



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101817716 A

(43) 申请公布日 2010.09.01

(21) 申请号 201010123120.2

C07C 1/04(2006.01)

(22) 申请日 2010.02.25

(66) 本国优先权数据

200910078381.4 2009.02.27 CN

(71) 申请人 中国科学院过程工程研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号

(72) 发明人 许光文 李强 王莹利 余剑

汪印 董利

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

代理人 刘丹妮

(51) Int. Cl.

C07C 9/04(2006.01)

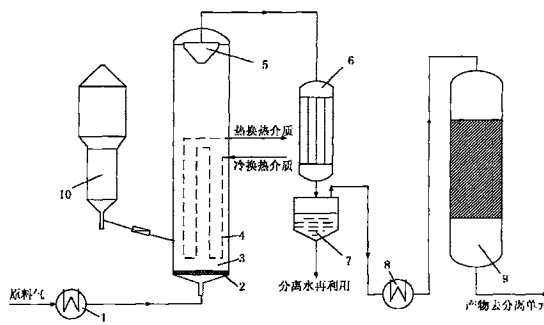
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

合成气催化甲烷化的方法及装置

(57) 摘要

本发明涉及一种合成气催化甲烷化的方法及装置。其工艺特点为：原料合成气首先在内置换热器式流化床反应器内实现原料气60~95%的转化率，其反应温度为200~700℃，压力为0.1~6.0MPa，反应空速为1000~50000h⁻¹。反应产物与催化剂实现气固分离，并分离其中的水后升温进入固定床反应器，将剩余原料合成气转化为甲烷，其操作温度为180~700℃、压力为0~6.0MPa，反应空速500~6000h⁻¹，最终原料合成气转化率达98%以上。该方法在工艺流程上较目前普遍采用的固定床绝热反应工艺更为简化，可显著提高甲烷的时空产率，具有更好的工业应用价值。



1. 一种合成气催化甲烷化的方法,其特征在于,该方法使合成气在流化床与固定床耦合的反应器中完成催化甲烷化转化,其包括以下步骤:

(1) 流化床转化:合成气进入流化床反应器,进行催化甲烷化反应得到中间产物,该中间产物经气液分离后得到气体中间产物,反应放出热量由流化床反应器的内置换热器中的换热介质移出,副产过热蒸汽;

(2) 固定床转化:步骤(1)所得到的气体中间产物进入固定床反应器完成剩余合成气的催化甲烷化反应。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的换热介质选自水、导热油和熔融盐;优选地,所述方法还包括在所述步骤(1)中的合成气进入流化床反应器进行催化甲烷化反应前使用气体分布设备使合成气均匀分布的步骤。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,其还包括在所述步骤(1)中的合成气进入流化床反应器之前和/或所述步骤(2)中的气体中间产物进入固定床反应器之前,换热升温该合成气和/或气体中间产物的步骤;优选地,所述换热升温合成气和/或气体中间产物的热量由反应器出口的产物提供。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)中流化床转化的反应温度为 $200 \sim 700^{\circ}\text{C}$,反应压力为 $0.1 \sim 6.0\text{MPa}$,反应空速为 $1000 \sim 50000\text{h}^{-1}$ 。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中固定床转化的反应温度为 $180 \sim 700^{\circ}\text{C}$,反应压力为 $0 \sim 6.0\text{MPa}$,反应空速为 $500 \sim 6000\text{h}^{-1}$ 。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于,所述合成气为由煤、生物质、生物热解油、重质渣油、石油焦气化或热解所得的富含 H_2 、 CO 和 CO_2 的混合气体;优选地,合成气中氢气和一氧化碳的摩尔比值范围为 $0.2 \sim 6$ 。

7. 实施权利要求1至6中任一项所述方法的装置,其特征在于,该装置包括以下设备:
流化床反应器(3),用于进行合成气的催化甲烷化反应;

换热设备(4),置于流化床内,用于移走甲烷化反应放出热量;

分离设备,置于流化床内部或外部,用于中间反应产物和催化剂的分离;

