



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118973698 A

(43) 申请公布日 2024.11.15

(21) 申请号 202380031400.6

(22) 申请日 2023.04.25

(30) 优先权数据

2022-080745 2022.05.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/016259 2023.04.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/223783 JA 2023.11.23

(71) 申请人 日本特殊陶业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 中村洋介 薮花优棋 舟桥佳宏

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 孙德崇

(51) Int.Cl.

B01J 8/04 (2006.01)

C07C 1/12 (2006.01)

C07C 9/04 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

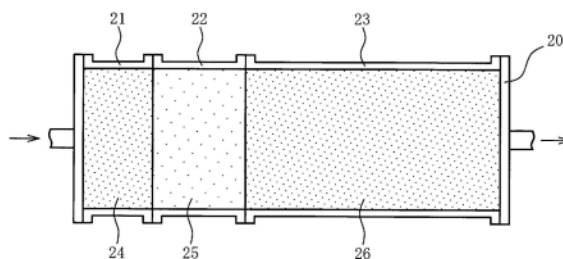
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

反应装置

(57) 摘要

提供能够减轻催化剂的劣化并且能够缩短反应容器的反应装置。反应装置(10)发生伴随放热的化学反应,该反应装置具备使原料气体从入口朝向出口流通的反应容器(20)和包含于反应容器的催化剂(24、26),该反应装置沿着原料气体的流动方向依次包括第1部(21)、第2部(22)、第3部(23)。对于第1部、第2部、第3部中的降低化学反应的活化能的程度而言,第2部最小。此外,反应装置在第1部中温度上升,在第2部中温度下降,在第3部中温度上升。



1. 一种反应装置,其发生伴随放热的化学反应,该反应装置具备:反应容器,原料气体从入口朝向出口地在所述反应容器中流通;和催化剂,所述反应容器中包含所述催化剂,其中,

该反应装置沿着所述原料气体的流动方向依次包括第1部、第2部、第3部,

对于所述第1部、所述第2部、所述第3部中的降低所述化学反应的活化能的程度而言,所述第2部最小。

2. 一种反应装置,其发生伴随放热的化学反应,该反应装置具备:反应容器,原料气体从入口朝向出口地在所述反应容器中流通;和催化剂,所述反应容器中包含所述催化剂,其中,

该反应装置沿着所述原料气体的流动方向依次包括第1部、第2部、第3部,

在所述第1部中温度上升,在所述第2部中温度下降,在所述第3部中温度上升。

3. 根据权利要求1所述的反应装置,其中,

所述第2部包括无催化剂活性的非活性体、或催化剂活性比所述第1部及所述第3部中所含的催化剂的催化剂活性低的低活性催化剂。

4. 根据权利要求1或3所述的反应装置,其中,

所述第1部包括催化剂活性比所述第3部中所含的催化剂的催化剂活性低的催化剂。

5. 根据权利要求1或3所述的反应装置,其中,

所述第1部在所述流动方向上的厚度比所述第3部在所述流动方向上的厚度小。

6. 根据权利要求1或2所述的反应装置,其中,

所述化学反应是由包括氢气和二氧化碳的所述原料气体合成甲烷的反应。

反应装置

技术领域

[0001] 本发明涉及发生伴随放热的化学反应的反应装置。

背景技术

[0002] 在通过使原料气体在包含催化剂的反应容器中流通而发生伴随放热的化学反应的反应装置中,当反应场的温度由于反应热而上升时,容易产生烧结等催化剂的劣化。为了减轻催化剂的劣化,在专利文献1中公开的现有技术中,使原料气体在互相空开间隔地并列配置的反应容器中流通之后汇合,降低反应容器的截面方向上的温度分布的偏差,防止催化剂过热。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2018-114432号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 在现有技术中,由于互相空开间隔地并列配置反应容器,因此,相对于反应容器所配置的范围,反应容器的体积变小。若确保与反应容器所配置的范围相匹配的反应容器的体积,则存在反应容器的总长度变大这样的问题。

[0008] 本发明是为了解决该问题而完成的,其目的在于提供能够减轻催化剂的劣化并且能够缩短反应容器的反应装置。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 用于达成该目的的本发明的第1技术方案是一种反应装置,其发生伴随放热的化学反应,其中,该反应装置具备:反应容器,原料气体从入口朝向出口地在所述反应容器中流通;和催化剂,反应容器中包含所述催化剂,该反应装置沿着原料气体的流动方向依次包括第1部、第2部、第3部,对于第1部、第2部、第3部中的降低化学反应的活化能的程度而言,第2部最小。

