



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101851537 B

(45) 授权公告日 2013.08.07

(21) 申请号 201010205431.3

CN 1091336 A, 1994.08.31, 权利要求 1.

(22) 申请日 2010.06.21

审查员 杨慧

(73) 专利权人 上海浦景化工技术有限公司

地址 200061 上海市中山北路 1759 号 D 座
1602-1604 室

(72) 发明人 骆念军 计扬 毛彦鹏 张博
柳刚

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

C10L 3/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1966627 A, 2007.05.23, 权利要求 1.

CN 1195020 A, 1998.10.07, 权利要求 1.

CN 201436296 U, 2010.04.07, 权利要求

1-8.

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备合成天然气的方法和装置

(57) 摘要

本发明提供一种制备合成天然气的方法,它包括在液态饱和水的存在下对含有 CO、CO₂和 H₂ 的原料气进行甲烷化反应的步骤。本发明还提供一种实施上述方法的装置,它包括具有原料气进口、产物出口、镍系催化剂和液态水进口的甲烷化反应器。本发明的方法方便易行,适用于各种原料气体,不仅通过水汽变换反应提高了原料气中的 H₂:CO 比,而且通过液态饱和水的汽化快速移除甲烷化反应放出的大量热量,从而有效地控制了反应温度,减缓了催化剂的高温积炭,延长了催化剂的寿命。本发明的装置结构简单,操作方便。

1. 一种制备合成天然气的方法,它包括在液态饱和水的存在下在反应体系的压力为 $3.0\sim 7.0$ MPa 和反应体系的温度为 $240^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ 的条件下对含有 CO 、 CO_2 和 H_2 的原料气进行甲烷化反应的步骤。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的原料气为煤气化后的粗煤气、生物质气化后气体、焦炉气净化后的气体、或它们的混合物。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于, $\text{H}_2:\text{CO}$ 为 $1:(0.2\sim 5)$ 。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,反应体系的压力为 $4.0\sim 6.0$ MPa,反应体系的温度为 $245^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,甲烷化反应的催化剂是镍系催化剂。

6. 如权利要求 1—5 中任一项所述的方法,其特征在于,反应体系中存在液态饱和水,且在甲烷化反应的同时,部分液态饱和水快速汽化为相应体系下的饱和水蒸汽。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,它还包括从甲烷化反应后的产物气中冷凝分离出液态水并将其返回甲烷化反应体系中的步骤。

8. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,甲烷化反应的催化剂是负载的镍系催化剂。

9. 实施如权利要求 1—8 中任一项所述方法的装置,它包括具有原料气进口、产物出口、镍系催化剂和液态水进口的甲烷化反应器。

10. 如权利要求 9 所述的装置,其特征在于,它还包括把产物气中的饱和水蒸汽冷凝成液态水并将其返回甲烷化反应器的冷凝器。

11. 如权利要求 9 所述的装置,其特征在于,所述的甲烷化反应器为管式或釜式反应器。

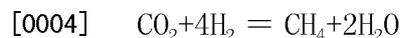
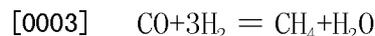
一种制备合成天然气的方法和装置

技术领域

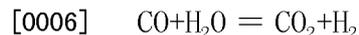
[0001] 本发明涉及利用含 CO 气体制备合成天然气的方法,特别是通过甲烷化反应制备合成天然气的方法。

技术背景

[0002] 针对我国天然气的缺乏,尤其是 2009 年冬天北方出现的气荒现象,发展合成天然气制备工艺成为研究重点。制备合成天然气过程中的一个重要步骤就是 CO/CO₂ 的甲烷化反应,提高产品气中 CH₄ 的含量,反应方程式如下:



[0005] 当原料气中 H₂ : CO 比小于 3 时,还需要进行水汽变换反应以提高 H₂ : CO 比,变换反应方程式为:



