



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106622058 B

(45)授权公告日 2019.04.16

(21)申请号 201510726870.1

(22)申请日 2015.10.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106622058 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(73)专利权人 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
专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72)发明人 唐晓津 刘凌涛 韩颖 朱振兴
黄涛 王子军

(51)Int.Cl.
B01J 19/00(2006.01)
C10G 2/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101151094 A,2008.03.26,说明书第3页
倒数第3段-第5页第2段,附图1-2.

CN 101045206 A,2007.10.03,第1页倒数第
4段至第2页第5段.

CN 101980773 A,2011.02.23,说明书第
143-163段,附图8-14.

US 2003185721 A1,2003.10.02,全文.

CN 1822898 A,2006.08.23,全文.

CN 203437114 U,2014.02.19,全文.

审查员 朱晨

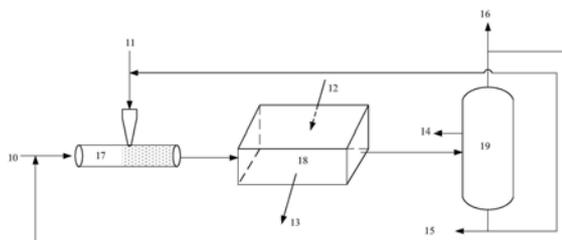
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种费托合成反应装置和费托合成方法

(57)摘要

一种费托合成反应装置和费托合成方法,所述
的反应装置包括依次连通的混合器、微反应
器、分离器,其中微反应器由物流入口、反应微通
道、换热微通道和产物出口组成,所述的物流入
口连通反应微通道的一端,所述的反应微通道
的另一端连通产物出口,所述的换热微通道与所
述的反应微通道不相通,其中,所述的反应微通
道的横截面积为 $0.01\sim 100\text{mm}^2$,相邻的
反应微通道之间的距离为 $0.5\sim 20\text{mm}$ 。本
发明提供的费托合成反应装置中采用微反
应器,反应设备体积小、结构紧凑,同时具
有良好的移动性和投资低的特点。



1. 一种费托合成反应装置,其特征在于,包括依次连通的混合器、微反应器、分离器,所述的混合器设有气相入口、带有分布孔或喷嘴的液相入口和混合器出口,能够使催化液分散为液滴,并分布于合成气中;

所述的微反应器由物流入口、反应微通道、换热微通道和产物出口组成,所述的物流入口连通反应微通道的一端,所述的反应微通道的另一端连通产物出口,所述的换热微通道与所述的反应微通道不相通,其中,所述的反应微通道的横截面积为 $0.01\sim 100\text{mm}^2$,相邻的反应微通道之间的距离为 $0.5\sim 20\text{mm}$;所述的反应微通道为平行线型通道和交叉网状通道,或交叉网状通道;

所述的分离器为对产物物流进行静置分离的容器,设置流体入口、气相出口、液相烃类出口和催化液出口。

2. 按照权利要求1所述的费托合成反应装置,其特征在于,所述的换热微通道的一端与换热介质入口相通,另一端与换热介质出口相通。

3. 按照权利要求1所述的费托合成反应装置,其特征在于,所述的反应微通道和所述的换热微通道分层间隔排列,相邻的反应微通道和换热微通道之间的距离为 $0.5\sim 20\text{mm}$ 。

4. 按照权利要求1所述的费托合成反应装置,其特征在于,所述的反应微通道和换热微通道的内表面为粗糙面,比表面积为 $10\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 按照权利要求3所述的费托合成反应装置,其特征在于,微反应器中所述的物流入口与所述的反应微通道之间设置分布室,所述的分布室内设置分布构件。

6. 按照权利要求3所述的费托合成反应装置,其特征在于,微反应器中所述的反应微通道与所述的产物出口之间设置收集室。

7. 按照权利要求5所述的费托合成反应装置,其特征在于,微反应器中所述的反应微通道与所述的产物出口之间设置收集室。

8. 按照权利要求3所述的费托合成反应装置,其特征在于,所述的反应微通道和所述的换热微通道的横截面为矩形,其中每条微通道的宽度为 $0.1\sim 10\text{mm}$,高度为 $0.1\sim 10\text{mm}$ 。