[0011] 第2技术方案是一种反应装置,其发生伴随放热的化学反应,其中,该反应装置具备:反应容器,原料气体从入口朝向出口地在所述反应容器中流通;和催化剂,反应容器中包含所述催化剂,该反应装置沿着原料气体的流动方向依次包括第1部、第2部、第3部,在第1部中温度上升,在第2部中温度下降,在第3部中温度上升。

[0012] 对于第3技术方案,在第1技术方案或第2技术方案中,第2部包括无催化剂活性的非活性体、或催化剂活性比第1部及第3部中所含的催化剂的催化剂活性低的低活性催化剂。

[0013] 对于第4技术方案,在第1技术方案~第3技术方案中任一项的技术方案中,第1部包括催化剂活性比第3部中所含的催化剂的催化剂活性低的催化剂。

[0014] 对于第5技术方案,在第1技术方案~第4技术方案中任一项的技术方案中,第1部

在流动方向上的厚度比第3部在流动方向上的厚度小。

[0015] 对于第6技术方案,在第1技术方案~第5技术方案中任一项的技术方案中,化学反应是由包括氢气和二氧化碳的原料气体合成甲烷的反应。

[0016] 发明的效果

[0017] 反应装置包括包含催化剂的反应容器,沿着原料气体的流动方向依次包括第1部、第2部、第3部。对于第1部、第2部、第3部中的降低化学反应的活化能的程度而言,第2部最小,因此,与第1部和第3部的放热相比,第2部的放热较少。在第1部中上升的温度在第2部中下降,因此,即使反应容器较短,也能够使催化剂的温度不会过度地上升。其结果,能够减轻催化剂的劣化。

[0018] 反应装置包括包含催化剂的反应容器,沿着原料气体的流动方向依次包括第1部、第2部、第3部。在第1部中温度上升,在第2部中温度下降,在第3部中温度上升。即使反应容器较短,也能够使催化剂的温度不会过度地上升,因此,能够减轻催化剂的劣化。

附图说明

[0019] 图1是第1实施方式的反应装置的框图。

[0020] 图2是反应容器的剖视图。

[0021] 图3是表示反应装置的各部和温度的关系的图。

[0022] 图4是第2实施方式的反应装置的剖视图。

[0023] 图5是第3实施方式的反应装置的剖视图。

[0024] 图6是第4实施方式的反应装置的剖视图。

具体实施方式

[0025] 以下,参照附图对本发明的优选的实施方式进行说明。图1是第1实施方式的反应装置10的框图。反应装置10具备供原料气体流通的反应容器20。反应容器20连接有与两个配管11、14相连的合流配管17。配管11是供给第1原料气体的配管,从上游向下游依次配置有调节阀12、止回阀13。配管14是供给第2原料气体的配管,从上游向下游依次配置有调节阀15、止回阀16。在合流配管17配置有闸阀18。第1原料气体和第2原料气体分别经由调节阀12、15被设定为最佳的混合比,两种原料气体混合而成的混合气体(原料气体)经由闸阀18向反应容器20供给。

[0026] 在本实施方式中,说明第1原料气体是氢气、第2原料气体是二氧化碳的情况。反应容器20被设定为适度的压力并且由加热器27加热,进行由 $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 的化学反应式表示的甲烷制造(甲烷化)。生成物由与反应容器20的下游连接的冷凝器28冷却至冰温,使含有甲烷的气体和水分分离。含有甲烷的气体可以包括原料气体的氢气和二氧化碳。

[0027] 甲烷化是在反应装置10中发生的化学反应的一例,不限于此。通过适当选择原料气体、反应条件以及催化剂(后面叙述),例如能够在反应装置10中发生以下的化学反应。

[0028] 由甲烷的部分氧化进行的合成气体制造: $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$

[0029] 甲醇合成: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

[0030] 甲醇合成: $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

[0031] 费托合成: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow -(\text{CH}_2)- + \text{H}_2\text{O}$

[0032] - (CH₂) -是指直链烃

[0033] 二甲醚合成： $2\text{CO}+4\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{H}_2\text{O}$

[0034] 图2是反应装置10的剖视图。在图2中所示的箭头示出原料气体在反应容器20中流通的方向(在图4~图6中也相同)。反应容器20包含催化剂24、26和低活性催化剂25。反应装置10沿着原料气体的流动方向(从上游朝向下流)依次包括第1部21、第2部22、第3部23。第1部21包括催化剂24,第3部23包括催化剂26。第2部22包括催化剂活性比催化剂24、26的催化剂活性低的低活性催化剂25。催化剂24、26和低活性催化剂25降低化学反应的活化能,使化学反应容易进行。催化剂活性低是指,降低化学反应的活化能的程度小。

