



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 201848255 U

(45) 授权公告日 2011. 06. 01

(21) 申请号 201020503240. 0

C07C 41/01 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 23

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

(73) 专利权人 中国科学院广州能源研究所

地址 510640 广东省广州市天河区五山能源路 2 号

(72) 发明人 吕永兴 吴创之 熊祖鸿 潘贤齐 周意

(74) 专利代理机构 广州科粤专利商标代理有限公司 44001

代理人 莫瑶江

(51) Int. Cl.

B01J 37/18 (2006. 01)

C07C 43/04 (2006. 01)

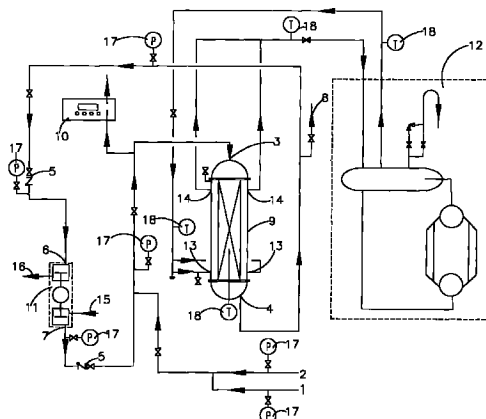
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 实用新型名称

一步法催化合成气二甲醚催化剂还原装置

(57) 摘要

本实用新型公开了一步法催化合成气二甲醚催化剂还原装置,它主要包括固定床反应器、导热油炉、压缩机、氢气在线分析仪和相应的测试系统。固定床反应器内平行分布多根反应列管,反应列管内催化剂与反应列管外导热油进行热交换,还原气在反应列管内进行还原反应。氢气和氮气在管道内混合成一定比例的还原气,进入合成塔进行催化剂还原反应,混合气中氢气含量通过氢气在线分析仪进行在线分析,固定床反应器温度控制由导热油炉加热导热油经管道到达反应器壳程进行加热,加热后的导热油循环进入导热油炉进行再加热,还原尾气进入压缩机进行增压,通过单向阀循环进入固定床反应器。本实用新型在传统的催化剂还原化工单元基础上进行优化集成,大大减少催化剂还原过程中氮气和氢气的浪费,该系统可利用到各种反应前需要还原的化工反应,同时可规模化利用到一步法催化合成二甲醚系统中,推进一步法催化合成二甲醚商业化运行。



1. 一步法催化合成气二甲醚催化剂还原装置,其特征在于:包括有固定床反应器(9),该固定床反应器(9)内平行分布多根反应列管,所述固定床反应器(9)底部一根列管中备有测温点(18),顶部设有还原气进口(3),底部设有还原后尾气出口(4),侧面下方设有两个对称的导热油进口(13),侧面上方设有导热油出口(14);

用于存储及对导热油加热升温的导热油炉(12),导热油炉(12)通过导热油进口(13)与固定床反应器(9)连接,导热油出口(14)通过管路连接到导热油炉(12);

包括有压缩机进口(6)和压缩机出口(7)的压缩机(11),所述压缩机进口(6)通过管路与所述还原后尾气出口(4)连接,所述压缩机出口(7)通过管路与所述还原气进口(3)连接,在上述管路上均配备有用于控制还原气倒流的单向阀(5)及测定压缩机(11)进出口压力的压力表(17);

还包括有在线监测进入固定床反应器(9)的还原气 H_2 含量、以此来确定系统中是否需要补充 H_2 以使还原过程正常运行的氢气在线分析仪(10);

在所述压缩机出口(7)与所述还原气进口(3)连接的管路上还分别连接有 H_2 进口(1)和 N_2 进口(2);与所述还原后尾气出口(4)连接的管路上还设有尾气排空出口(8)。

2. 如权利要求1所述的一步法催化合成气二甲醚催化剂还原装置,其特征在于:所述导热油炉(12)同时可以是过热蒸汽锅炉或电加热套。

一步法催化合成气二甲醚催化剂还原装置

技术领域

[0001] 本实用新型涉及到一种催化剂还原反应技术领域,特别涉及到一步法合成二甲醚催化剂的还原装置,属于煤/生物质化工领域。

背景技术

[0002] 由于石油资源的日渐匮乏,环境污染及温室问题日益严重,从生物质农林废弃物资源(如秸秆等)获取高品位液体燃料和化学品正逐渐成为一种发展趋势,在国内外引起高度关注。生物质气化催化合成高品位的液体燃料(如二甲醚、甲醇、LPG等),是通过生物质定向气化后,经催化剂催化合成液体燃料、化学品,因此,提高催化剂的活性已成为整个催化合成系统的技术核心。生物质基液体燃料和化学品的市场前景最终取决于成本的竞争性,从而降低成本已成为其经济性的关键环节。同时,二甲醚可作为液化石油气和柴油替代品直接作为燃料使用。