固定床反应器(9),与分离设备相连接,用于进行剩余合成气的催化甲烷化反应。

8. 根据权利要求7所述的装置,其特征在于,所述换热设备选自列管换热器、指形换热器和盘管式换热器,其中的换热介质为水、导热油或熔融盐。

9. 根据权利要求7或8所述的装置,其特征在于,所述流化床反应器还包括位于其合成气入口处的气体分布设备(2),用于均匀分布合成气。

10. 根据权利要求7至9中任一项所述的装置,其特征在于,该装置还包括用于加热合成气和/或气体中间产物的热交换设备(1,8),用于供给催化剂的中间槽设备(10)。

合成气催化甲烷化的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明属于化学反应过程工艺设计及其应用领域,涉及放热反应体系在流化床和固定床耦合反应器中的过程工艺。具体说,是一种合成气催化甲烷化的新工艺方法。

背景技术

[0002] 我国“富煤少气”的能源结构和“东贫西富”的煤炭分布特点要求将煤炭转化为气态燃料后更具运输经济性和利用效能。然而,传统的煤气化技术所产生的煤气中含有较多CO,此种煤气因其热值低和CO有毒性,不适于直接作为城市居民燃气和其他动力和供热燃料使用。而将煤气化所得合成气转化为甲烷,即发生如下两种主要反应:



[0005] 如此可以消除CO带来的毒性,便于利用,同时,该反应是体积缩小反应,所获得甲烷的低位发热值为 35.88MJ/m^3 ,是原料中 H_2 热值的3.33倍、CO热值的2.83倍。所以,合成气转化为甲烷的过程提高了燃气的热量密度,减小了燃气的运输动力消耗和储运设备投资,具有更经济的优点。另外,合成氨工业中原料气精制、煤制氢过程碳氧化物的脱除以及燃料电池中代用天然气等工业生产过程均需要合成气催化甲烷化反应技术。因此,开发合成气催化甲烷化技术具有重要意义。

[0006] 合成气催化甲烷化反应是一个强放热反应,在合适的催化剂和操作条件下,其转化率可达到100%。所以,为了最大限度提升甲烷化反应装置的生产效能和操作的连续性,反应器内反应放热移出方式的设计是该工艺技术的核心内容。综合目前已有的合成气甲烷化工艺技术可以看出,每一种工艺技术都是基于反应放热移取方式来设计的,大致可以分为以下三个大类。

[0007] 一类是通过串联多级绝热固定床反应器分担热负荷,并通过原料气中补水和外置换热器的方式实现热量移取。有代表性的工艺是德国Lurgi公司与南非SASOL公司共同开发的多级绝热固定床反应工艺技术,该技术已实现多套工业化生产装置。美国燃料电池能有限公司在现有技术基础上,公开了一种改进的串联和并联结合的多级固定床反应工艺(CN1957076),该工艺技术可进一步减小每个反应器的负荷,并将产物用作燃料电池的原料气。但这类工艺常常需要多个反应器,增加了设备投资,并且补水移热的方式限制了装置的产能和反应放热的回收,因此,其综合效益较低。

[0008] 另一类是内置换热器式固定床反应工艺。国内较早的公开该类工艺是德国莱茵褐煤公司申请的专利CN871071A,其工艺特点是反应器催化剂床层内分布换热列管,水作为换热介质在经过催化剂床层中的换热列管转变为过热蒸汽,是适用于城市水煤气提高热值所采用的工艺方法。湖南化学工业设计院申请的专利CN1071190A和CN1195020A先后公开并优化的一种水热变换反应和甲烷化反应集成的工艺流程,其甲烷化反应器采用外冷列管式固定床反应器,冷却用导热油移出的反应热用于生产水汽变化反应的水蒸气,该技术主要用于水煤气经甲烷化反应生产城市煤气,其缺点是原料气中硫含量需小于1ppm以上

方可满足反应要求。为了改善反应的耐硫性能,专利 CN1718692A 公开了一种低压耐硫的甲烷化生产工艺方法,该技术的核心部件甲烷化反应设备依然采用了外冷列管式固定床反应工艺,反应放出的热量由壳程中导热油气化移出,所不同的是反应采用了抗硫中毒较好的催化剂,可延长装置运行时间。总的来看,内置换热器式固定床反应工艺技术在一定程度上提高了反应器热量移取的速率和装置产能,同时可副产过热蒸汽,相对多级绝热反应工艺来说具有一定的技术优势。但内置换热器对于固定床催化剂床层来说,催化剂颗粒传热阻力较大,反应剧烈或反应空速较大时仍会产生局部过热而导致催化剂失活,因此其生产效率同样受到了很大的限制。