9. 一种费托合成方法,其特征在于,采用权利要求1-8中的任一种的费托合成装置,含有纳米催化剂的催化液经混合器中的分布孔或喷嘴分散为液滴后进入混合器中与合成气充分混合,混合均匀后的反应物流经物流入口进入微反应器的反应微通道中,并发生费托合成反应,生成产物烃类,反应生成的热量通过与换热通道内的换热介质进行换热释放,在反应器的微通道内的反应温度为 $100\sim 250^\circ\text{C}$,反应压力为 $0.5\sim 4.0\text{MPa}$,所述的微反应器排出的物料为合成气、气相反应产物、含纳米催化剂的催化液和液相产物,进入分离器中进行气液分离,由液相烃类出口排出烃类产品。

10. 按照权利要求9所述的费托合成方法,其特征在于,所述的纳米催化剂为具有催化活性的高分散性金属纳米颗粒,所述的金属选自铁、钴、镍和钨中的一种或几种的混合物,金属纳米颗粒的直径为 $0.5\sim 10\text{nm}$ 。

11. 按照权利要求9所述的费托合成方法,其特征在于,所述的含有纳米催化剂的催化液为金属纳米颗粒稳定分散于液相介质中,所述的液相介质为水、醇、回流烃或者离子液体。

12. 按照权利要求11所述的费托合成方法,其特征在于,所述的液相介质为水。

13. 按照权利要求11所述的费托合成方法,其特征在于,所述的液相介质中还含有聚乙

烯基吡咯烷酮。

14. 按照权利要求9所述的费托合成方法,其特征在于,所述的催化液中纳米催化剂的浓度为 $(10^{-6}-10^{-4})$ mol/mL。

15. 按照权利要求9所述的费托合成方法,其特征在于,所述的分离器中反应产物经气液分离后,分离器底部排出的催化液返回混合器中继续反应,分离器分离得到的气相返回混合器中继续反应。

一种费托合成反应装置和费托合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种费托合成反应装置和方法,更具体地说,涉及一种通过微通道反应器进行费托合成的装置和方法。

背景技术

[0002] 费托合成技术是一种非常重要的替代能源技术,能将合成气(H_2 和 CO)通过催化剂转化为烃类物质。一般费托合成反应器包括固定床、流化床和浆态床等三种形式,在反应器内催化剂为固体颗粒,合成气进入反应器后与固体颗粒接触进行反应。上述三种费托合成反应器适合于处理量大、产量高的情况,且反应器的规模较大,设备基本不具备可移动性。但是对于合成气量较小,而且合成气气源分散的情况,就开发出了体积小、便于移动的微通道反应器。200680010313.9提供了一种用于费托合成紧凑型反应器,包含有多条通道,优选的通道宽度小于10mm。通道内设有可移动的催化剂结构。催化剂结构是在无孔金属基体上涂附掺入催化材料的涂层。201280014772.X提出在微通道反应器内装填催化剂颗粒,进行费托合成反应。在实际应用中,如果经过一段反应时间,催化剂失活需要再生,以上两种微通道反应器用于费托合成反应的方法均需要停止反应过程,再进行催化剂的再生或者更换。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题是提供一种反应器结构紧凑、操作稳定的费托合成反应装置和采用这种装置的费托合成方法。

[0004] 一种费托合成反应装置,包括依次连通的混合器、微反应器和分离器,所述的混合器设有气相入口、带有分布孔或喷嘴的液相入口和混合器出口,能够使催化液分散为液滴,并分布于合成气中;

[0005] 所述的微反应器由物流入口、反应微通道、换热微通道和产物出口组成,所述的物流入口连通反应微通道的一端,所述的反应微通道的另一端连通产物出口,所述的换热微通道与所述的反应微通道不相通,其中,所述的反应微通道的横截面积为 $0.01\sim 100\text{mm}^2$,相邻的反应微通道之间的距离为 $0.5\sim 20\text{mm}$;

