

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480040527.1

[51] Int. Cl.

C07C 29/151 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 67/05 (2006.01)

C07C 69/15 (2006.01)

[43] 公开日 2007年1月31日

[11] 公开号 CN 1906145A

[22] 申请日 2004.1.22

[21] 申请号 200480040527.1

[86] 国际申请 PCT/CY2004/000002 2004.1.22

[87] 国际公布 WO2005/070855 英 2005.8.4

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.17

[71] 申请人 埃塞泰克斯(塞浦路斯)有限公司

地址 塞浦路斯利马索

[72] 发明人 D·M·蒂埃博

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称

制备乙酸和甲醇的一体化方法

[57] 摘要

本发明公开了一种制造甲醇、乙酸以及来自相关工艺的产物的一体化的方法, 通过将天然气(102)的蒸汽转化步骤(109)与自热转化步骤(118)结合, 产生合成气, 其中一部分天然气(112)绕过蒸汽转化器(109)与蒸汽转化器流出物混合, 与循环的 CO₂(110)一起供应给自热转化器(ATR)(118)。将一部分合成气导入至 CO₂ 除去单元(122)来获得循环的 CO₂, 导入至冷箱(130)来获得氢气流(131)和 CO 流(135)。将剩余的合成气、氢流(131)以及来自相关工艺的 CO₂ 输入到甲醇合成单元(140), 在这里产生甲醇以及供给 CO₂ 除去单元的吹扫气(124)。将甲醇与 CO(135)一起供应给乙酸合成单元(136)来制造乙酸, 乙酸再供应给 VAM 合成单元(148)。用于 ATR 和 VAM 合成的氧都均可来自同一分离单元(116), 并且如蒸汽产生设备的设备可以通过一体化融入到整个设备系统中。

1. 一种制造甲醇和乙酸的方法，其特征在于，它包括以下一体化的步骤：
将烃源分离成第一和第二烃流；
用水蒸汽对所述第一烃流进行蒸汽转化生成转化流；
将由转化流和第二烃流形成的混合物与氧和二氧化碳进行自热转化来形成合成气流；
将所述合成气流的一小部分分离成富二氧化碳流、富氢流以及富一氧化碳流；
将所述富二氧化碳流再循环至自热转化步骤中；
压缩合成气流的剩余部分以及至少一部分的富氢流，向甲醇合成回路提供补充流，以获得甲醇产物；
由至少一部分所述甲醇产物和所述富一氧化碳流合成乙酸。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述补充流的 SN 在 2.0 与 2.1 之间。
3. 如前述任一项权利要求的方法，其特征在于，它还包括将吹扫气流从甲醇合成回路提供给分离步骤。
4. 如前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于，所述自热转化器是单列自热转化器。
5. 如前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于，所述分离步骤包括将小部分的合成气供给至甲烷洗涤冷箱单元。
6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于，将来自分离步骤的闪蒸气体再循环至甲醇合成回路。
7. 如权利要求 5 或 6 中任一项所述的方法，其特征在于，将来自冷箱的尾气流作为进料气进行再循环。
8. 如前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于，二氧化碳排放量小于碳输入总量的 10%。
9. 如权利要求 1~7 中任一项所述的方法，其特征在于，二氧化碳排放量小于碳输入总量的 5%。
10. 如前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于，将来自分离步骤的

富氢流的第一部分再循环至甲醇合成回路，将第二部分作为进料输送至相关工艺。

11. 如前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于，它还包括提供来自所述相关工艺的二氧化碳流，以供应补充流。

12. 如权利要求 10 或 11 中任一项所述的方法，其特征在于，所述相关工艺使用乙酸作为反应物，使用甲醇产物作为反应物，共用来自公用空气分离单元的氧，共用公共设施，或者它们的组合。

13. 如权利要求 10~12 中任一项所述的方法，其特征在于，它还包括：
将至少一部分生成的乙酸供给到所述相关工艺中的乙酸乙烯酯单体合成回路中；

使所述部分的乙酸与乙烯源和氧结合，生成乙酸乙烯酯单体。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，一个单独的空气分离单元将氧供应给相关工艺和自热转化器。

15. 如前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于，将至少 10% 的合成气流输送到分离步骤。

16. 如前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于，甲醇的产量为 1000~30000 吨/日。

17. 如前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于，乙酸的产量为 500~6000 公吨/日。

18. 如前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于，它还包括将富 CO₂ 流输送至甲醇合成回路。

19. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，它还包括将富 CO₂ 流从乙酸乙烯酯单体合成回路输送至甲醇合成回路。

20. 如权利要求 18 或 19 所述的方法，其特征在于，所述烃源含有天然气，并且输入的 CO₂ 流与烃源的比例至少为 0.05kg CO₂/Nm³ 天然气。

21. 如权利要求 20 所述的方法，其特征在于，输入的 CO₂ 流与天然气的比例至少为 0.2kg CO₂/Nm³ 天然气。

22. 如权利要求 19 所述的方法，其特征在于，输入的 CO₂ 流与天然气的比例至少为 0.23kg CO₂/Nm³ 天然气。

23. 如前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于，它包括：
将 35% 至 65% 的进料气流分流至第一流中；

将 35% 至 65% 的进料气流分流至第二流中。

24. 如前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于，它包括：

将 45% 至 55% 的进料气流分流至第一流中；

将 45% 至 55% 的进料气流分流至第二流中。

25. 如前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于，在分离步骤中产生富含惰性物质的尾气流。

制备乙酸和甲醇的一体化方法

背景技术

概括地说，本发明涉及一种从天然气制造甲醇、乙酸和其它化学物质（如乙酸乙烯酯单体(VAM)）的改良方法。该改良方法将一氧化碳分离装置和甲醇的生成单元一体化形成了用于制造甲醇的最佳合成气。

