



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105296035 B

(45)授权公告日 2018.03.27

(21)申请号 201510847929.2

(22)申请日 2015.11.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105296035 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(73)专利权人 中国海洋石油总公司
地址 100010 北京市东城区朝阳门北大街
25号
专利权人 中海石油气电集团有限责任公司

(72)发明人 宋鹏飞 侯建国 姚辉超 王秀林
张瑜 高振 穆祥宇

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
代理人 关畅 王春霞

(51)Int.Cl.

C10L 3/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 103773526 A, 2014.05.07, 说明书第
[0011]-[0030]段.

CN 101712897 A, 2010.05.26, 说明书第
[0062]-[0067]段.

CN 104046398 A, 2014.09.17, 全文.

CN 104152201 A, 2014.11.19, 全文.

CN 104357117 A, 2015.02.18, 全文.

EP 2334590 B1, 2016.08.17, 全文.

CN 103773528 A, 2014.05.07, 说明书第
[0009]-[0013]段.

审查员 江红艳

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种制取合成天然气的补氢甲烷化方法

(57)摘要

本发明公开了一种制取合成天然气的补氢甲烷化方法。该方法包括如下步骤:(1)将甲烷化原料气和水蒸气输入至主甲烷化装置中进行甲烷化反应;所述甲烷化原料气为煤气和/或焦炉气;(2)将所述主甲烷化装置的出口气与H₂混合后输入至辅甲烷化装置中进行甲烷化反应;所述辅甲烷化装置的出口气经冷却和气液分离即得合成天然气产品;所述H₂的温度为250℃~300℃。本发明提供的补氢工艺能够实现对产品气中H₂、CO₂含量的调控,实现对产品品质的把控,获得高品质合成天然气产品。

1. 一种制取合成天然气的补氢甲烷化方法,包括如下步骤:

(1) 将甲烷化原料气和水蒸气输入至主甲烷化装置中进行甲烷化反应;

所述甲烷化反应的温度为 $280^{\circ}\text{C}\sim 670^{\circ}\text{C}$,压力为 $1.5\sim 5\text{MPa}$;

所述主甲烷化装置包括两个或多个串联或并联的固定床甲烷化反应器;

所述甲烷化原料气为煤气和/或焦炉气,氢碳比 f 为 $0.60\sim 1.2$ 之间的数,其中 $f = (n_{\text{H}_2} - n_{\text{CO}_2}) / (n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2})$,式中 n 表示摩尔数;

所述甲烷化原料气经除尘和脱硫处理;

所述水蒸气的加入量为所述甲烷化原料气的摩尔量的 $10\%\sim 60\%$;

(2) 将所述主甲烷化装置的出口气与 H_2 混合后输入至辅甲烷化装置中进行甲烷化反应;所述甲烷化反应的温度为 $250^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$,压力为 $1.5\sim 5\text{MPa}$;所述辅甲烷化装置的出口气经冷却和气液分离即得合成天然气产品;

所述辅甲烷化装置包括两个或多个串联的固定床甲烷化反应器;

所述 H_2 的来源为太阳能制氢或风电制氢;

采用电解水制氢的方式;

所述电解水制氢采用经处理后的煤气化废水;

所述 H_2 的温度为 $250^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$;

所述 H_2 分成若干股平行进入所述辅甲烷化装置中的所述固定床甲烷化反应器中;

所述主甲烷化装置的出口气与 H_2 的混合气中,氢碳比 f 为 $2.95\sim 3.05$ 之间的数,其中 $f = (n_{\text{H}_2} - n_{\text{CO}_2}) / (n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2})$,式中 n 表示摩尔数。

一种制取合成天然气的补氢甲烷化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制取合成天然气的补氢甲烷化方法,属于甲烷化领域。

