

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 19/24 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580020149.5

[43] 公开日 2007年7月11日

[11] 公开号 CN 1997447A

[22] 申请日 2005.4.7

[21] 申请号 200580020149.5

[30] 优先权

[32] 2004.4.20 [33] GB [31] 0408896.9

[86] 国际申请 PCT/GB2005/001356 2005.4.7

[87] 国际公布 WO2005/102511 英 2005.11.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.18

[71] 申请人 康帕克特 GTL 有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 M·J·鲍

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 曾祥交 赵辛

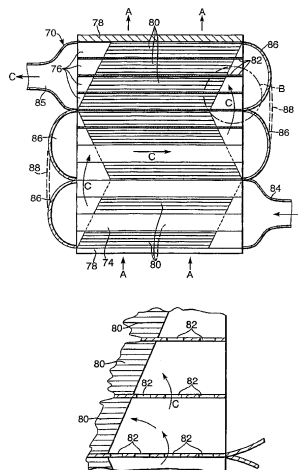
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称

带有可拆卸式催化结构的板式反应器

[57] 摘要

一种紧凑的催化反应器，其包括限定了多个交替地设置在叠组中的第一和第二流动通道的一组板材(72, 74, 75)；其中将发生化学反应的每个流动通道由穿过至少一个板材的笔直通道来限定，各个笔直通道包含结合有金属衬底的可拆卸的气体可透过的催化剂结构(80)。所述第一流动通道(76)定向在与所述第二流动通道(77)相垂直的方向上，并且在所述叠组中的连续第二流动通道之间，所述反应器限定了至少三个并列的第一流动通道(76)；并且所述反应器包括分流装置(82; 88)，使得所述第一流体在从所述入口流向所述出口时，必须接连地流过至少三个这样的第一流动通道(76)。因此，整个流路可以是大致并流或逆流的。



1. 一种紧凑的催化反应器，包括多个设置成叠组并结合在一起的金属片材(72,74,75)，所述叠组限定了多个用于第一流体的第一流动通道(76)，所述第一流动通道与多个用于第二流体的第二流动通道(77)交替地设置在所述叠组中，从而确保在所述第一流体和第二流体之间的良好热接触，每个所述流动通道(76,77)被限定在相应的一对相邻片材之间；其中将发生化学反应的每个流动通道笔直地穿过所述叠组，并且包含结合有金属衬底的可拆卸的气体可透过的催化剂结构(80)；以及用于所述第一流体的入口(84)和出口(85)；所述第一流动通道(76)定向在与所述第二流动通道(77)的方向相垂直的方向上；其特征在于，在所述叠组中的连续第二流动通道(77)之间，所述反应器限定了至少三个并列的第一流动通道(76)；并且所述反应器包括分流装置(82；88)，使得所述第一流体在从所述入口流向所述出口时，必须接连地流过至少三个第一流动通道(76)。

2. 根据权利要求1所述的反应器，其特征在于，所述分流装置包括连接在所述叠组相对表面上的集管(88)。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的反应器，其特征在于，所述分流装置包括连接流路(82)，其在连续的并列的第一流动通道的末端部分之间提供了连通，所述连接流路提供了在与所述第二流动通道(77)的定向大致平行的方向上的流动。

4. 根据权利要求3所述的反应器，其特征在于，所述连接流路由孔或开孔(82)限定。

5. 根据权利要求3所述的反应器，其特征在于，所述连接流路由限定了连接流路分段(97)的装置来限定。

6. 根据前面权利要求中任一权项所述的反应器，其特征在于，所述直通通道由在厚板中加工出的凹槽来限定。

7. 根据权利要求1至5中任一权项所述的反应器，其特征在于，

所述直通通道由沿着薄板(74,75)延伸的造型来形成。

8. 根据上述权利要求中任一权项所述的反应器,其特征在于,各催化剂结构(80)成形成可将所述流动通道分成多个平行的流动子通道,其中催化材料位于各个所述子通道中的表面上。

5 9. 一种用于处理包括甲烷的气流以获得长链烃的设备,所述设备包括用于蒸汽/甲烷重整的第一反应器和用于费托合成的第二反应器,其中,各反应器包括根据上述权利要求中任一权项所述的反应器。

