

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102234213 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 09

(21) 申请号 201010154926. 8

(22) 申请日 2010. 04. 20

(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 李强 汪印 董利 岳君容 余剑
高士秋 许光文

(74) 专利代理机构 北京法思腾知识产权代理有限公司 11318
代理人 高宇 杨小蓉

(51) Int. Cl.
C07C 9/04 (2006. 01)
C07C 1/04 (2006. 01)
B01J 8/06 (2006. 01)

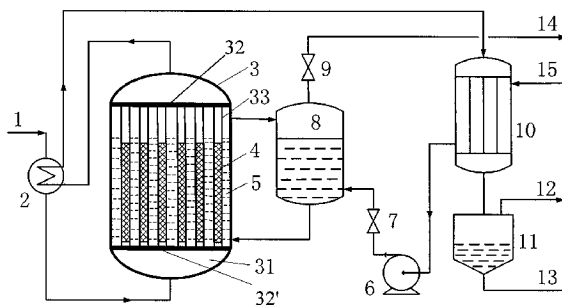
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种合成气完全甲烷化反应装置

(57) 摘要

一种合成气完全甲烷化管壳反应装置, 其由管壳式反应器、换热器、汽包、补给水泵、冷凝器和气液分离器组成, 反应器内的列管中装填催化剂, 壳程为用于移热的过热水; 甲烷化反应放出的热量通过反应器壳程中高压过热水的相变吸热带出装置, 产生的蒸汽进入汽包实现气液平衡后, 可直接产生过热蒸汽外供; 通过控制过热蒸汽平衡压力调控反应器列管内催化剂床层温度; 反应产物出口气体和原料气换热后继续冷凝, 通过气液分离器实现气相产物和液相产物分离, 本装置可实现合成气完全甲烷化反应的连续稳定运行, 利用高温高压下相变传热方式, 可有效提高传热效能和控制反应床层温度, 扩展了合成气完全甲烷化反应的操作范围, 并可有效回收利用反应放热。



1. 一种合成气完全甲烷化反应装置,其包括:一管壳式反应器、一换热器(2)、一汽包(8)、一补给水泵(6)、一冷凝器(10)和一气液分离器(11);

所述管壳式反应器由反应器腔体、分别固定于反应器腔体内腔上部和底部腔壁上的将所述反应器腔体分为上部腔室(3)、中部腔室和底部腔室(31)三部分的上水平气体分布板(32)和下水平气体分布板(32'),及由列管构成的列管阵列组成;所述下水平气体分布板(32')和上水平气体分布板(32)上分别开有上下对应的一组通孔,列管阵列中的列管(33)分别装于所述下水平气体分布板(32')和上水平气体分布板(32)的所述通孔上;所述列管(33)中装填有甲烷化催化剂(4)构成甲烷化催化反应床层;所述列管(33)与反应器腔体之间以及所述列管(33)之间留有空隙,所述空隙由中部汽相部分和中部液相部分组成,所述中部液相部分内装有温度为100至550℃的过热水换热介质,所述上部汽相部分内充满水蒸汽;

所述换热器(2)入口与合成气原料气气源相连通,原料气经换热升温后由换热器(2)出口通过管道从反应器腔体底部进入底部腔室并与所述列管阵列中的所有列管(33)相连通;

所述汽包(8)底部通过管道与所述空隙的中部液相部分相连通;汽包(8)上部通过管道与空隙的中部气相部分相连通;

所述补给水泵(6)通过管道与所述汽包(8)相连通,并在相连通的管道上安装一水量调节阀(7);

所述冷凝器(10)底部与所述气液分离器(11)顶部相连通;所述冷凝器(10)下部与所述补给水泵(6)相连通;所述冷凝器(10)顶部与所述换热器(2)相连通;

所述汽包(8)顶端装有带压力调节阀(9)的过热蒸汽输出口管(14);

所述冷凝器(10)上部装有冷凝水入口管;