甲醇是一种主要的化工原料。甲醇的主要用途包括制造乙酸、甲醛和甲基叔丁基醚。由于甲醇的一些新用途，如将甲醇转化成气体(Mobil MTG 方法)、将甲醇转化成轻质烯烃(UOP 和 Norsk Hydro 的 MTO 方法)、将甲醇用于发电以及将甲醇用于燃料电池都正要实现商业化，因此在今后的十年中全世界对甲醇的需求将有望增长。这些用途的发展明显会关系到甲醇的生产成本。本发明能够建造高效单列设备(single-train plants)，以较低的成本大量地将天然气转化成甲醇。

使用羰化催化剂由一氧化碳和甲醇来制造乙酸是本领域所熟知所。公开该方法以及类似方法的有代表性的参考文献包括 Carlin 等人的美国专利 1961736(Tennessee Products)、Paulik 等人的美国专利 3769329(Monsanto)、Marston 等人的美国专利 5155261(Reilly Industries)、Garland 等人的美国专利 5672743(BP Chemicals)、Joensen 等人的美国专利 5728871(Haldor Topsoe)、Denis 等人的美国专利 5773642(Acetex Chimie)、Hinnenkamp 等人的美国专利 5817869(Quantum Chemical Corporation)、Ditzel 等人的美国专利 5877347 和 5877348(BP Chemicals)、Denis 等人的美国专利 5883289(Acetex Chimie)以及 Sunley 等人的美国专利 5883295(BP Chemicals)，这些文献在此作为参考引用。

制造乙酸的主要原材料当然是一氧化碳和甲醇。在典型的乙酸制造设备中，导入甲醇，但是一氧化碳由于其运送和存储存在困难，因此通常将天然气或另一种烃与水蒸汽及/或二氧化碳进行转化来就地生成一氧化碳。因为这个原因，最近关注的是构造制造甲醇和乙酸的一体化设备。为新的乙酸生产水平所支付的重要花费是用于生产一氧化碳所需设备的投资费用。如果该投资费用

被大幅降低或至少明显减少，那将是非常理想的。

制造乙酸乙烯酯单体的主要原料是乙烯、乙酸和氧。二氧化碳作为不需要的副产物在反应中生成，必需将其从循环的乙烯中除去。

为以新的生产设备制造合成气、甲醇、乙酸以及乙酸衍生物（例如 VAM）所支付的重要花费是用于所需设备的投资费用。其它的重要花费包括操作费用（包括原料费用）。如果这些投资费用以及操作费用可以减少，那将是非常理想的。

对于制造甲醇来说，已经确认，对于大产量的合成气设备而言，自热转化是更加经济地制造合成气的方法，因为巨额投资费用可以通过不构造大型的主转化器以及多部分氧化转化器而节省下来。但是，其缺点是不能完全利用所有的碳分子，从而导致大量的 CO_2 排出，这是不理想的。由于 $\text{SN} = [(\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2)]$ 的化学计量数 (SN) 小于 2，通常是在 1.7 与 1.9 之间，因此实际上需要在自热转化器的出口对合成气进行调整。目标是要获得最佳的合成气比率，该最佳合成气比率在 2.0 至 2.1 的范围内，用于对甲醇合成回路进行补充。

Lee 等人在美国专利 5180570 中公开了一种制造甲醇和氨的一体化方法，以便在甲醇反应回路中达到化学计量的条件。McShea III 等人在美国专利 4927 中揭示了一种用于自热转化的催化剂，以及通过控制蒸汽与碳以及氧与碳的比率来获得化学计量比的合成气的措施。Supp 等人在美国专利 5310506 中揭示了，在 ATR 进料中加入高氢气体用来获得由 ART 排出的适于合成甲醇的合成气，该合成气具有在 1.97 至 2.2 之间的计量数。Banquy 在美国专利 4888130 以及 4999133 揭示了一种适宜大规模生产甲醇的方法，该方法中通过使用由主蒸汽转化器和自热反应器形成的组合，可以制造接近于甲醇制造所需化学计量组成的合成气。

在发表于 2000 年世界甲醇会议 (World Methanol Conference Copenhagen Denmark Nov8-10, 2000) 中的一篇文章中，Streb 指出，大产量的制造甲醇装置需要一种特殊的工艺流程设计。他建议当供料是轻质天然气时，可以使用纯自热转化，但是他强调，在化学计量比小于 2 的情况下，可能需要抑制 CO_2 的转化。在欧洲专利 1348685 中，Grobys 等人揭示了一种制造甲醇的方法，其中合成气的量通过抽出一氧化碳气流来调节。在 WO 03/097523A2 中，本发明的申请人揭示了一种以实质上的化学计量条件来制造甲醇和乙酸的一体化方法。

在美国专利 6495609 中, Searle 公开了在由甲醇制造乙烯和环氧乙烷的过程中, 将 CO_2 循环至甲醇合成反应器中。在美国专利 6444712 中, Janda 公开了将 CO_2 循环至转化器或甲醇合成回路中, 将 SN 控制在 1.6 与 2.1 之间。Searle 与 Janda 均证明了可以通过使用水蒸汽与部分氧化转化器来控制 SN。通常, 水蒸汽转化器产生合成气的 SN 大于 2.8, 而部分氧化转化器产生合成气的 SN 在 1.4 与 2.1 之间。

