

证书号第2118574号



发明专利证书

发明名称：将 CO_2 应用于二甲醚合成的化学链 CO_2 重整甲烷方法及装置

发明人：于敦喜；何映龙；徐明厚；吕为智；吴建群；樊斌

专利号：ZL 2014 1 0853700.5

专利申请日：2014年12月31日

专利权人：华中科技大学

授权公告日：2016年06月22日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年12月31日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长
申长雨

申长雨





(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104496765 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201410853700. 5

(22) 申请日 2014. 12. 31

(71) 申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037 号

(72) 发明人 于敦喜 何映龙 徐明厚 吕为智
吴建群 樊斌

(74) 专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 李智

(51) Int. Cl.

C07C 43/04(2006. 01)

C07C 41/01(2006. 01)

C01B 3/34(2006. 01)

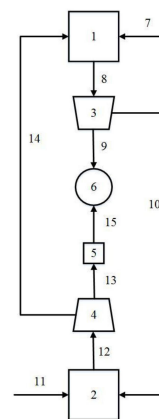
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

将CO₂应用于二甲醚合成的化学链CO₂重整甲烷方法及装置

(57) 摘要

本发明提供了一种将CO₂应用于二甲醚合成的化学链CO₂重整甲烷方法,具体为:在CH₄氧化反应器中,Fe₃O₄与CH₄发生氧化还原反应生成H₂、CO和FeO,将H₂、CO作为二甲醚合成气源,将FeO转移至CO₂还原反应器;在CO₂还原反应器中,FeO与CO₂发生氧化还原反应生成CO和Fe₃O₄;将CO作为二甲醚合成气源,将Fe₃O₄返回至CH₄氧化反应器。本发明还提供了实现上述方法的装置,包括CH₄氧化反应器、CO₂还原反应器、第一气固分离装置、第二气固分离装置、CO₂吸收器和二甲醚合成器。本发明通过以Fe₃O₄为氧载体的化学链燃烧,使CO₂重整甲烷反应中CH₄的部分氧化和CO₂的还原被分成两步在不同的反应器中进行,降低了反应能垒,提高了反应效率,具有良好的工业应用前景。



1. 一种将 CO_2 应用于二甲醚合成的化学链 CO_2 重整甲烷方法, 其特征在于, 具体为:

在 CH_4 氧化反应器中, Fe_3O_4 与 CH_4 发生氧化还原反应生成 H_2 、 CO 和 FeO , 将 H_2 、 CO 作为二甲醚合成气源, 将 FeO 转移至 CO_2 还原反应器;

在 CO_2 还原反应器中, FeO 与 CO_2 发生氧化还原反应生成 CO 和 Fe_3O_4 ; 将 CO 作为二甲醚合成气源, 将 Fe_3O_4 返回至 CH_4 氧化反应器。

2. 根据权利要求 1 所述的将 CO_2 应用于二甲醚合成的化学链 CO_2 重整甲烷方法, 其特征在于, 所述 CH_4 氧化反应器的反应温度为 800°C - 900°C , 所述 CO_2 还原反应器的反应温度为 100°C - 200°C 。

3. 一种将 CO_2 应用于二甲醚合成的化学链 CO_2 重整甲烷装置, 其特征在于, 包括 CH_4 氧化反应器 (1)、 CO_2 还原反应器 (2)、第一气固分离装置 (3)、第二气固分离装置 (4)、 CO_2 吸收器 (5) 和二甲醚合成器 (6);

CH_4 氧化反应器 (1) 具有 CH_4 输入口、 Fe_3O_4 输入口和输出口, CH_4 氧化反应器 (1) 的输出口连通第一气固分离装置 (3) 的输入口, 第一气固分离装置 (3) 的第一输出口连通二甲醚合成器 (6);

CO_2 还原反应器 (2) 具有 CO_2 输入口、 FeO 输入口和输出口, CO_2 还原反应器 (2) 的 FeO 输入口连通第一气固分离装置 (3) 的第二输出口, CO_2 还原反应器 (2) 的输出口连通第二气固分离装置 (4) 的输入口, 第二气固分离装置 (4) 的第一输出口连通 CH_4 氧化反应器 (1) 的 Fe_3O_4 输入口, 第二气固分离装置 (4) 的第二输出口连通 CO_2 吸收器 (5) 的输入口, 吸收器 (5) 的输出口连通二甲醚合成器 (6)。

将CO₂应用于二甲醚合成的化学链CO₂重整甲烷方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及二甲醚合成技术领域,具体涉及一种将CO₂应用于二甲醚合成的化学链CO₂重整甲烷方法及装置。

背景技术

[0002] 目前,我国能源战略面临三大困境:其一,消费结构缺陷——煤炭为主,加剧环境污染;其二,供应缺口巨大——石油短缺,危及能源安全;其三,利用效率低下——经济粗放,导致资源浪费。因此,我国能源整体将向着清洁化、多元化、高效化的方向发展。