所述气液分离器(11)顶端装有合成气甲烷化后的产物输出口管(12);所述气液分离器(11)底端装有副产品输出口管(13)。

2. 按权利要求1所述的合成气完全甲烷化反应装置,其特征在于,所述列管阵列中相邻的列管(33)的轴心呈三角形或矩形排列。

3. 按权利要求2所述的合成气完全甲烷化反应装置,其特征在于,所述三角形为正三角形,所述矩形为正方形。

4. 按权利要求1所述的合成气完全甲烷化反应装置,其特征在于,所述列管(33)横截面形状为圆形、方形或多边形。

5. 按权利要求1所述的合成气完全甲烷化反应装置,其特征在于,所述列管(33)直径为10-100mm,管心距为15-150mm。

6. 按权利要求1所述的合成气完全甲烷化反应装置,其特征在于,所述列管(33)为铸造列管或为外壁上添加翅片的列管。

一种合成气完全甲烷化反应装置

技术领域

[0001] 本发明属于合成气甲烷化领域,特别涉及一种合成气完全甲烷化反应装置。

背景技术

[0002] 合成气甲烷化反应能够提高燃气热量密度,减小燃气运输动力消耗和储运设备投资,具有更好的经济性。甲烷化反应是一个强放热反应,为了保证甲烷化过程的生产效能和操作连续性,避免床层飞温造成催化剂烧结失活而导致无法正常生产,反应热移出方式的工艺设计成为甲烷化工艺技术的核心内容。

[0003] CN91106812.0 中公开了德国 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,采用提高水汽比控制反应放热量;US3967936 公开了多级串联的固定床甲烷化工艺,各反应器间配合多个骤冷区共同使用,用以调节各反应器所排放的反应产品气温度。以上过程中单程反应产品纯度较低,反应器需多次循环,致使工艺操作复杂,热利用率低,且稳定操作范围窄。

[0004] 湖南化学工业设计院申请的 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。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,相对多级绝热反应工艺来说具有一定的技术优势。但上述专利技术的换热过程均采用了导热油气化取热,其反应热回收利用效率受到了限制。

发明内容

[0005] 本发明目的在于针对甲烷化固定床工艺中由于反应传热及其回收利用导致的产能较小和工艺复杂等问题,而提供一种合成气完全甲烷化反应装置以及集成化反应方法,该装置及方法适用于甲烷化固定床工艺的管壳式反应器移热及同时副产过热蒸汽的集成化工艺,利用高压过热水作为移热介质,通过过热水相变移热,并副产高品位过热蒸汽;该方法可提高传热效率,简化工艺过程,增加装置产能。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明的技术方案如下:

[0007] 本发明提供的合成气完全甲烷化反应装置,其包括:一管壳式反应器、一换热器 2、一汽包 8、一补给水泵 6、一冷凝器 10 和一气液分离器 11;

[0008] 所述管壳式反应器由反应器腔体、分别固定于反应器腔体内腔上部和底部腔壁上的将所述反应器腔体分为上部腔室 3、中部腔室和底部腔室 31 三部分的下水平气体分布板 32' 和上水平气体分布板 32,及由列管构成的列管阵列组成;所述下水平气体分布板 32' 和

上水平气体分布板 32 上分别开有上下对应的一组通孔,列管阵列中的列管 33 分别装于所述下水平气体分布板 32' 和上水平气体分布板 32 的所述通孔上;所述列管 33 中装填有甲烷化催化剂 4 构成甲烷化催化反应床层;所述列管 33 与反应器腔体之间以及所述列管 33 之间留有空隙,所述空隙由中部汽相部分和中部液相部分组成,所述中部液相部分内装有温度为 100 至 550℃ 的过热水换热介质,所述上部汽相部分内充满水蒸汽;

[0009] 所述换热器 2 入口与合成气原料气气源相连通,原料气经换热升温后由换热器 2 出口通过管道从反应器腔体底部进入底部腔室并与所述列管阵列中的所有列管 33 相连通;

[0010] 所述汽包 8 底部通过管道与所述空隙的中部液相部分相连通;汽包 8 上部通过管道与空隙的中部气相部分相连通;

[0011] 所述补给水泵 6 通过管道与所述汽包 8 相连通,并在相连通的管道上安装一水量调节阀 7;

