



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113289561 A

(43) 申请公布日 2021.08.24

(21) 申请号 202110562305.1

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2015.10.20

B01J 19/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01J 8/00 (2006.01)

62/066,233 2014.10.20 US

C10G 2/00 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

201580066675.9 2015.10.20

(71) 申请人 维洛塞斯科技有限公司

地址 英国牛津

(72) 发明人 S · C · 莱文尼斯 R · A · 哈里斯

A · P · 斯坦伯格 I · P · 格莱格

J · J · 莱姆拉尔 J · 多兰

D · 帕克

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

代理人 秦晨

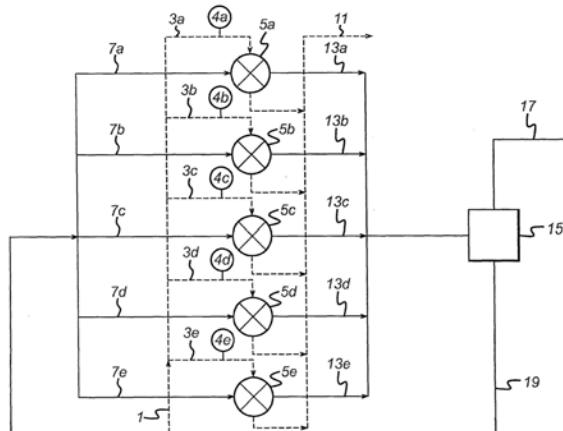
权利要求书1页 说明书19页 附图5页

(54) 发明名称

去除热量的过程

(57) 摘要

本发明涉及去除热量的过程。本发明提供了用于从放热反应中去除热量的改进过程。特别地，本发明提供了一种过程，其中可以使用公共冷却剂系统从多个反应列中去除热量。



1. 一种从放热反应中去除热量的方法,包括:
 - (a) 将反应物馈送流分成至少两个单独的反应物子流;
 - (b) 将每个反应物子流馈送到包括反应器的单独的反应列中;
 - (c) 从公共冷却剂储存器向每个反应器馈送冷却剂流;
 - (d) 在所述每个反应器中执行所述放热反应以产生反应产物并且其中来自所述放热反应的热量被转移到冷却剂;
 - (e) 将已经向其转移热量的所述冷却剂从每个反应列馈送到单个公共储存器,在所述单个公共储存器中已经从所述冷却剂去除热量;
 - (f) 将步骤(e)中已经从其去除热量的所述冷却剂馈送回步骤(c),其中:
所述冷却剂是沸点低于所述放热反应温度的流体;
在步骤(d)和(e)中已经向其转移热量的所述冷却剂是两相冷却剂;并且
通过调节所述两相冷却剂的压力来控制每个反应器中的所述放热反应的过程。
2. 如权利要求1所述的方法,其中所述反应器是微通道反应器。
3. 如权利要求1所述的方法,其中所述冷却剂包括水。
4. 如权利要求3所述的方法,其中公共冷却剂储存器是汽包。
5. 如权利要求4所述的方法,其中所述汽包以大约100°C至300°C的温度和100kPa至3400kPa的压力操作。
6. 如权利要求4所述的方法,其中所述放热反应是费托过程,并且所述汽包以大约200°C至225°C的温度和大约1200kPa至2600kPa的压力操作。
7. 如权利要求4所述的方法,其中所述放热反应是费托过程,并且所述汽包以大约200°C至220°C的温度和大约1700kPa至1900kPa的压力操作。
8. 如权利要求1所述的方法,其中所述放热反应选自由费托反应、甲醇生产和环氧乙烷生产组成的组。
9. 如权利要求1所述的方法,其中所述反应器包括固体催化剂。
10. 如权利要求1所述的方法,其中所述放热反应是费托反应,所述反应物馈送流包括合成气,并且所述反应产物是烃产物。
11. 如权利要求1所述的方法,其中所述两相冷却剂的压力通过使用阀来控制。
12. 如权利要求3所述的方法,其中一旦冷却剂被转移到单个公共汽包,则水与蒸汽被分离;蒸汽被去除,并且水被再循环到反应器列;并且其中向循环的水中添加附加的水,以补偿对蒸汽的去除。
13. 如权利要求1所述的方法,包括:
通过调节通过反应列的反应物子流的流速来控制每个反应器中的放热反应的过程,其中反应器形成反应列的一部分。
14. 如权利要求1所述的方法,包括:
通过调节被馈送到每个反应列的反应物子流的组分来控制每个反应器中的放热反应的过程。

去除热量的过程

[0001] 本分案申请是基于申请号为201580066675.9,申请日为2015年10月20日,发明名称为“去除热量的过程”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明提供了从放热反应中去除热量的改进过程。特别地,本发明提供了一种过程,其中可以使用公共冷却剂系统从多个反应列(trains)中去除热量。

背景技术

[0003] 许多商业上有用的反应的性质是放热的,并且生成需要去除的大量的热量。在工业规模上,对于许多反应,可以以循环流体(诸如水)的形式去除反应的热量,这种流体上升变成蒸汽,然后蒸汽可以被用于另一个目的(例如,用于发电)。