带有可拆卸式催化结构的板式反应器

- 5 本发明涉及一种适用于在化学工艺中将天然气转变成链烃的催化反应器，以及包括这种催化反应器以执行所述工艺的设备。

在专利 WO 01/51194 和 WO 03/048034(Accentus plc) 所描述的工艺中，甲烷与蒸汽在第一催化反应器中反应而生成一氧化碳和氢气；然后，所得的气体混合物用来在第二催化反应器中进行费托
10 (Fischer-Tropsch) 合成。总的结果是将甲烷转化为更高分子量的烃，其在环境条件下通常为液态或固态。该工艺的两个阶段，即蒸汽/甲烷重整和费托合成，需要不同的催化剂，并且描述了为每一个阶段使用的催化反应器。当反应分别为吸热反应和放热反应时，相应地，催化反应器能使热量传输到反应气体或者能使热量从反应气体
15 中传输出来。用于两个不同阶段的反应器必须遵守若干不同的必需条件：费托合成通常在比蒸汽/甲烷重整更高的压力、但更低的温度下进行；并且在费托反应器的传热通道中只需要冷却剂流体，而蒸汽/甲烷重整所需的热量通常将由燃烧来提供，并且还将需要合适的
20 催化剂。

根据本发明，提供了一种紧凑的催化反应器，其包括多个设置成叠组并结合在一起的金属片材，所述叠组限定了多个用于第一流体的第一流动通道，所述第一流动通道与多个用于第二流体的第二
25 流动通道交替设置在叠组中，从而确保在所述第一流体和第二流体之间的良好热接触，每个流动通道限定在相应的一对相邻片材之间；其中发生化学反应的每个流动通道直接穿过叠组，并包含结合有金属衬底的可拆卸的气体可透过的催化剂结构；以及用于第一流体的入口和出口；第一流动通道定向在与第二流动通道垂直的方向上；

其中，在叠组中的连续的第二流动通道之间，反应器限定了至少三个并列的第一流动通道；

并且反应器包括分流装置，使得第一流体在从入口流向出口时必须接连地流过所述至少三个第一流动通道。

5 在一个实施例中，分流装置包括连接在叠组的相对表面上的集管。作为备选，分流装置可包括连接流路，其在连续的并列的第一流动通道的末端部分之间提供了连通，连接流路提供了在与第二流动通道定向大致平行的方向上的流动。这些连接流路可由孔或开孔来限定，或通过限定连接流路分段的装置来限定。在连续的并列的
10 第一流动通道的末端部分之间的流通能力由连接流路提供的情况下，不需要经由集管的任何流路来连接连续的第一流动通道。在各种情况下，整个流型具有 Z 字形或蛇形的流路，其相对于第二流动通道中的流路至少是部分逆流或并流的。这可改善在第一及第二气体流动通道之间的传热。

15 反应器可包括扁平板材的叠组，板材中的凹槽限定了第一和第二流动通道。作为备选，流动通道可由加工成造型(castellated)并与扁平片材交替地叠起来的薄金属片材限定；流动通道的边缘可由密封条限定。为了确保所需的良好热接触，所述第一和第二气体流动通道可以具有 10mm 至 2mm 的深度，该深度优选小于 6 毫米，更优选
20 在 2mm 至 5mm 的范围内。形成反应器模块的板材叠组通过例如扩散焊、钎焊或热等静压而结合在一起。制成反应器的材料将取决于操作温度和所暴露于其中的气体。例如，在反应器用于蒸汽重整的情况下，合适的金属是用于高温用途的铁/镍/铬合金，例如海恩斯 HR-120 或铬镍铁合金 800HT(商标)等类似的材料。

25 如果第一流动通道由相应板材中的凹槽限定，并且这些凹槽被平台分开时，那么在各凹槽的末端附近可限定穿过平台的开孔或孔，从而在相邻的凹槽之间限定连接流路。

催化剂结构优选具有金属衬底，以提供强度，并增强在催化剂

结构中由传导引起的传热，以防止热点。通常金属衬底将被覆包含有活性催化材料的陶瓷覆层。用于催化剂结构的金属衬底优选是钢合金，当加热时，其形成了氧化铝的附着性表面覆层，例如含铝的铁素体钢(如 Fecralloy(TM))。当这种金属在空气中加热时，其会形成氧化铝的附着性氧化物覆层，该覆层能保护所述合金免受进一步的氧化和腐蚀。当陶瓷覆层是氧化铝时，这看来似乎是结合在该表面上的氧化物覆层上。各催化剂结构优选加工成可将流动通道划分成多个平行的流动子通道，催化材料位于各个子通道中的表面上。衬底可以是箔片、金属丝网或毡膜，其可为波纹状、凹陷状或褶皱的；
5 优选的衬底是例如厚度小于 $100\mu\text{m}$ 的薄金属箔片。

