



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103740423 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 23

(21) 申请号 201210392771. 0

(22) 申请日 2012. 10. 17

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石
油化工研究院

(72) 发明人 刘文杰 郭毅 张洪宇

(51) Int. Cl.

C10L 3/08(2006. 01)

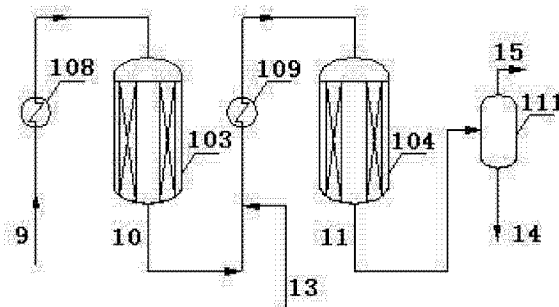
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

由合成气制替代天然气的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由合成气制替代天然气的方法,主要解决现有技术产品替代天然气(SNG)中H₂或CO₂组份超额的问题。本发明通过采用包括以下步骤:a)来自高温甲烷化单元的原料气进入低温甲烷化单元;其中,所述来自高温甲烷化单元的原料气中(H₂-CO₂)/(CO+CO₂)摩尔比为1.50~3.0;b)低温甲烷化单元包括m级串联的反应器,m≥2;c)向低温甲烷化单元任一级反应器中补加含H₂的物流I;其中,以体积百分比计,所述物流I包含80~100%的H₂,0~10%的CO₂,0~20%的CO;物流I与进入该级反应器的物流的体积比为>0~0.5的技术方案,较好地解决了该问题,可用于合成气制替代天然气的工业生产中。



1. 一种由合成气制替代天然气的方法,包括以下步骤:
 - a) 来自高温甲烷化单元的原料气进入低温甲烷化单元;其中,所述来自高温甲烷化单元的原料气中 $(\text{H}_2-\text{CO}_2) / (\text{CO}+\text{CO}_2)$ 摩尔比为 $1.50\sim 3.0$;
 - b) 低温甲烷化单元包括 m 级串联的反应器, $m \geq 2$;除最后一级反应器外,从各级反应器出口流出的物流分别进入下一级反应器入口;
 - c) 向低温甲烷化单元任一级反应器中补加含 H_2 的物流 I;其中,以体积百分比计,所述物流 I 包含 $80\sim 100\%$ 的 H_2 , $0\sim 10\%$ 的 CO_2 , $0\sim 20\%$ 的 CO ;物流 I 与进入该级反应器的物流的体积比为 $>0\sim 0.5$ 。
2. 根据权利要求 1 所述由合成气制替代天然气的方法,其特征在于来自高温甲烷化单元的原料气中 $(\text{H}_2-\text{CO}_2) / (\text{CO}+\text{CO}_2)$ 摩尔比为 $2.0\sim 3.0$;以体积百分比计,所述物流 I 包含 $90\sim 100\%$ 的 H_2 , $0\sim 5\%$ 的 CO_2 , $0\sim 10\%$ 的 CO ;物流 I 与进入该级反应器的物流的体积比为 $>0\sim 0.3$ 。
3. 根据权利要求 1 所述由合成气制替代天然气的方法,其特征在于各级低温甲烷化反应器的入口温度均为 $200\sim 300^\circ\text{C}$,压力均为 $3.0\sim 5.5\text{MPa}$,出口温度均为 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 。
4. 根据权利要求 3 所述由合成气制替代天然气的方法,其特征在于各级低温甲烷化反应器的入口温度均为 $240\sim 280^\circ\text{C}$,压力均为 $3.5\sim 5.0\text{MPa}$,出口温度均为 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 。
5. 根据权利要求 1 所述由合成气制替代天然气的方法,其特征在于各级低温甲烷化反应器出口均设有冷却装置。
6. 根据权利要求 1 所述由合成气制替代天然气的方法,其特征在于各级低温甲烷化反应器均为绝热固定床反应器。
7. 根据权利要求 1 所述由合成气制替代天然气的方法,其特征在于物流 I 的补加位置在最后一级低温甲烷化反应器的入口。
8. 根据权利要求 1 所述由合成气制替代天然气的方法,其特征在于以体积比计,产品替代天然气中的 $\text{H}_2 \leq 1.0\%$, $\text{CO}_2 \leq 3\%$ 。
9. 根据权利要求 8 所述由合成气制替代天然气的方法,其特征在于以体积比计,产品替代天然气中的 $\text{H}_2 \leq 0.5\%$, $\text{CO}_2 \leq 2\%$ 。
10. 根据权利要求 1 所述由合成气制替代天然气的方法,其特征在于最后一级低温甲烷化反应器出口气体经冷却脱水后得到产品替代天然气。