背景技术

[0002] 我国化石能源以煤炭为主要资源,煤炭贮量极为丰富,目前已探明的保有贮量高达1.28万亿吨以上。石油、天然气资源则相对贫乏,国内油气产量远不能满足国民经济高速发展的需要,必须依靠大量进口来支撑我国经济的发展。我国进口原油已由2000年的0.7亿吨增长到2011年的2.5亿吨,2012年对境外石油进口依存度达到55.2%。2009年我国天然气产量为 $830 \times 10^8 \text{Nm}^3$,与2008年相比增长7.7%。表观消费量为 $874.5 \times 10^8 \text{Nm}^3$,同比增长11.5%。与国内产量相比,国内天然气供需缺口达40多亿立方米。2010年我国天然气同比增长12.1%,达到 $944.8 \times 10^8 \text{Nm}^3$ 。到2020年天然气需求量将超过 $2000 \times 10^8 \text{Nm}^3$ 左右,而产量仅有 $1000 \times 10^8 \text{Nm}^3$,另外的50%将依赖进口或者其他替代能源。逐年递增的油气需求,必将成为制约我国经济发展的瓶颈。因此,充分利用我国丰富的煤炭资源优势,大力发展煤化工高新技术产业,生产煤制天然气,对于优化我国能源结构,保证我国能源安全,保证国民经济的可持续发展,迫在眉睫,势在必行。可以预见未来无论是国内还是国外对天然气的需求都存在很大缺口,因此利用煤炭资源生产合成天然气将是一种现实的天然气补充来源。

[0003] 煤制天然气工艺过程整体富碳缺氢,需要进行变换和脱碳处理以调节适合于甲烷化反应的氢碳比。如果有充足廉价的 H_2 源供给,无需变换和脱碳,仅需要进行脱硫处理,在甲烷化工段让 CO 、 CO_2 充分和氢气反应,把碳尽量多的加氢转化为 CH_4 。这不仅能充分利用煤中的碳资源,还能省去 CO 变换单元和脱碳工序,或降低脱碳负荷,把 CO_2 资源化利用,降低 CO_2 排放,使煤制天然气行业更绿色环保。根据甲烷化反应,1摩尔的 CO 需要消耗3摩尔的 H_2 ,而每1摩尔 CO_2 需要消耗4摩尔的 H_2 。目前工业氢气生产一般使用重整制法制备,但是在煤化工中使用该方法却得不偿失,而且氢气生产过程中主要废弃物为 CO_2 。一种绿色低碳发展的新思路是把太阳能制氢、风电制氢与煤制天然气结合起来,电解水为煤制天然气提供 H_2 源的同时,副产的 O_2 也可作为煤气化的气化剂,降低空分的负荷。

[0004] 利用太阳能制氢的可能途径包括太阳能发电与电解水制氢、太阳能高温集热分解水、重整生物质制氢、光生物制氢、光催化制氢等,具有广阔的工业应用前景,但目前制氢效率偏低,距离大规模工业应用尚需解决能量转化率低的问题。相比而言,风力发电和电解水制氢技术已经很成熟。我国陆上风电的并网瓶颈造成了大量的弃风,弃风已经成为制约风能发展的突出问题。根据中国能源局统计,2015年上半年风电弃风电量175亿千瓦时,同比增加101亿千瓦时;平均弃风率15.2%,同比上升6.8个百分点;弃风限电主要集中在蒙西(弃风率20%)、甘肃(弃风率31%)、新疆(弃风率28.82%)、吉林(弃风率43%)等地区。以弃风率较高的新疆为例,其产业发展以煤炭等化石能源为主,而氢储能系统中电解水对风机的不稳定性功率输出有很强适应性,能用于解决风电过剩问题,并减少污染、降低能耗。虽然电解水制氢气的成本较高,且如果建设风电厂用来电解水制氢则经济性也明显较差,但利用本来浪费的弃风来制氢是经济的。电解水的水可以是工厂经过处理后达到一定要求的

废水,也为煤化工的污水处理提供了新的思路。目前,氢气的大宗储运技术也仍需要进一步研究以提高储氢质量。通过太阳能和风电制取廉价氢气,如果能与煤制天然气产业结合应用,充分利用碳资源,把取之不尽、用之不竭的清洁太阳能和风能转化为天然气产品的化学能,有望给煤制天然气带来绿色转型。

