尔比大于0且3.0以下,CO₂/C摩尔比大于0且1.0以下。

13. 从天然气制造合成烃的方法,其特征在于,将通过权利要求8~12中任一项所述的方法制造的合成气体供于费托反应,从费托反应生成物中分离气体状生成物来制造费托油,对加氢处理该费托油而获得的加氢处理物进行蒸馏并对轻质烃气体和最终制品的煤油和汽油进行分离。

合成气体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种方法,其在通过重整反应制造合成气体的合成气体制造装置中,在分离回收重整反应后的气体中包含的二氧化碳并再利用于重整反应时的除去气体中的硫化物。

背景技术

[0002] 由于天然气即使燃烧也不会产生造成大气污染的硫氧化物及颗粒状物质及每单位发热量的二氧化碳产生量少,因此认为,与石油系相比,其为对环境负荷较少的燃料系。另外,由于可进行常温的流通及使用,因此,具有处理容易的特点。

[0003] 因此,在寻求世界性环境问题的应对及资源多样化的对策中,在能量领域,正逐步提高对作为石油的代替燃料的天然气的关注。

[0004] 在将天然气作为原料通过化学反应制造石脑油、煤油、汽油等合成烃的过程中,通常,通过重整反应制造合成气体(一氧化碳和氢的混合气体)作为中间体。

[0005] 在合成气体的制造中,首先,对原料的天然气中含有的硫化物在脱硫装置进行脱硫。之后,在脱硫的天然气中添加蒸汽和/或二氧化碳后,导入合成气体制造装置,在重整装置内进行加热,通过向重整装置内填充的重整催化剂的催化剂作用进行重整反应,制造合成气体。作为重整反应,主要使用使用水蒸汽的水蒸汽重整法,但近年来,二氧化碳的二氧化碳重整法也实用化。若使用二氧化碳重整法,则无需将天然气中包含的二氧化碳在重整反应前分离除去,具有实现工序的效率化及低成本化的优点。另外,由于对制造的合成气体中包含的未反应二氧化碳及生成二氧化碳进行分离回收并在合成气体的制造工序中进行再循环,能够再利用于二氧化碳重整法,因此能够实现二氧化碳的进一步资源化。

[0006] 制造的合成气体,之后例如通过费托反应(Fischer-Tropsch reaction)生成液状烃,进而,通过对获得的液状烃进行加氢处理,制造产品燃油等合成烃。包含该费托反应的一系列工序被称为天然气制油(Gas-to-Liquids, GTL)工艺。另外,合成气体也能够使用于甲醇合成及羰基合成。

[0007] 在此,重整反应例如在水蒸汽重整的情况下在700~900℃的高温进行反应。因此,从重整装置的出口生成的高温的合成气体,通过被覆有耐火材料即浇注料的配管,送入废热锅炉进行热交换。

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 在生成气体通过配管时,浇注料中原本包含的硫化物脱离,可能会成为气体中混入了硫化物的状态。而且,从制造的合成气体中的二氧化碳的分离回收通过使用了胺溶液等弱碱性水溶液的化学吸收来进行,因此,生成气体中包含的硫化物也会与二氧化碳同时被分离回收。因此,存在如下问题:分离回收的气体在含有从浇注料脱离的硫化物的状态下被向合成气体制造用重整装置供给,用于重整装置的重整催化剂因硫化物的吸附中毒而劣

化。

[0010] 本发明的目的在于,通过重整反应制造的生成气体中混入来自浇注料的硫化物,混入的硫化物与二氧化碳一同被分离回收,进而,通过回收的二氧化碳被再循环于原料气体中,来避免向重整装置中供给硫化物而造成重整装置的重整催化剂被硫中毒而劣化。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 鉴于上述问题,本发明的特征在于,在将包含分离回收的二氧化碳的气体向重整装置供给之前,导入脱硫工序的脱硫装置或硫化物的吸附装置来除去硫化物。

[0013] 发明效果

[0014] 通过本发明的装置,能够将从合成气体的制造工序流出并从合成气体分离回收进行再循环的二氧化碳中包含的来自浇注料的硫化物在进入重整装置之前除去,能够防止合成气体制造用重整催化剂的劣化。

附图说明

[0015] 图 1 是表示本发明的硫化物的除去方法的概略的工序图;

[0016] 图 2 是表示实施例 1 及实施例 2 的脱硫性能确认试验的概略的示意图;

[0017] 图 3 是表示实施例 3 的重整反应试验的概略的示意图;

[0018] 图 4 是表示比较例的重整反应试验的概略的示意图;

[0019] 图 5 是表示本发明的硫化物的除去方法的概略的工序图;

[0020] 图 6 是表示实施例 4 的脱硫性能确认试验的概略的示意图;

[0021] 图 7 是表示实施例 5 的重整反应试验的概略的示意图;

[0022] 图 8 是表示比较例的重整反应试验的概略的示意图。

具体实施方式

[0023] 对于本发明第一实施方式的除去来自浇注料的硫化物的方法,使用图 1 进行说明。图 1 是示意性表示本发明第一实施方式涉及的除去来自浇注料的硫化物的方法的流程的图。