[0004] 这种反应的示例是将合成气体(synthesis gas)(合成气(syngas))转化为直链烃的费托(Fischer-Tropsch,FT)反应。可以通过部分蒸发锅炉给水(BFW)来去除反应的热量,其中锅炉给水(BFW)被引入为与放热的FT反应容器、管道或通道热接触并接收其释放的热量,在该容器、管道或通道中包含FT催化剂并发生与合成气的反应。温度是FT反应的最关键的操作参数之一,除了控制被合成的烃链的长度(选择性),还控制合成气中存在的一氧化碳转化(单程(per pass)的CO转化)。

[0005] 冷却剂的温度被选择为给反应提供期望的冷却能力。在使用水的蒸发来冷却反应的情况下,冷却剂的温度由生成蒸汽的压力来控制。由于放热反应而部分蒸发的冷却剂从反应器被传递到储存器(基本是汽包),在那里蒸气和液体被分离。蒸气(蒸汽)可以进一步用于加热或发电。液体在该过程中可以被进一步使用或者在该过程中作为冷却剂被处理和/或再循环。汽包操作的压力决定了液体的饱和温度,然后,液体作为冷却剂被收回回到反应器中。

[0006] 在工业过程中,始终存在最大化反应列的生产能力以便采用规模经济来最小化单位生产成本的驱动力。单个反应列的生产能力的实际限制可以由主要装备的最大尺寸或其它因素驱动。因此,为了满足设施的整体期望的生产能力,可能需要多个反应列。当使用多个反应列时,通常期望优化输出并且最大化与用于独立操作的相关联的双配套装备一起使用的每个反应列的操作容易性。

[0007] 在常规放热催化过程的情况下,尤其是在催化剂的活性随时间下降的情况下,每个反应列被设计为利用针对不同列中的不同反应器温度的操作策略以最大生产能力独立地操作,由于反应催化剂活性随时间下降并通过增大反应温度来补偿。在这种情况下,为了优化生产,冷却剂温度分布在多个列之间可以不同。在通过水的蒸发来冷却的过程(诸如费托(FT)过程)的情况下,反应温度由所产生的蒸汽的压力来控制,蒸汽通常被送入单独的容器(“汽包”),在那里控制蒸汽的压力。在这种情况下,对于每个反应列,汽包的温度和压力在任何时间点可以是不同的。迄今为止,FT过程已经被设计为对每个反应列使用单个汽包。这意味着可以通过相关联的单个汽包的操作压力来控制每个反应列的反应温度。在其它放

热工业过程中已经采用类似的做法,其中反应的热量可以通过再循环冷却剂(诸如由水生成蒸汽)来控制。

发明内容

[0008] 对于工业过程,从经济角度而言,始终存在优化过程的驱动力。可以在维持可接受的产量、转化和/或选择性的同时降低成本的任何变化都是这一领域的主要积极因素。

[0009] 考虑到这一点,本发明人惊奇地发现了在操作放热过程时获得显著经济效益的方法,其中可以通过将热量转移到再循环冷却剂来控制反应温度。更具体而言,本发明人已经发现,即使当存在多个反应列时,也可以使用单个公共冷却剂储存器去除反应的热量,而不是对于每个反应列使用单独的冷却剂储存器。这大大减少了所需的装备的数量,从而显著降低了成本。

[0010] 但是,这种变化将带来的经济效益超过了与不同反应列的单独温度控制相关联的输出减少,这是完全反直觉的。在本发明之前,本领域中所认知的知识是每个反应列必须包括单独的冷却剂储存器。更具体而言,该动因已经通过单独控制每个反应列中的反应温度优化了每个反应列的生产能力,反应温度可能由于操作历史的差异而在列之间变化,操作历史的差异包括诸如催化剂失活,计划或非计划的维护,以及通过确保反应器列可以被独立操作而对运转率(on-stream factor)的优化等因素。

[0011] 对于温度是关键操作参数的放热反应(诸如FT反应),令人惊讶的是,当使用单个冷却剂储存器时,仍然可以获得可接受的转化和选择性,因为这意味着所有的反应列必须以相同的温度和压力操作,具体而言是由单个公共冷却剂储存器决定的温度和压力。但是,本发明人已经发现,可以通过在维持公共冷却剂储存器的温度和压力条件的同时更改通过反应列的反应物的流速来替代地控制每个反应列中的放热反应的性能。因此,可以独立地控制每个反应列,就像使用常规方法可以实现的那样。

[0012] 如本文所使用的,术语“相同的温度和压力”是指压力的±10psi或更小的偏差以及温度的±10°C或更小的偏差。

[0013] 因而,本发明提供了一种从放热反应中去除热量的方法,包括:

[0014] (a) 将反应物馈送流分成至少两个单独的反应物子流;

[0015] (b) 将每个反应物子流馈送到包括反应器的单独的反应列中;

[0016] (c) 将冷却剂流从公共冷却剂储存器馈送到每个反应器中;

[0017] (d) 在反应器中执行放热反应以产生反应产物和已经向其转移热量的冷却剂;