[0005] 如果采用弃风发电,需要具有一定规模的风电及H₂储运设施,通过调节脱碳的负荷来调节总碳量,以适应可用的风电的实际情况。中国专利CN103107588A公开了一种非并网风电制氢装置,包括风机、制氢装置和控制装置、蓄电池等,有利于充分利用风力,无环境污染,资源利用率高,能够方便的持续的生产氢气,并且只需采用较小的蓄电池即可实现,达到节约了成本。中国专利CN101976853A公开了一种风电制氢调控并网系统,包括风力发电装置、氢气发生器、氢气存储器以及氢能发电装置,利用氢能源的存储技术,可有效解决风力发电并网,特别是大型风力发电并网的问题。中国专利CN204342750U公开了一种电解制氢与煤制合成气制天然气的结构,包括备煤单元,备煤单元与气化炉连接,气化炉粗煤气出口与第一吸收塔入口连接,第一吸收塔出口的主线一路通过变换单元连接与低温甲醇洗单元连接,副线一路与电厂连接,电能直接供给电解水制氢单元,减轻了常规煤制天然气工艺中变换工段的生产负荷,提高了碳利用率。目前,尚没有补氢甲烷化相关技术。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种制取合成天然气的补氢甲烷化方法,本发明方法使天然气流程无需变换和脱碳,或进行部分脱碳,仅需要进行脱硫处理,向甲烷化反应体系中补充氢气,可以省去循环压缩机;在主甲烷化步骤中主要进行CO的甲烷化反应和水汽变换反应,在辅甲烷化步骤中进行能够使碳尽量多的加氢转化为CH₄。

[0007] 本发明补氢甲烷化方法中,氢气来源于太阳能或风电制取,电解水可以采用经过处理后达到电解要求的工厂污水,因此本发明可以充分利用太阳能或弃风,获得氢气资源;充分利用煤中的碳资源把CO₂资源化利用,减少CO₂排放;电解水可利用经过处理的工厂污水,为污水处理提供了新思路;本发明方法还能用于控制煤制合成天然气的产品质量,通过改变H₂的进气位置,调控产品气中H₂和CO₂含量。

[0008] 本发明所提供的制取合成天然气的补氢甲烷化方法,包括如下步骤:

[0009] (1) 将甲烷化原料气和水蒸气输入至主甲烷化装置中进行甲烷化反应;

[0010] 所述甲烷化原料气为煤气和/或焦炉气;

[0011] (2) 将所述主甲烷化装置的出口气与H₂混合后输入至辅甲烷化装置中进行甲烷化反应;所述辅甲烷化装置的出口气经冷却和气液分离即得合成天然气产品;

[0012] 所述H₂的温度为250℃~300℃。

[0013] 上述的补氢甲烷化方法中,所述甲烷化原料气中,氢碳比f可为0.60~3.00之间的数,如1.2;

[0014] 所述主甲烷化装置的出口气与H₂的混合气中,氢碳比f可为2.95~3.05之间的数,如3.00;

[0015] 其中 $f = (n_{H_2} - n_{CO_2}) / (n_{CO} + n_{CO_2})$,式中n表示摩尔数。

[0016] 上述的补氢甲烷化方法中,步骤(1)中,所述水蒸气的加入量可为所述甲烷化原料气的摩尔量的10%~60%,如40%;

[0017] 步骤(1)中,所述甲烷化反应的温度可为280℃~670℃,压力可为1.5~5MPa,如在660℃的温度下、压力为3.2MPa~3.4MPa的压力下进行;

[0018] 步骤(1)中所述水蒸气用于稀释原料气中CO和CO₂的浓度,在所述主甲烷化装置中主要进行CO与H₂的甲烷化反应,以及CO与水蒸气的变换反应。

[0019] 步骤(1)中加入的所述水蒸气对床层中反应物浓度有效稀释,实现对床层温度的有效控制,能够延长催化剂寿命。

[0020] 上述的补氢甲烷化方法中,所述主甲烷化装置包括两个或多个串联或并联的固定床甲烷化反应器;

[0021] 所述辅甲烷化装置包括两个或多个串联的固定床甲烷化反应器。

[0022] 上述的补氢甲烷化方法中,步骤(2)中,所述H₂的来源可为太阳能制氢、风电制氢或其他低成本氢源,例如采用电解水制氢的方式。

[0023] 所述电解水制氢可采用经处理后的煤气化废水,实现污水的处理和水的循环利用;

[0024] 本发明优先选用弃风进行制氢。

[0025] 上述的补氢甲烷化方法中,所加入的H₂纯度≥95%,硫化氢含量低于20ppb,O₂含量低于0.5%。

[0026] 步骤(2)中,通过调节加入H₂的量,能够调控产品气的质量,控制天然气产品气中H₂和CO₂含量。

[0027] 上述的补氢甲烷化方法中,步骤(2)中,所述甲烷化反应的温度可为250℃~650℃,压力可为1.5~5MPa,如在650℃的温度下、压力为3.2MPa的压力下进行。