[0006] 所述的分离器为产物物流进行静置分离的容器,设置流体入口、气相出口、液相烃类出口和催化液出口。

[0007] 优选地,所述的催化液出口与混合器的液体相入口相通,所述的气相出口与混合器的气相入口相通。

[0008] 一种费托合成方法,采用上述的费托合成反应装置,含有纳米催化剂的催化液经混合器中的分布孔或喷嘴分散为液滴后进入混合器中与合成气充分混合,混合均匀后的反应物流经物流入口进入微反应器的反应微通道中,并发生费托合成反应,生成产物烃类,反应生成的热量通过与换热通道内的换热介质进行换热释放,在反应器的微通道内的反应温度为 $100\sim 250^\circ\text{C}$,反应压力为 $0.5\sim 4.0\text{MPa}$,所述的微反应器的产物出口排出的物料为合成

气、气相反应产物、含纳米催化剂的催化液和液相反应产物,进入分离器中进行气液分离,由液相烃类出口排出烃类产品。

[0009] 优选地,分离器分离得到的气相返回混合器中,分离器底部排出的催化液返回混合器中。

[0010] 本发明提供的费托合成反应装置和费托合成反应方法的有益效果为:

[0011] 本发明提供的费托合成反应装置中采用微反应器,反应设备体积小、结构紧凑,同时具有良好的移动性和投资低的特点,本发明提供的费托合成微反应系统和反应方法适用于在各分散的小合成气气源地,设备操作安全,容易实现稳定安全的运行,技术经济性能较优。费托合成微反应器内设置换热通道,通过相变换热,来强化换热过程,实现反应器操作温度的稳定。

附图说明

[0012] 附图1为本发明提供的费托合成反应装置的流程示意图;

[0013] 附图2为费托合成微反应器的结构示意图;

[0014] 附图3为费托合成微反应器设置反应微通道和换热微通道的结构示意图;

[0015] 附图4为反应微通道和换热微通道多层排列的侧视图。

[0016] 其中:1—微反应器物流入口;2—换热微通道;3—反应器壁;4—反应微通道;5—微反应器产物出口;6—分流构件;7—收集室;8—分布构件;9—分布室;10—新鲜合成气入口;11—新鲜催化液入口;12—微反应器换热介质入口;13—微反应器换热介质出口;14—分离器液相烃类出口;15—催化液尾液;16—尾气;17—混合器;18—微反应器;19—分离器。

具体实施方式

[0017] 本发明提供的费托合成反应装置和费托合成方法是这样具体实施的:

[0018] 一种费托合成反应装置,包括依次连通的混合器、微反应器和分离器,所述的混合器设有气相入口、带有分布孔或喷嘴的液相入口和混合器出口,能够使催化液经分布孔或喷嘴分散为液滴,并分布于合成气中;

[0019] 所述的微反应器由物流入口、反应微通道、换热微通道和产物出口组成,所述的物流入口连通反应微通道的一端,所述的反应微通道的另一端连通产物出口,所述的换热微通道与所述的反应微通道不相通,其中,所述的反应微通道的横截面积为 $0.01\sim 100\text{mm}^2$,相邻的反应微通道之间的距离为 $0.5\sim 20\text{mm}$;

[0020] 所述的分离器为对产物物流进行静置分离的容器,设置流体入口、气相出口、液相烃类出口和催化液出口。本发明提供的费托合成反应装置中,所述的换热微通道的一端与换热介质入口相通,另一端与换热介质出口相通。

[0021] 本发明提供的费托合成反应装置中,所述的反应微通道和所述的换热微通道分层间隔排列,相邻的反应微通道和换热微通道之间的距离为 $0.5\sim 20\text{mm}$ 。反应微通道和换热微通道设置为多层,所述的反应微通和所述的换热微通道分别设置在不同层中并且间隔设置。

[0022] 本发明提供的费托合成反应装置中,所述的反应微通道为平行线型通道和/或交

叉网状通道。如附图2和图3所示。微反应器内可以设置分流构件以形成网状交叉反应微通道,通过流体的不断分流与合流,促进流场均匀分布,强化反应和换热过程。此外分流构件使流体不断的分流、合流,有利于反应通道内的流体温度的均匀分布,并能提高换热系数,从而强化换热过程。分流构件形状可以是菱形、三角形、扇形、矩形、纺锤形、针形等各种形状,或者是所述各种形状的组合,优选为矩形或菱形。

