

新型甲烷化反应器及其系统的研究

苗强*,王理

(北京低碳清洁能源研究所,北京 102209)

摘要:介绍了几种新型甲烷化反应器及其系统的研究。所述系统均包括1个甲烷化反应器、至少1个吸附剂再生器和至少1个位于反应器中的反应吸附区,在反应吸附区中同时存在甲烷化反应催化剂颗粒和能吸附CO₂与硫化物气体的吸附剂颗粒。几种新型甲烷化反应器中,反应吸附区呈现不同的结构和工作原理。

关键词:合成气;甲烷化;反应吸附区;吸附剂;再生器;催化剂;反应器系统

中图分类号:TQ545

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0108-04

Study on novel methanation reactors

MIAO Qiang*, WANG Li

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China)

Abstract: Several novel methanation reactors are introduced in this study. Each system comprises a methanation reactor, at least one sorbent regenerator and at least one reaction-sorption zone within the reactor. The methanation catalyst particles and sorbent particles are capable to adsorb CO₂ and sulfide gas in the reaction-sorption zone at the same time. In addition, there are different structures and operation mechanism in reaction-sorption zones for these novel methanation reactors.

Key words: syngas; methanation; reaction-sorption zone; sorbent; regenerator; catalyst; reactor

甲烷化反应是将固体碳材料,例如煤炭和生物质转化为合成天然气(或替代天然气, SNG)的关键性步骤。在这一步骤中,富含一氧化碳、二氧化碳和氢的气化产物流(通常称为合成气)通过可逆的甲烷化反应被转化为作为管道级质量产物的富含CH₄的气体(合成天然气)。

目前,国际商业化煤制合成天然气技术以两步法为主,主要包括煤气化生产合成气和合成气完全甲烷化生产代用天然气两步,其中完全甲烷化关键技术由国外Lurgi、Topsoe、DAVY等少数公司掌握^[1]。

两步法煤制天然气工艺路线采用Ni基甲烷化催化剂,由于该催化剂抗积碳能力差且不耐硫,因此煤气化得到的合成气必须先经过水汽变换、酸性气体脱除(H₂S < 0.1 × 10⁻⁶)等步骤得到适合比例的H₂、CO、CO₂,再经甲烷化反应得到富含甲烷的代用天然气^[2]。煤制天然气的关键技术在于甲烷化合成技术。采用上述甲烷化工艺,水汽变换和脱硫净化成本很高^[1]。

尽管甲烷化反应工艺路线存在上述问题,但有关甲烷化工艺的研究现在主要集中在甲烷化催化剂、甲烷化工艺参数的优化以及甲烷化反应机理上,有关这些研究的文章也有报道,例如MgO对Ni/

Al₂O₃催化剂CO甲烷化性能的影响^[3]、基于Aspen Plus软件的甲烷化工艺模型^[4]和一氧化碳甲烷化反应的研究进展^[5],但有关新型甲烷化反应器的研究鲜见报道。

近年来,北京低碳清洁能源研究所的研究人员一直致力于新型甲烷化反应器的设计与研究,技术思路是通过在甲烷化反应进行时用吸附剂从反应系统中快速除去CO₂和硫化物气体、例如H₂S和COS,并且对吸附剂进行再生,从而使甲烷化反应的平衡推向形成CH₄的一端,由此可得到更高的CH₄产率。

1 新型甲烷化反应器及其系统的研究介绍

1.1 多层流化床下导式甲烷化反应器及其系统

北京低碳清洁能源研究所刘科和秦强提出了一种新型多层流化床下导式甲烷化反应器及其系统^[6]。

该系统如图1所示,包括1个流化床反应器和1个吸附剂再生器,所述流化床反应器可包括2个反应-吸附区105、3个吸附区112、3个热交换器110和2个在气体离开反应器和吸附剂再生器前从其中分离出固体颗粒的旋风机/旋风机组联111。

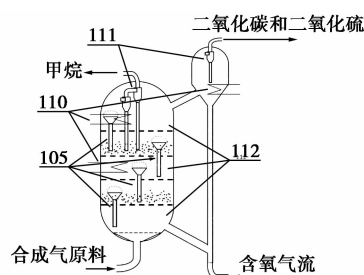


图1 新型多层流化床下导式甲烷化反应器系统结构示意图

在反应-吸附区 105 中,合成气的甲烷化反应和对 CO_2 、硫化物气体的吸附同时发生,而在吸附区 112 中,仅发生 CO_2 和硫化物气体的吸附,以进一步除去 CO_2 和硫化物气体。反应-吸附区 105 和吸附区 112 及其各下导管可以交错方式排列,从而快速去除 CO_2 和硫化物气体。在这样排列方式下,吸附剂颗粒不得不在催化剂/吸附剂颗粒的流化床中运动更长的距离,从而使得混合更有效,由此会得到更好的吸附效果。