[0003] 目前,一步法二甲醚合成生产大部分停留在实验室和中试阶段,其规模相对较小,生产成本较高。大规模生产二甲醚采用合成气直接转化工艺。小试及中试规模对还原气量要求不高,成本显现不出来,大型工业化过程中,节约成本将成为二甲醚合成的重要经济指标。因此,催化剂还原中还原气的节省也将是二甲醚合成成本的重要组成部分。

[0004] 一步法催化合成二甲醚催化剂还原主要有下述两个反应:

[0005] $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$;

[0006] 可见,合成气一步法催化合成二甲醚催化剂还原反应仅需要 H_2 作为反应气。但是在还原过程中,如果用纯的 H_2 进行催化剂还原,会使还原出的 Cu 晶粒变大,活性和寿命大大降低,因此需要利用 N_2 作为惰性气体对 H_2 进行稀释,从而降低还原的速度,达到催化剂最佳还原效果。

实用新型内容

[0007] 本实用新型的目的是针对合成二甲醚催化剂还原过程中还原气体 H_2 和 N_2 的浪费而进行的优化系统设计,在不影响二甲醚合成催化剂还原效果的情况下,氢气含量在 0 ~ 25%, 0.3 ~ 0.5MPa, 常温至 270°C 程序升温进行催化剂还原反应,提供一种简单、易操作、技术可靠,可节约 80% 的 N_2 和 50% 的 H_2 , 同时对系统进行优化集成的一步法催化合成气二甲醚催化剂还原装置。

[0008] 为实现以上目的,本实用新型采取了以下的技术方案:一步法催化合成二甲醚催化剂还原装置,包括有固定床反应器,该固定床反应器内平行分布多根反应列管,所述固定床反应器底部一根列管中备有测温点,顶部设有还原气进口,底部设有还原后尾气出口,侧面下方设有两个对称的导热油进口,侧面上方设有导热油出口;用于存储及导热油加热升温的导热油炉,导热油炉通过导热油进口与固定床反应器连接,导热油出口通过管路连接到导热油炉,导热油炉的导热油进出口配有温度测点,同时根据程序设定来控制导热油进入固定床反应器壳程温度,导热油在固定床反应器中进行热交换后,从导热油出口流出,重

新进入导热油炉进行加热；包括有压缩机进口和压缩机出口的压缩机，压缩机其为还原气循环利用增压，从而使还原气可以进行循环利用，所述压缩机进口通过管路与所述还原后尾气出口连接，所述压缩机出口通过管路与所述还原气进口连接，在上述管路上均配备有用于控制还原气倒流的单向阀及测定压缩机进出口压力的压力表；还包括有在线监测进入固定床反应器的还原气 H_2 含量、以此来确定系统中是否需要补充 H_2 以使还原过程正常运行的氢气在线分析仪， H_2 气含量降低，需要从 H_2 进口补充 H_2 ， H_2 含量达到要求，停止增加 H_2 ；在所述压缩机出口与所述还原气进口连接的管路上还分别连接有 H_2 进口和 N_2 进口；与所述还原后尾气出口连接的管路上还设有尾气排空出口，该系统还包括压缩机冷却水循环系统，单向阀防止气体倒流，在线测温测压等辅助设备。

[0009] 固定床反应器的管程内装有二甲醚合成催化剂，合成气经过还原后的催化剂在一定压力、温度的条件下进行催化合成反应，壳程为流动的导热油，同时固定床反应器列管中配有测温点；固定床反应器内平行分布多根反应列管，反应列管内催化剂与反应列管外导热油进行热交换，还原气在反应列管内进行还原反应。氢气和氮气在管道内混合成一定比例的还原气，进入合成塔进行催化剂还原反应，混合气中氢气含量通过氢气在线分析仪进行在线分析，固定床反应器温度控制由导热油炉加热导热油经管道到达反应器壳程进行加热，加热后的导热油循环进入导热油炉进行再加热，还原尾气进入压缩机进行增压，通过单向阀循环进入固定床反应器。整个催化剂还原过程是在，氢气含量在 $0 \sim 25\%$ ， $0.3 \sim 0.5\text{MPa}$ ，常温至 270°C 条件下进行的，从而对二甲醚合成催化剂进行还原。