由合成气制替代天然气的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由合成气制替代天然气的方法。

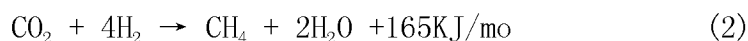
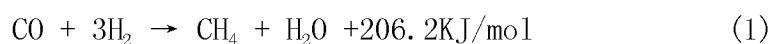
背景技术

[0002] 天然气是一种高效清洁的能源,能够在一定程度上弥补石油资源日益紧缺的现状,但是近几年我国天然气需求量快速增长,并且我国天然气储量较少,据预测,2015年中国天然气的需求量将达到 1700 ~ 2100 亿 Nm³,而同期的天然气产量只能达到 1400 亿 Nm³,供需缺口约 300 亿 ~ 700 亿 Nm³。为解决我国天然气供需矛盾,必须寻求其他替代途径。

[0003] 我国煤炭资源较为丰富,因此将来自煤气化的合成气甲烷化制替代天然气(SNG)的方法能够有效地缓解我国对天然气的需求。

[0004] 国外一些公司自上世纪 70 年代开始对煤制 SNG 进行研究,目前已经工业化的仅有 1984 年美国大平原公司建成的煤制 SNG 工厂,德国 Lurgi 公司为该装置进行工艺设计,其甲烷化反应器最初采用 BASF 公司的 G1-85 型催化剂,后来转用英国 Davy 公司的 CRG 催化剂。英国 Davy 公司的煤制 SNG 工艺采用自己的 CRG 催化剂,该催化剂具有特别的高温稳定性并且对原料气 H₂/CO 比的要求不严格,因此该煤制 SNG 工艺中原料气经过净化后可以直接进入甲烷化单元。丹麦 Topsoe 公司的 TREMP™ 工艺的全称是循环节能甲烷化工艺,该工艺的热回收率较高,对 H₂/CO 比要求比较严格,催化剂在 700℃ 下仍然具有催化活性。德国 Lurgi 公司煤制 SNG 工艺是目前唯一工业化运行的煤基制 SNG 工艺,因此该工艺具有更丰富的工业规模运行经验。目前对于高效的甲烷化催化剂和甲烷化工艺的开发仍然是煤基制 SNG 研究的重点。

[0005] 合成气的主要组成是 CO、CO₂ 和 H₂,通过甲烷化反应产生大量甲烷,甲烷合成过程中发生的反应主要包括:



在 H₂ 过量的情况下主要发生反应 (1) 和 (2),反应生成的水又会与 CO 发生反应 (3)。反应 (1) 和 (2) 均是强放热反应,在合成气净化的甲烷合成反应中每 1% 的 CO 甲烷合成的绝热温升高达 73℃,每 1% 的 CO₂ 甲烷合成的绝热温升约 60℃。

[0006] 文献 US4133825A 公开了高温甲烷化部分采用单级反应器,反应器出口分为两部分,一部分作为循环气与高温甲烷化反应器原料混合,另一部分作为低温甲烷化反应器进料。文献 CN87102871A 公开了一个内部有冷却催化剂床层冷却系统的甲烷化反应器,合成气在甲烷化反应器中发生甲烷化反应,同时有水通过一系列预热后进入甲烷化反应器的冷却系统利用甲烷化反应放出的热量生产蒸汽,撤去反应热。

[0007] 前面所述的专利技术主要解决了甲烷化反应部分反应热的移除问题,实际工业装置中,合成气中的 (H₂-CO₂)/(CO+CO₂) 摩尔比虽然通过水气转化反应器进行调节,但是运行中不可避免的波动难以使 (H₂-CO₂)/(CO+CO₂) 比例稳定在理想值 3.0,原料组成的波动会影

