



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117923570 A

(43) 申请公布日 2024.04.26

(21) 申请号 202410102885.X	B01J 8/04 (2006.01)
(22) 申请日 2024.01.24	B01J 8/02 (2006.01)
(71) 申请人 隆基绿能科技股份有限公司	B01J 8/00 (2006.01)
地址 710199 陕西省西安市长安区航天中 路388号	B01J 23/755 (2006.01)
(72) 发明人 金滨滨 刘波	C07C 1/04 (2006.01)
(74) 专利代理机构 北京唐颂永信知识产权代理 有限公司 11755	C07C 1/12 (2006.01)
专利代理师 刘伟 郝晶	C07C 9/04 (2006.01)
(51) Int. Cl.	C02F 101/30 (2006.01)
C02F 1/00 (2023.01)	C02F 103/06 (2006.01)
C02F 1/02 (2023.01)	C02F 101/32 (2006.01)
C01B 3/32 (2006.01)	
B01J 29/44 (2006.01)	
B01J 29/46 (2006.01)	

权利要求书3页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种高含水有机质的甲烷化的方法、设备

(57) 摘要

本申请提供了一种高含水有机质的甲烷化方法,其包括:高含水有机质在重整制氢活性催化剂的催化作用下进行重整制氢反应,得到包含 H_2 、CO和 CO_2 的混合物;包含 H_2 、CO和 CO_2 的混合物在甲烷化活性催化剂的催化作用下进行甲烷化反应,得到甲烷;所述重整制氢反应时的压力低于所述甲烷化反应时的压力。本申请开发出如何高效利用高含水率的有机质,变废为宝。

1. 一种高含水有机质的甲烷化方法,其包括:
高含水有机质在重整制氢活性催化剂的催化作用下进行重整制氢反应,得到包含 H_2 、CO和 CO_2 的混合物;
包含 H_2 、CO和 CO_2 的混合物在甲烷化活性催化剂的催化作用下进行甲烷化反应,得到甲烷;
所述重整制氢反应时的压力低于所述甲烷化反应时的压力。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述重整制氢活性催化剂为M@X系催化剂,所述X为催化剂载体,M为催化剂活性物质,
M选自Pt、Pd、Cu、Fe中的一种或两种以上,优选为Pt和/或Pd。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中,
所述X选自分子筛、氧化锆、 SiO_2 中的一种或两种以上;
优选地,M与X的质量比为1:(10-100)。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中,
所述甲烷化活性催化剂选自多孔镍、Ru系催化剂、Co系催化剂、Rh系催化剂中的一种或两种以上。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中,
所述重整制氢反应、所述甲烷化反应所需热量来源于光热转化材料,所述光热转化材料将光能转为热能并提供给重整制氢反应和甲烷化反应。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中,
所述重整制氢反应的温度为150-350℃。
7. 根据权利要求5所述的方法,其中,
所述甲烷化反应的温度为150-350℃。
8. 根据权利要求5所述的方法,其中,
所述光热转化材料选自SiC、炭黑、石墨、石墨烯中的一种或两种以上;优选为SiC。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中,
所述高含水有机质的含水率为大于等于90%小于100%;
优选地,
所述高含水有机质选自有机废水、包含活性污泥的水溶液、包含油污的水溶液、餐厨垃圾渗滤水、包含水生植物的水溶液、包含油污水中的一种。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中,
所述甲烷化反应的压力与所述重整制氢反应的压力的差值大于等于100kPa。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中,
所述重整制氢反应的压力大于等于1.0Mpa。
12. 根据权利要求10所述的方法,其中,
所述甲烷化反应的压力大于等于1.1Mpa。
13. 根据权利要求1-12任一项所述的方法,所述方法在如下设备中进行的,所述设备包括如下:
壳体,
所述壳体内部从上往下依次包括重整制氢反应区域、甲烷化反应区域,

甲烷化反应区域对应的壳体内径大于重整制氢反应区域对应的壳体内径，
所述重整制氢反应区域设置有重整制氢活性催化剂，
所述甲烷化反应区域设置有甲烷化活性催化剂；
优选地，所述甲烷化反应区域对应的壳体内径为所述重整制氢反应区域对应的壳体内径的2倍以上。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中，
所述壳体的外层涂覆有光热转化材料，形成光热转化材料涂层；
优选地，在所述光热转化材料涂覆于所述壳体的外层前，将所述光热转化材料溶于乙醇水溶液中，并通过超声形成悬浊液，然后再涂覆于壳体的外层；
进一步优选地，光热转化材料涂层的厚度为 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 。

15. 根据权利要求14所述的方法，其中，
在所述光热转化材料涂覆于壳体外表面后将所述设备置于 $300-1000^{\circ}\text{C}$ 下进行煅烧。