[0010] 本实用新型与现有技术相比，具有如下优点：本实用新型在传统的催化剂还原化工单元基础上进行优化集成，采取循环利用惰性气体 N_2 对 H_2 稀释后进行还原，在不降低催化剂还原效果的情况下，节省 N_2 和 H_2 ，大大减少催化剂还原过程中氮气和氢气的浪费，该系统可利用到各种反应前需要还原的化工反应，同时可规模化利用到一步法催化合成二甲醚系统中，推进一步法催化合成二甲醚商业化运行。

附图说明

[0011] 图 1 为本实用新型一步法催化合成二甲醚催化剂还原装置示意图；

[0012] 图 2 为本实用新型温度控制程序及还原过程中 H_2 含量变化图；

[0013] 附图标记说明：1、 H_2 进口，2、 N_2 进口，3、还原气进口，4、还原后尾气出口，5、单向阀，6、压缩机进口，7、压缩机出口，8、尾气排空出口，9、固定床反应器，10、氢气在线分析仪，11、压缩机，12、导热油炉，13、导热油进口，14、导热油出口，15、冷却水进口，16、冷却水出口，17、压力表，18、测温点。

具体实施方式

[0014] 下面结合附图和具体实施方式对本实用新型的内容做进一步详细说明。

[0015] 实施例：

[0016] 本实施例的一步法催化合成二甲醚催化剂还原装置及方法是通过利用成熟的化工设备单元，进行系统重组优化，采用循环利用还原气的方法，从而降低还原气的损耗量，降低生产成本。

[0017] 如图 1 所示，本实施例提供了一步法催化合成二甲醚催化剂还原装置，包括有固

定床反应器 9, 该固定床反应器 9 内纵向平行分布多根反应列管, 列管内部装有二甲醚催化剂, 列管外充满循环流动的导热油, 固定床反应器 9 底部一根列管中备有测温点 18, 底部有测温热电偶插孔直接插入列管中部进行测温; 顶部设有还原气进口 3 连接列管, 底部设有还原后尾气出口 4, 侧面下方设有两个对称的导热油进口 13, 侧面上方设有导热油出口 14; 导热油炉 12, 其用于存储及对导热油加热升温的, 导热油在导热油炉 12 中进行加热, 提供高温的导热油进入固定床反应器管程, 提供还原反应所需要的温度, 通过导热油进口 13 进入固定床反应器 9 壳程进行热交换对固定床反应器 9 加热, 热交换后的导热油通过固定床反应器 9 侧面上部的导热油出口 14 流出, 然后通过管路流入导热油炉 12 进行循环加热; 包括有压缩机进口 6 和压缩机出口 7 的压缩机 11, 压缩机对还原过的气体进行增压循环, 以此使还原气进行循环重复使用; 在靠近压缩机出口 7 的压缩机 11 上设有冷却水进口 15, 在靠近压缩机进口 6 的压缩机 11 上设有冷却水出口 16; 压缩机进口 6 通过管路与还原后尾气出口 4 连接, 压缩机出口 7 通过管路与还原气进口 3 连接, 在上述管路上均配备有压力表 17 和单向阀 5, 单向阀 5 用于控制还原气倒流, 压力表 17 测定压缩机 11 进出口压力、为还原气提供动力使其能循环利用; 还包括有在线监测进入固定床反应器 9 的还原气 H_2 含量、以此来确定系统中是否需要补充 H_2 以使还原过程正常运行的氢气在线分析仪 10, 氢气在线分析仪 10 连接在压缩机出口 7 与还原气进口 3 之间的管路上; 在压缩机出口 7 与还原气进口 3 连接的管路上还分别连接有 H_2 进口 1 和 N_2 进口 2; 与还原后尾气出口 4 连接的管路上还设有尾气排空出口 8, 以及相关的测压测温装置。

[0018] 还原反应进行前期, 需要利用 N_2 进行系统置换, 确保系统中氧气含量较低, N_2 进口 2 充入氮气, 开启压缩机 11, 使系统达到 0.3MPa, 然后打开尾气排空出口 8 排出含有氧气的置换气体, 使系统中的 N_2 循环起来, 以此重复三次, 使系统中含氧量低于 0.5%, 然后打开 N_2 进口 2, 使系统压力达到 0.3MPa, 打开压缩机 11, 使系统中气体循环起来, 开启导热油炉 12 对固定床反应器 9 进行加热, 温度达到 50℃ 时, 打开 H_2 进口 1 对整个系统进行加氢, 开始催化剂还原反应, 利用氢气在线分析仪 10 进行现场监测, 然后导热油炉 12 升温, 随着还原的进行 H_2 含量由氢气在线分析仪保持在一定范围内, 随着氢气的加入, 系统中压力超过 0.5MPa, 需打开尾气排空出口以此来稳定系统压力; 直至还原反应完全; 还原设定升温程序为: 由室温经 110℃ (1h), 140℃ (1h), 160℃ (3h), 220℃ (3h) 和 270℃ (1h ~ 3h) 进行还原, 实际运行中加热还原系统中温度控制程序及还原过程中 H_2 含量变化如图 2 所示。