[0023] 本发明提供的费托合成反应装置中,所述的反应微通道和换热微通道的内表面为粗糙面,比表面积为 $10\text{--}100\text{m}^2/\text{g}$ 。微反应器的反应微通道和换热微通道可以进行表面处理,以增加通道的表面积,也可以不进行表面处理。优选对换热通道进行表面处理,表面处理的方法可以是酸蚀、激光刻蚀或喷砂的方法。通过表面处理,增加换热微通道的比表面积,增加换热面积,并可提供气化中心,使得换热过程易于处于沸腾换热状态,以强化换热过程的进行。

[0024] 本发明提供的费托合成反应装置中,优选地,微反应器中所述的物流入口与所述的反应微通道之间设置分布室,所述的分布室内设置分布构件。当多个微通道处于一层的时候,为保证流体能够均匀的通过每条微通道,在流体入口与微通道之间设有分布室,分布室内可设分布构件,以保证物料能够均匀的通过各条分布流道,避免偏流或者分布不均造成的不良影响,如微通道内反应过量造成飞温等问题。分布构件的形式可以带有筛孔、条缝等特征结构,也可以设置多片分布构件。

[0025] 本发明提供的费托合成反应装置中,微反应器中所述的反应微通道与所述的产物出口之间设置收集室。收集室的作用是把各条微通道排出的物料收集起来,统一排出反应器。

[0026] 本发明提供的费托合成反应装置中,所述的反应微通道和所述的换热微通道的横截面为矩形,其中每条微通道的宽度为 $0.1\text{--}10\text{mm}$,高度为 $0.1\text{--}10\text{mm}$ 。

[0027] 本发明提供的费托合成反应装置中,优选地,所述的产物出口连通分离器,所述的分离器的催化液出口与所述的混合器的液相入口连通,所述的分离器的气相出口与所述的混合器的气相入口连通。

[0028] 本发明提供的费托合成反应装置中,所述的微反应器中,所述的反应微通道与换热微通道之间不连通。换热通道内通入换热介质,如水。所述的反应微通道与所述的换热微通道不平行,两者之间的夹角可在 $0\text{--}180$ 度之间,优选的两者之间的夹角为 90 度。换热过程优选为有汽化相变的换热过程,如水发生相变成为水蒸气,这样可以利用潜热充分吸收反应热,强化换热过程,使得反应器的温度稳定可控。水的温度为 $100\text{--}145^\circ\text{C}$,压力为 $100\text{--}500\text{kPa}$ 。

[0029] 一种费托合成方法,采用上述的费托合成反应装置,含有纳米催化剂的催化液经混合器中的分布孔或喷嘴分散为液滴后进入混合器中与合成气充分混合,混合均匀后的反应物流经物流入口进入微反应器的反应微通道中,并发生费托合成反应,生成产物烃类,反应生成的热量通过与换热通道内的换热介质进行换热释放,在反应器的微通道内的反应温度为 $100\text{--}250^\circ\text{C}$,反应压力为 $0.5\text{--}4.0\text{MPa}$,所述的微反应器的产物出口排出的物料为合成气、气相反应产物、含纳米催化剂的催化液和液相产物,进入分离器中进行气液分离,由液相烃类出口排出烃类产品。

[0030] 优选地,所述的分离器中反应产物经气液分离后,分离器分离得到的合成气返回

混合器中继续反应,分离器底部排出的催化液返回混合器中继续反应。

[0031] 本发明提供的费托合成方法,所述的纳米催化剂为具有催化活性的高分散性金属纳米颗粒,所述的金属选自铁、钴、镍和钨中的一种或几种的混合物,金属纳米颗粒的直径为0.5~10nm。所述的金属纳米颗粒稳定分散于液相介质中。

[0032] 所述的纳米催化剂的制备方法为:在氮气保护下,将一定量含金属离子的可溶性盐与稳定剂混合溶解于水中,加入金属还原剂,充分搅拌后产生纳米金属颗粒。采用磁分离的方法将金属颗粒分离出来水洗后,将其分散到含有稳定剂的水中,形成液相介质。所述的稳定剂优选聚乙烯基吡咯烷酮。