16. 根据权利要求14所述的方法，其中，
所述光热转化材料涂层的外壳设有隔绝空气的夹套；
优选地，所述夹套为石英夹套。

17. 一种用于高含水有机质的甲烷化方法的设备，其中，所述设备包括如下：
壳体，
所述壳体内部从上往下依次包括重整制氢反应区域、甲烷化反应区域，
甲烷化反应区域对应的壳体内径大于重整制氢反应区域对应的壳体内径，
所述重整制氢反应区域设置有重整制氢活性催化剂，
所述甲烷化反应区域设置有甲烷化活性催化剂；
优选地，所述甲烷化反应区域对应的壳体内径为所述重整制氢反应区域对应的壳体内径的2倍以上。

18. 根据权利要求17所述的设备，其中，
所述壳体的外层涂覆有光热转化材料，形成光热转化材料涂层；
优选地，在所述光热转化材料涂覆于所述壳体的外层前，将所述光热转化材料溶于乙醇水溶液中，并通过超声形成悬浊液，然后再涂覆于壳体的外层；
进一步优选地，光热转化材料涂层的厚度为 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 。

19. 根据权利要求18所述的设备，其中，
在所述光热转化材料涂覆于壳体外表面后将所述设备置于 $300-1000^{\circ}\text{C}$ 下进行煅烧。

20. 根据权利要求18所述的设备，其中，
所述光热转化材料涂层的外壳设有隔绝空气的夹套；
优选地，所述夹套为石英夹套。

21. 根据权利要求17-20任一项所述的设备，其中，利用所述设备进行高含水有机质的甲烷化方法，所述方法包括：

高含水有机质在重整制氢活性催化剂的催化作用下进行重整制氢反应，得到包含 H_2 、 CO 和 CO_2 的混合物；

包含 H_2 、 CO 和 CO_2 的混合物在甲烷化活性催化剂的催化作用下进行甲烷化反应，得到甲烷；

所述重整制氢反应时的压力低于所述甲烷化反应时的压力。

22. 根据权利要求21所述的设备,其中,所述重整制氢活性催化剂选自M@X系催化剂,所述X为催化剂载体,M为催化剂活性物质,M选自Pt、Pd、Cu、Fe中的一种或两种以上,优选为Pt、Pd中的一种或两种。

23. 根据权利要求22所述的设备,其中,所述X选自分子筛、氧化锆、SiO₂中的一种或两种以上;

优选地,M与X的质量比为1:(10-100)。

24. 根据权利要求21所述的设备,其中,所述甲烷化活性催化剂选自多孔镍、Ru系催化剂、Co系催化剂、Rh系催化剂中的一种或两种以上。

一种高含水有机质的甲烷化的方法、设备

技术领域

[0001] 本申请涉及一种高含水有机质的甲烷化的方法和设备。

背景技术

[0002] 在人类社会生活或生产活动中,会产生大量高含水率有机质,例如工业有机废水、污泥、禽畜粪污等。由于其性质和来源不一样,其治理技术也不一样。由于其产生量大、伴随异味、成分复杂等特点,采用一般的处置方法难以实现处置过程的快速性以及彻底性,因此对其进行净化处理、回收和综合利用研究是环境领域的热点研究课题之一。

[0003] 针对高含水率有机质或有机废水,目前主要有生物处理法以及物理化学法。生物处理法是通过引入微生物,利用微生物的代谢对有机质进行转化,并根据好氧或厌氧环境差异,产物组分也会存在差异。由于微生物的代谢上限限制,该技术存在处理周期长、设备占地面积大的问题,此外微生物无法有效处理难降解或具备高毒性的有机质,例如油污、工业废水。

[0004] 在物理化学法中高温水相催化重整则是利用各种催化剂在高温下对有机质进行重整。高温法需要额外热量输入,会增加额外能量成本。

发明内容

[0005] 本申请所要解决的技术问题在于解决背景技术中的不足,提供一种高含水有机质的甲烷化方法和设备。

[0006] 本申请技术方案如下:

[0007] 1. 一种高含水有机质的甲烷化方法,其包括:

[0008] 高含水有机质在重整制氢活性催化剂的催化作用下进行重整制氢反应,得到包含 H_2 、CO和 CO_2 的混合物;

[0009] 包含 H_2 、CO和 CO_2 的混合物在甲烷化活性催化剂的催化作用下进行甲烷化反应,得到甲烷;

[0010] 所述重整制氢反应时的压力低于所述甲烷化反应时的压力。

[0011] 2. 根据项1所述的方法,其中,所述重整制氢活性催化剂为M@X系催化剂,所述X为催化剂载体,M为催化剂活性物质,

[0012] M选自Pt、Pd、Cu、Fe中的一种或两种以上,优选为Pt和/或Pd。

[0013] 3. 根据项2所述的方法,其中,

[0014] 所述X选自分子筛、氧化锆、 SiO_2 中的一种或两种以上;