[0019] 本实施例中的所用催化剂为专利号为: CN1785519 的一步法合成二甲醚的双功能催化剂。本实施例中的固定床反应器为专利申请号: 200810218978.X 中设计的固定床反应器。一步法合成二甲醚催化剂还原完成后, 即进行二甲醚合成过程, 其合成气平均组成为:

[0020] $V(H_2) : V(CO) : V(CO_2) : V(O_2) : V(N_2) : V(CH_4) = 28.63 : 28.19 : 29.19 : 0.06 : 11.54 : 2.45$, 其中 $H_2/CO = 0.98 \sim 1.17$, C_2 以上气体含量低于 0.05%, 合成连续运行, 合成结果如下表:

| | 空速 (h ⁻¹) | 平均组成 (%) | | | | | | | |
|--------|--------------------------|----------------|-------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|-------|--------------------|
| | | H ₂ | CO | CO ₂ | N ₂ | CH ₄ | C ₂ ~ | DME | CH ₃ OH |
| [0021] | 650 | 23.65 | 9.04 | 27.81 | 24.68 | 1.83 | 0.13 | 12.74 | 0.12 |
| 合成后各组分 | 1200 | 25.57 | 11.56 | 26.33 | 23.62 | 1.91 | 0.15 | 10.41 | 0.45 |
| 平均含量 | 2000 | 25.19 | 12.64 | 26.24 | 25.01 | 2.82 | 0.16 | 7.56 | 0.38 |
| | 3000 | 25.24 | 12.76 | 28.12 | 24.83 | 2.56 | 0.13 | 6.08 | 0.28 |

[0022] 进一步的,本实施例中固定床反应器 9 中列管尺寸可根据需要进行设计;

[0023] 导热油炉 12 为水锅炉或电加热套等能提供热量的相关装置;

[0024] 还原尾气出口 4 后含有的 H₂ 同样可以循环利用;

[0025] 压缩机冷却用水可以是自来水或者软水装置处理过的软水。

[0026] 上列详细说明是针对本实用新型可行实施例的具体说明,该实施例并非用以限制本实用新型的专利范围,凡未脱离本实用新型所为的等效实施或变更,均应包含于本案的专利范围中。