因而，在一个实施例中，催化剂结构包括波纹状的金属箔片。催化剂结构不是结构化的，也就是说，其并不显著地有助于反应器的机械强度，从而可将这种催化剂结构插入到各流动通道中，使催化剂适合于相应的反应。这种催化剂结构可从反应器的通道中拆卸
15 下来，从而在催化剂用过时可更换它。

可根据本发明来构造适用于甲烷/蒸汽重整反应或用于费托合成的反应器。因此，用于处理天然气以获得较长链烃的设备可包括使甲烷和蒸汽起反应以形成合成气的本发明的蒸汽/甲烷重整反应器，以及用以产生较长链烃的本发明的费托反应器。在蒸汽/甲烷重整反应器中，第一和第二气体流动通道的深度均优选小于 5mm ，更
20 优选小于 3mm ；在费托反应器的情形下，用于反应的通道的深度优选小于 10mm 。

这类反应器提供了较短的扩散路径长度，因而热量和质量的传递速率可以较高，使得化学反应的速率可以较高。因此，这种反应器可提供较高的功率密度。在各种情况下，流动方向优选是至少部分地并流的。在用于蒸汽甲烷重整的反应器的情况下，需要在重整通道的出口具有峰值温度，并且这最容易利用并流来获得。对于费托反应器而言，优选在费托通道的出口附近具有最热的冷却剂，以
25

抑制固相沉积，因此再次优选并流。

分流装置优选使得第一流体必须接连地流过不超过十个的第一流动通道，例如接连地流过五个流动通道。

5 下面将结合附图仅以示例方式对本发明作进一步的和更具体的描述，其中：

图 1 显示了包括本发明反应器的化学设备的流程图；

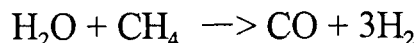
图 2 显示了适合于蒸汽/甲烷重整的反应器的截面图；

图 3 显示了局部剖视的图 2 所示反应器的部分的平面图；

10 图 3a 以更大比例显示了图 2 所示反应器的部分；和

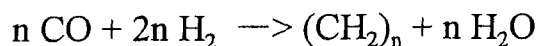
图 4 显示了适于费托合成的反应器的概略平面图。

本发明与用于将天然气(主要是甲烷)转化成长链烃的化学工艺相关。这个工艺的第一阶段包括蒸汽/甲烷重整，就是说使天然气和
15 蒸汽混合，使其经历以下类型的反应：



该反应是吸热反应，并且可以通过第一气体流动通道中的铑或铂/铑催化剂进行催化。引起该反应所需要的热量可以通过可燃性气体例如甲烷或氢的燃烧来提供，这种燃烧是放热的，并且可通过相
20 邻的第二气体流动通道中的钌催化剂进行催化。在这两种情况下，催化剂优选位于稳定的氧化铝载体上，该氧化铝载体在金属衬底上形成了通常小于 100 μm 厚的覆层。这种燃烧反应可在大气压下进行，但重整反应可在 4 至 5 个大气压下进行。燃烧所产生的热量将通过使相邻通道分开的金属片材来传导。

25 然后，蒸汽/甲烷重整所产生的气体混合物用于执行费托合成，以产生长链烃，也就是说：



这是一种通常在 190-280 $^\circ\text{C}$ ，例如 210 $^\circ\text{C}$ 的较高温度下，并且通

常在 1.8-2.1MPa(绝对值), 例如 2.0MPa 的较高压力下, 在存在诸如铁、钴或与钾促进剂相融合的磁铁等催化剂的条件下进行的放热反应。用于费托合成的优选催化剂包括比表面积为 140-230m²/g 的 γ -氧化铝覆层, 其具有大约 10-40%的钴(同氧化铝的重量比), 并具有小于钴重量 10%的例如钨、铂或钌等促进剂。

现在参看图 1, 其以其中显示了设备部件的流程图显示了整个化学工艺。在这个示例中, 天然气供料 5 由主要的甲烷和一定百分比的更高烃 C₂ 至 C₁₁ 组成。通常这些高级烃根据天然气源的情况而高达 10%v/v。气体供料 5 可处于例如 1.0MPa(10 个大气压)的压力下。

10 气体压力由阀门调整到 8 至 0.6MPa, 之后在热交换器 10 中, 利用催化燃烧排出的热气体而将气体 5 预热到大约 400°C, 之后供给到固体床脱硫系统 12 中, 其将气体中的硫含量减少到 0.1ppm 或更少。然后在例如流体旋涡混合器 14 中将脱硫后的天然气 5 和蒸汽混合。在热交换器 16 中, 利用催化燃烧的热废气来加热气体/蒸汽的混合物, 使得气体混合物达到 500°C 的温度。混合物进入绝热的固定床预重整器 18, 在这里它与基于镍或铂/铑的甲烷化催化剂接触。高级烃和蒸汽起反应, 以形成甲烷和 CO。