响产品替代天然气中的 H_2 、CO 和 CO_2 的含量,而由于甲烷化装置反应流程长,通过对原料合成气的组份比例调节反映到产品势必存在较长的时间滞后。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是现有技术产品替代天然气(SNG)中 H_2 或 CO_2 组份超额的问题,提供一种新的由合成气制替代天然气的方法。该方法具有产品替代天然气中 H_2 或 CO_2 组份含量稳定, $H_2 \leq 1.0\%$, $CO_2 \leq 3\%$, 产品优级品率高的优点。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种由合成气制替代天然气的方法,包括以下步骤:

a) 来自高温甲烷化单元的原料气进入低温甲烷化单元;其中,所述来自高温甲烷化单元的原料气中 $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ 摩尔比为 $1.50 \sim 3.0$;

b) 低温甲烷化单元包括 m 级串联的反应器, $m \geq 2$;除最后一级反应器外,从各级反应器出口流出的物流分别进入下一级反应器入口;

c) 向低温甲烷化单元任一级反应器中补加含 H_2 的物流 I;其中,以体积百分比计,所述物流 I 包含 $80 \sim 100\%$ 的 H_2 , $0 \sim 10\%$ 的 CO_2 , $0 \sim 20\%$ 的 CO;物流 I 与进入该级反应器的物流的体积比为 $>0 \sim 0.5$ 。

[0010] 上述技术方案中,来自高温甲烷化单元的原料气中 $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ 摩尔比优选范围为 $2.0 \sim 3.0$ 。以体积百分比计,所述物流 I 各组份的优选范围为 $90 \sim 100\%$ 的 H_2 , $0 \sim 5\%$ 的 CO_2 , $0 \sim 10\%$ 的 CO。物流 I 与进入该级反应器的物流的体积比优选范围为 $>0 \sim 0.3$ 。各级低温甲烷化反应器的入口温度均为 $200 \sim 300^\circ C$, 优选范围为 $240 \sim 280^\circ C$;压力均为 $3.0 \sim 5.5 MPa$, 优选范围为 $3.5 \sim 5.0 MPa$;出口温度均为 $300 \sim 500^\circ C$, 优选范围为 $350 \sim 450^\circ C$ 。各级低温甲烷化反应器优选方案为出口均设有冷却装置。各级低温甲烷化反应器优选方案均为绝热固定床反应器。物流 I 的补加位置优选方案为在最后一级低温甲烷化反应器的入口。以体积比计,产品替代天然气中的 $H_2 \leq 1.0\%$, 优选范围为 $H_2 \leq 0.5\%$; $CO_2 \leq 3\%$, 优选范围为 $CO_2 \leq 2\%$ 。最后一级低温甲烷化反应器出口气体优选方案为经冷却脱水后得到产品替代天然气。

[0011] 本发明方法中,低温甲烷化反应区中的各级反应器床层装填的催化剂为本领域所熟知的 Ni 系催化剂,组成以重量份数计,包括 $40 \sim 80$ 份的 Al_2O_3 载体和负载与其上的 $20 \sim 60$ 份的镍。

[0012] 甲烷化反应中,理论上 1 摩尔 CO 消耗 3 摩尔 H_2 , 1 摩尔 CO_2 消耗 4 摩尔 H_2 , 为获得高纯度的替代天然气,必须控制合成气中的 $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ 比例,避免产品替代天然气中剩余较多的 H_2 或 CO_2 , 因此原料合成气中的 $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ 摩尔比希望控制在 3.0 理想值,这通常是通过水气转化反应器进行调节,但是实际运行中不可避免的操作波动难以使 $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ 比例稳定在理想值,原料组成的波动会影响产品替代天然气中的 H_2 和 CO_2 的含量,而由于甲烷化装置反应流程长,通过对原料合成气的组份比例调节反映到产品势必存在较长的时间滞后。

[0013] 本发明方法中,控制进入低温甲烷化反应器的原料气中 CO_2 过剩,在任意一级低温甲烷化单元加入 H_2 气体或富含 H_2 气体和少量 CO_2 、CO 的混合气,通过加入的 H_2 将过剩的 CO_2 和少量 CO 反应掉,气体量的大小由控制产品替代天然气中 $H_2 \leq 1.0\%$, $CO_2 \leq 3\%$ (体积比)