[0033] 本发明提供的费托合成方法中,所述的液相介质为水、醇、回流烃或者离子液体。优选地,所述的液相介质为水。优选地,在液相介质中含有高分子稳定剂,以保持金属纳米颗粒的高分散性,所述的稳定剂优选聚乙烯基吡咯烷酮。

[0034] 本发明提供的费托合成方法中,所述的催化液中纳米催化剂的浓度为 10^{-6} ~ 10^{-4} mol/mL。

[0035] 本发明提供的费托合成方法中,进入混合器中的合成气和液相介质的体积比例为(5-50):1,分离器中排出的尾气与循环返回混合器的合成气的比例为(0.01-10):1,催化液尾气与循环催化液的比例为(0.01-10):1,新鲜合成气与循环合成气的比例为(0.1-10):1。

[0036] 本发明提供的费托合成方法中,在混合器中催化液被分散为液滴后与合成气充分混合。可以采用喷嘴或分布孔等各种方式将催化液分散为液滴,如采用文丘里管的结构获得高分散性液滴与合成气的混合流体。液滴的直径为1~500微米,优选的液滴直径为10~100微米。所生成的微米级催化液液滴具有较大的比表面积,有利于促进合成气和催化液的接触与混合,强化费托合成反应过程的进行。

[0037] 本发明提供的费托合成方法中,由反应器排出并进入分离器的物料为合成气、反应生成物和催化液。在分离器内经分离之后,合成气和含催化剂的催化液可以重新进入系统进行反应,循环使用。对于催化液为水的体系,反应生成的烃类物质与催化液不互溶,因此可以比较容易的实现烃类产物与催化液的分离。循环使用的合成气和催化液可以进行连续或者间歇的更换,排出部分尾气和催化液尾气,并补充新鲜的合成气和催化液,以维持系统的稳定运行。

[0038] 本发明提供的费托合成反应装置和费托合成方法的有益效果为:

[0039] 采用微通道反应器进行费托合成反应。由于微反应器体积小、结构紧凑,因此设备操作安全,容易实现稳定安全的运行。同时具有良好的移动性和投资低的特点,可以在各分散的小合成气气源地进行使用,技术经济性能较优。微通道反应器设置分流构件,通过流体的不断分流与合流,促进流场均匀分布,强化反应和换热过程。设置换热通道,通过相变换热,来强化换热过程,实现反应器操作温度的稳定。纳米金属催化剂的低温活性好,可以保证费托合成反应在较低的温度下进行,加强了反应系统的安全性。由于催化液的可流动性,因此实现了失活催化剂的再现更换,避免了反应器由于催化剂失活导致的停工问题。

[0040] 以下参照附图具体说明本发明的具体实施方式。

[0041] 附图1为本发明提供的费托合成反应装置的流程示意图,如附图1所示,合成气与催化液首先进入混合器进行混合。含有纳米颗粒的催化液经过喷嘴形成平均直径约10-100微米的液滴,并进入混合器与合成气充分混合。由混合器排出的合成气与催化液的混合流

体进入微通道反应器进行反应。由微通道反应器排出的物料进入分离器进行分离。由分离器排出的烃类产物可以进行后续加工,排出催化液与未反应的合成气部分重新返回混合器入口进行反应,少部分作为催化液尾液和尾气排出系统。

[0042] 附图2为费托合成微反应器的结构示意图。如附图2所示,为了保证每条反应微通道都有混合物料通过,费托合成微反应器在物料入口1和反应微通道4之间设有分布室9,且分布室9内可设分布构件8,以保证物料能够均匀的通过各条反应微通道4。分布构件8的形式并不限于图2所示结构,可以带有筛孔、条缝等特征结构,也可以设置多片分布构件,分布构件的形状可以是矩形、菱形等形状。如图2所示,在反应微通道4之后,反应器设有收集室7。物料在收集室7内汇合之后经产物出口5流出反应器。