[0024] 向 GTL 工艺等供给的天然气,首先在脱硫部通过脱硫装置进行脱硫。对于脱硫,可使用碱性清洗法、溶剂脱硫法、接触脱硫法等公知的方法,但其中特别优选的是通过加氢处理的接触脱硫法(加氢脱硫法)进行脱硫。在此,加氢脱硫法是指对气体中包含的硫化物进行加氢处理的第一工序及将在第一工序被加氢的硫化物通过脱硫剂吸附的第二工序的脱硫法。

[0025] 加氢脱硫法的第一工序为如下的工序:将天然气中包含的二甲基硫醚(DMS: $(\text{CH}_3)_2\text{S}$)或氧硫化碳(COS)等有机硫化物通过加氢处理催化剂进行加氢的工序。作为在第一工序中使用的催化剂,只要为不因硫化物阻碍活性、或促进活性的包含金属的催化剂,就没有特别限定,但优选使用 Co-Mo 系催化剂或 Ni-Mo 系催化剂等。

[0026] 加氢脱硫法的第二工序为将在第一工序中被加氢的硫化物通过脱硫剂吸附除去的工序。作为在第二工序中使用的脱硫剂,没有特别限定,但优选使用主成分为氧化锌的脱硫剂。在此,主成分为氧化锌是指脱硫剂包含 90wt% 以上的氧化锌。

[0027] 另外,为了抑制后述的重整催化剂的劣化,导入合成气体制造部的被脱硫的气体

中含有的硫化物的浓度以硫黄原子换算优选不足 10vol-ppb。

[0028] 另外,按照导入合成气体制造部的脱硫的气体为 H_2O/C 摩尔比大于 0 且 3.0 以下和 / 或 CO_2/C 摩尔比大于 0 且 1.0 以下的方式添加蒸汽和 / 或二氧化碳。

[0029] 在合成气体制造部,通过将上述脱硫的天然气和在后述的脱二氧化碳工序分离回收的气体(下面称为“分离回收气体”)的混合气体在重整装置内进行加热,从而通过重整装置内的重整催化剂的催化剂作用进行重整反应,制造用于费托反应等的合成气体。

[0030] 重整反应能够通过使用蒸汽的水蒸汽重整法或使用二氧化碳的二氧化碳重整法等公知的方法进行。

[0031] 在此,水蒸汽重整法是指向天然气中添加蒸汽并根据下述的反应式(1)生成合成气体,二氧化碳重整法是指向天然气中添加二氧化碳或者使用天然气中包含的二氧化碳根据下述的反应式(2)生成合成气体。另外,在下述式中,以天然气中主要包含的甲烷的重整反应为例进行表示。

[0032] 式(1): $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

[0033] 式(2): $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$

[0034] 在本实施方式中,同时进行水蒸汽重整法和二氧化碳重整法,能够对生成的 CO 和 H_2 的比例进行调整。例如,费托反应或在甲醇合成中优选的比例即 $H_2/CO = 2.0$ 或在羰基合成优选的比例可接近 $H_2/CO = 1.0$,由于省略了之后的调整的操作,故而优选。

[0035] 本实施方式的脱二氧化碳部的设置原因如下:将在上述合成气体制造部中通过随着水蒸汽重整的变换反应生成的二氧化碳及在二氧化碳重整中未反应的二氧化碳从制造的合成气体中分离回收。作为二氧化碳的分离回收法公知有化学吸收法、物理吸附法、膜分离法等等,但在本实施方式中,优选使用单乙醇胺等胺系水溶液的化学吸收法。

[0036] 作为使用胺系水溶液的化学吸收法,例如优选使用如下等方法:使用包含吸收塔和再生塔的胺处理设备,首先将合成气体中包含的二氧化碳在吸收塔中使单乙醇胺等胺系水溶液吸收,之后,将吸收了二氧化碳的胺系水溶液在再生塔中用蒸汽加热并进行蒸汽抽提处理,由此释放二氧化碳,对释放的二氧化碳进行回收。

[0037] 在使用了胺系水溶液的情况下,根据下述的反应式(3)吸收二氧化碳作为碳酸氢根离子。

[0038] 式(3): $R-NH_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow R-NH_3^+ + HCO_3^-$

[0039] 单乙醇胺等胺系水溶液为弱碱性,因此,作为碳酸氢根离子对吸收了二氧化碳的水溶液进行加热,吸收的碳酸氢根离子作为二氧化碳放出。这样,能够分离回收制造的合成气体中的二氧化碳。

[0040] 这样分离回收的二氧化碳随后被导入合成气体制造部,再利用于二氧化碳重整反应。

[0041] 在此,由于在合成气体制造部的重整装置中的重整反应是在高温进行,因此,制造的合成气体在重整装置出口大约成为 $900^\circ C$ 的高温。因此,被覆连接重整装置出口和之后的工序(例如,为热交换的而设置的废热锅炉等)的配管的浇注料中的硫化物以硫化氢的形式脱离,有可能混入合成气体中。

[0042] 混入合成气体中的硫化氢在上述脱二氧化碳部中根据下述的反应式(4)与二氧化碳一同被水溶液吸收,与二氧化碳同样地,通过加热水溶液而放出。

[0043] 式(4): $R-NH_2+H_2S \rightarrow R-NH_3^{++}HS^-$

[0044] 即,在脱二氧化碳工序中分离回收、之后导入合成气体制造部的分离回收气体中,除二氧化碳之外,还包含从浇注料中脱离的硫化氢。

[0045] 为了防止该硫化氢导入合成气体制造部,在本实施方式中,其特征在于,将在脱二氧化碳部分离回收的分离回收气体不直接供给给合成气体制造部,作为替代而是导入脱硫部的脱硫装置。另外,分离回收气体中的硫化物作为硫化氢包含,在脱硫中使用加氢脱硫法的情况下,无需经过加氢脱硫法的第一工序。因此,在加氢脱硫中,若在上述第一工序后、第二工序之前导入分离回收气体,则能够实现效率化,故而优选。