燃料规格日益严格, 其中对汽油和柴油中芳香族化合物和硫的含量的要求日益严格, 这驱使炼油设备对氢的需求不断加大。由于在炼油设备中氢的需求峰值以及和平衡处于不利境地, 因此需要加入大量的氢。

发明内容

已经发现了一种组合的转化方法, 该方法通过一体化了乙酸装置可更加适于制造甲醇, 该方法使用了自热转化器与传统的蒸汽转化器形成的组合, 所述乙酸装置消耗一氧化碳用以羰基化特一股特定的甲醇流。此时产生的氢气可以有利地使用, 或者是通过输入 CO_2 气流(例如从装置附近的 VAM)来增加甲醇的生产量, 或者是向附近的炼油设备输出过量的氢均可。

本发明结合了甲醇的合成方法与制造乙酸的方法。本发明利用了位于甲醇反应器前面的一个一氧化碳分离装置, 将剩余的合成气的计量数(SN)调节至 2.0 与 2.1 之间, 更好为接近 2.05。将一氧化碳从一部分转化器流出物中分离出来, 将回收的 CO_2 循环至转化器中, 而将氢气返回去进行甲醇的合成。对从其中回收 CO 的转化器的流出物的量加以平衡, 从而得到用于甲醇循环的补充合成气的所需 SN。

本发明提供了一种制造甲醇、乙酸以及任选的乙酸乙烯酯单体等的方法。它还揭示了通过这些化合物的各个制造过程进行一体化的特殊方式, 可以降低用于大规模生产的巨大投资费用。

在一个实施方式中, 本发明提供了制造甲醇和乙酸的一体化方法。该方法包括以下内容: 将烃源分离成第一和第二烃流, 将第一烃流与水蒸汽进行蒸汽转化来形成转化流, 并将由此转化流和第二烃流的混合物与氧和二氧化碳进行自热转化来产生合成气流。该方法还包括以下内容: 将一部分合成气流分离成富二氧化碳流、富氢流以及富一氧化碳流, 将富二氧化碳流循环至自热转化步骤, 并压缩合成气流的剩余部分、富氢流的充足部分以及二氧化碳流, 来向甲

醇合成循环提供补充流，从而获得产物甲醇。通过将富氢流的余下部分从冷箱输送至燃料气系统，可以产生灵活性，将补充合成气的SN调整到最佳值2.05。另外，SN还可以通过以下方法来调节，即将CO₂流输入到甲醇合成气补充流来增加CO₂的含量，或者通过在自热转化器的前面循环CO₂流来增加制得的CO。所述富CO₂流可以从合成气的分离或一相关过程中获得。

较好的是，将来自甲醇合成回路的吹扫气流供给到分离步骤。所述分离步骤较好包括将一部分所述合成气流供给到甲烷清洗冷箱。较好为将来自冷箱的闪蒸气体循环至甲醇合成回路。来自冷箱的尾气可以作为过程气体(process gas)进行循环。可以将来自冷箱的富氢流的一小部分循环到甲醇合成回路，而将富氢流的大部分输送至相关工艺或附近的炼油设备。此一体化复合系统的二氧化碳排放量(测出的二氧化碳质量)较好为小于整体碳输入量(质量)的10%，更好为小于5%。

该方法还可以包括由至少一部分的甲醇产物和富一氧化碳流制造乙酸。任何相关工艺较好能使用乙酸作为反应物、使用甲醇产物作为反应物、共用来自同一空气分离单元的氧、共用相同的设备，或者它们的组合。使用一个空气分离单元例如可大量减少一体化设备带来的投资费用。该方法也可包括将输入二氧化碳流和/或来自相关工艺的二氧化碳流供给至甲醇合成回路中。可以将至少一部分生成的乙酸供给到所述相关工艺中的乙酸乙烯酯单体(VAM)合成回路中，与乙烯和氧一起反应生成VAM。可以将来自VAM合成回路的富CO₂流送入甲醇合成回路中。

所述进料流也可以通过氢化进行预处理来降低使用的水蒸汽与碳的比率，同时避免在自热转化器和对应的工艺设备中形成烟灰。在该方法中，可将富氢流加入到含有高级(具有2个或更多碳原子)烃的进料气流中，在氢化温度下将形成的混合物与氢化催化剂接触，然后将已氢化的混合物与蒸汽和氧一起输送至自热转化器生成合成气。所述富氢流较好是来自接受合成气或其一部分的甲醇合成回路的吹扫气或其一部分。较好的是，加入富氢流的流量要能提供至少化学计量的氢气来将高级烃氢化成为甲烷。所述氢化温度较好为300℃至550℃，在本实施方式中的工艺设施包括：含有高级烃的进料气的源、含有将高级烃转化行成贫高级烃流的催化剂的预氢化反应器(通常使用负载于氧化铝或沸石上的基本金属如铂、钯、钴、钼、镍或钨作为催化剂)、将贫高级烃流与水蒸汽和氧一起反应生成合成气流的自热转化器、将来自合成气流的氢和一氧化

碳反应生成甲醇的甲醇合成回路、来自甲醇合成回路的吹扫气流以及将一部分吹扫气流输送至预氢化反应器的管路。

由于反应是放热的，因此该氢化过程可以在一个或几个反应器中完成，如果需要可以备有中间冷凝器。该氢化步骤特别适合与进料中具有低的蒸汽与碳的比率的自热转化器使用。

所述方法还可以包括：将至少一部分制得的乙酸输送至相关工艺中的 VAM 合成回路，将乙酸该部分与乙烯源和来自同一空气分离单元的氧结合，生成 VAM。较好的是，将富 CO₂ 流从 VAM 合成回路输送至甲醇合成回路中。