气体在通常为 450°C 的较低温度下离开预重整器 18。然后在进入重整器 20 之前, 通过阀门 19 将压力下调至 0.45MPa(绝对压力)。

20 重整器 20 是上述由板材叠组制成的紧凑型催化反应器, 这些板材限定了用于吸热和放热反应的流路, 这些流路保持良好的热接触, 并且在波纹状金属箔片载体上包含合适的催化剂。重整器 20 的重整器通道包含铂/铑催化剂, 并且蒸汽和甲烷起反应而形成一氧化碳和氢。重整器的温度从入口处的 450°C 升高到出口处的大约 800-850°C。供给混合器 14 的蒸汽与气体的流速可使供给至重整器 20 的蒸汽:碳的摩尔比率在 1.2-1.6 之间, 优选在 1.3 和 1.5 之间。因此, 根据气体 5 的高级烃的含量, 重整器 18 的入口处的蒸汽对碳的比率需要比这更高。

25

重整反应器 20 中的吸热反应所需要的热量由短链烃和氢的混合物的催化燃烧来提供, 所述氢是费托合成的尾气 22; 尾气 22 和鼓风机 24 提供的空气流组合。在相邻的重整反应器 20 的流动通道中, 在钨/铂催化剂之上发生燃烧。燃烧气体路径相对于重整器气体路径是并流的。催化剂可包括作为载体的 γ 氧化铝, 其被 3:1 的钨/铂混合物覆盖, 这种钨/铂混合物是在较宽温度范围内有效的催化剂。可燃性气体混合物可供给至沿着反应器 20 的各级装置中, 以确保在燃烧通道的整个长度上发生燃烧。

高于 800°C 的一氧化碳和氢的混合物从重整器 20 中脱出, 并通过使其穿过产生蒸汽的热交换器 26 而淬冷至 400°C 以下。通过泵 28 将水供给至这个热交换器 26 中, 并通过控制阀门 30 将用于重整工艺的蒸汽供给至混合器 14。在热交换器 32 中利用冷却水将气体混合物进一步冷却至大约 60°C , 使过量的水冷凝, 并通过穿过旋流器 33 的通道和分离器导管 34 而分开。然后通过压缩机 36 将气体混合物压缩至大约 2.5 倍的压力, 并再次由热交换器 40 进行冷却, 之后穿过第二旋流器 41 和分离器导管 42, 以去除冷凝水。分离的水再循环回到产生蒸汽的回路。然后在第二压缩机 44 中将气体压缩到 20 个大气压。

之后将高压的一氧化碳和氢的气流供给至催化的费托反应器 50, 这又是一种由上述板材叠组形成的紧凑型催化反应器; 反应物的混合物流过一组通道, 而冷却剂流过另一组通道。

费托合成的反应产物主要是水和烃类如石蜡, 其通过穿过热交换器 54 和旋流器的分离器 56, 之后穿过分离室 58 而进行冷却, 以使液体冷凝, 在分离室中, 三种相态的水、烃类和尾气被分开, 并且该烃产物在大气压下是稳定的。保持气态的烃和过量的氢气(费托尾气 22)被收集并分离。一部分经过减压阀 60, 以便为重整器 20 中的催化燃烧工艺提供燃料(如上述)。剩余尾气 62 供给至燃气涡轮 63, 其驱动发电机 64。

燃气涡轮 63 产生用于设备的所有功率，并且具有输出过剩功率的能力。主要的设备电功率需求是压缩机 36 和 44，以及泵 24 和 28；电力也可用于操作真空蒸馏装置，以便为蒸汽的产生提供工艺水，并可提供饮用水。

5 从上面论述的方程式中应该懂得，蒸气重整阶段形成了比费托合成所需要更多的氢。因而尾气 22 包含大量的氢，以及少量的链烷烃(即 C_1 至 C_5)。然而，尾气 22 还包含大量的一氧化碳。因此其可通过经过这样的第二反应器(未显示)来进行第二费托合成，从而提高了一氧化碳的总转化率，并且获得了更多一些的所需产物。