[0046] 另外,在脱二氧化碳部中分离回收并供给脱硫工序的分离回收气体,在再循环于原料天然气并供给脱硫工序的时分的温度为常温 $-400^{\circ}C$,优选 $300-400^{\circ}C$,压力优选为 $2.1-2.7MPaG$,GHSV 优选为 $1000-2000h^{-1}$ 。

[0047] 通过设为上述的构成,在脱二氧化碳部回收的分离回收气体中包含的硫化氢在脱硫部脱硫。其结果是,能够防止分离回收气体中包含的硫化氢导入合成气体制造部,并能够避免因来自浇注料的硫化物而导致合成气体制造部的重整催化剂劣化。

[0048] 在本实施方式中,通过上述构成而脱硫的气体在合成气体制造部通过重整反应制造合成气体,将制造的合成气体例如供于费托反应后,从费托反应生成物中分离气体状生成物制造费托油,对加氢处理费托油获得的加氢处理物进行蒸馏并对轻质烃气体和最终制品的煤油和汽油进行分离从天然气中制造合成烃,在天然气制油(GTL)工艺中可优选使用。

[0049] 接着,对于本发明的除去来自浇注料的硫化物的方法,使用图5进行说明。图5是示意性表示本发明第二实施方式涉及的除去来自浇注料的硫化物的方法的流程。另外,为了省略重复的记载,下面仅叙述与第一实施方式的不同点。

[0050] 本发明的第二实施方式的特征在于,为了防止硫化氢导入合成气体制造部,将在脱二氧化碳部分离回收的分离回收气体在供给合成气体制造部之前,先导入硫化物的吸附装置并进行脱硫。

[0051] 在吸附装置中优选使用活性炭或沸石等吸附剂。作为活性炭,优选颗粒活性炭或成型炭等粒状体、或纤维状的活性炭。作为沸石,优选X型,形状优选圆筒状等成型体。

[0052] 另外,作为用于吸附脱硫在脱二氧化碳部中分离回收的分离回收气体的吸附装置的操作条件,温度为常温 $\sim 50^{\circ}C$,优选常温 $\sim 40^{\circ}C$,压力为 $0.0 \sim 0.3MPaG$,优选 $0.05 \sim 0.3MPaG$,GHSV 优选 $1000 \sim 3000h^{-1}$,优选 $2000 \sim 3000h^{-1}$ 。

[0053] 就在脱二氧化碳部中分离回收的分离回收气体而言,通过除去气体中包含的水分,温度下降至上述范围。因此,在使用在上述温度下具有合适的吸附活性的吸附剂即活性炭及沸石的情况下,无需硫化物吸附前的热除去等作业,能够有效且低成本地进行硫化物的除去。

[0054] 在再生使用吸附剂的情况下,优选以接近常压在 $200^{\circ}C$ 以上的温度的汽蒸处理进行再生。

[0055] 通过设为上述构成,在脱二氧化碳部回收的分离回收气体中包含的硫化氢在吸附装置中被吸附脱硫。其结果,能够防止分离回收气体内包含的硫化氢导入合成气体制造部,并能够避免因来自浇注料的硫化物而导致合成气体制造部的重整催化剂劣化。

[0056] 在本实施方式中,就通过上述构成脱硫的气体 and 原料天然气的混合气体而言,在合成气体制造部通过重整反应制造合成气体,将制造的合成气体供于例如费托反应,之后,从费托反应生成物中分离气体状生成物制造费托油,对加氢处理费托油获得的加氢处理物进行蒸馏并对轻质烃气体和最终制品即煤油和汽油进行分离,由此从天然气中制造合成烃,在天然气制油(GTL)工艺中可优选使用。

[0057] 下面,为了进一步理解本发明,使用实施例进行说明,但这些实施例并非限定本发明的范围。

[0058] 【实施例】

[0059] 在本发明的实施方式 1 中,为了确认包含二氧化碳和硫化氢的分离回收气体再循环于原料天然气后的硫化物在脱硫部中被除去,进行下面的实施例 1 及实施例 2。

[0060] [实施例 1]

[0061] 向 SUS 反应管 21 中填充脱硫剂 22(图 2),从装置上部流通包含二氧化碳、甲烷、氢、硫化氢的模拟气体 23,对脱硫剂(主成分 ZnO)的脱硫效果进行探讨。另外,二氧化碳浓度设为 20%。就脱硫后的气体中的硫化物浓度而言,从反应管出口对气体 24 进行采样,用具备硫化学发光检测器的气相色谱法(SCD-GC)进行测定。脱硫剂的性状示于表 1,试验条件和结果记于表 2。

[0062] 【表 1】

[0063] 脱硫剂的性状

	尺寸	: 4.8 mm ϕ × 15 mmL
	形状	: Extrusions
[0064]	体积密度	: 1,100 kg/m ³
	破坏强度	: 44N 以上
	主成分	: ZnO

[0065] [实施例 2]