[0003] 二甲醚作为一种无毒、无腐蚀、易液化的清洁燃料,不仅燃烧效率高、动力性能好,而且污染排放少,是我国摆脱能源困境的重要选择之一。二甲醚的制备途径主要有三种:液相两步法、气-固相两步法及一步法。二甲醚的工业生产早期采用液相两步法,但由于该工艺对环境污染大,且对设备腐蚀严重而逐渐被淘汰。目前工业中生产二甲醚主要采用气-固相两步法,该工艺腐蚀小,无污染,但生产投资大、能耗高。

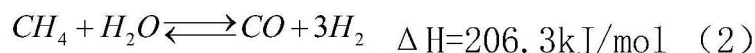
[0004] 一步法是合成气在一定温度、压力和多功能催化剂作用下,直接合成二甲醚的工艺,因其工艺简短、合成气转化率高、经济效益好,在学术界和企业界都备受关注,其化学反应式如下:

[0005] $3CO+3H_2 \rightarrow CH_3OCH_3+CO_2-246.3kJ/mol$ (1)

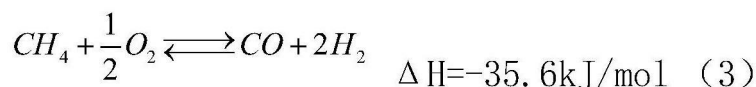
[0006] 反应(1)中合成气的来源可分为两种:煤气化——该工艺污染重、流程长、投资高、水耗大,尤其会加剧我国北方主要产煤区的水资源危机;CH₄重整——工艺流程短、原料丰富、CO₂排放量少,符合我国可持续发展的要求。

[0007] 由CH₄重整制合成气主要有三种反应途径,如下所示:

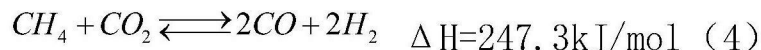
[0008]



[0009]



[0010]



[0011] 其中反应(2),即水蒸汽重整甲烷(steam reforming methane, SRM),早在上世纪30年代就已应用于工业生产,但反应中为了防止催化剂因积炭而失活,通常在实际操作中采用较高的水碳比,从而导致其所生产合成气的H₂/CO ≥ 3,不适用于二甲醚的合成。

[0012] 其中反应(3),即甲烷部分氧化(partial oxidation of methane, POM),该过程的H₂/CO接近于2,它是一个放热反应,相对而言,可以节省大量能源。但由于POM过程需要昂贵的空分氧、反应产物易被深度氧化、O₂/CH₄混合物易引起爆炸等原因,无法在工业中应用。

[0013] 其中反应(4),即CO₂重整甲烷(carbon dioxide reforming methane, CDR),产生

的合成气氢碳比 $H_2/CO = 1$, 符合反应 (1) 中反应物的化学计量关系, 且同时利用了 CO_2 和 CH_4 两种主要温室气体, 利于温室气体减排。CDR 过程在化工、能源、环境等诸多领域具有潜在的利用价值, 也是合成气的理想来源。但其反应中存在诸多问题, 如反应能耗高、需要贵金属催化剂不利于工业化、催化剂易因积炭失活、反应物转化率低等, 因此尚无法在工业中应用。

发明内容

[0014] 针对现有技术的问题, 本发明提供了一种将 CO_2 应用于二甲醚合成的化学链 CO_2 重整甲烷方法及装置, 其目的在于, 通过以 Fe_3O_4 为氧载体的化学链燃烧, 使 CO_2 重整甲烷反应中 CH_4 的部分氧化和 CO_2 的还原被分成两步在不同的反应器中进行, 降低了反应能垒, 提高了反应效率, 同时, 避免了 CDR 过程中需要贵金属催化剂、催化剂易因积炭而失活、反应物转化率低等问题, 具有良好的工业应用前景。

[0015] 一种将 CO_2 应用于二甲醚合成的化学链 CO_2 重整甲烷方法, 具体为:

[0016] 在 CH_4 氧化反应器中, Fe_3O_4 与 CH_4 发生氧化还原反应生成 H_2 、 CO 和 FeO , 将 H_2 、 CO 作为二甲醚合成气源, 将 FeO 转移至 CO_2 还原反应器;

[0017] 在 CO_2 还原反应器中, FeO 与 CO_2 发生氧化还原反应生成 CO 和 Fe_3O_4 ; 将 CO 作为二甲醚合成气源, 将 Fe_3O_4 返回至 CH_4 氧化反应器。

[0018] 作为优选, 所述 CH_4 氧化反应器的反应温度为 $800^\circ C - 900^\circ C$, 所述 CO_2 还原反应器的反应温度为 $100^\circ C - 200^\circ C$ 。