10 现在参看图 2 和图 3，其显示了适合用作蒸汽重整反应器 20 的反应器 70。首先参看图 2，其以剖视图显示了反应器 70 的部件，并且出于清晰起见而使部件分开了，反应器 70 由在平面图上看去为矩形的板材叠组制成，各板材为 1mm 厚，并且由不锈钢(例如 316L 或铬镍铁合金 800HT)制成。平板 72 和造型板材 74,75 交替地布置，其中，所述造型可限定从板材一边直通到另一边的通道 76,77。造型板
15 材 74 和 75 交替地设置成叠组形状，使得通道 76,77 在交替的造型板材 74,75 中定向在正交方向上。造型高度(通常在 2-10mm 的范围内)在这个示例中为 4mm，并且沿着侧边提供了 4mm 厚的实心边缘条 78。

20 该叠组如上述进行组装，并通过高温钎焊而结合在一起；然后将波纹状的金属箔片催化剂载体 80(只显示了其中两个)插入到通道中，该催化剂载体 80 携带了用于两种不同反应的催化剂。然后可将合适的集管连接在叠组的外部。金属箔片优选为含铝的钢合金，例如 FeCrAlloy。

25 现在参看图 3，其显示了反应器 70 的截面图，其以平面图显示了一个这样的造型板材 74，并且局部地剖开而以截面显示造型，蒸汽/甲烷重整反应发生在该板材 74 所限定的通道内。燃烧反应发生在位于合适集管(未显示)之间的交替板材 75(图 3 中未显示)的通道 77

中，燃烧物的流动方向由箭头表示。在各个通道 76 中设有在平面图中为平行四边形形状的催化剂携带箔片 80，并且这些箔片插入到通道 76 中的不同位置，使得箔片的末端彼此对准。箔片 80 的末端因而限定了 Z 字形。如图 3a 中更清晰地所示(其显示了图 3 的圆圈 B 5 中的部分的放大图)，分隔相邻通道 76 的壁的末端部分被孔 82 穿透，从而气体可在其中没有箔片 80 的末端区域中在相邻通道 76 之间流动。越靠近这些末端区域所形成的三角形的中心，就逐渐地有更多的孔 82，因此每单位长度外露壁的气体流通面积是恒定的。

部分圆柱形的集管连接在叠组侧上，从而允许进入通道 76 中；
10 在反应器 70 的一端设有与四个相邻通道 76 相通的入口集管 84，在反应器 70 的相对对角端设有与四个相邻通道 76 相通的出口集管 85，并且空白(blank)集管 86 覆盖叠组侧面的其它部分。箭头 C 指示了用于蒸汽/甲烷混合物的流路，蒸汽/甲烷混合物进入到入口集管 84 中，沿着四个相邻的通道 76 从右至左地流动(如图所示)，之后经由孔 80
15 流向下一组四个通道 76；然后从左至右穿过那些通道 76(如图所示)，并从而穿过孔 80 而进入最后一组通道 76；并通过最后一组通道 76 而流向出口集管 85。因而蒸汽/甲烷的混合物在其发生反应时，经过总体上相对于燃烧气流 A 并流的路径，但各个单个的流动分段 76 是横向的。

20 应该懂得，并不需要任何气体都流过空白集管 86，所以这些集管可具有与所示不同的形式和尺寸。实际上，这些集管 86 可被空白板取代，或被更多数目的具有较小曲率半径的空白集管取代。这些集管需要提供进入通道 76 的通路，所述通道 76 包含有携带催化剂的箔片 80，所以当催化剂已用过时就可更换它。在另一变型中，各
25 箔片 80 具有方形的末端，箔片 80 经插入，使得末端形成台阶状的 Z 字形(例如，这种方形末端的箔片的末端可位于图 3 中所示的倾斜末端的中点位置)，因此在各箔片 80 的末端与相应通道 76 的末端之间存在间隙，所以可在相邻的通道 76 之间经由孔 82 发生流动。作为

另一备选实施例，各个单个箔片 80 可具有台阶状的倾斜末端。

在另一备选反应器中，这对相邻的集管 86 被两倍宽度(图 3 中虚线所示)的更大集管 88 取代，在这种情况下，没有对孔 82 的需求，并且催化剂箔片 80 可在通道 76 的整个长度上延伸。在这种情况下，
5 集管 88 导致气体方向变化，从而再次使蒸汽/甲烷混合物经过总体上相对于燃烧气流 A 并流的路径。