[0066] 在实施例 1 中,将二氧化碳浓度变更为 40%,除此之外,同样地进行试验。

[0067] 如表 2 所示,就二氧化碳浓度为 20% 及 40% 的模拟气体中包含的大约 10ppm 的硫化氢而言,出口气体的浓度分别降低至 9ppb 及 6ppb。即使从包含二氧化碳的气体中,也确认脱硫剂的脱硫性能没有问题。

[0068] 【表 2】

[0069] 脱硫性能确认试验条件和结果一览

[0070]

	实施例 1	实施例 2
填充层温度[°C]	320	320
压力[MPaG]	2.1	2.1
填充量[cc]	35	35
GHSV[h ⁻¹]	1600	1600
甲烷流量[NL/h]	31.9	9.5
含有 H ₂ S 的甲烷流量[NL/h]	11.2	22.4
(H ₂ S 浓度[vol-ppm])	(48.0)	(24.5)
CO ₂ 流量[NL/h]	11.2	22.4
H ₂ 流量[NL/h]	1.7	1.7
合计[NL/h]	56.0	56.0
甲烷浓度[mol %]	77.0	57.0
CO ₂ 浓度[mol %]	20.0	40.0
H ₂ 浓度[mol %]	3.0	3.0
H ₂ S 浓度[vol-ppm]	9.6	9.8
生成气体中的硫化物的 硫原子换算浓度[vol-ppb]	9.0	6.0

[0071] [实施例 3]

[0072] 在本发明的实施方式 1 中,为了确认通过在脱硫部脱硫的气体而抑制重整催化剂的劣化,进行下面的实施例 3。

[0073] 实施如下的重整反应试验:使用来自实施例 1 的反应器出口的脱硫气体 24 为原料,使用填充有重整催化剂 35 的 SUS 反应管 31 制造 H₂/CO 比为 2.0 的合成气体(图 3)。从反应器出口生成的合成气体 34 中的硫化物浓度也通过 SCD-GC 分析一并进行测定。表 3 中表示试验条件、0h(刚开始之后)及经过 300h 后的试验结果。

[0074] 由表 3 的结果可知,300 小时的重整反应中,制造合成气体中的硫化物浓度不足 5ppb,维持稳定的催化剂活性(在反应器出口条件下的甲烷转化率的平衡到达度:100%),反应后的催化剂上的碳析出量也不足 0.1wt%,维持了良好的催化剂性能。在此,平衡到达度是指相对于甲烷转化的平衡值甲烷转化能够达到何种程度的百分数。

[0075] 由实施例 1~3 的探讨结果可证实,使用本实施例的脱硫剂来精制分离回收气体,即使在合成气体制造的重整反应再循环使用,也不会产生重整催化剂的劣化,对于重整反应完全没有问题。

[0076] 【表 3】

[0077] 重整试验条件和结果

[0078]

反应时间[h]	0	300
触摸层入口温度[°C]	500	500
触摸层出口温度[°C]	850	850
压力[MPaG]	2.1	2.1
填充量[cc]	81	81
GHSV[h ⁻¹]	3000	3000
甲烷流量[NL/h]	88.2	88.2
H ₂ O 流量[NL/h]	109.5	109.5
CO ₂ 流量[NL/h]	42.4	42.4
H ₂ 流量[NL/h]	3.0	3.0
合计[NL/h]	243.1	243.1
H ₂ O/C 比[-]	1.07	1.07
CO ₂ /C 比[-]	0.41	0.41
生成气体中的硫化物的		
硫原子换算浓度[vol-ppb]	< 5	< 5
甲烷转化率的平衡到达度[%]	100	100
催化剂上的析出碳量[wt %]	-	< 0.1

[0079] [比较例 1]

[0080] 在现有技术中,为了确认通过将包含硫化氢的二氧化碳再循环于合成气体制造部而重整催化剂劣化,进行以下的比较例。

[0081] 实施如下的重整反应试验(图 4):在实施例 1 中使用的包含硫化氢的模拟气体 23 不通过脱硫剂而是直接作为原料使用,在与实施例 3 相同的条件下制造 H₂/CO 比为 2.0 的合成气体 44。结果示于表 4。

[0082] 如表 4 的结果所示,若使包含硫化氢的原料气体不通过脱硫剂而是直接使用,则在 100 小时后发现甲烷转化率的平衡到达度从 100%下降到 90%,催化剂活性降低。另外,表示催化剂受到破坏的反应后的向催化剂上的碳析出量大约也为 1.0wt%。因此,确认的是在短时间内发生因硫中毒带来的催化剂劣化。

[0083] 通过本比较例,确认了在不使用脱硫剂的情况下,会产生急剧的催化剂劣化。

[0084] 【表 4】

[0085] 重整试验条件和结果

[0086]

反应时间[h]	0	100
触摸层入口温度[°C]	500	500
触摸层出口温度[°C]	850	850
压力[MPaG]	2.1	2.1
填充量[cc]	81	81
GHSV[h ⁻¹]	3000	3000
甲烷流量[NL/h]	88.2	88.2
H ₂ O 流量[NL/h]	109.5	109.5
CO ₂ 流量[NL/h]	42.4	42.4
H ₂ 流量[NL/h]	3.0	3.0
合计[NL/h]	243.1	243.1
H ₂ O/C 比[-]	1.07	1.07
CO ₂ /C 比[-]	0.41	0.41
生成气体中的硫化物的		
硫原子换算浓度[vol-ppm]	2.2	1.7
甲烷转化率的平衡到达度[%]	100	90
催化剂上的析出碳量[wt %]	-	1.0