[0009] 第三类反应工艺是基于流化床反应器的工艺技术。以原料气作为催化剂流化介质的流化床反应工艺不仅可以促进原料气和催化剂的有效接触,还可以显著改善内置换热器的传热效率,有利于反应热量的移出和催化剂床层温度均匀,可在高反应空速下连续运行,提高了装置的生产能力。瑞士的保罗谢乐学院申请专利 CN1960954A 公开了一种基于流化床反应器的甲烷化反应工艺,其权利要求的原料气反应空速达 $1000 \sim 50000\text{h}^{-1}$,可见流化床反应器的生产效能确有大幅提高,但该工艺技术的反应放热并没有采用换热器换热,而是依赖于原料气中附加的芳香烃同步重整吸热来平衡。尽管该工艺中取热方式较新颖,但芳香烃本身价格较高,权利要求中的苯、甲苯或萘等都是市场需要的终端产品,消耗这些高价值的物质取热并不具有经济性和普适性。

[0010] 因此,还有必要进一步改进和完善合成气催化甲烷化反应工艺。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于,提供一种合成气催化甲烷化的方法。

[0012] 本发明的另一个目的在于,提供一种实施上述合成气催化甲烷化方法的装置。

[0013] 本发明的目的是采用以下技术方案来实现的。一方面,本发明提供一种合成气催化甲烷化的方法,该方法使合成气在流化床与固定床耦合的反应器中完成催化甲烷化转化,具体包括以下步骤:(1) 流化床转化:合成气进入流化床反应器,进行催化甲烷化反应得到中间产物,该中间产物经气液分离后得到气体中间产物,反应放出热量由流化床反应器内置换热器中的换热介质移出,副产过热蒸汽;(2) 固定床转化:步骤(1)所得到的气体中间产物进入固定床反应器完成剩余合成气的催化甲烷化反应。优选地,所述换热介质选自水、导热油和熔融盐等。当换热介质为水时,通过吸收甲烷化反应放出的热量而直接产生过热蒸汽,当换热介质为导热油或者熔融盐时,可进一步将吸收甲烷化反应放出热量的高温换热介质通过水冷转变为过热蒸汽,导热油或熔融盐通过换热水冷却后循环使用,而冷却用水转化为过热蒸汽外供。

[0014] 优选地,所述方法还包括在所述步骤(1)中的合成气进入流化床反应器进行催化甲烷化反应前使用气体分布设备使合成气均匀分布的步骤。

[0015] 优选地,所述方法还包括在所述步骤(1)中的合成气进入流化床反应器之前和/或所述步骤(2)中的气体中间产物进入固定床反应器之前,换热升温该合成气和/或气体中间产物的步骤;更优选地,所述换热升温合成气和/或气体中间产物的热量由反应器出口的产物提供。

[0016] 优选地,所述步骤(1)中流化床转化的反应温度为 $200 \sim 700^{\circ}\text{C}$,反应压力为

0.1 ~ 6.0 MPa, 反应空速为 1000 ~ 50000h⁻¹。

[0017] 优选地, 所述步骤 (2) 中固定床转化的反应温度为 180 ~ 700℃, 反应压力为 0 ~ 6.0 MPa, 反应空速为 500 ~ 6000h⁻¹。

[0018] 优选地, 所述合成气为由煤、生物质、生物热解油、重质渣油、石油焦等气化或热解所得的富含 H₂、CO 和 CO₂ 的混合气体, 优选地, 合成气中的氢气和一氧化碳的摩尔比的比值范围为 0.2 ~ 6。

[0019] 另一方面, 本发明还提供了用于实施上述方法的装置, 该装置包括以下设备: 流化床反应器, 用于进行合成气的催化甲烷化反应; 换热设备, 置于流化床内, 用于移走甲烷化反应放出热量; 分离设备, 置于流化床内部或外部, 用于中间反应产物和催化剂的分离; 以及固定床反应器, 与分离设备相连接, 用于进行剩余合成气的催化甲烷化反应。