现在考虑费托反应器 50，在冷却剂通道中不需要催化剂，所以不需要通向那些通道的通路。现在参看图 4，适合用作反应器 50 的
10 反应器 90 按照与图 2-3 所示反应器 70 相类似的方式构造而成。它包括与造型板材交替地布置的扁平板材的叠组，并且如上面关于图 2 所述，在交替设置的造型板材中由造型所限定的通道方向是正交的。用于费托反应的通道(图 4 中未显示)包含携带催化剂的箔片，并且径直穿过位于合适集管(未显示)之间的反应器 90，箭头 F 指示沿着这些通道的流动。冷却剂通道由 1mm 厚的长片条构成，所述长片条沿
15 着其长度形成所述造型。如图所示，造型条被切成各种长度，并且并列地放置，以限定横向于箭头 F 方向的流路 91，三个这种造型条长度 92 与沿着边缘的边缘条 94 形成了矩形，从而在入口 95 和出口 96 之间提供路径。靠近入口 95 和出口 96 的造型条末端被切成方形，而其它末端被切成 45°，造型条的三角形片件 97 提供了流路 92 之间的
20 的连接。

在一种变型中，在造型条长度 92 的并列边缘之间还提供了如同边缘条 94 的另外的密封条。如同反应器 70 一样，该叠组如上所述进行组装，然后通过高温钎焊而结合在一起。

通过插入波纹状的箔片(未显示)，可改善进入和穿过冷却剂通道
25 91 的传热，这些箔片与反应器 70 的箔片 80 是相类似的，但不包含催化剂，并且是不可拆卸的。这种插入的箔片可以被穿孔。在一种变型中，限定了流动通道 91 的造型可以不遵循沿着所述条长度的直线路径，而是可以遵循弯曲的或 Z 字形路径，并且也可以被穿孔。