附图说明

图 1 是本发明一实施方式的简化封闭流程图，该实施方式的过程是使用蒸汽和自热转化器来产生合成气，从而制造甲醇、乙酸以及乙酸乙烯酯单体。

图 2 是与图 1 相似的另一实施方式的简化封闭流程图。其中 CO₂ 排放物量有所减少。

实施发明的最佳方式

本方法的设备可以是一个新的设备，但是也可以是一个现有的甲醇、乙酸及/或 VAM 的设备的改型。

提供天然气 102 可以作为燃料 103 以及用于合成的进料气。该天然气被输送至常规的脱硫单元 104，之后分离成第一流 111 和第二流 112，111 流和 112 流分别含有总体天然气的 35% 至 65%。第一流 111 与蒸汽 108 一起进入到绝热或非绝热的催化蒸汽预转化器 106 中，然后进入用火加热的蒸汽转化器 109。所述蒸汽转化器 109 在 700 至 900℃ 的温度以及 0.7 至 3.5MPa 的压力下工作。接着，来自蒸汽转化器 109 的转化流出物与第二流的天然气 112、从空气分离单元 (ASU) 116 中获得的氧 114 以及循环的富 CO₂ 流 110 合并。空气在压缩机 115 中被压缩并被输送至 ASU116，ASU116 以常规的方式工作来获得氧气流 114。将由天然气、蒸汽转化器的流出物、二氧化碳和氧的混合物输入到自热转化器 118，使用常规用的自热转化器和催化系统来进行催化转化生成合成气流 120。所述合成气流 120 用常规方式进行冷却和干燥。

一部分合成气流 120 通过管路 119 被输送至 CO₂ 除去单元 122，来产生上述的 CO₂ 循环流 110。在流 119 中合成气的量主要取决于合成乙酸所需要的 CO 的

量, 较好占流 120 的至少 5%, 更好为至少 20%, 如果甲醇的输入可以忽略不计, 因而乙酸的产量达到最大值, 则可达到 50% 或更高。甲醇和乙酸的产量应该相互匹配以便充分利用产生的 H_2 、CO 和 CO_2 , 较好为 1000 至 20000 公吨/日的甲醇以及 300 至 6000 公吨/日的乙酸。如果相对于生产的甲醇产出的乙酸越多将会有更多的氢气用来与输入的 CO_2 反应来维持 SN 和甲醇量。如果产生的乙酸较少, 则氢气将不足, 例如 SN 将过低, 并且甲醇量会下降。如果合成气的总生成量增加过度, ASU 的限度可被超过, 这样将需要用于另一个 ASU 的额外资金, 并且/或者蒸汽转化器的成本也将显著增加。另一方面, 如果整体产量过度减少, 则经济规模将受到损失, 单产的投资费用将会提高。

CO_2 除去单元 122 可以使用常规的 CO_2 除去方法和设备来除去 CO_2 , 例如溶剂吸收和反萃取。甲醇合成回路的吹扫气流 124、从 VAM 合成过程或另一相关工艺导入的全部或一部分 CO_2 , 或者上述各气流的结合, 如果需要都可通过管路 119 输送至 CO_2 除去单元。

所述 CO_2 除去单元产生富 CO_2 流 110 和实质上不含 CO_2 的 CO/ H_2 混合流 128。该富 CO_2 流 110 被通入至位于自热转化器 118 前面的合成气流 112 中。

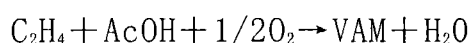
分离单元 130 较好为常规的冷箱, 它将流 128 至少分离成富 CO 流 132 以及富 H_2 流 131, 但还可以分离出由氢、甲烷以及 CO 混合形成的少量的一股或多股残留气流或者尾气流, 可以作为燃料或通过管路 134 排出。所述分离单元可为例如带有两个柱的局部冷凝箱。所述富 CO 流 132 可以通过管路 135 输入至乙酸合成单元 136, 这将在下面做详细描述。

来自管路 120 的剩余的合成气、来自流 126 的 CO_2 以及来自流 131 的氢气在压缩机 138 中被压缩至甲醇合成压力, 并作为补充流 123 导入至甲醇合成单元 140, 该甲醇合成单元 140 使用本领域公知的甲醇合成回路以及催化甲醇合成反应器。合成气的 SN 较好在 2.0 与 2.1 之间, 更好在 2.04 与 2.06 之间。如上所述, 将来自合成单元 140 的吹扫气流 124 循环至 CO_2 除去单元 122。众所公知, 所述吹扫气流 124 是必需的, 以便防止惰性气体 (如氩、氮以及甲烷) 在甲醇合成回路中积累。在 CO_2 除去单元 122 以及冷箱 130 中使用吹扫气有利于将 O_2 、CO 以及氢从吹扫气进行循环, 同时将惰性气体排出至残余气流 134。产物甲醇可以通过蒸馏单元 142 或者另一常规方法来提纯。经提纯精制的甲醇可作为产物通过管路 144 输出, 或者可以将其中的一部分通过管路 145 供给至乙酸合成单元 136。