[0020] 优选地, 所述换热设备选自列管换热器、指形换热器或盘管式换热器, 其中的换热介质为锅炉给水、导热油或熔融盐等可快速换热的物质。

[0021] 优选地, 所述流化床还包括位于其合成气体入口处的气体分布设备, 用于均匀分布合成气。

[0022] 优选地, 该装置还包括用于加热合成气和 / 或气体中间产物的热交换设备, 用于供给催化剂的中间槽设备。

[0023] 由此可见, 本发明的合成气催化甲烷化方法提出了一种将内置换热器的流化床和固定床相耦合的反应工艺。通过强制催化剂的流化来改善传热效果, 而且增强了原料气和催化剂的接触, 可以在较高转化率的前提下实现反应空速大幅增加, 由此扩大了装置的生产效能, 进一步通过固定床反应器将未反应的少量原料气完全转化为目标产物, 同时将反应放热转化为过热蒸汽回收利用。

[0024] 本发明优选的技术方案为: 经反应产物换热升温的原料合成气或不进行换热而直接进入流化床反应器, 经气体分布板均匀分布后由催化剂床层的底部上行, 并使催化剂床层呈流化状态, 以满足反应物与催化剂表面充分接触和床层反应温度的均一。控制流化床反应器内的反应温度为 200 ~ 700℃, 反应压力为 0.1 ~ 6.0 MPa, 反应空速为 1000 ~ 50000h⁻¹。完成反应的混合物继续上行进入反应器的稀相区, 由内置或外置旋风分离器或其他可实施气固分离的设备实现催化剂颗粒与反应气体混合物的快速分离。为保证反应床层温度的恒定, 反应中产生的热量由反应器内置的换热器取热, 其换热介质可以是工业用锅炉给水, 也可以是导热油或熔融盐等其他用于换热的介质。当采用锅炉给水换热时, 可直接副产过热蒸汽。若采用导热油或熔融盐换热时, 可通过水冷却导热油而副产过热蒸汽。两种方法产出的过热蒸汽均可用于外供, 即用于居民、工业供热或用于发电, 或者供给本系统中调整合成原料气中氢气和一氧化碳的摩尔体积比的水汽变换反应。例如煤、生物质或其他物质气化后产生的气化气体中氢气和一氧化碳含量不满足甲烷化所需要的比例, 就需要采用水汽变换反应调整两者的比例, 以满足甲烷化反应要求。为优化工艺过程中的热量利用, 还可用反应器出口的高温反应产物来换热升温合成原料气和 / 或气体中间产物的加热。与流化床反应器内催化剂分离后的中间气体混合产物主要包括反应生成的甲烷和水、未反应的氢气和一氧化碳以及少量的二氧化碳和其他烃类物质, 进入冷激换热器冷却, 将反应生成的水和少量其他烃类副产物冷凝, 经气液分离器分离气体产物和液相产物, 产生的水进入流化床反应器的内置换热管网用水, 以甲烷、氢气和一氧化碳为主的气体中间产物可部

分循环进入流化床反应系统,另一部分经固定床出口的反应产物换热升温后进入固定床反应器,或者反应中间产物全部经升温后进入固定床反应器,也可以是反应中间产物未经换热升温而直接进入固定床反应器,最终将剩余的未转化合成气进一步转化为甲烷,在固定床反应器中的反应温度为 180 ~ 700℃、压力为 0 ~ 6.0MPa,最终原料合成气转化率达 98%以上。

[0025] 综上所述,本发明提供一种合成气催化甲烷化方法及其装置,具有以下有益效果:

[0026] 首先,本发明采用了一种内置换热器式的流化床反应器,在该反应器中,由于反应放热容易移出和催化剂床层温度较容易控制,所以可在反应空速 1000 ~ 50000h⁻¹下将 60%以上的原料合成气转化为甲烷,提高了甲烷化反应的生产效率。

[0027] 其次,本发明进一步采用耦合固定床反应器的工艺,将流化床反应器出口产物中剩余的原料合成气进一步转化为甲烷,使原料合成气的总转化率达到 98%以上。由于流化床反应器出口 H₂ 和 CO 的含量大幅度降低,可以在较小的反应空速下运行,克服了固定床反应器散热较差、更大空速使反应床层温度快速升高而不能满足反应要求的缺陷,相对减小了固定床反应器的操作负荷,但总体上提升了甲烷化反应的生产效能。