吸附区 112 之一可位于反应器的底部,使得大部分硫化物气体在遇到最低的反应-吸附区 105 中的催化剂颗粒之前就被除掉,从而更加减少甲烷化催化剂的中毒可能。这意味着可以使用低耐硫,甚至不耐硫的催化剂。另外,吸附区 112 中因吸附产生的热可以被用作热源以将合成气预热至甲烷化反应可接受的温度。

如图 1 所示,在反应器流化床作用下,催化剂和吸附剂颗粒被流化并漂浮在穿孔板上方,由于吸附剂颗粒的粒度比催化剂颗粒的粒度小得多,导致废吸附剂颗粒的重量比催化剂颗粒的重量也小得多,因此,废吸附剂颗粒相对于穿孔板的流化或漂浮高度比催化剂颗粒高得多,所以,废吸附剂能够接近或到达下导管的喇叭形开口处,当废吸附剂到达或靠近下导管的喇叭形开口处时,将通过覆盖下导管喇叭形开口的筛网,喇叭形开口上的筛网允许废吸附剂小颗粒通过,而将催化剂大颗粒保留在反应-吸附区 105 中。通过筛网的废吸附剂颗粒向下穿过下导管并进入穿孔板之下的空间内。最后,废吸附剂通过管道离开反应器,并被送入吸附剂再生器中再生,这样催化剂颗粒和废吸附剂颗粒实现自动分离。

1.2 具有独石通道结构的甲烷化反应器及其系统

北京低碳清洁能源研究所孙琦、王勇、王理和刘科提出了一种新型具有独石通道结构的甲烷化反应器及其系统^[7]。

该系统如图 2 所示,包括 1 个流化床反应器和 1 个吸附剂再生器,所述反应器可包括 2 个具有独石通道结构的反应吸附区 105、3 个吸附剂区 105'、3 个热交换器 110 和 2 个在气-固混合物离开反应器和吸附剂再生器前从其中分离出固体颗粒,例如废吸附剂固体颗粒的旋风机或旋风机级联 111。

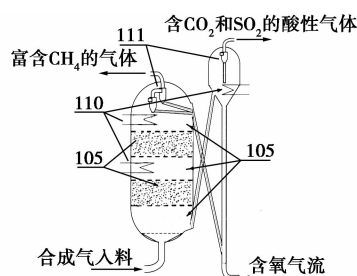


图2 新型具有独石通道结构的甲烷化反应器系统结构示意图

上述独石通道结构为各种具有贯穿和/或连通通道的结构,例如为蜂窝结构、网络结构、多重并联筛网结构或泡沫结构。通过常规的浸渍技术或涂敷技术,将甲烷化反应催化剂浸渍、涂覆或加载在上述独石通道结构的通道壁上。独石通道结构的单个通道截面最小直径大于所述吸附剂颗粒的最大直径。设置特定震动装置以使独石通道结构的反应吸附区 105 可连续或定期进行纵向和/或横向震动,这样,吸附剂颗粒被沉积在独石通道结构的通道中堵塞通道的几率大大降低。

在独石通道结构的反应吸附区 105 中,吸附剂颗粒通过吸附快速除去其中的 CO_2 和硫化物气体,合成气又在被涂覆或加载在独石通道结构的通道壁上的甲烷化反应催化剂的催化作用下发生甲烷化反应。

在独石通道结构的反应吸附区 105 上和下还可形成 2 个如图 2 所示的吸附区 105',在上述吸附区 105' 中,合成气并不发生甲烷化反应,但吸附剂却在吸附合成气中的 CO_2 和硫化物气体。

1.3 夹层结构的甲烷化反应器及其系统

北京低碳清洁能源研究所王理等提出了一种新型夹层结构的甲烷化反应器及其系统^[8]。

该系统如图 3 所示,包括 1 个流化床反应器 100 和 2 个吸附剂再生器 200,流化床反应器 100 用于进行甲烷化反应,同时用吸附剂从反应器 100 中快速除去 CO_2 和硫化物气体,吸附剂再生器 200 将废吸附剂转化为再生吸附剂,并将其循环回反应器 100 中。