还应该懂得，反应器 90 容许冷却剂在经过入口 95 和出口 96 之间时三次穿过费托通道的宽度；或者冷却剂可以穿过费托通道的宽度三次以上。

5 还应该懂得，在反应器 70 和 90 中，其中一个或多个包含催化剂的通道可由在厚钢板中加工出的凹槽来限定，而非由薄板中的造型来形成。

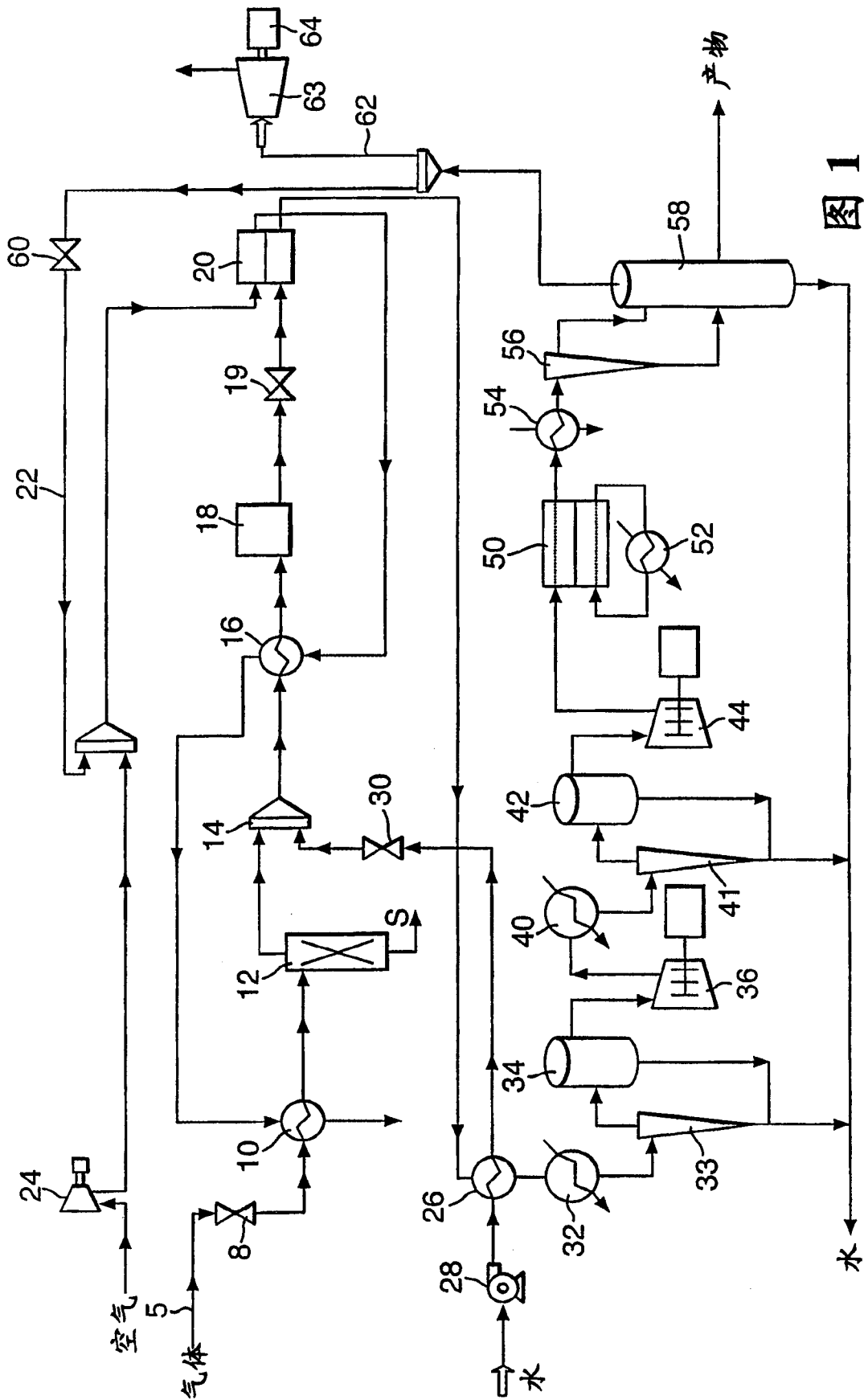


图 1

图 2

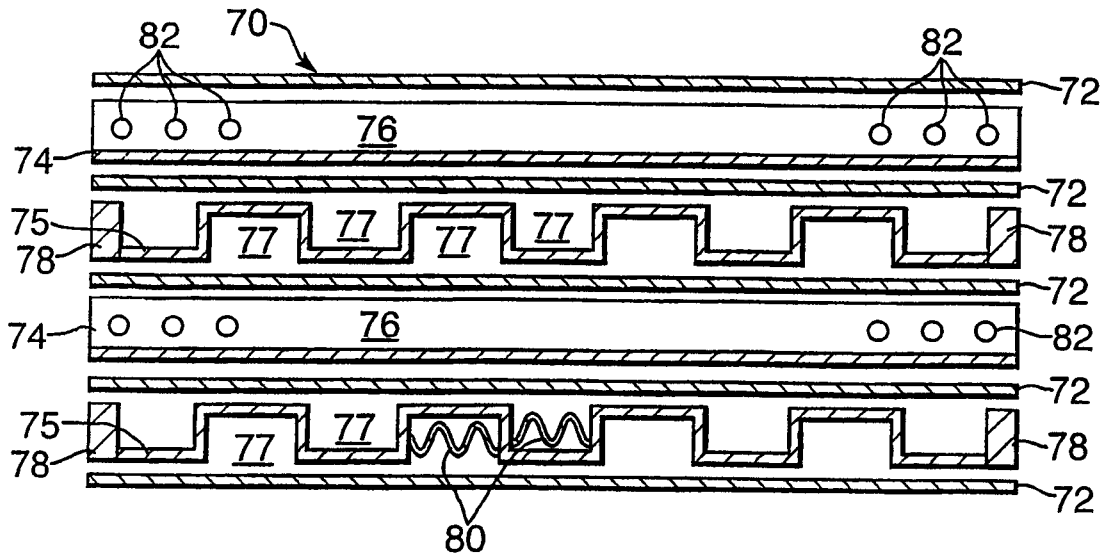
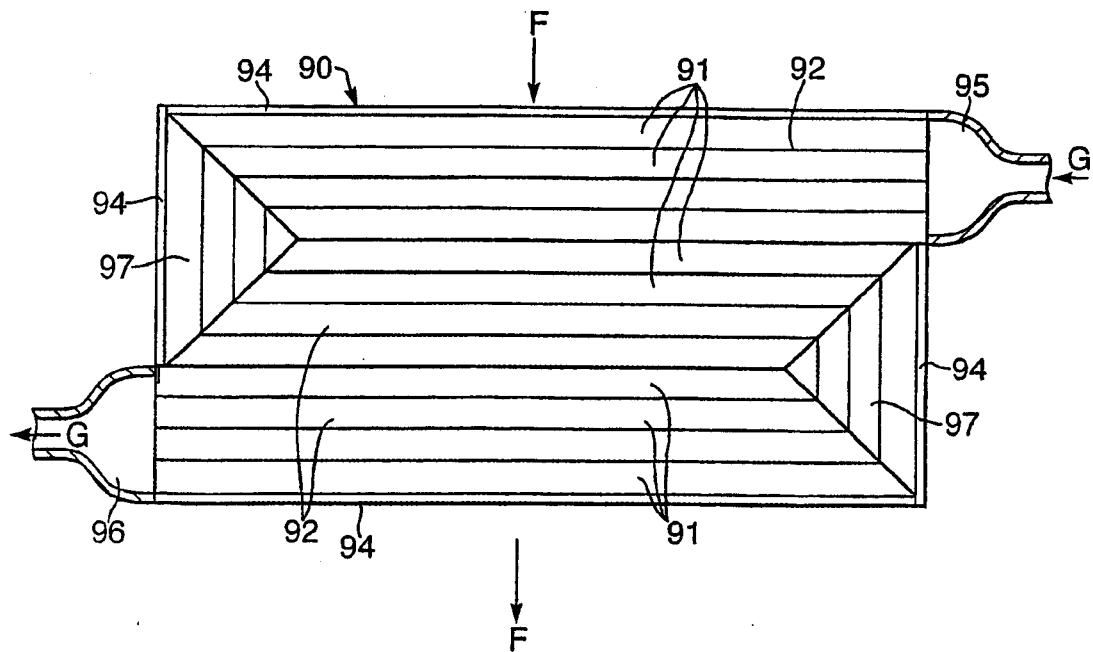