[0015] 优选地,M与X的质量比为1:(10-100)。

[0016] 4. 根据项1所述的方法,其中,

[0017] 所述甲烷化活性催化剂选自多孔镍、Ru系催化剂、Co系催化剂、Rh系催化剂中的一种或两种以上。

[0018] 5. 根据项1所述的方法,其中,

- [0019] 所述重整制氢反应、所述甲烷化反应所需热量来源于光热转化材料,所述光热转化材料将光能转为热能并提供给重整制氢反应和甲烷化反应。
- [0020] 6. 根据项5所述的方法,其中,
- [0021] 所述重整制氢反应的温度为150-350℃。
- [0022] 7. 根据项5所述的方法,其中,
- [0023] 所述甲烷化反应的温度为150-350℃。
- [0024] 8. 根据项5所述的方法,其中,
- [0025] 所述光热转化材料选自SiC、炭黑、石墨、石墨烯中的一种或两种以上;优选为SiC。
- [0026] 9. 根据项1所述的方法,其中,
- [0027] 所述高含水有机质的含水率为大于等于90%小于100%;
- [0028] 优选地,
- [0029] 所述高含水有机质选自有机废水、包含活性污泥的水溶液、包含油污的水溶液、餐厨垃圾渗滤水、包含水生植物的水溶液、包含油污水中的一种。
- [0030] 10. 根据项1所述的方法,其中,
- [0031] 所述甲烷化反应的压力与所述重整制氢反应的压力之差值大于等于100kPa。
- [0032] 11. 根据项10所述的方法,其中,
- [0033] 所述重整制氢反应的压力大于等于1.0Mpa。
- [0034] 12. 根据项10所述的方法,其中,
- [0035] 所述甲烷化反应的压力大于等于1.1Mpa。
- [0036] 13. 根据项1-12任一项所述的方法,所述方法在如下设备中进行的,所述设备包括如下:
- [0037] 壳体,
- [0038] 所述壳体内部从上往下依次包括重整制氢反应区域、甲烷化反应区域,
- [0039] 甲烷化反应区域对应的壳体内径大于重整制氢反应区域对应的壳体内径,
- [0040] 所述重整制氢反应区域设置有重整制氢活性催化剂,
- [0041] 所述甲烷化反应区域设置有甲烷化活性催化剂;
- [0042] 优选地,所述甲烷化反应区域对应的壳体内径为所述重整制氢反应区域对应的壳体内径的2倍以上。
- [0043] 14. 根据项13所述的方法,其中,
- [0044] 所述壳体的外层涂覆有光热转化材料,形成光热转化材料涂层;
- [0045] 优选地,在所述光热转化材料涂覆于所述壳体的外层前,将所述光热转化材料溶于乙醇水溶液中,并通过超声形成悬浊液,然后再涂覆于壳体的外层;
- [0046] 进一步优选地,光热转化材料涂层的厚度为10 μ m~100 μ m。
- [0047] 15. 根据项14所述的方法,其中,
- [0048] 在所述光热转化材料涂覆于壳体外表面后将所述设备置于300-1000℃下进行煅烧。
- [0049] 16. 根据项14所述的方法,其中,
- [0050] 所述光热转化材料涂层的外壳设有隔绝空气的夹套;
- [0051] 优选地,所述夹套为石英夹套。

- [0052] 17.一种用于高含水有机质的甲烷化方法的设备,其中,所述设备包括如下:
- [0053] 壳体,
- [0054] 所述壳体内部从上往下依次包括重整制氢反应区域、甲烷化反应区域,
- [0055] 甲烷化反应区域对应的壳体内径大于重整制氢反应区域对应的壳体内径,
- [0056] 所述重整制氢反应区域设置有重整制氢活性催化剂,
- [0057] 所述甲烷化反应区域设置有甲烷化活性催化剂;
- [0058] 优选地,所述甲烷化反应区域对应的壳体内径为所述重整制氢反应区域对应的壳体内径的2倍以上。
- [0059] 18.根据项17所述的设备,其中,
- [0060] 所述壳体的外层涂覆有光热转化材料,形成光热转化材料涂层;
- [0061] 优选地,在所述光热转化材料涂覆于所述壳体的外层前,将所述光热转化材料溶于乙醇水溶液中,并通过超声形成悬浊液,然后再涂覆于壳体的外层;
- [0062] 进一步优选地,光热转化材料涂层的厚度为 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 。
- [0063] 19.根据项18所述的设备,其中,
- [0064] 在所述光热转化材料涂覆于壳体外表面后将所述设备置于 $300\text{-}1000^\circ\text{C}$ 下进行煅烧。
- [0065] 20.根据项18所述的设备,其中,
- [0066] 所述光热转化材料涂层的外壳设有隔绝空气的夹套;
- [0067] 优选地,所述夹套为石英夹套。
- [0068] 21.根据项17-20任一项所述的设备,其中,利用所述设备进行高含水有机质的甲烷化方法,所述方法包括:
- [0069] 高含水有机质在重整制氢活性催化剂的催化作用下进行重整制氢反应,得到包含 H_2 、 CO 和 CO_2 的混合物;
- [0070] 包含 H_2 、 CO 和 CO_2 的混合物在甲烷化活性催化剂的催化作用下进行甲烷化反应,得到甲烷;
- [0071] 所述重整制氢反应时的压力低于所述甲烷化反应时的压力。
- [0072] 22.根据项21所述的设备,其中,所述重整制氢活性催化剂选自 M@X 系催化剂,所述 X 为催化剂载体, M 为催化剂活性物质, M 选自 Pt 、 Pd 、 Cu 、 Fe 中的一种或两种以上,优选为 Pt 、 Pd 中的一种或两种。
- [0073] 23.根据项22所述的设备,其中,所述 X 选自分子筛、氧化锆、 SiO_2 中的一种或两种以上;
- [0074] 优选地, M 与 X 的质量比为 $1:(10\text{-}100)$ 。
- [0075] 24.根据项21所述的设备,其中,所述甲烷化活性催化剂选自多孔镍、 Ru 系催化剂、 Co 系催化剂、 Rh 系催化剂中的一种或两种以上。
- [0076] 与现有技术相比,本申请的有益效果为:
- [0077] 在本申请中,发明人针对高含水有机质,开发出如何高效利用高含水率的有机质,变废为宝,经过反复探索中发现了如何高效利用高含水率的有机质的方法。
- [0078] 现有技术依靠生物发酵作用来转化有机物生成甲烷,生物发酵法对发酵环境有较高要求且转化速度慢,但本申请利用热化学催化转化实现高含水率有机物转化产甲烷,对