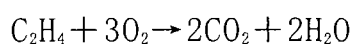
所述乙酸合成单元 136 使用本领域技术人员熟知和/或能商购的常规乙酸制造装置和方法, 由来自流 135 的 CO 和来自流 145 的甲醇制造乙酸, 这些乙酸制造装置和方法例如是选自上述乙酸制造专利的一个或多个。例如, 可使用常规的 BP/Monsanto 方法, 或者使用了 BP-Cativa 技术(铈催化剂)、Celanese 低水含量技术(铈-铈乙酸盐催化剂)、Millenium 低水含量技术(铈-磷氧化物催化剂)的改良 BP/Monsanto 方法, 及/或甲醇羧基化-甲酸甲酯异构化的双重方法。该反应通常包括使存在于反应混合物中的甲醇、甲酸甲酯或它们的组合进行反应, 所述反应混合物包含一氧化碳、水、溶剂和催化剂系统, 该催化剂系统包含至少一种卤化的引发剂和选自铈、铈或它们组合的至少一种化合物。所述反应混合物中较好含有多达 20 重量%的水。当所述反应是简单的羧基化作用时, 反应混合物中水的含量较好为 14 至 15 重量%。当所述反应是低水量的羧基化作用时, 反应混合物中水的含量较好为 2 至约 8 重量%。当所述反应中是甲酸甲酯的异构化作用或异构化作用与甲醇羧基化作用的组合时, 该反应混合物较好含有多达 2 重量% (不包括零) 的水。该反应典型为连续的。通过管路 146 获得产物乙酸。

根据需要, 可以将来自管路 146 的一部分乙酸通过管路 147 导入至产生 CO₂ 作为副产物的相关工艺, 该相关工艺的设备例如是常规的乙酸乙烯酯单体 (VAM) 合成单元 148, 它, 该乙酸与来自管路 150 的乙烯以及来自空气分离单元 116 的至少一部分氧 114 反应。液体产物流 152 在常规的 VAM 蒸馏单元 156 中被加工生成基本上上纯(商业规格)的 VAM, 可经管路 158 排出。通过常规的 CO₂ 除去系统 154 将来自 VAM 合成的副产物二氧化碳从反应器流出气中分离出来, 并通过管路 126 循环至甲醇合成回路中。管路 114 中的氧是可以获得的, 例如使用常规的(较好为低温的)空气分离单元 116 来获得, 产生出足以供应 VAM 合成单元 148 和自热转化器 118 的量的氧。

VAM 的合成主要是由乙烯按照以下反应所得:



主要的副产物是如下反应产生的 CO₂:



该过程的选择性为 7-8 质量%的 CO₂。年生产量约为 100000 公吨(MTY)的 VAM 制造设备需要约 35000MTY 的乙烯并产生 9000 至 10000MTY 的 CO₂。

根据需要, 在此一体化系统中可以提供设备 160 (一般包括蒸汽产生系统、

冷却水以及压缩空气等)，相对于上述各个单独的单元，这种一体化设备的大型供应系统带来了规模经济的优点。尤其是，从蒸汽转化器 109 和 ATR118 以及从甲醇合成单元 140、乙酸合成单元 136 及/或 VAM 合成单元 148 或者其它相关的一体化单元的废热回收所产生的蒸汽可用来驱动锅炉进料水泵，新鲜冷却水泵，海水大量冷却水泵，天然气压缩机，ASU 压缩机 115、106，ATR118，CO₂ 除去单元 122，补充压缩机 138，甲醇合成气循环压缩机等或者它们的结合，或向它们供应蒸汽。与蒸汽转化产生过量蒸汽的一般情况不同，本发明的一体化系统较好是不输出蒸汽。由可以根据需要辅助的锅炉供应额外的蒸汽。

实施例

实施例 1:在该实施例中，除非另有说明，流速、组成以及其它性质准确到两位有效数字，流速的单位通常为立方米/小时(Nm³/h)，组成用摩尔%表示。在图 1 中显示的依据本发明此实施方式的一个制造 MeOH/AcOH/VAM 的方法是为如下的工厂而设计的，该工厂生产 5016 公吨/每日(MTPD)甲醇以及 19400Nm³/h CO 用于合成乙酸。以 194000Nm³/h 的流量供应天然气 102，该天然气既作为设备的燃料 103(12000 Nm³/h)，又作为流程进料气(182000 Nm³/h)。所述天然气具有如下的组成，即约 89.5%甲烷、5.0%乙烷、1.0%丙烷、0.5%丁烷与重质烃/4.0%的氮，将该天然气供应至脱硫单元 104。将经脱硫天然气的第一部分(127000 Nm³/h)通过管路 111 与蒸汽(246000 Nm³/h)一起进行预转化 106 和蒸汽转化 109。以 478000Nm³/h 的流量获得流出物，该流出物含有 5.9%CO₂、4.5%CO、35%氢、35%蒸汽、18%甲烷以及小于 2.0%的氮和氩。

将在管路 112 中的剩余的脱硫天然气(55000Nm³/h)与蒸汽转化器流出物以及通过管路 110 以 10000Nm³/h 循环的 CO₂ 一起输送至自热转化器 118，该循环 CO₂ 含有 98%CO₂ 以及含量均小于 1%的 CO、氢、水蒸汽和甲烷。ATR118 以 115000kg/h 的流量消耗来自管路 114 的氧气流，并以 620000 Nm³/h 的流量产生干燥的流出物，该氧气流中含有 0.5%氩，该流出物中含有 8.0%CO₂、23%CO、66%氢、1.8%甲烷以及小于 1.2%的水蒸汽、氮和氩。

将来自 ATR118 的干燥流出物的 127000Nm³/h 部分导入至 CO₂ 除去单元 122。富 CO₂ 流 110 如上所述，贫 CO₂ 流是 116000Nm³/h 的气体，该气体中含有 25%CO、71.6%氢、2%甲烷、1.3%氮以及小于 1%的氩，所述贫 CO₂ 流被导入至冷箱 130 中。