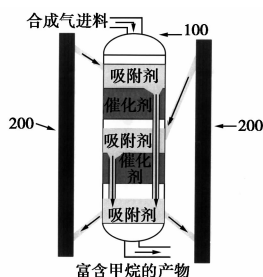


图 3 新型夹层结构的甲烷化反应器及其系统结构示意图

上述流化床反应器可包括 3 个吸附区(吸附剂区)和 2 个反应区(催化剂区)。合成气首先进入反应器 100 中的第一个吸附区之上的空间内,并随后进入第一个吸附区中,新鲜/再生的吸附剂通过管线被加入到第一个吸附剂区中,在此与合成气中的 CO_2 和硫化物气体反应以捕捉 CO_2 和硫化物气体,随后流入第一个吸附剂区之下的甲烷化反应区(催化剂区)中,其间合成气在催化剂作用下,发生甲烷化反应生成甲烷、二氧化碳和水;合成气再进入第二个吸附剂区,吸附在第一个甲烷化反应区(催化剂区)中形成的二氧化碳和来自合成气入料的残余 CO_2 和硫化物气体;之后,合成气进入第二个吸附剂区以下的第二个甲烷化反应区(催化剂区),合成气再次在催化剂作用下,发生甲烷化反应;随后,合成气进入第三个吸附剂区,吸附第二个甲烷化反应区(催化剂区)中形成的二氧化碳和来自第一个甲烷化反应区(催化剂区)和合成气入料的残余 CO_2 和硫化物气体;最后进入第三个吸附剂区以下的空间内,并通过管线离开反应器,进入再生器中再生。

在上述甲烷化反应器及其系统中,吸附区(吸附剂区)和反应区(催化剂区)以夹层形式交错布置使得在甲烷化反应进行之前、之间或之后 CO_2 和硫化物气体能从反应体系中被快速除去。

1.4 同轴闭合夹层结构的甲烷化反应器及其系统

北京低碳清洁能源研究所王理和苗强提出了一种新型同轴闭合夹层结构的甲烷化反应器及其系统^[9]。

所述系统包括 1 个反应器和至少 1 个吸附剂再生器,在反应器内合成气入口和富含 CH_4 气体出口之间具有至少 1 个为同轴闭合夹层结构的反应吸附区,所述同轴闭合夹层结构包括 N 个甲烷化反应催化剂同轴闭合夹层、 N 个或 $N+1$ 个与上述 N 个甲烷化反应催化剂同轴闭合夹层呈交错排列的吸附剂同轴闭合夹层,其中 N 为大于或等于 1 的整数。

如图 4 所示,在 $N=1$ 的情况下,合成气可通过入口 101 进入反应器 100 中的反应吸附区的吸附剂轴芯空间内,新鲜/再生吸附剂通过管线 104 加入到上述吸附剂轴芯中,在此与 CO_2 和硫化物气体反应以捕捉 CO_2 和硫化物气体,这样,来自合成气中的绝大部分 CO_2 和硫化物气体被其中的吸附剂吸附而被除去;随后,合成气流入紧邻吸附剂轴芯的甲烷化反应催化剂同轴闭合夹层 105 中,其间合成气在甲烷化反应催化剂作用下,发生甲烷化反应,生成甲烷、二氧化碳和水,之后,合成气再进入与上述催化剂同轴闭合夹层相邻的吸附剂同轴闭合夹层 105' 中,同样,新鲜/再生吸附剂通过管线 104 被加入到吸附剂同轴闭合夹层 105' 中,在催化剂同轴闭合夹层中形成的二氧化碳和来自合成气入料的残余 CO_2 和硫化物气体在此被吸附剂进一步除去。

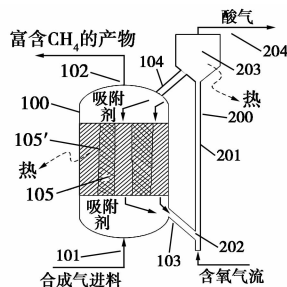


图 4 新型同轴闭合夹层结构甲烷化反应器系统结构示意图

1.5 流化磁控甲烷化反应器及其系统

北京低碳清洁能源研究所苗强提出了一种新型流化磁控甲烷化反应器及其系统^[10]。

上述系统包括 1 个流化磁控反应器和 1 个吸附剂再生器,并且流化磁控反应器包括至少 1 个反应-吸附区,反应-吸附区含有甲烷化催化剂和吸收二氧化碳和/或硫化物气体的吸附剂,如图 5 所示,通过施加磁场使磁性甲烷化催化剂颗粒相对于流动的非磁性吸附剂颗粒处于基本静止的状态。

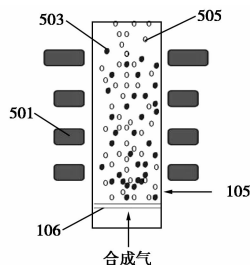


图 5 在流化磁控反应器反应吸附区施加磁场的示意图

如图5所示,为了最大程度地使磁性催化剂颗粒503在反应-吸附区105中基本保持静止,在反应-吸附区105的侧面四周设置至少1个外加磁场501,外加磁场的强度应使磁性催化剂颗粒503在气-固二相反应物料中分布均匀,并在气-固二相反应物料流化或流动时处于相对静止的状态。在上述流化磁控甲烷化反应器系统中,在进行甲烷化反应时可快速从反应体系中除去CO₂和硫化物气体,而通过施加磁场使磁性甲烷化催化剂颗粒相对于流动的非磁性吸附剂颗粒处于基本静止的状态,从而实现了催化剂颗粒和吸附剂颗粒的自动分离。