[0043] 在反应过程中,合成气和催化液的混合物料由物料入口1进入分布室9中,经分布构件8分配后均匀进入多条反应微通道4。在反应微通道4内,合成气在纳米催化剂的作用下发生反应,生成烃类产物。反应微通道内的混合流体汇集到收集室7内,由产物出口5流出微反应器,进入后续的分分离器进行分离。

[0044] 附图3为费托合成微反应器设置反应微通道和换热微通道的结构示意图。如附图3所示,通过设置菱形分流构件6可以形成交叉的反应流道4。流体经过反应流道4的时候,形成不断分流、合流的现象,这样可以使得反应器内的温度分布均匀,并能强化反应与换热过程。微反应器在使用过程中,合成气和催化液的混合物料进入交叉网状结构的反应微通道4中。在交叉通道4内,合成气与纳米催化剂接触反应,生成烃类产物。同时反应流体不断分流、合流,气/液两相间的传质表面不断更新,以强化气/液两相的混合与传质过程。

[0045] 附图4为反应微通道和换热微通道多层排列的侧视图,如附图4所示,微反应器设置换热微通道2,微反应器中设置多层反应微通道4与换热微通道,并且反应微通道和换热微通道分层间隔设置。费托合成为强放热反应,需要将反应过程中释放的热量移出反应器。换热微通道2也通过分流构件6形成交叉状,并且尺寸与反应通道4相同。换热通道2内流动的换热介质为水。

[0046] 以上结合附图详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0047] 以下的实施例具体说明本发明提供的费托合成微反应器的使用方法和效果,但本发明并不因此而受到任何限制。

[0048] 实施例1

[0049] 采用如附图1所示的费托合成反应装置,微反应器的结构如附图2-4所示。混合器的喷嘴的孔径为0.4mm,微通道反应器包括反应微通道和换热微通道,所有微通道的尺寸为高1mm,宽2mm。分流构件6为菱形,菱形钝角内角角度为120度,锐角内角为60度。进入混合器的合成气与含纳米金属催化剂颗粒的液相(催化液)的体积流量之比为30:1。催化液中含有的纳米颗粒为钴催化剂,并加入聚乙烯基吡咯烷酮维持催化液的稳定性。催化液中钴的浓度为0.05mmol/mL。合成气尾气与循环合成气的比例为1:15,催化液尾液与循环催化液的比例为1:50,新鲜合成气与循环合成气的比例为1:2。混合器的温度为120℃,压力3.5MPa。微通道反应器的温度为150℃,压力为3.0MPa。分离器的温度为120℃,压力为2.0MPa。

[0050] 所述的纳米钴催化剂的制备方法为:在氮气保护下,将1g的 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与4.4g

聚乙烯基吡咯烷酮混合溶解于60mL水中,加入0.8g的NaBH₄,充分搅拌后产生纳米Co颗粒。采用磁分离的方法将Co颗粒分离出来水洗后,将其分散到含有聚乙烯基吡咯烷酮的水中,形成液相介质。