所述冷箱 130 以 $19400\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量产生流 132, 以 $65000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量产生尾气流 134, 并以 $32000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量产生流 131, 所述流 132 中含有 98%CO、1.7%氮以及含量均小于 1%的氢、氩和甲烷, 该尾气流 134 含有 11%CO、84%氢、2.3%氮、2.6%甲烷以及小于 1%的氩, 该流 131 中含有 90%氢、8.5%CO 以及含量均小于 1%的氮、氩和甲烷。

将流 120 的剩余部分与流 131 一起压缩形成流 123 来向甲醇合成单元 140 供给以 $527000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量供给补充气, 该补充气含有 68%氢、22%CO、7.5%CO₂、1.7%甲烷以及含量均小于 1.3%的水蒸汽、氮和氩(产生具有 R 值为 2.04 的合成气)。该单元 140 如上所述产生吹扫气流 124, 又以 $260000\text{kg}/\text{h}$ 的流量产生粗制甲醇, 并以 $209000\text{kg}/\text{h}$ 的流量产生流 144 和 145 中的商业纯甲醇, 所述粗制甲醇含有 24%水、1.9%CO₂ 以及含量均小于 1%的 CO、氢、氩和甲烷。

流 145 以 $26000\text{kg}/\text{h}$ 的流量将甲醇输送至乙酸合成单元 136, 流 145 与来自流 135 的 CO 反应, 以 $47600\text{kg}/\text{h}$ 的流量产生商业冰乙酸, 该冰乙酸经蒸馏后的纯度大于 99.85wt%。

将来自管路 146 的乙酸一部分以 $22000\text{kg}/\text{h}$ 的流量导入至 VAM 合成单元 148 中, 在这里与以 $10000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量由管路 150 通入的聚合级乙烯以及以 $6000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量来自空气分离单元 116 的氧进行反应, 以 $31000\text{kg}/\text{h}$ 的流量生成商业 VAM 产物流 152, 该聚合级乙烯含有多于 99.9%的乙烯以及少于 0.1%的杂质, 该 VAM 产物流 152 的纯度超过 99.9 重量%。VAM 的产生主要是由于乙烯的乙酸化作用。从 CO₂ 除去系统 154 以 $1400\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量回收得到含有超过 98%CO₂ 的 CO₂ 流。

在此实施例中, 没有将在 VAM 合成中产生的 CO₂ 流通过管路 126 循环至甲醇合成回路中。如果需要或要求的话, 可以通过管路 127 另行或补充通入 CO₂ 来供应管路 126 中需要的总 CO₂。

此实施方法中的蒸汽平衡需要一种高压蒸汽辅助锅炉, 锅炉可以以 $155\text{t}/\text{h}$ 的产量产生 500°C 的温度和 101 巴的蒸汽。乙酸合成 136 以及 VAM 合成 148(包括 VAM 蒸馏 156 和 CO₂ 系统 154) 不计入的碳效率大约为 82%。

实施例 2: 在此实施例中, 除非另有说明, 流速、组成以及其它性质准确到两位有效数字, 流速的单位为标准立方米/小时 (Nm^3/h), 组成用摩尔%表示。在图 2 中显示的依据本发明此实施方式的一个制造 MeOH/AcOH 的方法是为了如下的工厂而设计的, 该工厂可生产 4400 公吨/每日 (MTPD) 的甲醇以及

49000Nm³/h 的 CO 用来合成乙酸，还可为附近的炼油设备生产出 99000Nm³/h 的氢气。在图 1 和图 2 中各特征相同的地方，也用相同的数字来标记。以 182000Nm³/h 的流量供应天然气 102 作为流程进料气。所述天然气具有如下的组成，即约 89.5% 甲烷、5.0% 乙烷、1.0% 丙烷、0.5% 丁烷与重质烃、4.0% 氮，将该天然气供应给脱硫单元 104。将经脱硫的天然气的第一部分 (127000Nm³/h) 通过管路 111 与蒸汽 108 (246000Nm³/h) 一起进行预转化 106 和蒸汽转化 109，以 478000Nm³/h 的流量获得流出物，该流出物含有 5.9% CO₂、4.5% CO、35% 氢、35% 蒸汽、18% 甲烷以及小于 2.0% 的氮和氩。

来自脱硫单元 104 的剩余的天然气 (55000Nm³/h) 通过管路 112 流出，并与蒸汽转化器流出物以及通过管路 110 以 22000Nm³/h 循环的 CO₂ 一起输送至自热转化器 118，该循环 CO₂ 含有 98% CO₂ 以及含量均小于 1% 的 CO、氢、水蒸汽和甲烷。该 ATR118 以 117000kg/h 的流量消耗来自管路 114 的氧气流，并以 630000Nm³/h 的流量产生经干燥的流出物，该氧流中含有 0.5% 氮，该流出物中含有 9.0% CO₂、24% CO、64% 氢、1.7% 甲烷以及小于 1.3% 的水蒸汽、氮和氩。

将 220000Nm³/h 部分的来自 ATR118 的流出物与来自甲醇合成回路 124 的吹扫气流一起通过管路 119 输送至 CO₂ 除去单元 122。该富 CO₂ 流 110 如上所述，贫 CO₂ 流是 235000Nm³/h 的气体，该气体中含有 23% CO、68% 氢、5% 甲烷、3% 氮以及微量氩，所述贫 CO₂ 流被导入至冷箱 130 中。