指标来确定；由于低温甲烷化反应单元反应流程短，该方法可灵敏控制产品替代天然气中的 H_2 和 CO_2 的含量，不管原料合成气 $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ 在小于 3 的前提下如何波动，通过对补充 H_2 气体量的控制，可保证获得稳定的高质量的替代天然气，并且不会有过多的 H_2 和 CO_2 。与现有技术相比，采用本发明方法，产品替代天然气中的 H_2 (体积) $\leq 1.0\%$, CO_2 (体积) $\leq 3\%$, 产品优品率提高 10% 以上，取得了较好的技术效果。

附图说明

[0014] 图 1 为本发明替代天然气的生产方法工艺流程示意图(以两级低温甲烷化反应为例)。

[0015] 图 2 为现有替代天然气的生产方法工艺流程示意图。

[0016] 图 1 和图 2 中, 9 为一级低温甲烷化反应器入口气, 10 为一级低温甲烷化反应器出口气, 11 为二级低温甲烷化反应器出口气, 13 为补加物流 I, 14 为水, 15 为产品替代天然气, 103 为一级低温甲烷化反应器, 104 为二级低温甲烷化反应器, 108 为一级低温甲烷化反应器入口换热器, 109 为二级低温甲烷化反应器入口换热器, 111 为产品分液罐。

[0017] 图 1 中, 原料物流 9 经一级低温甲烷化反应器入口换热器 108 换热后进入一级低温甲烷化反应器 103, 出口气 10 与补加物流 I (13) 混合后经二级低温甲烷化反应器入口换热器 109 换热, 进入二级低温甲烷化反应器 104, 反应后, 出口气 11 经分液罐 111 除去水 14 后得到产品替代天然气 15。

[0018] 图 2 中, 原料物流 9 经一级低温甲烷化反应器入口换热器换热后进入一级低温甲烷化反应器 103, 出口气 10 经二级低温甲烷化反应器入口换热器 109 换热, 进入二级低温甲烷化反应器, 反应后, 得到产品替代天然气。

[0019] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

具体实施方式

[0020] 【实施例 1】

某 12 亿 Nm^3 /年合成气制替代天然气装置(年操作时数 8000 小时), 采用图 1 的工艺技术, 低温甲烷化反应器为两级, 装填 Ni 系催化剂(其中 Al_2O_3 载体 60%, 镍 35%)。来自高温甲烷化单元的原料气物流 9 组成为: $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)=1.56$, 压力 3.3 MPa, 进料量为 23 万 Nm^3/h 。物流 9 经一级低温甲烷化反应器入口换热器 108 换热至 $280^\circ C$ 后进入一级低温甲烷化反应器 103, 出口气 10 温度 $450^\circ C$, 与补加 H_2 气体混合, 补加 H_2 气体量为 $30000Nm^3/h$ (补加 H_2 气体与物流 10 的体积比为 0.14)。混合后的物流经二级低温甲烷化反应器入口换热器 109 换热至 $280^\circ C$, 进入二级低温甲烷化反应器 104, 出口气 11 温度 $400^\circ C$, 压力 3.0 MPa, 经分液罐分去水后得到产品替代天然气。

[0021] 该装置产品天然气各组分体积含量为: CH_4 96%, H_2 0.6%, CO_2 1.7%, N_2 1.7%, 产品优品率 98%。

[0022] 【实施例 2】

同【实施例 1】, 只是补加 H_2 气体量为 $28000Nm^3/h$, 补加 H_2 气体与物流 10 的体积比为 0.17。

[0023] 该装置产品天然气各组分体积含量为: CH_4 95%, H_2 0.8%, CO_2 2.5%, N_2 1.7%, 产品优

级品率 97%。

[0024] 【实施例 3】

某 12 亿 Nm^3 /年合成气制替代天然气装置(年操作时数 8000 小时),采用图 1 的工艺技术,只是补加 H_2 位置位于第一级低温甲烷化反应器前,补加气体量为 $32000\text{Nm}^3/\text{h}$,补加 H_2 气体与来自高温甲烷化反应区原料物流的体积比为 0.15。一级低温甲烷化反应器入口温度 300°C ,出口温度 460°C ,二级低温甲烷化反应器入口温度 300°C ,出口温度 400°C ,压力 4.5MPa。其余条件同【实施例 1】。