[0007] 其中,甲烷化反应属于强放热反应,基本上每转化 1% 的 CO 绝热温升约为 72℃,每转化 1% 的 CO₂ 绝热温升约为 60℃。由于反应属于强放热反应,反应过程中若移热效果不够好,则容易发生飞温现象,从而产生高温结炭,降低催化剂的催化活性和使用寿命。现阶段的主要研究都集中在提高催化剂的热稳定性,如专利“一种新型甲烷化催化剂及其制备方法”(公开号 CN 101380581A) 等。而针对反应工艺方面的报道较少,为达到控制反应温升的目的,一般采取的方法是通过降低原料气中 CO 的含量来降低反应量,从而降低反应放热量控制反应温升,例如在专利“一种利用焦炉气制备合成天然气的方法”(公开号 CN1919985) 中采用稀释法和两段转化法,其中稀释法是返混甲烷化产物到原料气中,循环气比较高,而两段法进口 CO 和 CO₂ 浓度仍然较高;专利“一种利用焦炉气制备合成天然气的甲烷化反应工艺”(公开号 CN101508922A) 采用了多级甲烷化工艺,其原料气为焦炉气, H₂ : CO 比远大于 3,且工艺过程中存在着严重的产品气返混到原料气中的现象;专利(公开号 CN101560423A) “一种制备代用天然气的方法及设备”亦是采用通过产品气混合新鲜原料气的方法来控制反应温升。

[0008] 因此,本领域中迫切需要一种能控制甲烷化反应的温度从而减少催化剂高温积炭的方便易行的方法。

发明内容

[0009] 为了达到上述目的,本发明提供一种制备合成天然气的方法,它包括在液态饱和水的存在下使含有 CO、CO₂ 和 H₂ 的原料气进行甲烷化反应的步骤。

[0010] 在本发明方法中,利用液态饱和水的汽化来快速移除甲烷化反应放出的热量,达到控制反应温升的目的,同时产生的饱和水蒸汽促进了水汽变换反应,提高了 H₂ : CO 比。

[0011] 本发明的另一目的是提供实施上述方法的装置,它包括具有原料气进口、产物出口、镍系催化剂和液态水进口的甲烷化反应器。

[0012] 本发明的方法方便易行,适用于各种原料气体,不仅通过水汽变换反应提高了原料气中的提高 $H_2 : CO$ 比,而且通过液态饱和水的汽化快速移除甲烷化反应放出的大量热量,有效地控制了反应温度,减少了催化剂的高温积炭,延长了催化剂的寿命。本发明的反应装置结构简单,操作方便,并减少了如多级甲烷化工艺过程中需采用的多台反应器和热交换器,以及避免了产品气返混到原料气中现象。

附图说明

[0013] 图 1 是本发明一个优选反应装置的示意图。

具体实施方式

[0014] 本发明方法所用的原料气来源广泛,例如是由 $H_2 : CO$ 比不同的含 CO 、 CO_2 、 H_2 以及惰性气体 N_2 等组成的混合气体,特别是煤气化后的粗煤气、生物质气化后气体、焦炉气净化后的气体、或它们的混合物。这些原料气中 $H_2 : CO$ 一般为 $1 : 0.2 \sim 5$, 优选为 $1 : 1 \sim 3.5$ 。

[0015] 这些原料可直接应用于本发明方法,不需要通过水汽变换反应进行预处理来提高 $H_2 : CO$ 比。

[0016] 如图 1 所述,将上述原料气直接通入反应器 1 中。该反应器具有原料气进口、产物出口、镍系催化剂和液态水进口。反应器 1 是本行业中常规的甲烷化反应器,如管式反应器或或釜式反应器,所不同的是增加了连续或间歇加入液态水的进口。

[0017] 反应体系的压力一般控制在 $3.0 \sim 7.0 MPa$, 优选为 $4.0 \sim 6.0 MPa$, 反应体系的温度一般控制在 $240^\circ C \sim 280^\circ C$, 优选在 $245^\circ C \sim 260^\circ C$ 。