2 新型甲烷化反应器系统模拟反应评价

表1是上述几种新型甲烷化反应器系统的模拟反应评价数据。

表1 反应器系统的模拟反应评价

	富含甲烷的 气体/mol	甲烷体积 分数/%	CO总 转化率/%
CN102040441A ^[6]	26.18	90.0	95.2
CN102126906A ^[7]	26.25	88.7	95.0
CN101982448A ^[8]	26.20	91.0	94.8
CN102371136A ^[9]	26.20	89.6	95.1
CN103464059A ^[10]	26.24	90.0	95.1

注:表1中富含甲烷的气体代表100 mol合成气获得的去除了CO₂的富含甲烷的气体的摩尔数;甲烷体积分数为在反应器出口处的气体中甲烷(干基)的体积分数。

3 结论与展望

上述几种新型甲烷化反应器系统具有以下优点。

(1)作为反应产物的CO₂和硫化物气体从反应系统中被快速除去,使得反应速率大大提高。

(2)系统不仅可使用低耐硫,甚至非耐硫催化剂,而且不需要对合成气原料进行脱硫预处理。

(3)得到的富含CH₄的气体更纯,使得富含CH₄气体的后处理非常容易,并显著降低了处理成本。

(4)通过使用吸附剂再生器,吸附剂的消耗量大大降低,由此也降低了吸附剂的使用成本。

上述几种新型甲烷化反应器及其系统与常规甲烷化反应器及其系统相比,无疑具有很多优点。尽管这些甲烷化反应器及其系统的研究和设计还处于初始摸索阶段,然而一旦它们技术成熟并达到实用程度,无疑会对甲烷化反应工艺,甚至是整个煤制天然气行业带来革命性的技术革新。

参考文献

- [1] 孙琦,孙守理,秦绍东,等. 新型耐硫直接甲烷化过程及催化剂开发[J]. 化工进展,2012,31(s1):226-228.
- [2] Kopyscinski J, Schildhauer T, Biollaz S. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass-A technology review from 1950-2009[J]. Fuel,2010,89:1763-1783.
- [3] 杨霞,郑涛涛,汪国高,等. MgO对Ni/Al₂O₃催化剂CO甲烷化性能的影响[J]. 现代化工,2014,34(1):90-94.
- [4] 何一夫. 基于ASPEN PLUS软件的甲烷化工艺模型[J]. 现代化工,2012,32(4):107-109.
- [5] 史俊高,田原宇,刘霞,等. 一氧化碳甲烷化反应的研究进展[J]. 现代化工,2012,32(7):43-46.
- [6] 北京低碳清洁能源研究所. 生产富含CH₄气体的系统以及用该系统生产富含CH₄气体的方法:CN,102040441A[P]. 2011-05-04.
- [7] 北京低碳清洁能源研究所. 生产富含CH₄气体的具有独石通道结构的反应器系统以及用该系统生产富含CH₄气体的方法:CN,102126906A[P]. 2011-07-20.
- [8] 北京低碳清洁能源研究所. 生产富含CH₄气体的系统以及用该系统生产富含CH₄气体的方法:CN,101982448A[P]. 2011-03-02.
- [9] 北京低碳清洁能源研究所. 生产富含CH₄气体的具有同轴闭合夹层结构的反应器系统以及用该系统生产富含CH₄气体的方法:CN,102371136A[P]. 2012-03-14.
- [10] 北京低碳清洁能源研究所. 甲烷化流化磁控反应器系统:CN,103464059A[P]. 2013-12-25. ■

CAS 选择中国举办 2015 解决方案论坛首站

美国化学会(以下简称“ACS”)旗下的美国化学文摘社(以下简称“CAS”)作为全球化学信息提供的权威机构,于2015年7月1日在北京举行了首届CAS解决方案论坛。此次论坛面向科学信息行业,旨在为与会者搭建沟通交流的平台,分享经验。

继2015年2月份发布为知识产权专业人员提供核心生物医药信息及专利内容的最新版STN®之后,CAS于2015

年第一季度推出了两大全新解决方案——PatentPak™和NCI™ Global,继续拓宽创新渠道。应用于SciFinder®的PatentPak™将科研人员在繁杂的专利文献中定位所需化学信息的时间缩短一半。NCI™ Global是信息检索层面推出的新产品,可以提供最精确的化学信息,以满足化学品合规需求。CAS将一如既往,提升服务质量并扩大服务范围,致力于帮助中国科学家和知识产权从业人员。(肖尹)