[0035] 在本实施方式中,第1部21、第2部22以及第3部23通过由螺栓等对分别配置有催化剂24、低活性催化剂25以及催化剂26的、内径相同的管的凸缘进行紧固而互相结合。但是,不限于此。当然能够向单一的管依次填充催化剂24、低活性催化剂25以及催化剂26,来设置第1部21、第2部22以及第3部23。

[0036] 对于催化剂24、26和低活性催化剂25,可不受限制地使用适合于各种化学反应的催化剂。催化剂24、26和低活性催化剂25可例示出由载体承载颗粒的粉末、粒料或多孔结构体。载体可例示出包括氧化铝、二氧化硅、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、氧化铌、硅氧化铝、沸石、磷酸钙中的一种以上的氧化物的粉末、粒料或多孔结构体。多孔结构体具有原料气体能够通过的透气性。此外,原料气体从粉末和粒料之间的空隙通过。

[0037] 由载体承载的颗粒可例示出包括Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au中的一种以上的金属。对于催化剂,如果载体及颗粒的材料、粒径相同,则催化剂活性与载体所承载的颗粒的表面积成正比,因此,与催化剂24、26相比,通过减小载体所承载的颗粒的表面积而得到低活性催化剂25。

[0038] 此外,将不具有催化剂活性的非活性颗粒混合于催化剂24、26,减少在一定量中所含的催化剂24、26的量从而得到低活性催化剂25。非活性颗粒可例示出包括氧化铝、二氧化硅、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、氧化铌、硅氧化铝、沸石、磷酸钙中的一种以上的氧化物的粉末或粒料。

[0039] 当由氢气和二氧化碳混合而成的原料气体在反应容器20中流通时,原料气体依次经过第1部21、第2部22、第3部23,进行生成甲烷和水的化学反应。

[0040] 图3是表示反应装置10的各部和温度的关系的图。图3的实施例是在第1部21、第2部22以及第3部23的反应场(催化剂的集合)的截面的重心上沿着原料气体流动的方向配置多个热电偶、并记录由各热电偶检测到的温度所得到的结果。比较例是不将反应装置10分为第1部21、第2部22以及第3部23、而是将第1部21的催化剂24配置在整个反应容器20上并同样地记录温度所得到的结果。

[0041] 如图3所示,对于实施例,在第1部21中温度上升,在第2部22中温度下降,在第3部23中温度上升。对于第2部22,低活性催化剂25的催化剂活性比催化剂24的催化剂活性低,与第1部21相比,降低活化能的程度较小,因此,与第1部21相比,反应速度较小而温度下降。对于第3部23,催化剂26的催化剂活性比低活性催化剂25的催化剂活性高,与第2部22相比,降低活化能的程度较大,因此,与第2部22相比,反应速度较大,由于反应热而温度上升。但是,由于在第3部23中存在作为反应的生成物的甲烷和水蒸气,因此,第3部23的反应热不会那么大。此外,由于第2部22介于第3部23和第1部21之间,因此,第3部23的热难以向第1部21

传递,第1部21的温度不会那么高。

[0042] 另一方面,对于比较例,通过由原料气体生成甲烷和水的化学反应(放热反应),与实施例相比,反应场的最高达到温度较高。根据实施例,与比较例相比,能够降低催化剂24、26和低活性催化剂25伴随化学反应而上升的温度,因此,能够减轻催化剂的劣化。此外,不需要如现有技术那样将反应容器互相空开间隔地并列配置,因此,能够确保反应容器20的体积并且减小反应容器20的总长度。

[0043] 返回至图2进行说明。第1部21的催化剂24的催化剂活性与第3部23的催化剂26的催化剂活性相同,或比第3部23的催化剂26的催化剂活性低。第1部21在原料气体的流动方向上的厚度比第3部23在原料气体的流动方向上的厚度小。因而,与第1部21的厚度比第3部23的厚度大的情况相比,即使第1部21的催化剂24的催化剂活性与第3部23的催化剂26的催化剂活性相同,也能够降低由反应热导致的第1部21的温度。因而,能够减轻催化剂24的劣化。如果将催化剂活性相同的催化剂配置在第1部21和第3部23,则能够不需要准备催化剂活性不同的两种催化剂24、26。

[0044] 第2部22在原料气体的流动方向上的厚度比第3部23在原料气体的流动方向上的厚度小。因而,与第2部22的厚度比第3部23的厚度大的情况相比,能够减小反应容器20的总长度。