[0018] 反应器中装含有 Ni 的催化剂,催化剂载体可以是二氧化硅或氧化铝或二氧化钛或他们的复合物。已知在这些催化剂中可加入少量的稀土元素如 La 或 Ce , 以提高催化剂的活性和选择性,也可以在这些催化剂中添加少量的碱金属和 / 或碱土金属如 Ca 、 Mg 、 Na 和 / 或 Ba , 以提高催化剂的抗积碳性能和热稳定性。

[0019] 这些催化剂用于催化 CO 和 / 或 CO_2 的甲烷化反应,同时具有催化 CO 的水汽变换反应的功能,可以提高原料气的 $H_2 : CO$ 比。

[0020] 本发明方法的重要特点是在甲烷化反应时,向反应器 1 中预先通入过量的液态饱和水,一方面用于进行 CO 的水汽变换反应,另一方面通过饱和水的汽化,快速移除甲烷化反应放出的大量热量,从而有效地控制了反应温度,减少了催化剂的高温积炭,延长了催化剂的寿命。本申请中的液态饱和水是指在甲烷化反应温度和压力下同时存在饱和蒸汽的液态水。

[0021] 向反应器 1 中同时补入一定量的液态水,其流率和温度可根据原料气的通入速度、反应器内液态饱和水本身的温度和所需控制的反应温度而定,同时冷凝器 2 出来的液态水也返回到反应器 1 中。在本发明的一个优选实施方式中,所用液态水的温度通常为 $5 \sim 95^\circ C$, 优选为 $20 \sim 80^\circ C$, 更优选为 $25 \sim 50^\circ C$ 。

[0022] 在一个优选的实施方式中,将反应器 1 中产生的产品气通入冷凝分离器 2 中,使产品气中饱和水蒸汽冷凝成液态水。任选地,可以将冷凝后的水循环输送到反应器 1 中。本发明中所用的冷凝分离器是本行业中常用的冷凝分离器。

[0023] 在一个更优选的实施方式中,经冷凝分离器 2 除去水蒸汽的产品气可通入一个或多个脱 CO₂ 塔 3,以吸附掉产品气中的 CO₂,获取高 CH₄ 含量和极低 CO 含量的高热值合成天然气。

[0024] 与现有工艺相比,本发明的有益效果为:

[0025] 1) 反应原料气来源不受限制,可来自煤气化、生物质气化等得到的含 CO 混合气,或者是焦炉气,它们的 CO : H₂ 比可为任意比;

[0026] 2) 反应体系中现场产生的水蒸汽可与 CO 发生水汽变换反应,提高 H₂/CO 比,从而反应过程可控制在非析炭区,避免催化剂结炭失活;

[0027] 3) 反应体系中液态饱和水的现场汽化可快速移除反应放热,可保持反应在较低的温度下进行,一方面可避免高温结炭导致催化剂失活,另一方面低温有利于甲烷化的生成;

[0028] 4) 反应体系的压力要高于相应温度下水的饱和蒸汽压,可在热力学上提高 CO 的转化率,经脱 CO₂ 后产品气中 CH₄ 和 H₂ 占绝对含量,CO 含量可为 ppm 级。

[0029] 5) 反应过程不需要利用产品气进行返混,且对入口 CO 含量和 H₂ 含量没有要求。

[0030] 6) 本发明方法避免了多级甲烷化气相反应工艺中需要采用产品气返混到原料气中以降低 CO 含量的步骤。

具体实施方式:

[0031] 下面结合一些具体实例来对本发明作进一步的详细描述。

[0032] 但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于下述实施例。

[0033] 实施例 1:

[0034] 以 Lurgi 煤气化炉后得到的粗煤气为原料,主要成分见下表。将粗煤气以 1Kmol/hr 的进入反应器 1(釜式反应器),反应器中水的循环量保持 50Kmol/hr,反应温度 250℃,压力 5.0MPa,催化剂采用 Ni/Al₂O₃ 甲烷化催化剂经冷凝分离器 2 分离水、采用 CaO 脱除塔 3 脱除 CO₂ 后产品气组成和流量见下表:

[0035] 表 1 原料气组成表

流量	组成(mol%)				
Kmol/hr	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂
1	8.7	39.8	24.6	24.6	2.3

[0037] 表 2 产品气组成表

流量	组成(mol%)			
Kmol/hr	CH ₄	H ₂	CO	N ₂
0.2739	90.20	1.40	28.6ppm	8.40

[0039] 实施例 2:

[0040] 以 Shell 煤气化炉后得到的粗煤气为原料,主要成分见下表。将粗煤气以 1Kmol/hr

hr 的速度通入反应器 1 中,反应器中水的循环量保持 60Kmol/hr,反应温度 255℃,压力 5.5MPa。其余条件如实施例 1 所示。经分离水、脱除 CO₂ 后产品气组成和流量见下表:

[0041] 表 3 原料气组成表

流量	组成(mol%)				
Kmol/hr	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂
1	<100ppm	23.6	60.2	1.3	7.5

[0043] 表 4 产品气组成表

流量	组成(mol%)			
Kmol/hr	CH ₄	H ₂	CO	N ₂
0.3108	72.41	1.52	36.1ppm	26.06

[0045] 实施例 3:

[0046] 以 Texaco 煤气化炉后得到的粗煤气为原料,主要成分见下表。将粗煤气以 1Kmol/hr 的速度通入反应器 1 中,反应器中水的循环量保持 40Kmol/hr,反应温度 257℃,压力 5.6MPa。其余条件如实施例 1 所示。经分离水、脱除 CO₂ 后产品气组成和流量见下表:

[0047] 表 5 原料气组成表

流量	组成(mol%)				
Kmol/hr	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂
1	<50ppm	37.2	40.2	21.8	0.8

[0049] 表 6 产品气组成表

流量	组成(mol%)			
Kmol/hr	CH ₄	H ₂	CO	N ₂
0.2044	91.17	1.91	54.5ppm	3.91

[0051] 实施例 4:

[0052] 以焦炉气净化后为原料,主要成分见下表。将原料焦炉气 1Kmol/hr 的速度通入反应器 1 中,反应器中水的循环量保持 10Kmol/hr,反应温度 250℃,压力 5.5MPa。其余条件如实施例 1 所示。经分离水、脱除 CO₂ 后产品气组成和流量见下表:

[0053] 表 7 原料气组成表

流量	组成(mol%)				
Kmol/hr	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂
1	<100ppm	26.9	7.2	2.1	6.2

[0055] 表 8 产品气组成表

流量	组成(mol%)			
Kmol/hr	CH ₄	H ₂	CO	N ₂
0.7000	57.71	39.43	12.6ppm	8.86

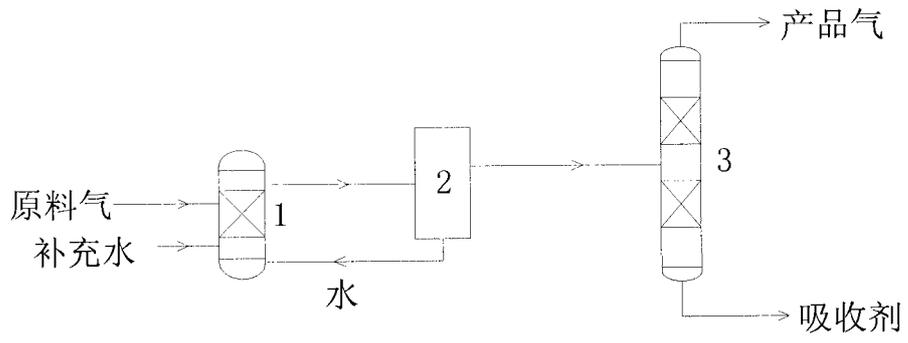


图 1