[0012] 所述冷凝器 10 底部与所述气液分离器 11 顶部相连通;所述冷凝器 10 下部与所述补给水泵 6 相连通;所述冷凝器 10 顶部与所述换热器 2 相连通;

[0013] 所述汽包 8 顶端装有带压力调节阀 9 的过热蒸汽输出口管 14;

[0014] 所述冷凝器 10 上部装有冷凝水入口管;

[0015] 所述气液分离器 11 顶端装有合成气甲烷化后的产物输出口管 12;所述气液分离器 11 底端装有副产品输出口管 13。

[0016] 所述列管阵列中相邻的列管 33 的轴心呈三角形或矩形排列。

[0017] 所述三角形为正三角形,所述矩形为正方形。

[0018] 所述列管 33 横截面形状为圆形、方形或多边形。

[0019] 所述列管直径为 10-100mm,管心距为 15-150mm。

[0020] 所述列管为铸造列管或为外壁上添加翅片的列管。

[0021] 本发明的合成气完全甲烷化反应装置,采用管壳式反应器实现甲烷化反应及反应热量移取,其中管壳式反应器内部的列管 33 内装填甲烷化催化剂 4 构成甲烷化催化反应床层,反应器壳程(即为列管 33 与反应器腔体之间以及列管 33 之间留有的空隙,)内装有过热水换热介质;合成气甲烷化反应的原料气以含有一氧化碳和氢气的混合气体作为原料,首先通过换热升温到一定温度后,由管壳式反应器底部进入,经气体分布板后经由反应器内部列管的甲烷化催化反应床层上行,在甲烷化催化剂 4 作用下,含有一氧化碳和氢气的合成反应气完成甲烷化反应,反应放出的热量通过管壳式反应器中温度为 100 至 550℃ 的过热水换热介质的相变吸热带出反应器,并副产过热蒸汽;甲烷化反应出口产物气体经原料气换热后进入冷凝器水冷,然后进入气液分离器实现气相产物和液相产物分离;整个工艺过程产生的过热蒸汽可用于外供发电或供给本反应过程中水汽变换反应中用于调节反应原料气的氢碳比;补给水泵 6 将冷凝器中输出的热水注入汽包 8,以保持汽包 8 中液位高度不变。

[0022] 本发明的管壳式反应器为耐温耐压材料的容器,合成气甲烷化反应在常压或高压下进行,采用过热水作为移热介质,通过过热水部分汽化过程中的相变吸热,带走甲烷化反应产生的热量。

[0023] 本发明通过调整管壳式反应器的列管直径和数目,或者通过修饰列管外壁性状

等,增大换热面积,提高反应装置的产能和效率。

[0024] 本发明还可以通过调整移热介质的温度和压力,实现不同生产效率下反应强放热的移出。

[0025] 本发明的移热介质表现出高温特征,避免了列管与水平气体分布板连接处存在的较大的温差应力;移热介质还表现出高压特征,使得过热水可以缓慢汽化,减小了迅速汽化过程中涡流的振动应力。

[0026] 本发明的技术效果十分显著:

[0027] 本发明的合成气完全甲烷化反应装置,通过过热水换热介质的相变吸热,有效提高了传热速率和反应热量回收利用的效率,并简化了工艺过程,增大了反应器的操作范围;另外,该合成气完全甲烷化反应装置的管壳式反应器移热方法大大改善了甲烷化固定床工艺中反应器的受力状况,提高了设备运行可靠性和稳定性。

附图说明

[0028] 图 1 为本发明合成气完全甲烷化反应装置的结构示意图;

[0029] 图 2 为一实施例中列管分布的示意图。

具体实施方式

[0030] 下面结合附图及实施例进一步描述本发明。

[0031] 图 1 为本实施例的合成气完全甲烷化反应装置的结构示意图,由图 1 可知,本发明提供的本发明提供的合成气完全甲烷化反应装置,其包括:一管壳式反应器、一换热器 2、一汽包 8、一补给水泵 6、一冷凝器 10 和一气液分离器 11;