[0045] 第2部22在原料气体的流动方向上的厚度比第1部21在原料气体的流动方向上的厚度大。因而,能够确保由配置在第1部21和第3部23之间的低活性催化剂25所产生的绝热性。

[0046] 参照图4说明第2实施方式中的反应装置30。在第1实施方式中,对在第2部22配置低活性催化剂25的情况进行了说明。相对于此,在第2实施方式中,对无催化剂活性的非活性体35配置在第2部32的情况进行说明。对与在第1实施方式中说明的部分相同的部分,标注相同的附图标记并在以下省略说明。图4是第2实施方式中的反应装置30的剖视图。

[0047] 反应装置30沿着原料气体的流动方向依次包括第1部31、第2部32、第3部33。反应容器20包含催化剂34、36和非活性体35。第1部31包括催化剂34,第3部33包括催化剂36。催化剂34、36降低化学反应的活化能,使化学反应容易进行。第2部32包括无催化剂活性的非活性体35。无催化剂活性是指,非活性体35没有降低化学反应的活化能的功能。

[0048] 非活性体35可例示出包括氧化铝、二氧化硅、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、氧化铈、硅氧化铝、沸石、磷酸钙中的一种以上的氧化物的粉末、粒料或多孔结构体。多孔结构体具有原料气体能够通过透气性。此外,原料气体从粉末及粒料之间的空隙通过。

[0049] 当由氢气和二氧化碳混合而成的原料气体在反应容器20中流通时,原料气体依次经过第1部31、第2部32、第3部33,进行生成甲烷和水的化学反应。对于第2部32,非活性体35无催化剂活性,与第1部31相比,降低活化能的程度较小,因此,与第1部31相比,反应速度较小而温度下降。对于第3部33,利用催化剂36,与第2部32相比,降低活化能的程度较大,因此,与第2部32相比,反应速度较大,由于反应热而温度上升。但是,由于在第3部33中存在甲烷和水蒸气,因此,第3部33的反应热不会那么大。此外,由于第2部32介于第3部33和第1部31之间,因此,第3部33的热难以向第1部31传递,第1部31的温度不会那么高。因而,能够减轻催化剂34、36的劣化。

[0050] 第1部31的催化剂34的催化剂活性与第3部33的催化剂36的催化剂活性相同,或比

第3部33的催化剂36的催化剂活性低。第1部31在原料气体的流动方向上的厚度比第3部33在原料气体的流动方向上的厚度小。第2部32在原料气体的流动方向上的厚度比第3部33在原料气体的流动方向上的厚度小。

[0051] 第2部32在原料气体的流动方向上的厚度比第1部31在原料气体的流动方向上的厚度小。因而,与第2部32的厚度比第1部31的厚度大的情况相比,能够减小反应容器20的总长度。

[0052] 参照图5说明第3实施方式的反应装置40。在第1实施方式和第2实施方式中,对第1部21、31的厚度比第3部23、33的厚度小的情况进行了说明。相对于此,在第3实施方式中,对第1部41的厚度和第3部43的厚度相同的情况进行说明。对与在第1实施方式中说明的部分相同的部分,标注相同的附图标记并在以下省略说明。图5是第3实施方式的反应装置40的剖视图。

[0053] 反应装置40沿着原料气体的流动方向依次包括第1部41、第2部42、第3部43。反应容器20包含催化剂44、46和低活性催化剂45。第1部41包括催化剂44,第3部43包括催化剂46。催化剂44的催化剂活性比催化剂46的催化剂活性低。第2部42包括催化剂活性比催化剂44、46的催化剂活性低的低活性催化剂45。

[0054] 当由氢气和二氧化碳混合而成的原料气体在反应容器20中流通时,原料气体依次经过第1部41、第2部42、第3部43,进行生成甲烷和水的化学反应。对于第2部42,低活性催化剂45的催化剂活性比催化剂44的催化剂活性低,与第1部41相比,降低活化能的程度较小,因此,与第1部41相比,反应速度较小而温度下降。对于第3部43,利用催化剂46,与第2部42相比,降低活化能的程度较大,因此,与第2部42相比,反应速度较大,由于反应热而温度上升。但是,由于在第3部43中存在甲烷和水蒸气,因此,第3部43的反应热不会那么大。此外,由于第2部42介于第3部43和第1部41之间,因此,第3部43的热难以向第1部41传递,第1部41的温度不会那么高。因而,能够减轻催化剂44、46和低活性催化剂46的劣化。

[0055] 第1部41在原料气体的流动方向上的厚度与第3部43的厚度相同,但由于第1部41的催化剂44的催化剂活性比第3部43的催化剂46的催化剂活性低,因此,能够使第1部41中的反应热不会过大。