[0087] [实施例 4]

[0088] 在本发明的实施方式 2 中,为了表示通过吸附剂对分离回收气体中的硫化物进行脱硫,进行了以下的试验。

[0089] 向 SUS 反应管 61 中填充吸附剂 66(图 6),使包含硫化氢(含有浓度:5vol-ppm 或 10vol-ppm)的二氧化碳 63 从装置的上部流入,对各吸附剂的吸附性能进行探讨(表 5 及表 6)。作为吸附剂 66,使用 Süd-Chemie 催化剂(株)制活性炭 SC8-7(粒状、尺寸 1.70-4.70mmL)及 Tokyo Gas(株)制 X 型沸石 TOSPIX94(圆筒状、尺寸 1.5mm ϕ ×5mmL),分别分开进行试验。吸附处理后的二氧化碳 64 中的硫化物浓度,从反应管出口对气体进行采样,用具备硫化学发光检测器的气相色谱法(SCD-GC)进行测定。

[0090] 出口二氧化碳中的硫化氢浓度,在使用活性炭的情况下,下降至 7vol-ppb 以下(表 5),在使用沸石的情况下,下降至不足 1vol-ppb(表 6)。通过使用这些吸附剂,即使 5-10vol-ppm 程度的硫化氢也会被毫无疑问地吸附除去。

[0091] 【表 5】

[0092] 使用的脱硫性能的确认证验条件和结果一览

[0093]

Run No.	1	2
填充层温度[°C]	40	40
压力[MPaG]	0.08	0.08
填充量[cc]	15	15
GHSV[h ⁻¹]	2000	2000
试样模拟气体中的 H ₂ S 浓度[vol-ppm]	5.0	10.0
生成气体中的硫化物的 硫原子换算浓度[vol-ppb]	5.0	7.0

[0094] 【表 6】

[0095] 使用沸石的脱硫性能的确认证验条件和结果一览

[0096]

Run No.	3	4
填充层温度[°C]	40	40
压力[MPaG]	0.08	0.08
填充量[cc]	15	15
GHSV[h ⁻¹]	3000	3000
试样模拟气体中的 H ₂ S 浓度[vol-ppm]	5.0	10.0
生成气体中的硫化物的 硫原子换算浓度[vol-ppb]	< 1.0	< 1.0

[0097] [实施例 5]

[0098] 在本发明的实施方式 2 中, 为了表示通过吸附剂脱硫的分离回收气体不使重整催化剂劣化而能够用于重整反应, 进行了以下的试验。

[0099] 实施如下的重整反应试验(图 7): 将在实施例 4 中使用了活性炭吸附处理后的二氧化碳 64(表 5、参照 Run2) 与原料气体混合使用, 使用填充有重整催化剂 75 的 SUS 反应管 71 制造 H₂/CO 比为 2.0 的合成气体 74。从反应器出口生成的合成气体中的硫化物浓度也通过 SCD-GC 分析一并进行测定。如表 7 所示, 在 300 小时的重整反应试验后, 生成的合成气体中的硫化物浓度不足 5ppb。另外, 在反应器出口条件下的甲烷转化率的平衡到达度为 100%, 维持了稳定的催化剂活性。另外, 反应后的催化剂上的碳析出量也不足 0.1wt%, 维持了良好的催化剂性能。从以上的探讨结果可证实, 通过使用在本实施例使用的活性炭或沸石对回收二氧化碳进行脱硫, 脱硫的回收二氧化碳可作为合成气体制造的原料适宜再

循环使用。

[0100] 【表 7】

[0101] 使用活性炭的脱硫处理后的原料气体的重整反应试验条件和结果一览

[0102]

反应时间[h]	0	300
触摸层入口温度[°C]	500	500
触摸层出口温度[°C]	850	850
压力[MPaG]	2.1	2.1
催化剂量[cc]	81	81
GHSV[h ⁻¹]	3000	3000
甲烷流量[NL/h]	88.2	88.2
H ₂ O 流量[NL/h]	109.5	109.5
CO ₂ 流量[NL/h]	42.4	42.4
H ₂ 流量[NL/h]	3.0	3.0
合计[NL/h]	243.1	243.1
H ₂ O/C 比[-]	1.07	1.07
CO ₂ /C 比[-]	0.41	0.41
生成气体中的硫化物的		
硫原子换算浓度[vol-ppb]	< 5	< 5
甲烷转化率的平衡到达度[%]	100	100
催化剂上的析出碳量[wt %]	-	< 0.1

[0103] [比较例 2]

[0104] 在本发明的实施方式 2 中,为了确认使用未脱硫的分离回收气体而重整催化剂劣化,进行了以下的试验。

[0105] 实施如下的重整反应试验(图 8):使在实施例 4 的 Run2 使用的包含硫化氢的二氧化碳(硫化氢的含有浓度:10vol-ppm)不通过吸附剂而直接混入原料气体使用,在与实施例 5 相同的条件下,制造 H₂/CO 比为 2.0 的合成气体 84。