原料处置具有普适性且转化速率快。

[0079] 壳体的外层涂覆有光热转化材料,形成光热转化材料涂层;反应过程中,利用光照反射装置,光照射到光热转化材料涂层表面,得益于光热转化材料涂层出色的光热转化效应,光被转化为热能,从而加热反应设备以达到反应温度。

附图说明

[0080] 图1示出了反应设备示意图;

[0081] 图2示出了反应催化剂填装区阻隔网示意图。

[0082] 1.进样泵;2.法兰;3.A反应区;4.A催化剂填装区;5.石英夹套;6.涂层;7.B催化剂填装区;8.B反应区;9.设备出液口;10.收集罐;11.收集罐出气口;12.收集罐出液口;13.光照反射装置;14.热电偶;15.压力表;16.壳体;31.A反应区催化剂阻隔网;32.B反应区催化剂阻隔网。

具体实施方式

[0083] 下面结合实施例进一步说明本申请,应当理解,实施例仅用于进一步说明和阐释本申请,并非用于限制本申请。

[0084] 除非另外定义,本说明书中有关技术的和科学的术语与本领域内的技术人员所通常理解的意思相同。虽然在实验或实际应用中可以应用与此间所述相似或相同的方法和材料,本文还是在下文中对材料和方法做了描述。在相冲突的情况下,以本说明书包括其中定义为准,另外,材料、方法和例子仅供说明,而不具限制性。以下结合具体实施例对本申请作进一步的说明,但不用来限制本申请的范围。

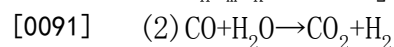
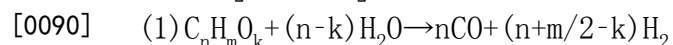
[0085] 本申请提供了一种高含水有机质的甲烷化方法,其包括:高含水有机质在重整制氢活性催化剂的催化作用下进行重整制氢反应,得到包含 H_2 、CO和 CO_2 的混合物;包含 H_2 、CO和 CO_2 的混合物在甲烷化活性催化剂的催化作用下进行甲烷化反应,得到甲烷;所述重整制氢反应时的压力低于所述甲烷化反应时的压力。

[0086] 在本申请中,发明人发现高含水有机质的含水率为大于等于90%小于100%,如何高效利用高含水率的有机质,变废为宝,发明人经过反复探索中发现了如何高效利用高含水率的有机质的方法。

[0087] 在本申请中,高含水有机质的含水率可以为90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、小于100%或其之间的任意范围。

[0088] 在本申请中,对高含水有机质的来源不做任何的限定,只要可以适用于本申请中的甲烷化方法即可。例如,所述高含水有机质选自有机废水、包含活性污泥的水溶液、包含油污的水溶液、餐厨垃圾渗滤水、包含水生植物的水溶液、包含油污水中的一种。

[0089] 在本申请中,重整制氢反应是指在重整制氢活性催化剂的催化作用下,发生如下反应,得到包含 H_2 、CO和 CO_2 的混合物;



[0092] 在本申请中,甲烷化反应是指在甲烷化活性催化剂的催化作用下进行如下反应,得到甲烷。

[0093] (3) $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

[0094] (4) $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0095] 在本申请的一些实施方式中,所述重整制氢活性催化剂为M@X系催化剂,M@X系催化剂是指由催化剂活性物质和催化剂载体组成的催化剂,所述X为催化剂载体,M为催化剂活性物质。

[0096] 在本申请的一些实施方式中,催化剂活性物质M为Pt、Pd、Cu、Fe中的一种或两种以上,优选为Pt和/或Pd。

[0097] 在本申请的一些实施方式中,所述催化剂载体X选自分子筛、氧化锆、 SiO_2 中的一种或两种以上。

[0098] 在本申请的一些实施方式中,M与X的质量比为1:(10-100);例如,M与X的质量比可以为1:10、1:15、1:20、1:25、1:30、1:35、1:40、1:45、1:50、1:55、1:60、1:65、1:70、1:75、1:80、1:85、1:90、1:95、1:100或其之间的任意范围。