[0025] 该装置产品天然气各组分体积含量为 : CH_4 95.5%, H_2 0.8%, CO_2 2.2%, N_2 1.5%,产品优级品率 96%。

[0026] 【实施例 4】

某 12 亿 Nm^3 /年合成气制替代天然气装置(年操作时数 8000 小时),采用图 1 的工艺技术,来自高温甲烷化单元的原料气物流 9 组成为 : $(\text{H}_2-\text{CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)=2.4$,物流 13 补加组成为 H_2 :90%, CO :8%, CO_2 :2% 的混合气,补加气体量为 $4000\text{Nm}^3/\text{h}$,补加气体与来自高温甲烷化反应区原料物流的体积比为 0.02,其余条件同【实施例 1】。

[0027] 该装置产品天然气各组分体积含量为 : CH_4 96%, H_2 0.4%, CO_2 1.8%, N_2 1.8%,产品优级品率 97.5%。

[0028] 【比较例 1】

某 10 亿 Nm^3 /年合成气甲烷化制替代天然气装置,采用图 2 的工艺技术,来自高温甲烷化单元的原料气物流 9 组成为 : $(\text{H}_2-\text{CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)=3.1$,压力 3.3MPa,进料量为 23 万 Nm^3/h 。物流 9 经换热至 300°C 后进入一级低温甲烷化反应器,出口气 10 温度 450°C ,经二级低温甲烷化反应器入口换热器换热至 300°C 后进入二级低温甲烷化反应器,出口气温度 400°C ,压力 3.0MPa。

[0029] 该装置产品天然气各组分体积含量为 : CH_4 93.5%, H_2 3.5%, CO_2 0.5%, N_2 2.5%,产品优级品率 88%。

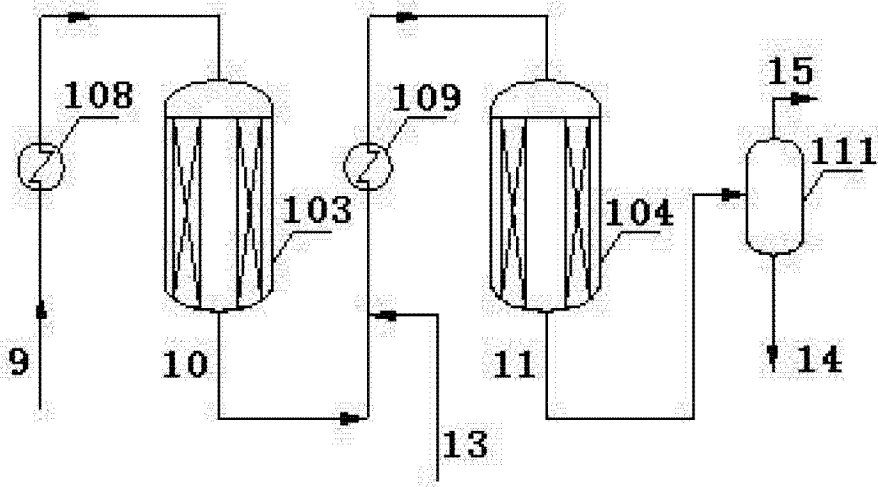


图 1

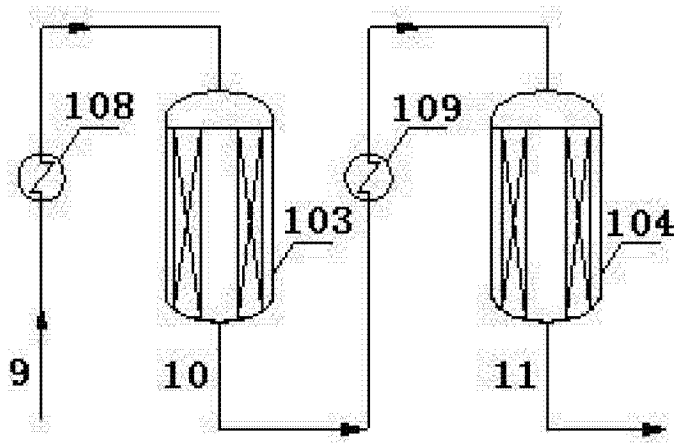


图 2