[0106] 如表 8 的结果,若不进行吸附处理而直接将包含硫化氢的二氧化碳作为原料使用,则在 100 小时后发现催化剂活性降低(甲烷转化率的平衡到达度从 100%下降到 90%),而且,反应后的催化剂上的碳析出量大约也为 1.0wt%,因此,确认了在短时间内产生因硫中毒带来的催化剂劣化。

[0107] 通过本比较例,若不通过吸附剂而再循环使用回收二氧化碳,则确认了催化剂快速劣化。

[0108] 【表 8】

[0109] 使用含有硫化氢的未处理原料气体的重整反应试验条件和结果一览

[0110]

反应时间[h]	0	100
触摸层入口温度[°C]	500	500
触摸层出口温度[°C]	850	850
压力[MPaG]	2.1	2.1
催化剂量[cc]	81	81
GHSV[h ⁻¹]	3000	3000
甲烷流量[NL/h]	88.2	88.2
H ₂ O 流量[NL/h]	109.5	109.5
CO ₂ 流量[NL/h]	42.4	42.4
H ₂ 流量[NL/h]	3.0	3.0
合计[NL/h]	243.1	243.1
H ₂ O/C 比[-]	1.07	1.07
CO ₂ /C 比[-]	0.41	0.41
生成气体中的硫化物的		
硫原子换算浓度[vol-ppm]	1.2	0.7
甲烷转化率的平衡到达度[%]	100	90
催化剂上的碳析出量[wt %]	-	1.0

[0111] 本申请要求 2010 年 3 月 2 日申请的日本国专利申请第 2010-045697 号及 2010 年 3 月 2 日申请的日本国专利申请第 2010-045699 号的优先权,并引用其内容作为本申请的一部分。

[0112] 符号说明

[0113] 21 SUS 反应管

[0114] 22 脱硫剂

[0115] 23 模拟气体

[0116] 24 出口气体

[0117] 31 SUS 反应管

[0118]	34	合成气体
[0119]	35	重整催化剂
[0120]	44	合成气体
[0121]	61	SUS 反应管
[0122]	63	模拟气体
[0123]	64	出口气体
[0124]	66	吸附剂
[0125]	71	SUS 反应管
[0126]	74	合成气体
[0127]	75	重整催化剂
[0128]	84	合成气体