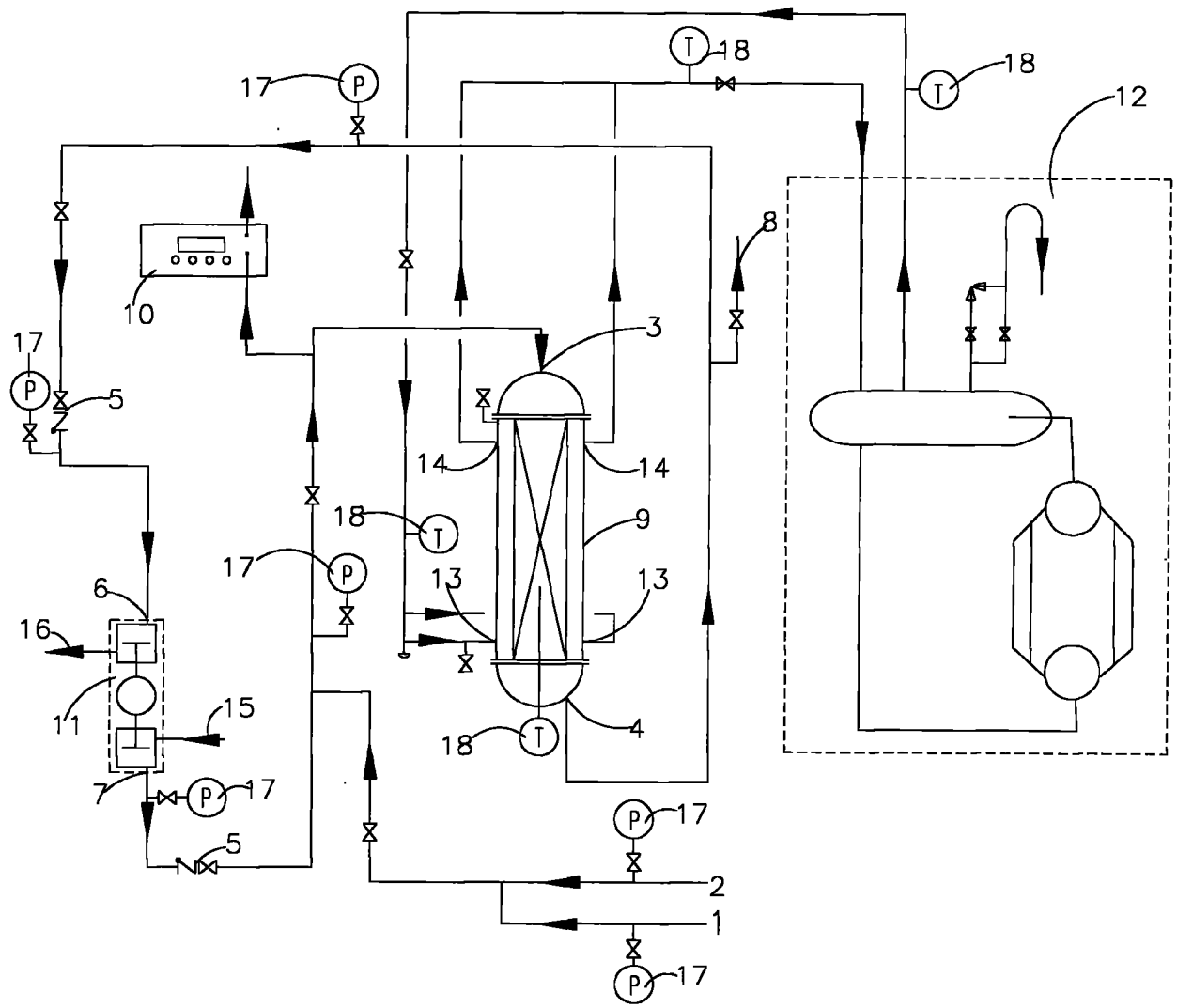


图 1

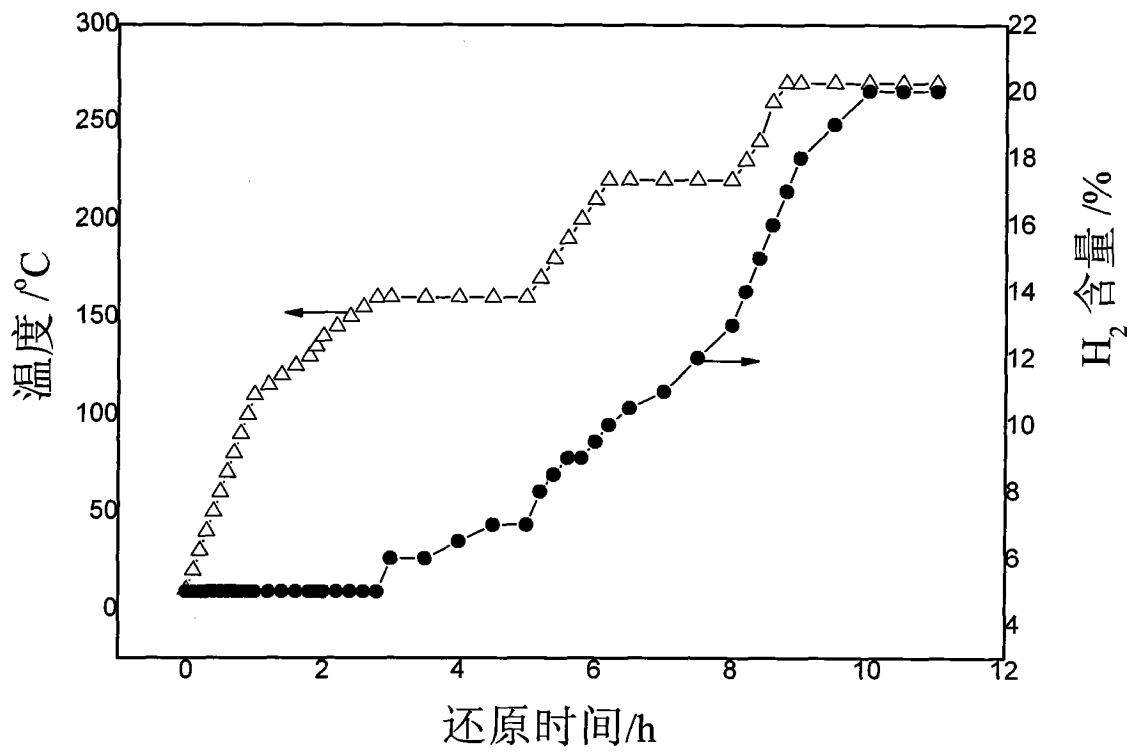


图 2