图 4



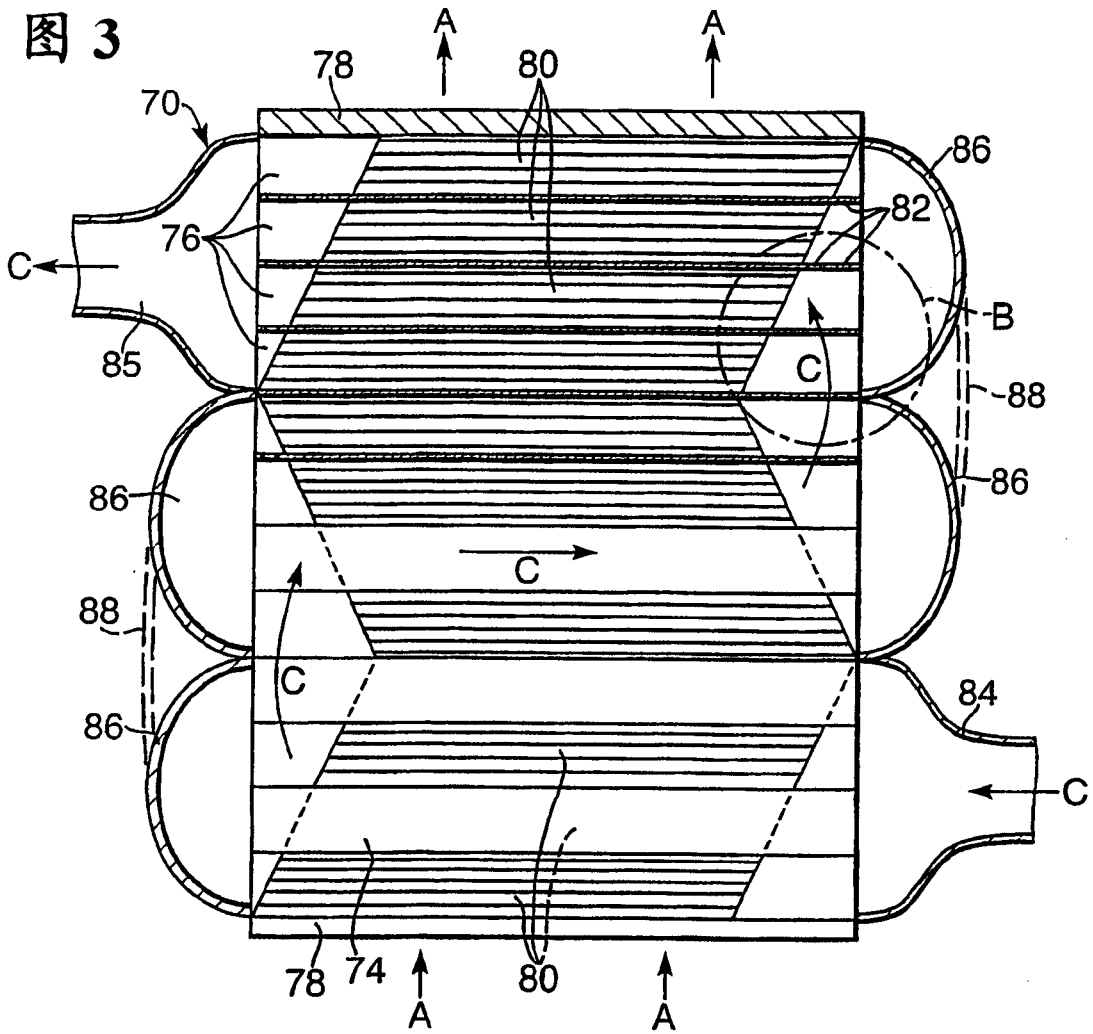


图 3a