[0028] 第三,本发明在流化床反应器内设置了热交换器,将合成气甲烷化反应放出的热量用于生产过热蒸汽。该工艺不仅将原料合成气以 H₂ 和 CO 存在的低密度能量转变为以 CH₄ 存在的高密度能量形式,而且将甲烷化反应过程中损失的能量通过生产过热蒸汽而富集回收,达到了减小燃气储运投资和扩大能量回收的双重目的。具体而言,由于甲烷化反应为强放热反应,从煤或生物质气化得到的合成气再转化为甲烷的过程中,原料的能量一部分转化到甲烷中,而另一部分通过反应放热的形式释放,所以单纯考虑甲烷化反应是一个能量减少的过程,从能量利用的角度考虑,必须将反应放出的热量加以回收利用,例如将反应放热转化为过热蒸汽,产生的过热蒸汽通过居民、工业供热或发电等形式得到利用,相当于将原始的煤或生物质的能量得到最大化的利用。

[0029] 第四,本发明提供的内置换热器式流化床反应器与固定床耦合工艺能够控制反应过程中催化剂床层温度,适合于其他以放热反应为特征的气固反应。

附图说明

[0030] 以下,结合附图来详细说明本发明的实施例,其中:

[0031] 图 1 为本发明实施 1 所使用的甲烷化反应装置图。

[0032] 图 2 为本发明实施 2 所使用的甲烷化反应装置图。

[0033] 附图标记与其所对应的部件说明如下:

[0034] 1/8:热交换设备 2:气体分布设备

[0035] 3:流化床反应器 4:换热设备

[0036] 5:气固分离器 6:冷激换热器

[0037] 7:气液分离器 9:固定床反应器

[0038] 10:中间槽设备

具体实施方式

[0039] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步的描述。

[0040] 实施例 1

[0041] 本实施例为本发明提供的合成气催化甲烷化的方法,所使用的流化床反应器采用内置气固分离器,具体装置如图 1 所示。

[0042] 应用于本发明装置用固定床和流化床评价用的催化剂均为 N182 甲烷化催化剂(购自日本日挥触媒化成株式会社),该催化剂中 Ni 和 Mg 为活性组份,氧化铝为载体,流化床催化剂采用粒径 40-100 μm 球形粒子催化剂,固定床催化剂采用直径和高均为 3cm 的柱状催化剂。

[0043] 反应产物组成及含量采用 Agilent Micro3000 气相色谱仪分析。反应转化率按照下公式计算:

[0044] 转化率(%) = 已转化的 CO 的量 / CO 的原料量 $\times 100\%$

[0045] 先将原料气 H_2 和 CO 以 3 : 1 的摩尔体积比配制合成气,在进入流化床反应器前该合成气首先被热交换器 1 升温到 140 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$,然后经气体分布设备 2 进入流化床反应器 3,在反应温度为 370 ~ 420 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为 1.6 ~ 2.0MPa 的条件下与预先经活化处理的催化剂进行反应,控制原料合成气反应空速为 20000 h^{-1} ,使反应转化率达 82 ~ 88%。为了确保反应器床层温度的恒定,反应放出热量由流化床反应器的内置列管式换热设备 4 中的水及时取热,以维持反应床层温度的恒定。在实际的换热过程中换热管中的水以液态的形式存在,出口温度达到 120-130 $^{\circ}\text{C}$,而对应此温度的水的饱和蒸汽压为 2.0 ~ 3.2MPa 即此平衡状态下产生的水蒸气的温度为 120-130 $^{\circ}\text{C}$,压力为 2.0 ~ 3.2MPa。在流化床反应器 3 内完成反应的中间产物经内置的气固分离器 5 实现与催化剂的快速分离,出口中间产物经冷激换热器 6 和气液分离器 7 冷凝并分离其中的水。气体中间产物(具体包括 CH_4 :37 ~ 46% 体积,CO :6 ~ 10% 体积, H_2 :42 ~ 49% 体积, CO_2 :2 ~ 4% 体积),再经热交换设备 8 升温至 140 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$ 后,进入固定床反应器 9 与催化剂充分接触,反应温度为 280 ~ 320 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为 0.1MPa,气体反应空速 1500 ~ 2000 h^{-1} ,最终合成气转化率达 100%,反应产物组成为 CH_4 :71 ~ 76% 体积, H_2 :18 ~ 25% 体积, CO_2 :4 ~ 6% 体积。