[0032] 所述管壳式反应器由反应器腔体、分别固定于反应器腔体内腔上部和底部腔壁上的将所述反应器腔体分为上部腔室 3、中部腔室和底部腔室 31 三部分的下水平气体分布板 32' 和上水平气体分布板 32,及由列管构成的列管阵列组成;所述下水平气体分布板 32' 和上水平气体分布板 32 上分别开有上下对应的一组通孔,列管阵列中的列管 33 分别装于所述下水平气体分布板 32' 和上水平气体分布板 32 的所述通孔上;所述列管 33 中装填有甲烷化催化剂 4 构成甲烷化催化反应床层;所述列管 33 与反应器腔体之间以及所述列管 33 之间留有空隙,所述空隙由中部汽相部分和中部液相部分组成,所述中部液相部分内装有温度为 100 至 550℃的过热水换热介质,所述上部汽相部分内充满水蒸汽;

[0033] 所述换热器 2 入口与合成气原料气气源相连通,原料气经换热升温后由换热器 2 出口通过管道从反应器腔体底部进入底部腔室并与所述列管阵列中的所有列管 33 相连通;

[0034] 所述汽包 8 底部通过管道与所述空隙的中部液相部分相连通;汽包 8 上部通过管道与空隙的中部气相部分相连通;

[0035] 所述补给水泵 6 通过管道与所述汽包 8 相连通,并在相连通的管道上安装一水量调节阀 7;

[0036] 所述冷凝器 10 底部与所述气液分离器 11 顶部相连通;所述冷凝器 10 下部与所述补给水泵 6 相连通;所述冷凝器 10 顶部与所述换热器 2 相连通;

[0037] 所述汽包 8 顶端装有带压力调节阀 9 的过热蒸汽输出口管 14;

- [0038] 所述冷凝器 10 上部装有冷凝水入口管；
- [0039] 所述气液分离器 11 顶端装有合成气甲烷化后的产物出口管 12；所述气液分离器 11 底端装有副产品出口管 13。
- [0040] 所述列管阵列中相邻的列管 33 的轴心呈三角形或矩形排列。
- [0041] 所述三角形为正三角形，所述矩形为正方形。
- [0042] 所述列管 33 横截面形状为圆形、方形或多边形。
- [0043] 所述列管直径为 10-100mm，管心距为 15-150mm。
- [0044] 所述列管为铸造列管或为外壁上添加翅片的列管。
- [0045] 本实施例的列管阵列中相邻的列管 33 的轴心呈正三角形排列，其效果最佳。
- [0046] 本实施例的列管 33 横截面形状为圆形（当然也可以为方形或多边形）。
- [0047] 本实施例的合成气为含有一氧化碳和氢气的混合气体；
- [0048] 本实施例所用甲烷化催化剂 4 为 Ni 含量为 40-52wt% 的氧化铝负载镍系甲烷化催化剂。
- [0049] 本实施例的列管直径为 20mm，管心距为 30mm（可根据需要将列管直径控制在 10-100mm，管心距控制在 15-150mm 之间）。
- [0050] 使用本发明的合成气完全甲烷化反应装置进行合成气完全甲烷化集成化反应的步骤如下：
- [0051] 本发明的反应器腔体内注入过热水换热介质 5；列管内装填氧化铝负载镍系甲烷化催化剂 4（Ni 含量为 40-52%）构成的甲烷化催化反应床层；首先通入氮气吹扫本发明装置，并将吹扫用氮气逐渐加热到 500℃，使得列管内的甲烷化催化反应床层温度升温到 420℃后停止吹扫，并保证本发明的反应装置内无氧气存在；
- [0052] 再将氮气吹扫气路切换成吹入氢气，保持氢气吹入口预热温度为 400-450℃，对列管内催化剂 4 进行活化 4-6h；催化剂活化完毕后，采用补给水泵 6 将移热用水经由汽包 8 注入反应器腔体中，期间需要在汽包 8 入口前采用辅助加热炉将所述移热用水预热到 300-350℃，可以通过压力调节阀 9 控制水的温度为 260-300℃，对应压力为 4.7-8.6MPa，同时待列管 33 中的催化剂 4（甲烷化催化反应床层）温度稳定为 260-280℃后，将含有一氧化碳和氢气的合成气由原料气进口 1 经换热器 2 换热升温后由管壳式反应器底部进入反应器列管中；合成原料气组成为：氢气 61.8%，一氧化碳 20.2%，氮气 18.0%，经换热器 2 预热升温后原料气的反应入口温度为 160-240℃，压力为 1.5-3.0MPa，反应空速 6000-8000h⁻¹；反应开始后，列管 33 中的催化剂 4（甲烷化催化反应床层）快速升温，调节水量调节阀 7 和压力调节阀 9，使得列管 33 中的催化剂 4（甲烷化催化反应床层）温度控制在 320-420℃，高压过热水 5 的温度控制在 220-260℃，对应过热蒸汽压力为 2.3-4.7MPa；反应系统稳定后，控制列管 33 中的催化剂 4（甲烷化催化反应床层）中心的反应温度为 380-390℃，此时一氧化碳的单程转化率为大于 99%，甲烷选择性为 78-86%，副产过热蒸汽压力为 2.4-2.8MPa；所得反应产物和原料气换热后，经冷凝器 10 继续冷却后进入气液分离器 11，分离得到富含甲烷的气相产物和含有微量有机物的水溶液分别经气相产物输出口 12 和液相产物输出口 13 进入后续的净化工艺。冷凝器 10 所用的冷凝水出口温度为 40-70℃，用于反应器换热的补给用水；其反应过程中副产的过热蒸汽由过热蒸汽输出口 15 外供。