[0051] 系统稳定运行后,合成气中CO的转化率为56.3%,甲烷的选择性为10.6%,C₅⁺烃类产物的时空收率为0.24t/(t·h)。

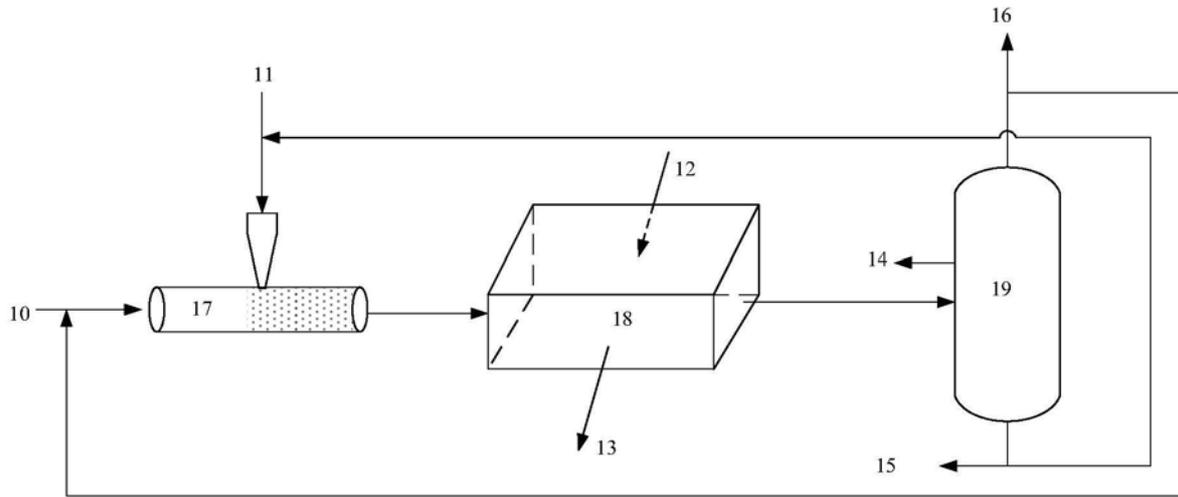


图1

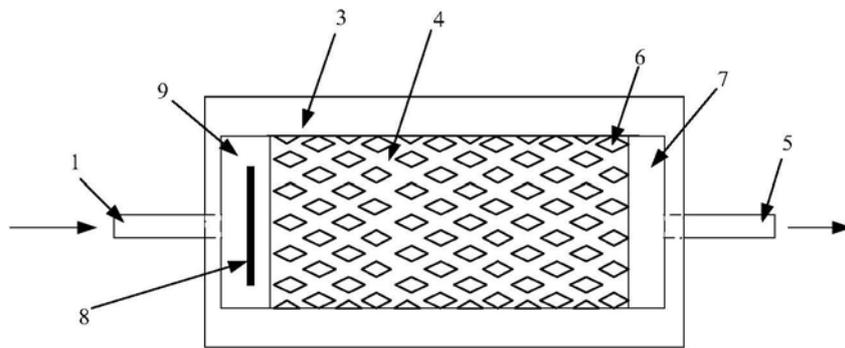


图2

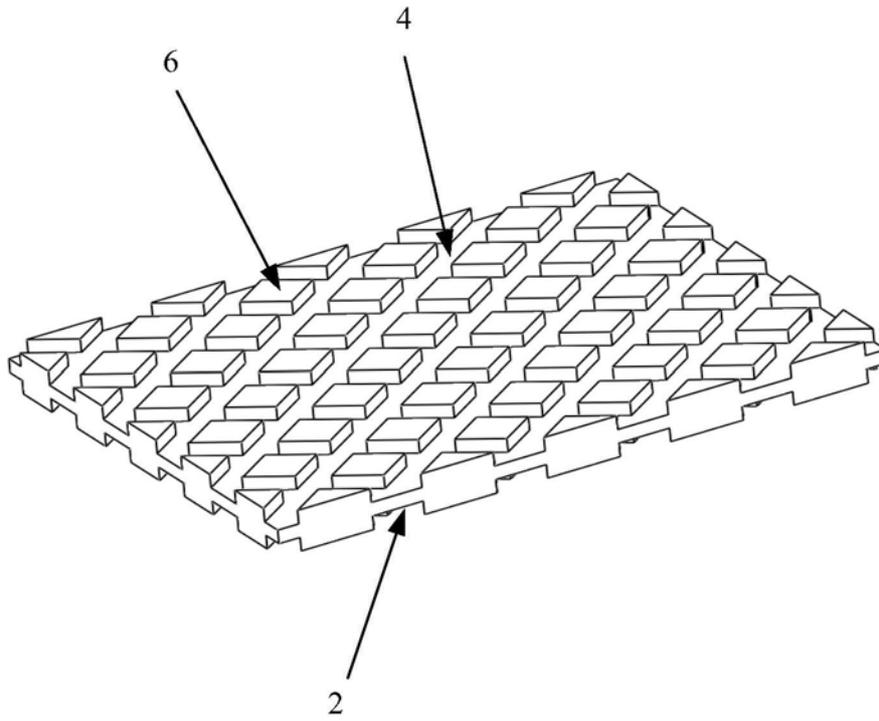


图3



图4