[0028] 所述辅甲烷化装置中主要发生CO₂与H₂的甲烷化反应。

[0029] 上述的补氢甲烷化方法中,所述甲烷化原料气经除尘和脱硫处理。

[0030] 上述的补氢甲烷化方法中,所述H₂分成若干股平行进入所述辅甲烷化装置中的所述固定床甲烷化反应器中。

[0031] 本发明补氢甲烷化方法中,所述甲烷化反应的固定床甲烷化催化剂可采用本领域中常用的催化剂,如中国专利申请201110420364.1中公开的催化剂。

[0032] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0033] 1、甲烷化原料气无需变换和脱碳、或部分脱碳,仅需要进行除尘脱硫等净化处理,能简化煤制天然气工艺流程,降低工程投资,提高全厂能效。

[0034] 2、可以选择省去了循环工艺气压缩机,为一次通过甲烷化流程,节省设备投资和运行成本,简化工艺流程。

[0035] 3、在甲烷化工段能让CO、CO₂充分和H₂反应,把碳尽量多的加氢转化为CH₄,提高产品量。

[0036] 4、能够充分利用煤中的碳资源,把CO₂资源化利用,减少CO₂排放,提高吨煤产气量和高效,使煤制天然气行业更绿色环保,减少碳税支出。

[0037] 5、推荐采用太阳能制氢、风电制氢与煤制合成天然气甲烷化结合起来,把取之不尽、用之不竭的清洁太阳能转化为化学能储存在合成天然气产品中;在煤制天然气项目集中的新疆、内蒙古地区也是我国弃风率较高的地区,利用本来浪费的弃风来制氢是经济的。

[0038] 6、弃风发电然后电解水为煤制合成天然气甲烷化提供H₂源的同时,副产的O₂也可

作为煤气化的气化剂,降低空分的负荷,是一种绿色低碳技术耦合路径。

[0039] 7、电解水可利用经过处理的工厂污水,为污水处理提供了新思路。

[0040] 8、补氢工艺能够实现对产品气中 H_2 、 CO_2 含量的调控,实现对产品品质的把控,获得高品质合成天然气产品。

附图说明

[0041] 图1为本发明一次通过的补 H_2 甲烷化的工艺流程图。

[0042] 图中各标记如下:

[0043] 1-第一绝热甲烷化反应器,2-第二绝热甲烷化反应器,3-第三绝热甲烷化反应器,4-第四绝热甲烷化反应器,5-第五绝热甲烷化反应器,6-第六绝热甲烷化反应器,7-气液分离器,8-第七绝热甲烷化反应器。

[0044] 主甲烷化装置包括第一绝热甲烷化反应器、第二绝热甲烷化反应器、第三绝热甲烷化反应器、第四绝热甲烷化反应器;辅甲烷化装置包括第五绝热甲烷化反应器、第六绝热甲烷化反应器、第七绝热甲烷化反应器。

具体实施方式

[0045] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0046] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0047] 按照图1所示工艺流程进行原料气的甲烷化。

[0048] 年产10亿方合成天然气规模的煤制天然气流程中,压力为3.5MPa,256200Nm³/h的合成气(为煤制天然气)且合成气中总硫小于0.1ppm, $f = (n_{H_2} - n_{CO_2}) / (n_{CO} + n_{CO_2}) = 1.209$ (n表示摩尔),具体合成气的组成(体积分数,干基)为: H_2 :52.00, CH_4 :14.00, CO :23.10, CO_2 :10.90。

[0049] 上述原料气按照0.12、0.16、0.26和0.46的体积比,分成四股分别进入主甲烷化装置的第一绝热甲烷化反应器1、第二绝热甲烷化反应器2、第三绝热甲烷化反应器3和第四绝热甲烷化反应器4,各反应器入口温度控制在280℃,经过甲烷化反应,各级甲烷化反应器出口温度为660℃,各级反应器的反应压力为3.2MPa~3.4MPa。向第一绝热甲烷化反应器1中加入水蒸气,水蒸气的加入量为20t/h(为原料气的摩尔量的40%)。