[0019] 一种将 CO_2 应用于二甲醚合成的化学链 CO_2 重整甲烷装置, 包括 CH_4 氧化反应器、 CO_2 还原反应器、第一气固分离装置、第二气固分离装置、 CO_2 吸收器和二甲醚合成器;

[0020] CH_4 氧化反应器具有 CH_4 输入口、 Fe_3O_4 输入口和输出口, CH_4 氧化反应器的输出口连通第一气固分离装置的输入口, 第一气固分离装置的第一输出口连通二甲醚合成器;

[0021] CO_2 还原反应器具有 CO_2 输入口、 FeO 输入口和输出口, CO_2 还原反应器的 FeO 输入口连通第一气固分离装置的第二输出口, CO_2 还原反应器的输出口连通第二气固分离装置的输入口, 第二气固分离装置的第一输出口连通 CH_4 氧化反应器的 Fe_3O_4 输入口, 第二气固分离装置的第二输出口连通 CO_2 吸收器的输入口, 吸收器的输出口连通二甲醚合成器。

[0022] 本发明的有益效果体现如下:

[0023] 本发明通过以 Fe_3O_4 为氧载体的化学链燃烧, 使 CO_2 重整甲烷反应中 CH_4 的部分氧化和 CO_2 的还原被分成两步在不同的反应器中进行, 不仅有利于降低反应能垒、提高反应效率, 而且避免了 CDR 过程中需要贵金属催化剂、催化剂易因积炭而失活、反应物转化率低等问题。同时氧载体 Fe_3O_4 也是热载体, 提高了能量的循环利用率。因此, 该发明不仅能为二甲醚的合成提供优质的原料, 而且能够高效转化利用 CO_2 和 CH_4 , 同时也为 CO_2 重整甲烷反应的工业化应用开辟了新的道路。

附图说明

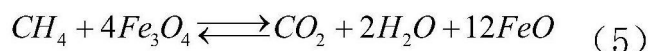
[0024] 图 1 是本发明一种将 CO_2 应用于二甲醚合成的化学链 CO_2 重整甲烷工艺方法示意图。

具体实施方式

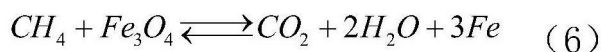
[0025] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0026] 本发明采用的技术方案:本发明以 CH_4 和 CO_2 作为重整反应的原料,以 Fe_3O_4 为活性组分的氧载体在 CH_4 氧化反应器和 CO_2 还原反应器中不断循环,使 CH_4 通过化学链燃烧方式被部分氧化为 H_2 和 CO ,随后处于还原态的 Fe 基氧载体 FeO 将 CO_2 还原为 CO 。该过程主要通过 CH_4 氧化反应器和 CO_2 还原反应器实现,其中 CH_4 氧化反应器中发生的反应主要包括:

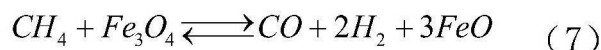
[0027]



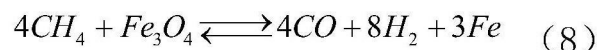
[0028]



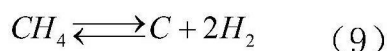
[0029]



[0030]



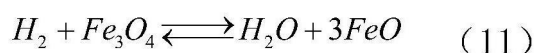
[0031]



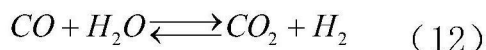
[0032]



[0033]

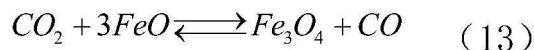


[0034]



[0035] 在 CO_2 还原反应器中发生的反应主要是:

[0036]



[0037] 从以上反应可以看出,氧载体 Fe_3O_4 在 CH_4 氧化反应器中作为氧化剂将 CH_4 部分氧化为 H_2 和 CO ,是吸热反应,不仅提高了 CH_4 转化率,而且可以避免 CH_4 被完全氧化为 H_2O 和 CO_2 ;呈还原态的氧载体 FeO 在 CO_2 还原反应器中作为还原剂将 CO_2 还原为 CO ,是放热反应。由于系统中提供了较大的 Fe_3O_4 循环量,因此,氧载体也作为热载体,提高了能量的循环利用效率。同时, CO_2 还原生成的 CO 可以有效降低 CH_4 部分氧化生成的合成气的氢碳比,有利于二甲醚的合成。

[0038] 图1将 CO_2 应用于二甲醚合成的化学链 CO_2 重整甲烷装置,包括 CH_4 氧化反应器1、 CO_2 还原反应器2、第一气固分离装置3、第二气固分离装置4、 CO_2 吸收器5、二甲醚合成器6