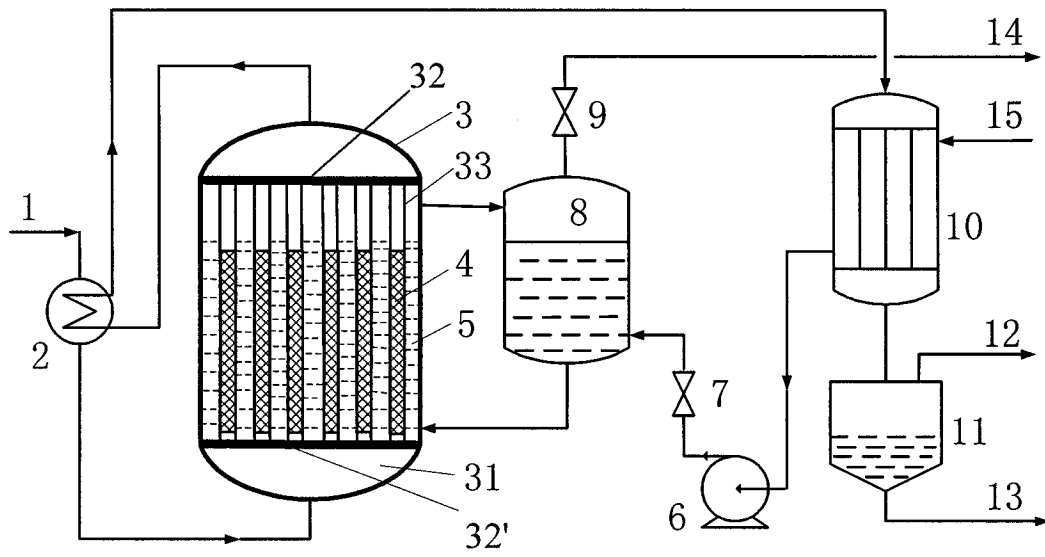


图 1

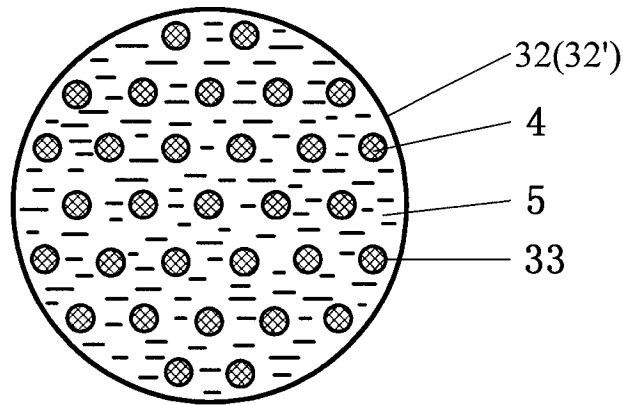


图 2