[0050] 第五绝热甲烷化反应器5、第六绝热甲烷化反应器6和第七绝热甲烷化反应器8为辅甲烷化装置,入口温度控制为250℃,按照0.8和0.2的比例分别向第五绝热甲烷化反应器5和第六绝热甲烷化反应器6加入温度为250℃的 H_2 ,加入 H_2 的总量为147000Nm³/h,第五绝热甲烷化反应器5中的混合气中的氢碳比f约为3.0。 H_2 通过电解处理后的煤气化废水制得, H_2 纯度 $\geq 95\%$, H_2S 含量低于20ppb, O_2 含量低于0.05%;控制第五绝热甲烷化反应器5出口温度为650℃(反应压力约为3.2MPa)。第六绝热甲烷化反应器6出口工艺气经过冷却至40℃后经气液分离器7分离冷凝水,再加热至250℃后进入第七绝热甲烷化反应器8进行甲烷化反应。

[0051] 工艺气在各级绝热固定床甲烷化催化剂(其为中国专利申请201110420364.1中公开的催化剂,具体为实施例1制备的产品)作用下发生甲烷化反应,第七绝热固定床甲烷化反应器8出口气(温度为400℃)经换热和气液分离后得到产品气。

[0052] 产品气(干基)中 CH_4 体积含量为95%, CO 总转化率为99%, H_2 摩尔浓度 $< 2\%$, CO_2 摩

尔浓度 < 2%。

[0053] CO总转化率的计算公式为：

$$[0054] \quad \eta_{co} = \frac{v_{co入口} \times V_{入口} - v_{co出口} \times V_{出口}}{v_{co入口} \times V_{入口}}$$

[0055] 式中：

[0056] η_{co} 表示CO的总转化率；

[0057] $v_{co入口}$ 表示CO入口干基体积分数；

[0058] $V_{入口}$ 表示干基原料入口流量, Nm³/h；

[0059] $v_{co出口}$ 表示CO出口干基体积分数；

[0060] $V_{出口}$ 表示干基原料出口流量, Nm³/h。

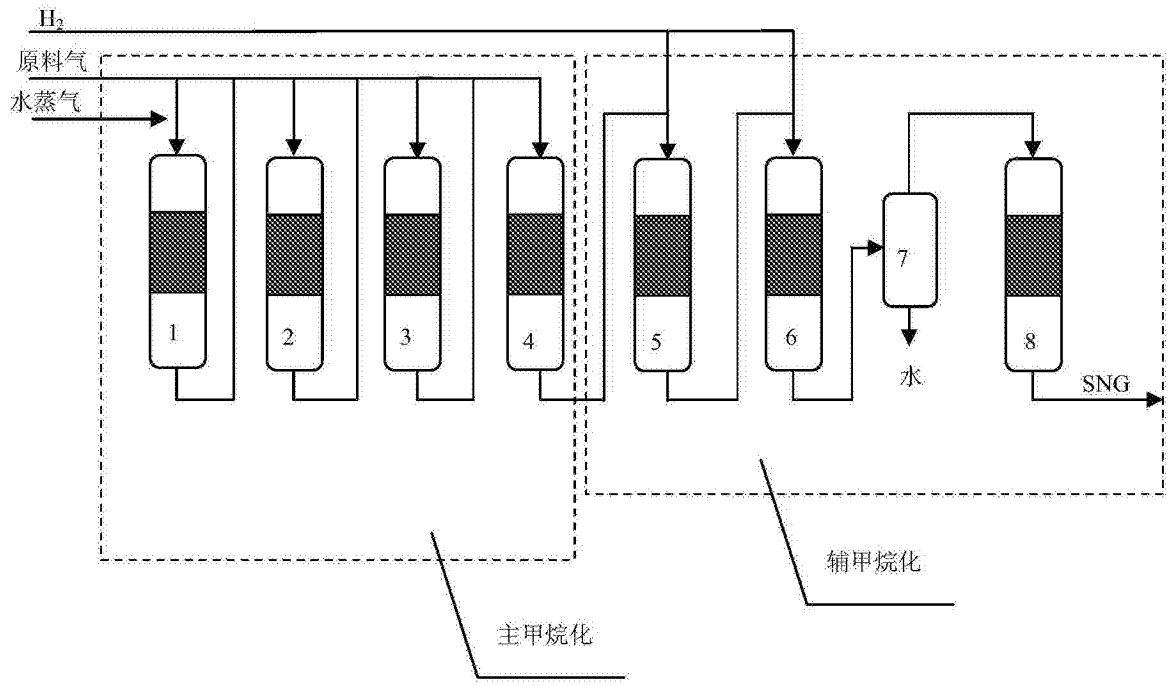


图1