[0056] 参照图6说明第4实施方式的反应装置50。在第1实施方式~第3实施方式中,对在第2部22、32、42配置低活性催化剂25、45或非活性体35的情况进行了说明。相对于此,在第4实施方式中,对在第2部52设置配管55的情况进行说明。对与在第1实施方式中说明的部分相同的部分,标注相同的附图标记并在以下省略说明。图6是第4实施方式的反应装置50的剖视图。

[0057] 反应装置50沿着原料气体的流动方向依次包括第1部51、第2部52、第3部53。第1部51包括催化剂54,第3部53包括催化剂57。第2部52包括将第1部51和第3部53连接的配管55、和配置于配管55的冷凝器56。第1部51和第3部53被设定为适度的压力并且由加热器(未图示)加热。未在冷凝器56的周边配置加热器。

[0058] 当由氢气和二氧化碳混合而成的原料气体向第1部51供给时,原料气体依次经过第1部51、第2部52、第3部53,进行生成甲烷和水的化学反应。对于第2部52,未配置催化剂,与第1部51相比,降低活化能的程度较小,因此,与第1部51相比,反应速度较小而温度下降。对于第3部53,利用催化剂57,与第2部52相比,降低活化能的程度较大,因此,与第2部52相

比,反应速度较大,由于反应热而温度上升。但是,由于在第3部53存在甲烷,因此,第3部53的反应热不会那么大。此外,由于第2部52介于第3部53和第1部51之间,因此,第3部53的热难以向第1部51传递,第1部51的温度不会那么高。因而,能够减轻催化剂54、57的劣化。

[0059] 特别是,在配管55配置有冷凝器56,在冷凝器56的周边未配置加热器,因此,与第1实施方式~第3实施方式的第2部22、32、42相比,能够冷却第2部52。

[0060] 第1部51的催化剂54的催化剂活性与第3部53的催化剂57的催化剂活性相同,或比第3部53的催化剂57的催化剂活性低。第1部51在原料气体的流动方向上的厚度比第3部53在原料气体的流动方向上的厚度小。因而,与第1部51的厚度比第3部53的厚度大的情况相比,即使第1部51的催化剂54的催化剂活性与第3部53的催化剂57的催化剂活性相同,也能够降低由反应热导致的第1部51的温度。因而,能够减轻催化剂54的劣化。

[0061] 利用配置于第2部52的配管55的冷凝器56,使第1部51中的反应的生成物冷却至冰温,使水分离。由于能够减少经过第2部52向第3部53供给的水蒸气,因此,能够增大第3部53中的反应速度。

[0062] 以上基于实施方式说明了本发明,但本发明不限于上述实施方式,能够容易地推测在不脱离本发明的主旨的范围内能够进行各种改良变形。

[0063] 在实施方式中,对第1部21、31、41、第2部22、32、42以及第3部23、33、43的内径相同的情况进行了说明,但不一定限于此。当然能够使第1部21、31、41、第2部22、32、42以及第3部23、33、43的内径不同。

[0064] 在第4实施方式中,对在设于第2部52的冷凝器56的周边未配置加热器的情况进行了说明,但不一定限于此。在冷凝器56的冷却能力大的情况下,能够降低由加热器引起的第2部52的温度上升,因此,也可以在冷凝器56的周边配置加热器。

[0065] 在第4实施方式中,对第2部52包括冷凝器56的情况进行了说明,但不一定限于此。当然能够省略冷凝器56。这是因为,通过利用配管55将第1部51和第3部53连接,与第1部51、第3部53中的反应速度相比,能够减小第2部52中的反应速度。

[0066] 在第4实施方式中,对在设于第2部52的配管55配置冷凝器56的情况进行了说明,但不一定限于此。当然能够代替冷凝器56,将与催化剂54、57相比催化剂活性低的低活性催化剂、无催化剂活性的非活性体配置于配管55。

[0067] 附图标记说明

[0068] 10、30、40、50、反应装置;20、反应容器;21、31、41、51、第1部;22、32、42、52、第2部;23、33、43、53、第3部;24、26、34、36、44、46、54、57、催化剂;25、45、低活性催化剂;35、非活性体。