在该实施例中，所述冷箱是基于使用三个主要柱和一个小的侧柱来进行甲烷洗涤的方法，来引出富氮流 214。流 214 含有几乎相同含量的氮和 CO。该流在 VSA (真空回转吸附器) 分离过程 206 中进行处理，回收有用的富一氧化碳流 210，该富一氧化碳流 210 加入到离开冷箱的富 CO 流 132 中形成流 135。VSA 206 也产生氮气流 204。冷箱 130 以 44000Nm³/h 的流量产生流 132、以 9200Nm³/h 的流量产生尾气流、以 8300Nm³/h 的流量产生闪蒸气体流 208，并以 144000Nm³/h 的流量产生流 131，其中，流 132 中含有 98% CO、1.3% 氮以及小于 1% 的氢、氩和甲烷，该尾气流中含有超过 98% 的甲烷以及小于 2% 的杂质，该闪蒸气体流中含有 59% 氢、36% 一氧化碳、3% 甲烷以及 1% 的氮，流 131 中含有 98.5% 氢、1% 甲烷以及含量均小于 0.5% 的氮和氩。可将尾气流 202 与天然气 102 一起作为进料。一部分富氢流 131 可以被分成为流 212，用于相关工艺 (如，精练) 中。

将流 120 的剩余部分与闪蒸气体流 208 以及流 131 的一部分压缩成为流

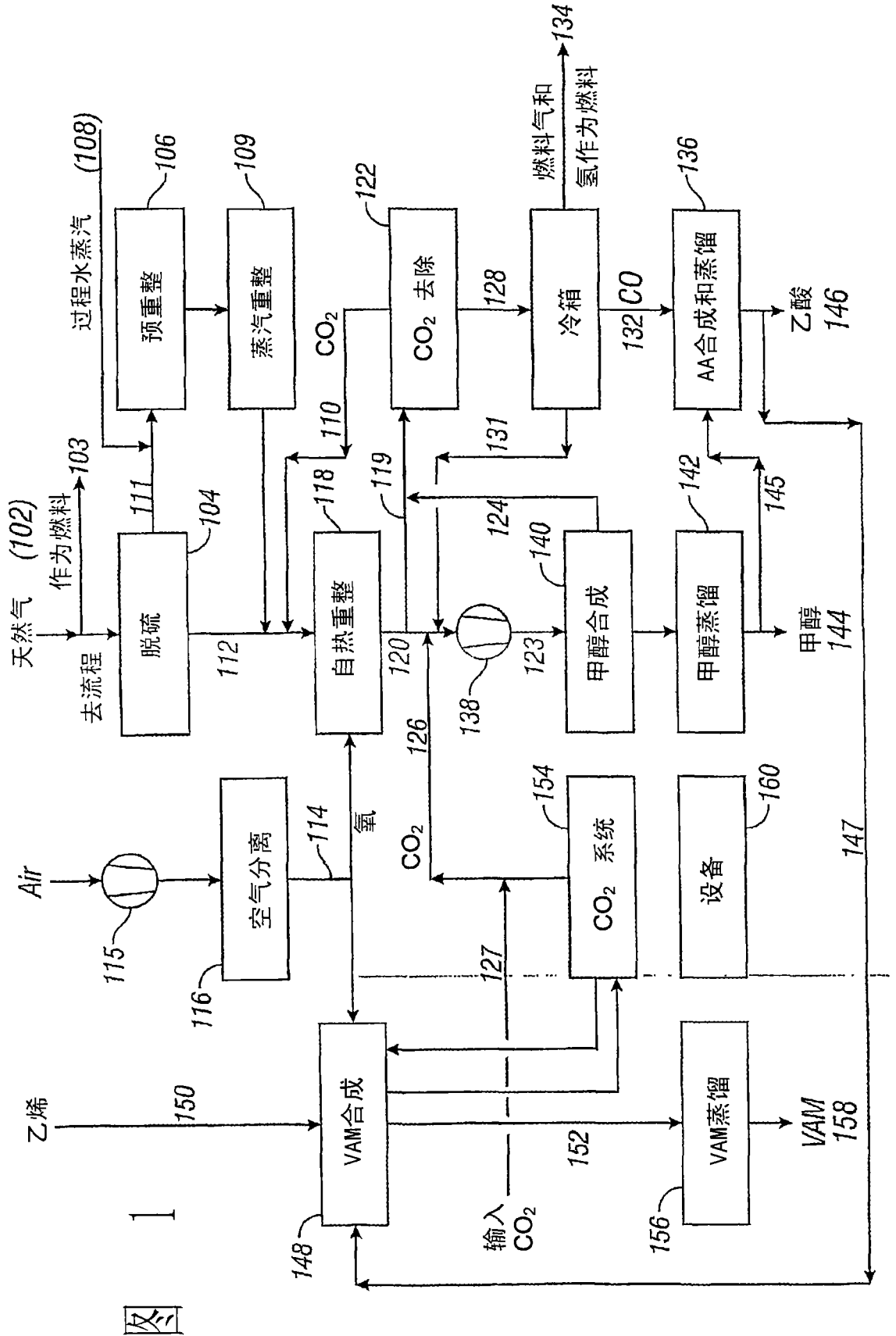
123, 以 $460000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量形成补充气体至甲醇合成单元 140 中, 该补充气体含有 68% 氢、22% CO 、7.5% CO_2 、1.6% 甲烷以及含量均小于 1.2% 的水蒸汽、氮和氩 ($R=2.03$)。该单元 140 如上所述产生吹扫气流 124、以 $228000\text{kg}/\text{h}$ 的流量产生粗制甲醇以及以 $183000\text{kg}/\text{h}$ 的流量产生流 144 和 145 中的商业纯甲醇, 该粗制甲醇含有 24% 水、1.9% CO_2 以及含量均小于 1% 的氢、氮和甲烷。