[0099] 在本申请的一些实施方式中,所述甲烷化活性催化剂选自多孔镍、Ru系催化剂、Co系催化剂、Rh系催化剂中的一种或两种以上。

[0100] 在本申请的一些实施方式中,所述重整制氢反应、所述甲烷化反应所需热量来源于光热转化材料,所述光热转化材料将光能转为热能并提供给重整制氢反应和甲烷化反应。

[0101] 现有技术依靠生物发酵作用来转化有机物生成甲烷,生物发酵法对发酵环境有较高要求且转化速度慢,本申请利用热化学催化转化实现高含水率有机物转化产甲烷,对原料处置具有普适性且转化速率快。

[0102] 在本申请的一些实施方式中,所述重整制氢反应的温度为150-350℃。例如,所述重整制氢反应的温度可以为150℃、200℃、250℃、300℃、350℃或其之间的任意范围。

[0103] 在本申请的一些实施方式中,所述甲烷化反应的温度为150-350℃。例如,所述甲烷化反应的温度可以为150℃、200℃、250℃、300℃、350℃或其之间的任意范围。

[0104] 在本申请中,对光热转化材料不做任何限定,只要其能将光能转化为热能即可。

[0105] 在本申请的一些实施方式中,所述光热转化材料选自SiC、炭黑、石墨、石墨烯中的一种或两种以上;优选为SiC。

[0106] 在本申请的一些实施方式中,所述甲烷化反应的压力与所述重整制氢反应的压力之差值大于等于100kPa。例如,所述甲烷化反应的压力与所述重整制氢反应的压力之差值可以为100kPa、150kPa、200kPa、250kPa、300kPa、350kPa、400kPa、450kPa、500kPa、550kPa、600kPa、650kPa、700kPa、750kPa、800kPa、850kPa、900kPa、950kPa、1000kPa及以上,或其之间的任意范围。

[0107] 在本申请中,对于甲烷化反应的压力与重整制氢反应的压力之差值的控制,可以使用本领域技术人员熟知的方式进行控制,只要达到上述差值即可。

[0108] 在本申请的一些实施方式中,所述重整制氢反应的压力为大于等于1.0Mpa。例如,重整制氢反应的压力可以为1.0Mpa、1.5Mpa、2.0Mpa、2.5Mpa、3.0Mpa、3.5Mpa、4.0Mpa、4.5Mpa、5.0Mpa及以上,或其之间的任意范围。

[0109] 在本申请的一些实施方式中,所述甲烷化反应的压力为大于等于1.1Mpa;例如,甲烷化反应的压力可以为1.1Mpa、1.5Mpa、2.0Mpa、2.5Mpa、3.0Mpa、3.5Mpa、4.0Mpa、4.5Mpa、

5.0Mpa、5.5Mpa、6.0Mpa及以上,或其之间的任意范围。

[0110] 本申请提供了一种用于高含水有机质的甲烷化方法的设备,其中,所述设备包括如下:

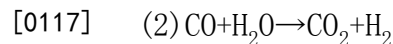
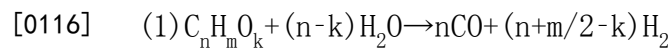
[0111] 壳体(16),所述壳体内部从上往下依次包括重整制氢反应区域、甲烷化反应区域,甲烷化反应区域对应的壳体内径大于重整制氢反应区域对应的壳体内径,所述重整制氢反应区域设置有重整制氢活性催化剂,所述甲烷化反应区域设置有甲烷化活性催化剂。

[0112] 本申请中的用于高含水有机质的甲烷化方法的设备如图1所示,其中该设备为竖直布置,壳体(16)设有设备出液口(9),内部从上往下依次包括重整制氢反应区域或A反应区(3)、甲烷化反应区域或B反应区(8)。

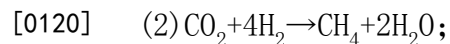
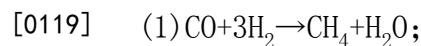
[0113] 本申请在高温高压条件下,气体和水呈现互溶状态的,基于亚/超临界水从常温常压下的强极性往低极性转变,液体介质和气体互溶,气体和液体流向一致,因此本申请的设备避免了产生常温常压下气体向上走的现象。

[0114] 如图1所示,A反应区(3)和B反应区(8)都设置有催化剂填装区,填装区两端布置有阻隔网(31或32)以固定催化剂,防止催化剂流失。所述阻隔网的孔洞最小宽度小于催化剂粒径。例如,如图2所示,A反应区(3)的催化剂填装区两端布置有催化剂阻隔网(31),B反应区(8)的催化剂填装区两端布置有催化剂阻隔网(32)。

[0115] 如图1所示,所述A区催化剂填装区(4)填装重整制氢活性催化剂M@X系催化剂,例如Pt@X系催化剂,A区具体反应如下:



[0118] 如图1所示,所述B区催化剂填装区(7)填装甲烷化活性催化剂,以催化CO和CO₂甲烷化活性的催化剂,B区具体反应如下:



[0121] 如图1所示,壳体(16)的长度大于等于5m,甲烷化反应区域对应的壳体内径大于重整制氢反应区域对应的壳体内径,即B反应区内径大于A反应区内径,且B反应区内径为A反应区内径的2倍以上。

[0122] 在本申请中,控制压力主要通过控制内径大小以及反应器长度来实现。根据伯努利方程

$p + \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho gh = C$ 可知,任取A反应区(3)和B反应区(8)中的两点1和2,当流体处于同一流线,且高度不变(势能不变)时,公式可以变形为 $p_1 + 1/2\rho_1 v_1^2 = p_2 + 1/2\rho_2 v_2^2$,由于B反应区(8)内径变大,因此其流速 v_2 小于 v_1 ,因此 p_2 大于 p_1 。此外,竖直摆放的反应器存在液面压强差。因此,上述的内径以及反应器设备设置可以实现两个反应区的压力差。

[0123] 如图1所示,设备内部分布有热电偶(14)和压力表(15),用以检测温度以及压力。

[0124] 如图1所示,所述壳体(16)的外层涂覆有光热转化材料,形成光热转化材料涂层(6);反应过程中,利用光照反射装置(13),光照射到光热转化材料涂层表面,得益于光热转化材料涂层出色的光热转化效应,光被转化为热能,从而加热反应设备以达到反应温度。

[0125] 在本申请的一些实施方式中,在所述光热转化材料涂覆于所述壳体(16)的外层前,将所述光热转化材料溶于乙醇水溶液中,并通过超声形成悬浊液,然后再涂覆于壳体的

外层。

[0126] 在本申请的一些实施方式中,光热转化材料涂层的厚度为 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 。例如,光热转化材料涂层的厚度可以为 $10\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $80\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 或其之间的任意范围。

[0127] 在本申请的一些实施方式中,在所述光热转化材料涂覆于壳体外表面后将所述设备置于 $300\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行煅烧。例如,可以在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 或其之间的任意范围进行煅烧。

[0128] 例如,SiC层制备方法:在体积比为乙醇:水=2:1溶液中加入纳米SiC颗粒,超声分散30min形成稳定分散的悬浊液。随后喷涂至A区器壁表面,随后将反应器置于管式炉中, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下空气氛围煅烧1小时。

[0129] 所述光热转化材料涂层(6)的外壳设有隔绝空气的夹套(5),主要作用为隔绝空气,增加涂层寿命。所述夹套为石英夹套。所述石英夹套位于反应设备壳体外部,两端用法兰(2)进行密封。

[0130] 整体过程为,高含水有机质在进样泵(1)的作用下进入该设备,首先流经A反应区(3),在重整裂解活性催化剂作用下转化,生成以CO和 H_2 为主的产物;随后物质流经过B反应区(8),在甲烷化活性催化剂作用下生成甲烷。最后物质流进入收集罐(10)完成气液分离,收集罐(10)设有收集罐出气口(11)和收集罐出液口(12)。

[0131] 本申请的设备为连续设备,可以持续不断的产出甲烷。连续操作容易实现高度自动控制,产质量稳定;连续操作缩短了整个反应时间和实现节能。

[0132] 本申请中的高含水有机质的甲烷化方法在如图1所述设备中进行的。

[0133] 实施例

[0134] 以下实施例中的原料为含油污水,其成分分析如表1所示;

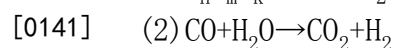
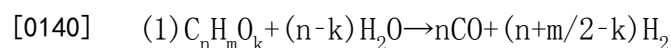
[0135] 表1含油污水成分分析

项目	数值
水分	96%
灰分	0.7%
挥发份	2.3%
固定碳	0.9%

[0137] 实施例1:

[0138] 设备如图1所示,包括如下:

[0139] 壳体(16),长度大于等于5m,竖直布置,壳体(16)设有罐体出气口(11)、罐体出液口(12)和液口(9),包括重整制氢反应区域或A反应区(3)、甲烷化反应区域或B反应区(8),B反应区内径大于A反应区内径,且B反应区内径为A反应区内径的2倍以上;A区(3)和B区(8)都设置有催化剂填装区,填装区两端布置有阻隔网(31或32)以固定催化剂,防止催化剂流失。阻隔网的孔洞最小宽度小于催化剂粒径。A区催化剂填装区(4)填装重整制氢活性催化剂Pt/ZSM-5,A区具体反应如下:



[0142] 2wt%Pt/ZSM-5的制备方法为:浸渍烧结法,可以通过市购或常规制备方法获得,

具体如下:

[0143] 所述B区催化剂填装区(7)填装甲烷化活性催化剂多孔镍,以催化CO和CO₂甲烷化活性的催化剂,B区具体反应如下:

[0144] (1) $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

[0145] (2) $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;