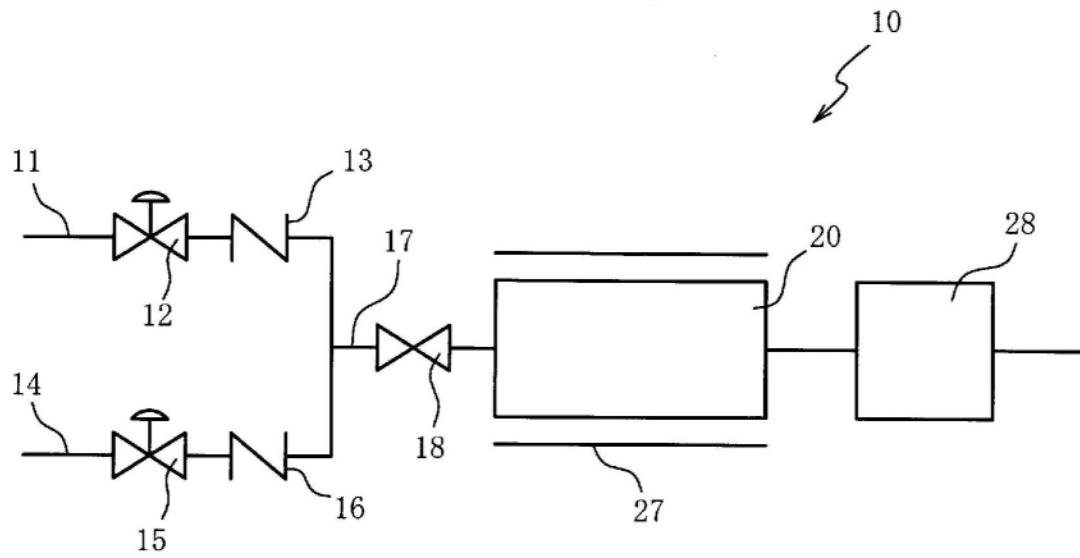


图1

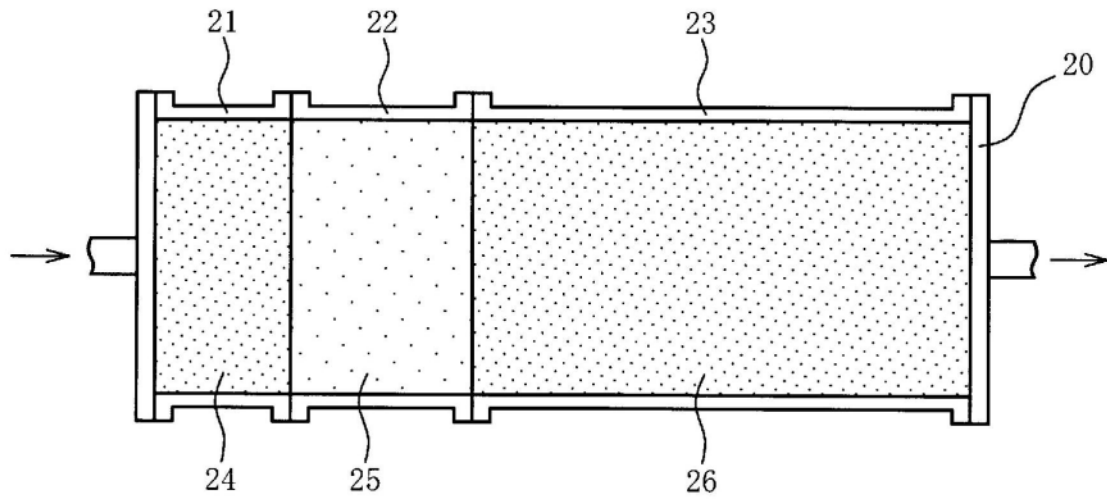


图2