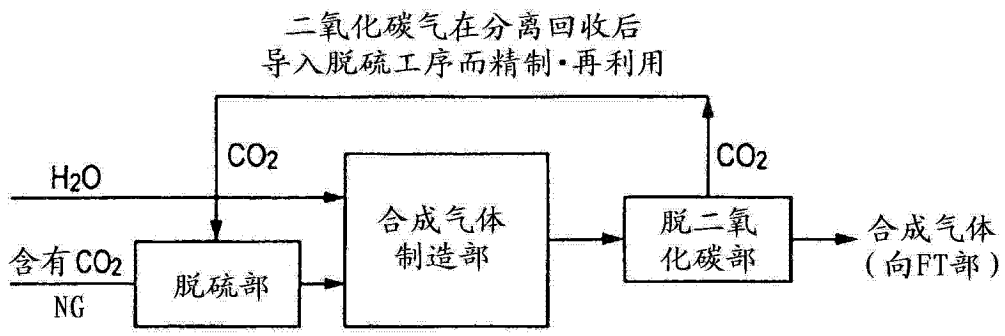


图 1

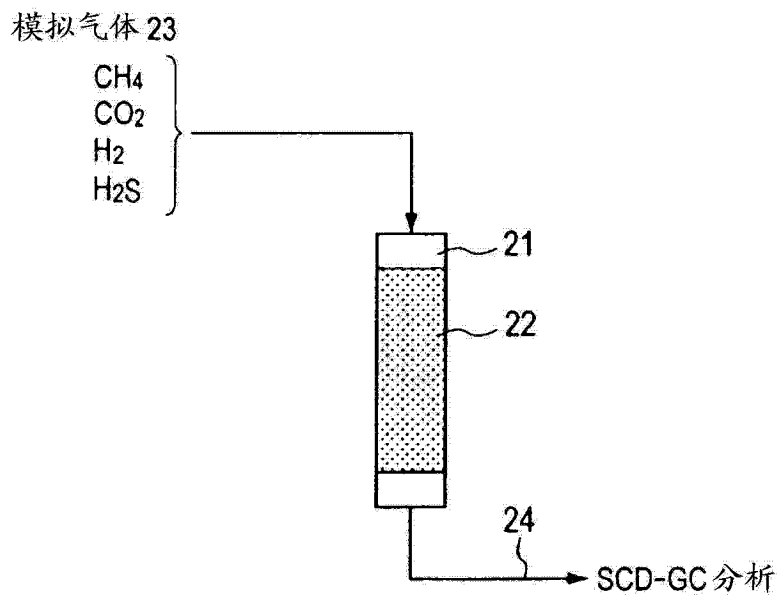


图 2

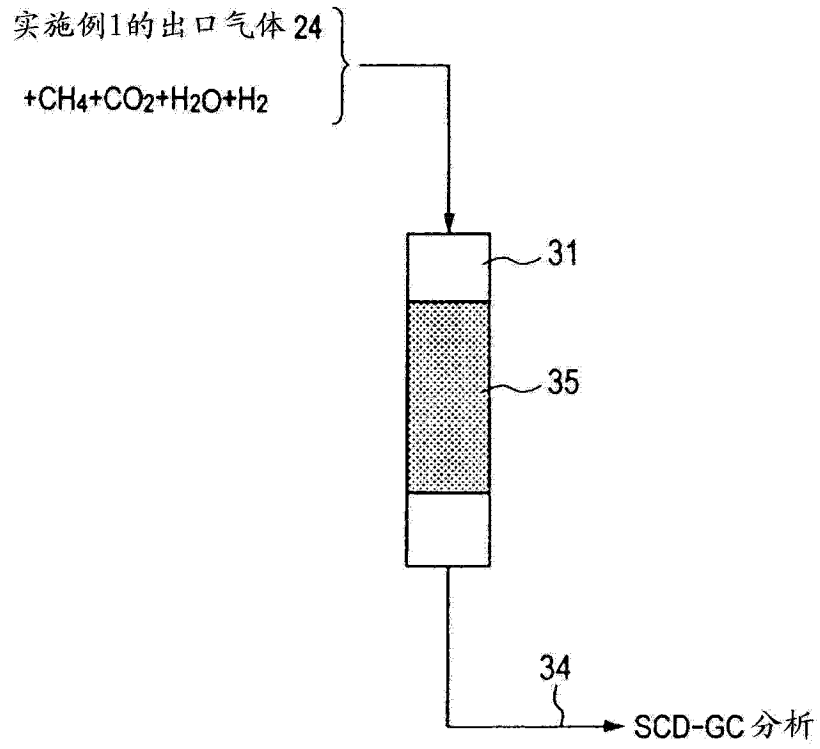


图 3

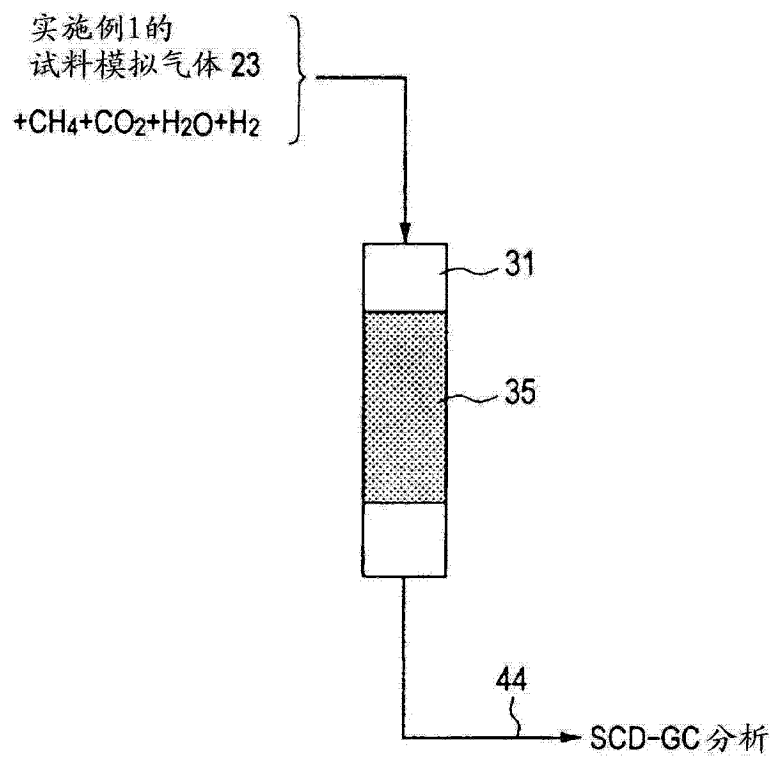


图 4