[0146] 其中,Pt/ZSM-5用量为10g,Pt/ZSM-5中,Pt和ZSM-5的质量比为2%。多孔镍用量为10g。

[0147] 壳体(16)的外层在光照反射装置(13)涂覆有光热转化材料,形成SiC涂层(6);其中,SiC涂层(6)的厚度为10um。

[0148] 其中,在光热转化材料涂覆于所述壳体(16)的外层前,制备SiC层,方法如下:在体积比为乙醇:水=2:1溶液中加入纳米SiC颗粒,超声分散30min形成稳定分散的悬浊液。随后喷涂至A反应区壳体表面,随后将反应器置于管式炉中,500℃下空气氛围煅烧1小时。

[0149] SiC涂层(6)的外壳设有隔绝空气的夹套(5),所述石英夹套位于反应器壁外部,两端用法兰(2)进行密封。

[0150] 具体实施过程如下:

[0151] 首先含油污水被进样泵(1)至上述反应设备内,反应在有光照条件下进行,泵的输送速度为100L/h,含油污水首先流经A反应区(3),随后流经B反应区(8)进行反应。反应过程中,光照射到光热转化材料SiC涂层表面,光被转化为热能,从而重整制氢反应温度达到260℃。A反应区(3)的压力为4.7Mpa,B反应区(8)为4.8Mpa,甲烷化反应的压力与重整制氢反应的压力的差值为0.1Mpa。最后产品进入收集罐(10),反应2h后分析产物气体。

[0152] 产物气体通过氢火焰离子化检测器-气相色谱(GC-FID),热导检测器-气相色谱(GC-TCD)以及气相色谱-质谱联用(GC-MS)进行定性定量分析,经检测无气体生成。

[0153] 实施例1产生了大量气体产物并且有效实现了含油污水转化产甲烷。

[0154] 实施例2:

[0155] 具体实施条件和实施例1相同,差别在于本实施例2中通过并未引入光照,反应气成分以及含量如表2所示。如表2所示,和实施例1相比,实施例2无气体生成。

[0156] 实施例3-10的区别仅在于表2中的参数不同,其余同实施例1。

[0157] 实施例11-12的区别仅在于表3中的参数不同,主要是SiC涂层的厚度导致的重整制氢反应温度不同。

[0158] 对比例4

[0159] 利用实施例1使用的设备,在A区进行甲烷化反应,在B区进行重整制氢反应,从设备的下方进料,使得重整制氢反应的压力大于甲烷化反应的压力。

[0160] 表2

[0161]

	A 区催化剂	重整制氢 活性催化 剂用量	M 与 X 的质量 比	B 区催化剂	B 区催化 剂用量	有无光照
实施例 1	Pt/ZSM-5	10g	2%	多孔镍	10g	有光照
实施例 2	Pt/ZSM-5	10g	2%	多孔镍	10g	无光照
实施例 3	Pd/ZSM-5	10g	2 %	多孔镍	10g	有光照
实施例 4	Cu/ZSM-5	10g	2 %	多孔镍	10g	有光照
实施例 5	Pt/ZSM-5	10g	1 %	多孔镍	10g	有光照
实施例 6	Pt/ZSM-5	10g	10 %	多孔镍	10g	有光照
实施例 7	Pt/ZSM-5	10g	2 %	Ru/ZSM-5 (2 wt%)	10g	有光照
对比例 1	---	0g	---	多孔镍	10g	有光照
对比例 2	Pt/ZSM-5	10g	2 %	---	0g	有光照
对比例 3	---	0g	---	---	0g	有光照

[0162] 表3

[0163]

	SiC 涂层的厚 度	重整制氢反 应温度
实施例 8	5 μm	206
实施例 1	10 μm	260
实施例 9	100 μm	263

[0164] 应用例

[0165] 产物气体通过氢火焰离子化检测器-气相色谱 (GC-FID), 热导检测器-气相色谱 (GC-TCD) 以及气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 进行定性定量分析, 结果见下表4。

[0166] 表4中的结果来源于, 泵的输送速度为100L/h, 反应2h后分析产物气体, 即共200L 含油污水的前提下收集得到的 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 。其中, H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 共收集的体积的计算公式如下: $V_x = V_{\text{total}} \times \text{气体含量百分比}$, x为 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 , V_{total} 为通过流量计测得的总体积, 各种气体的含量百分比通过气象色谱结合标准曲线法求得。

[0167] 表4

[0168]

	H_2 (L)	CO (L)	CO_2 (L)	CH_4 (L)	其他 (L)
实施例1	2.5	0.0	13.7	46.9	3.7
实施例2	/	/	/	/	/
实施例3	1.1	0.0	12.2	42.8	1.5

实施例4	0.5	0.8	11.7	26.5	0.5
实施例5	1.3	0.0	15.5	34.8	0.6
实施例6	3.6	0.0	20.2	46.8	1.4
实施例7	1.1	0.0	12.3	27.6	0.4
实施例8	0.9	0.0	14.8	16.3	0.1
实施例9	2.1	0.0	13.8	47.0	2.6
对比例1	0.2	0.0	10.9	24.0	1.5
对比例2	40.5	11.7	13.6	0.4	0.2
对比例3	3.2	0.0	4.6	1.1	0.2
对比例4	6.2	2.3	11.1	36.6	2.3