组成。Fe 基氧载体 Fe_3O_4 物流 14 和 CH_4 物流 7 在 CH_4 氧化反应器 1 中发生氧化还原反应, 其产物物流 8 进入到第一气固分离装置 3, 被分离成气相产物物流 9 (主要是 H_2 和 CO) 和固相产物物流 10 (主要是呈还原态的 Fe 基氧载体 FeO), 物流 9 进入到二甲醚合成器 6, 物流 10 进入到 CO_2 还原反应器 2, CO_2 物流 11 在 CO_2 还原反应器 2 中, 与物流 10 发生氧化还原反应, 其产物物流 12 进入到第二气固分离装置 4, 被分离成气相物流 13 (主要是 CO 和 CO_2) 和固相物流 14 (主要是氧载体 Fe_3O_4), 其中固相物流 14 进入到 CH_4 氧化反应器 1, 气相物流 13 进入到 CO_2 吸收器 5, 脱除 CO_2 之后, 剩余气体物流 15 (主要是 CO) 进入到二甲醚合成器 6。

[0039] 本发明借助广泛应用于化学工程和能源工程领域的过程模拟软件 Aspen Plus, 同时采用吉布斯自由能最小化的热力学分析方法对系统进行了模拟计算, 反应器选用 RGibbs 模块模拟反应过程中的化学平衡和相平衡。

[0040] 实施例 1

[0041] CH_4 的进料流量设为 1kmol/h 、进料温度设为 850°C ; CH_4 氧化反应器的温度设为 850°C 、压力设为 1atm ; 氧载体 Fe_3O_4 的循环流量设为 250kg/h ; CO_2 的进料流量设为 3.3kmol/h 、进料温度设为 170°C ; CO_2 还原反应器的温度设为 170°C 、压力设为 1atm 。计算结果为: CH_4 转化率为 97.91% , CO_2 转化率为 32.76% , 二甲醚合成器中产品气的氢碳比 (H_2/CO) 为 0.93 。

[0042] 实施例 2

[0043] CH_4 的进料流量设为 1kmol/h 、进料温度设为 800°C ; CH_4 氧化反应器的温度设为 800°C 、压力设为 5atm ; 氧载体 Fe_3O_4 的循环流量设为 300kg/h ; CO_2 的进料流量设为 3.3kmol/h 、进料温度设为 100°C ; CO_2 还原反应器的温度设为 100°C 、压力设为 5atm 。计算结果为: CH_4 转化率为 85.46% , CO_2 转化率为 39.26% , 二甲醚合成器中产品气的氢碳比 (H_2/CO) 为 0.71 。

[0044] 实施例 3

[0045] CH_4 的进料流量设为 1kmol/h 、进料温度设为 900°C ; CH_4 氧化反应器的温度设为 900°C 、压力设为 1atm ; 氧载体 Fe_3O_4 的循环流量设为 200kg/h ; CO_2 的进料流量设为 3kmol/h 、进料温度设为 200°C ; CO_2 还原反应器的温度设为 200°C 、压力设为 1atm 。计算结果为: CH_4 转化率为 79.09% , CO_2 转化率为 26.44% , 二甲醚合成器中产品气的氢碳比 (H_2/CO) 为 0.998 。

[0046] 本领域的技术人员容易理解, 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

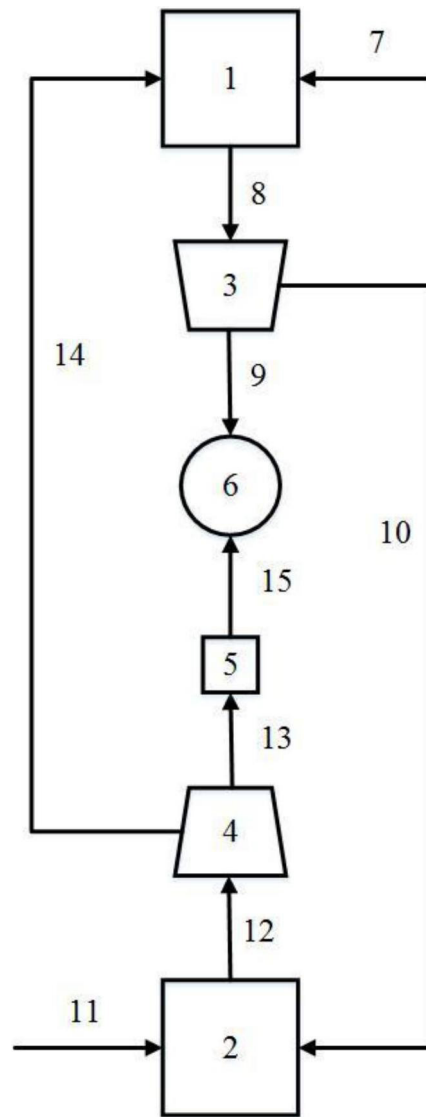


图 1