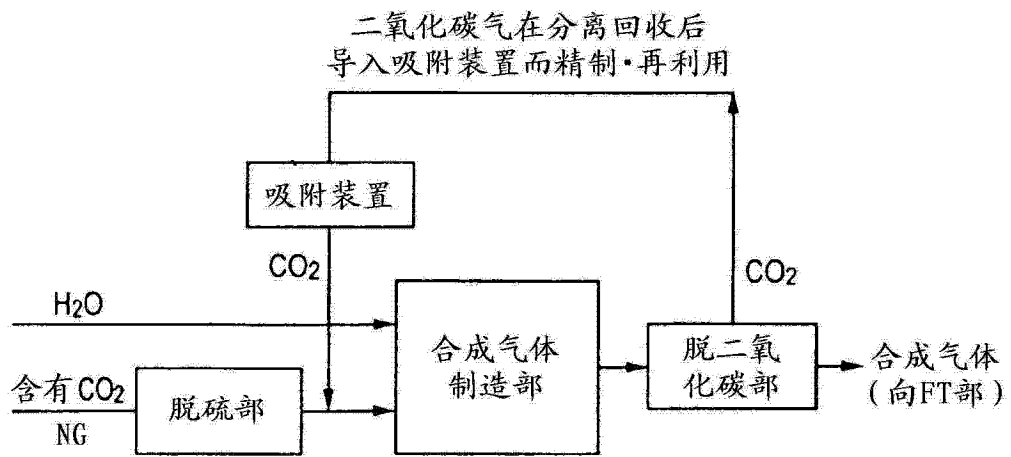


图 5

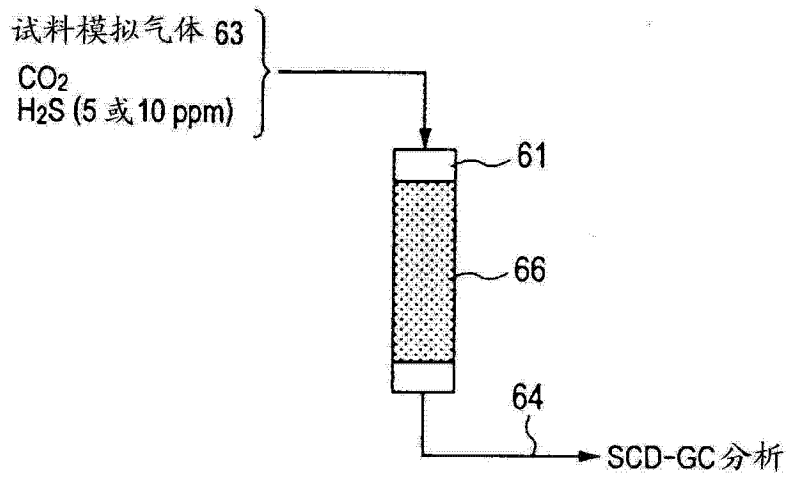


图 6

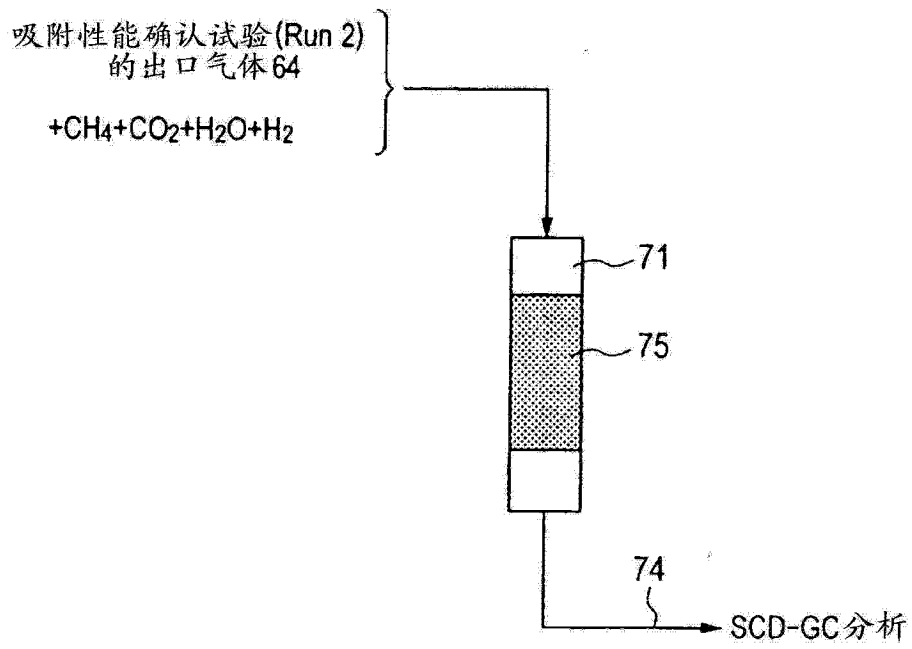


图 7

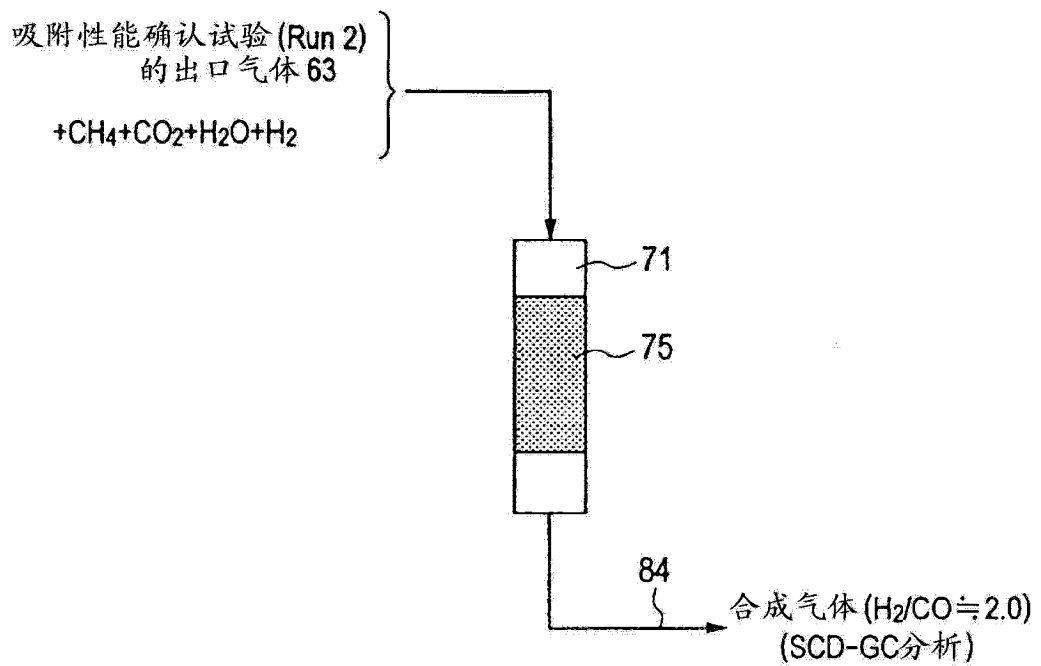


图 8