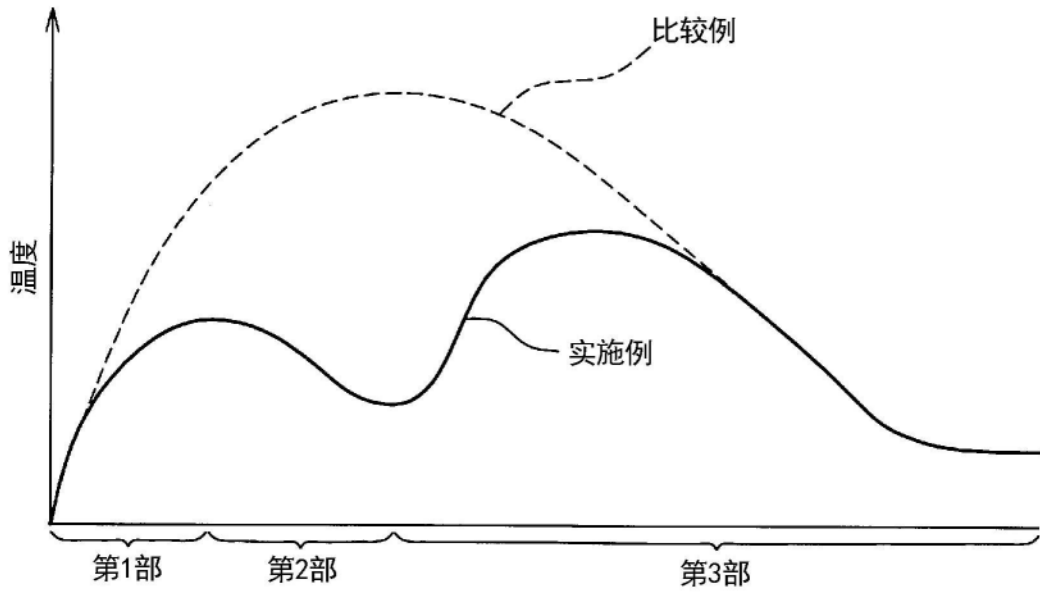


图3

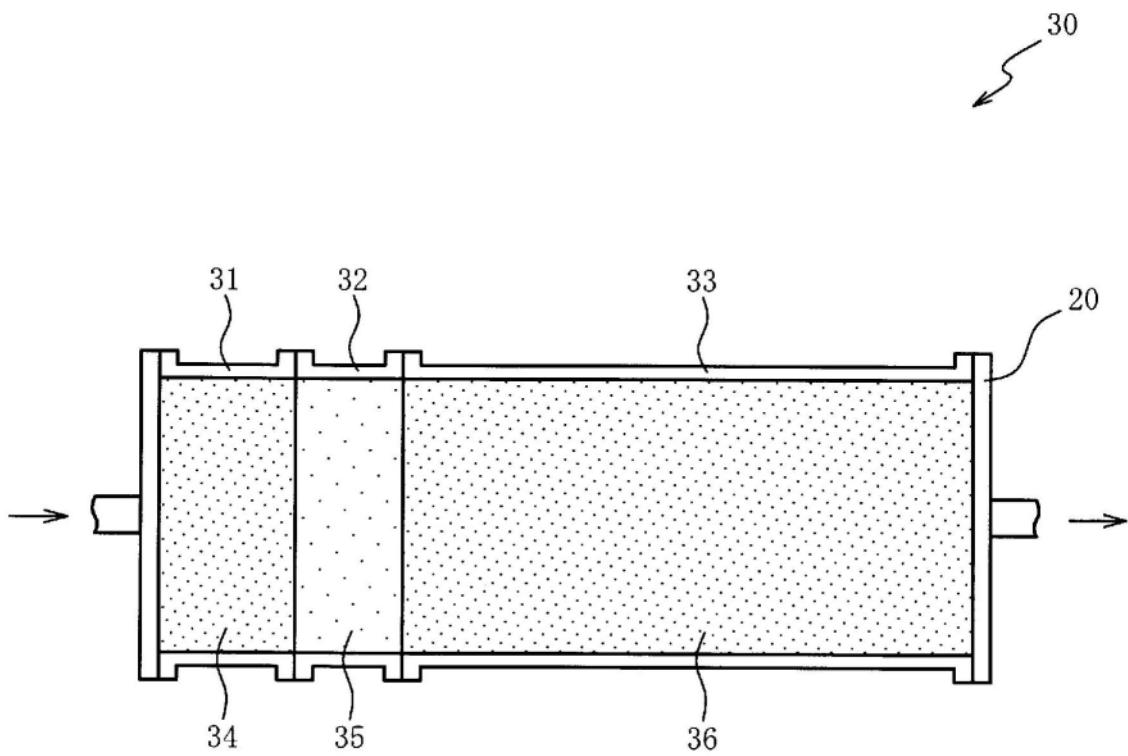


图4