[0169] 由表2可以看出,A反应区不使用催化剂,或B反应区不使用催化剂,均使得甲烷化效果差。

[0170] 如对比例3所示,在没有使用催化剂的情形下,重整制氢反应和甲烷化反应液可以进行,来源于原料本身的热裂解反应,但是效率较低。在对比例1中,仅有B区催化剂设有多孔镍,也会发生一定程度的催化重整制氢和甲烷化反应,因为多孔镍同样有催化重整制氢的活性,但是催化效率远远低于Pt/ZSM。在对比例2中,仅有A区催化剂设有Pt/ZSM-5,导致CH₄产量较低。因为对比例2中两步反应都会发生,氢气在第二步反应被进一步消耗。

[0171] 当反应过程无光照时,导致整个反应不能进行,如实施例2所示。

[0172] 通过实施例1、3-4,可以看出,A区催化剂中,催化剂活性物质M为Pt或Pd时,效果均优于Cu。

[0173] 通过实施例1和对比例4可以看出,当重整制氢反应时的压力高于所述甲烷化反应时的压力时,CH₄产量由原来的46.9L降低至36.6L。

[0174] 由表4可以看出,当SiC涂层的厚度小于10μm,如5μm时,重整制氢反应温度为206℃,反应温度降低,导致反应效率低,甲烷化比较低。但是当SiC涂层的厚度超过10μm,例如100μm时,与实施例1的效果差不多,SiC涂层所起的作用并未进一步提升。

[0175] 虽然本案已以实施例揭露如上然其并非用以限定本案,任何所属技术领域中具有通常知识者,在不脱离本案的精神和范围内,当可作些许的更动与润饰,故本案的保护范围当视后附的专利申请范围所界定者为准。

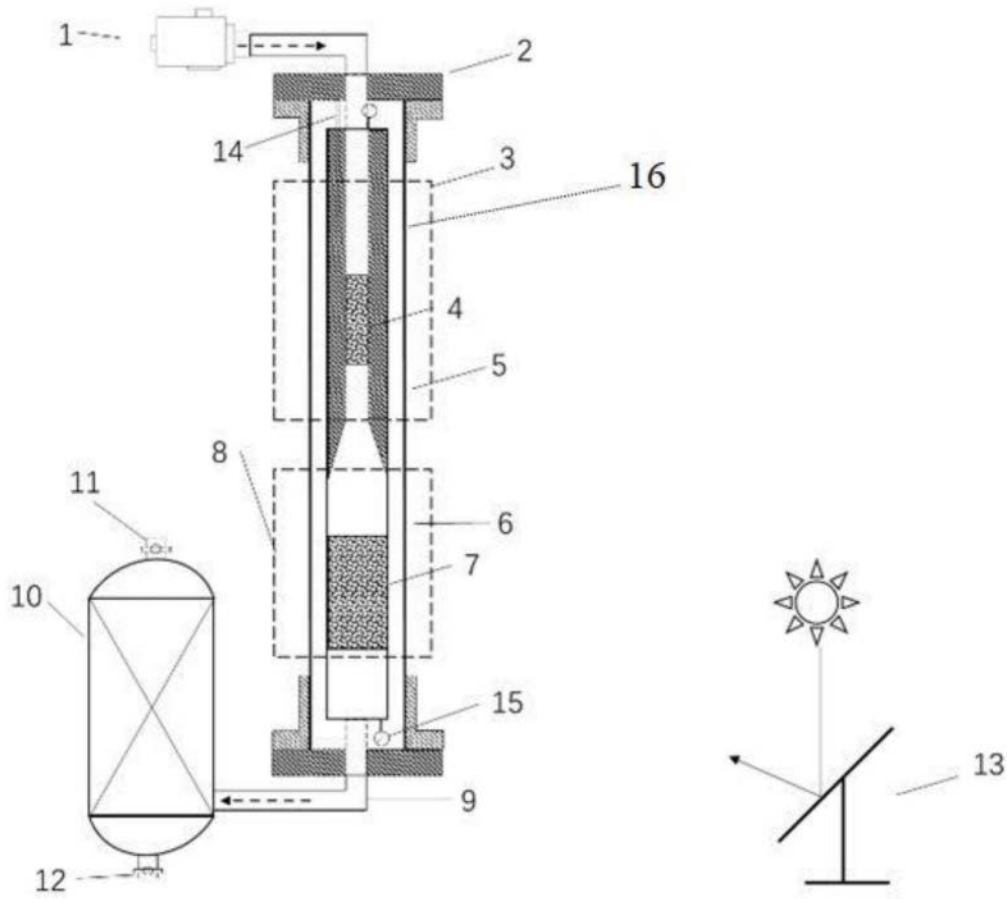


图1

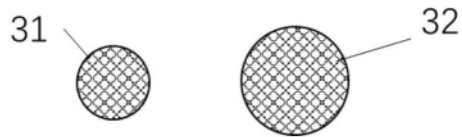


图2