流 145 以 $65000\text{kg}/\text{h}$ 的流量向乙酸合成单元 136 供应甲醇, 在这里甲醇与来自流 135 的 CO 反应以 $120000\text{kg}/\text{h}$ 的流量产生冰乙酸, 该冰乙酸经蒸馏后的纯度大于 99.85wt%。

将乙酸产物 146 的一部分通过管路 147 加入至 VAM 合成单元 148, 在这里与通过管路 150 以 $10000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量通入的聚合级乙烯以及以 $6000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量来自空气分离单元 116 的氧进行反应, 以 $31000\text{kg}/\text{h}$ 的流量生成商业 VAM 产物流 152, 该 VAM 产物流 152 具有大于 99.9wt% 的纯度, 所述聚合级乙烯含有多于 99.9% 的乙烯以及少于 0.1% 的杂质。VAM 的产生主要是由于乙烯的乙酸化作用。从 CO_2 除去系统 154 以 $1400\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量回收得到含有超过 98% CO_2 的 CO_2 流。

在该实施例中, 没有将在 VAM 合成中产生的 CO_2 流通过管路 126 循环至甲醇合成回路中。如果需要或要求的话, 可以通过管路 127 另行或补充通入 CO_2 来供应管路 126 中需要的 CO_2 。在该实施例中, 所述一体化甲醇乙酸设备生产出甲醇和乙酸, 并向附近的炼油设备以 $99000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流量供应氢气。

天然气高氮含量的主要部分与少量的 CO 在 VSA 中被扫除掉。如果氢不能用于别处, 则用火加热的预热器和转化器以及所需的锅炉对额外燃料气的需要, 可以通过此额外的氢气来满足, 这样就成为 CO_2 排放量很少 (少于 $2500\text{Nm}^3/\text{h}$ 或少于 10% 的碳输入) 的一体化复合系统。



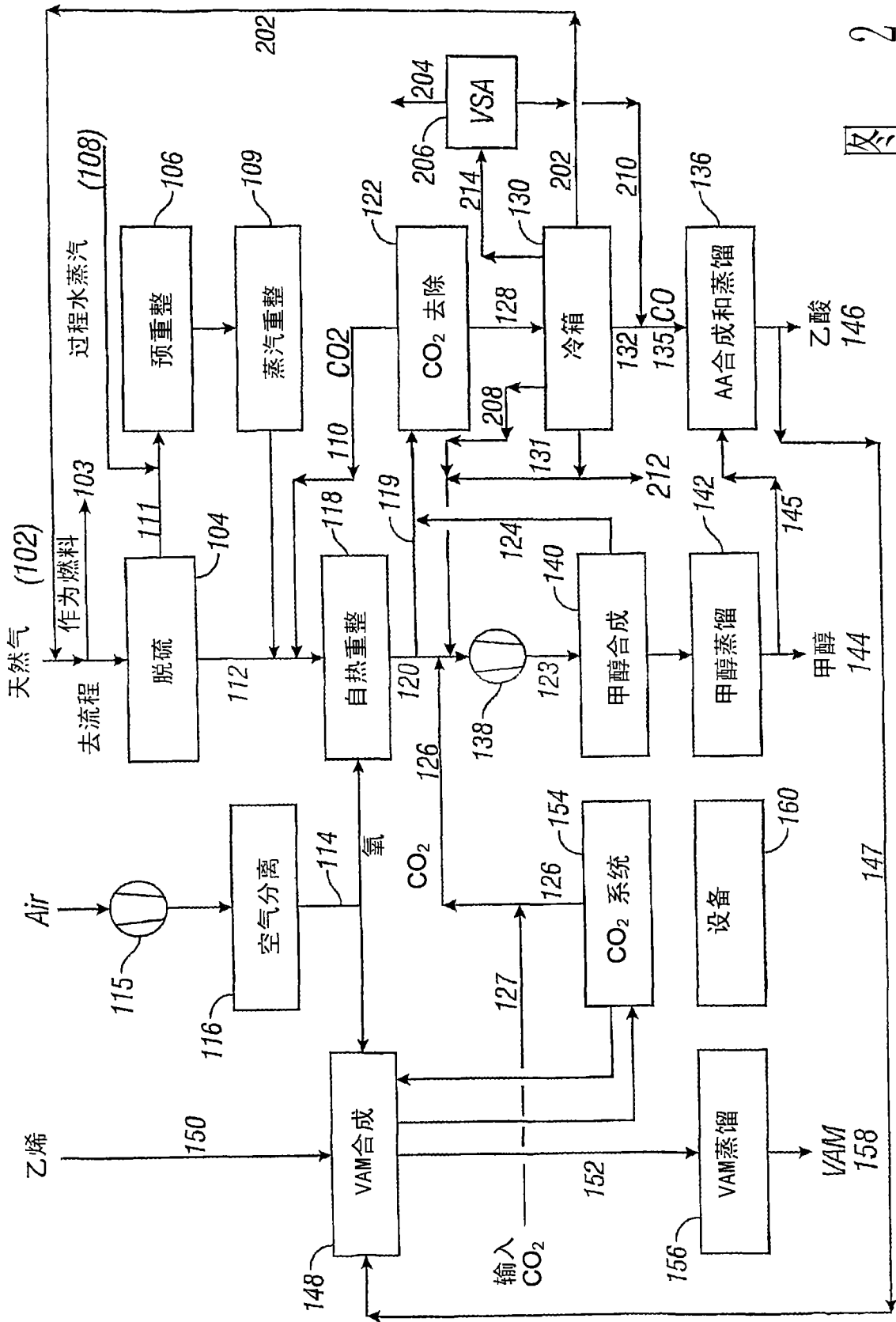


图 2