[0046] 实施例 2

[0047] 本实施例为本发明提供的合成气催化甲烷化的方法,所使用的流化床反应器采用外置气固分离器,具体装置如图 2 所示。

[0048] 反应操作条件及实验结果均与实施例 1 相同,所不同的仅在于气固分离器为外置的,即配制的合成气经气体分布器均匀分布后进入流化床反应器 3 反应后,在流化床反应器 3 内完成反应的中间产物经外置的气固分离器 5 实现与催化剂的快速分离,分离后的气体中间产物经换热器 6 和气液分离器 7 冷凝并分离其中的水,混合气体进入固定床反应器单元,而分离后的固体催化剂流入流化床反应器内循环使用。

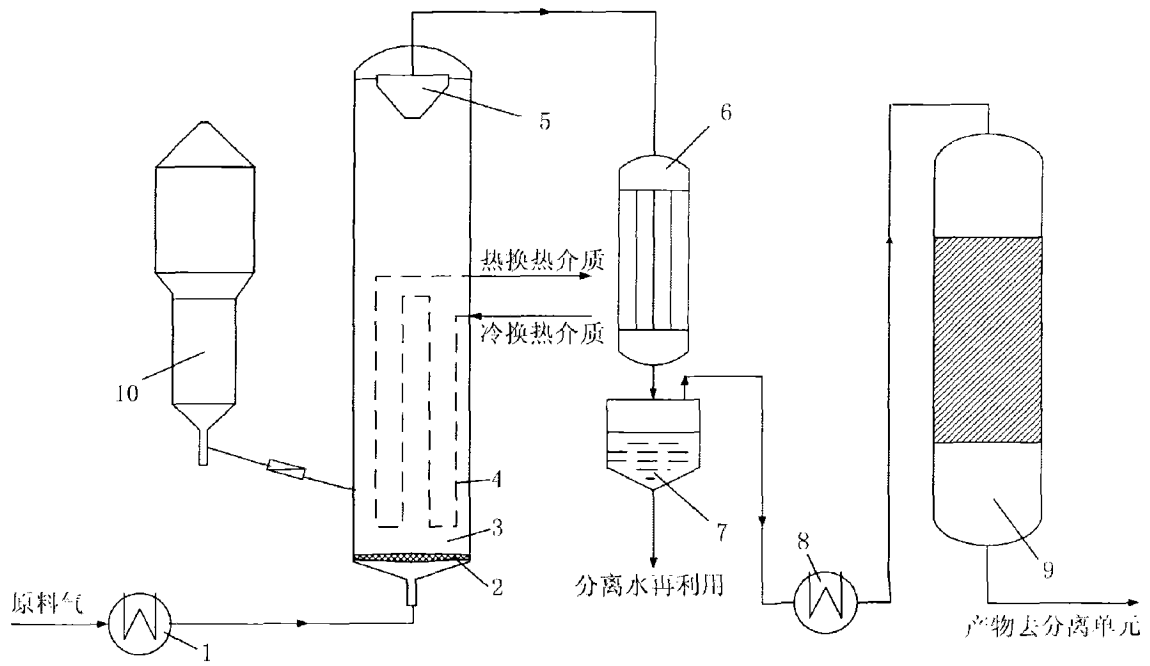


图 1

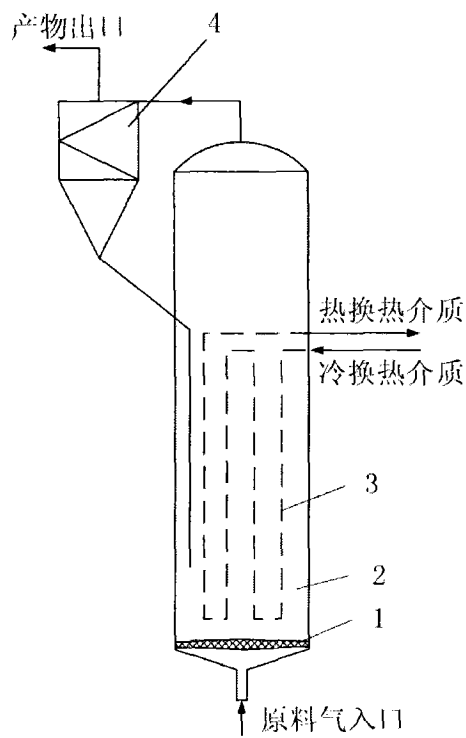


图 2