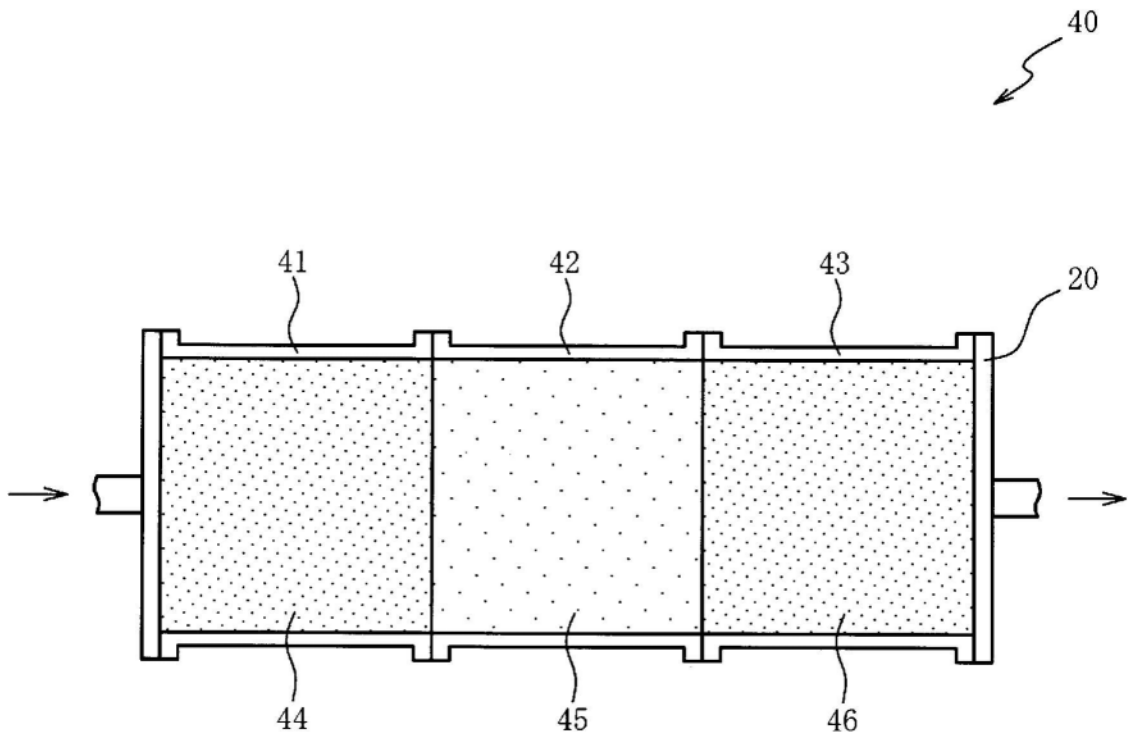


图5

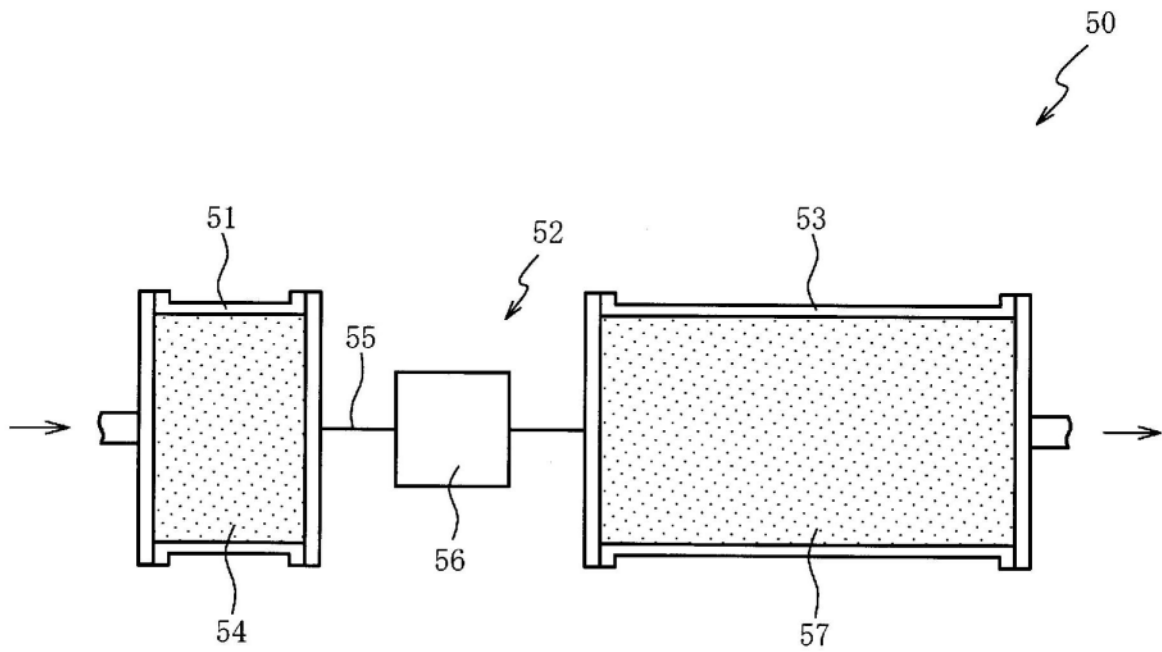


图6