[0018] (e) 将已经向其转移热量的冷却剂从每个反应列馈送到单个公共储存器,在单个公共储存器中从冷却剂去除热量;

[0019] (f) 将步骤(e)中已经从其去除热量的冷却剂馈送回步骤(c),

[0020] 其中:

[0021] 步骤(b)中的每个反应器以相同的温度和压力操作;并且

[0022] 通过调节通过反应列的反应物子流的流速和/或通过调节被馈送到每个反应列的反应物子流的组分来控制每个反应器中的放热反应的过程,其中反应器形成反应列的一部分。

[0023] 因此,清楚地,虽然该过程涉及使用多个反应列,但是已经向其转移热量的冷却剂

从每个反应列被传递到单个公共冷却剂储存器。代替使用温度作为关键控制，通过调节反应列的流速或通过调节被馈送到每个反应器的反应物子流的组分来控制每个反应器中的放热反应的过程。有利地，本发明的过程减少了所需的装备的量，从而降低了相关联的成本。

[0024] 本发明的方法的另一个优点是，在存在至少三个反应列的情况下，可以将一个反应列从该过程隔离并随后再引入，同时对其余的反应列的操作条件具有最小的影响。这意味着可以为了催化剂再生或再加载而隔离反应列，而不必停止整个过程。同样地，这具有显著的经济优势。

[0025] 步骤(a) - (f)

[0026] 步骤(a)

[0027] 在本发明的方法的第一步(步骤(a))中，反应物馈送流被分成至少两个反应物子流，然后每个子流被馈送到单独的反应列。以这种方式分开反应物馈送流确保了最大化反应发生的程度。

[0028] 在一个实施例中，反应物馈送流被分成至少3、4、5、6、7、8、9、10、11个等馈送流。在这方面，对反应物馈送流被分成的子流的数量的唯一限制是所导致的装置的复杂性(和成本)。反应物子流的数量越大，以及因此反应列的数量越大，在对保持操作的反应列具有最小影响的同时隔离其中一个反应列变得越直接。通常，反应物馈送流被分成2到8个之间的馈送流。

[0029] 反应物馈送流的性质将依赖于放热反应的性质。术语“放热反应”被用来描述产生热量的化学反应。特别地，本发明的方法对于可以通过热量向冷却剂的转移来控制反应的热量的任何放热反应都是有用的。合适的放热反应的示例包括费托过程、甲醇生产、环氧乙烷生产、二甲醚(DME)生产、乙酸乙烯酯(VAM)生产、加氢操作(包括加氢处理)、加氢裂化、氧化(包括部分氧化)、氧化耦合、烷烃氧化、烃化、异构化、氨合成、水煤气变换以及氢化。本发明涉及的放热反应是众所周知的并且记录齐全，使得本领域技术人员将熟悉合适的反应物和反应条件。

[0030] 本发明的方法特别适用于其中催化剂的活性随时间降低的非均相(heterogeneously)催化反应。对于此类反应，常规地，必须升高温度以维持输出，但是本发明的方法提供了可以避免这种情况的方式。

[0031] 在放热反应是费托反应的情况下，反应物馈送流将包括含有CO和H₂的气态混合物。该混合物常常被称为“合成气体”或“合成气”。反应物馈送流可以包括H₂和CO，其中H₂与CO的摩尔比在大约1:1至大约4:1的范围内，更优选地是1.4:1至大约2.1:1，或者大约1.5:1至大约2.1:1，或者大约1.6:1至大约2:1，或者大约1.6:1至大约1.9:1。反应物馈送流可以完全由新的合成气体组成，或者可以替代地包括新的合成气体和回收的尾气(tail gas)(其也含有CO和H₂)的混合物。在一个实施例中，反应物馈送流可以包括重量为0至50%(可替代地4%至15%)的惰性组分(即，不是CO和H₂的组分)。

[0032] 类似地，在放热反应是甲醇生产的情况下，反应物馈送流将包括合成气体。在这种情况下，反应物馈送流可以包括H₂和CO，其中H₂与CO的摩尔比在0.5至4的范围内，替代地，1至2.5的范围内。反应物馈送流可以完全由新的合成气体组成，或者可以替代地包括新的合成气体和回收的尾气(其也包括CO和H₂)的混合物。在一个实施例中，反应物馈送流可以包

括重量为0至50% (可替代地4%至15%) 的惰性组分 (即, 不是CO和H₂的组分, 例如N₂、CO₂等)。

[0033] 如本文所使用的, 术语“尾气”是指在放热反应之后离开反应器的气流。例如, 在放热反应是费托反应的情况下, 尾气包括未转化的合成气、费托反应的气相副产物和惰性组分。

[0034] 在放热反应是环氧乙烷生产的情况下, 它一般是通过使用氧经催化剂(通常为银催化剂)进行乙烯氧化来产生的, 并且反应物馈送流将包括乙烯和氧的混合物。反应物馈送流可以包括乙烯和氧, 其中乙烯与氧的摩尔比小于大约4:1, 在一个实施例中小于大约3:1。乙烯与氧的摩尔比可以在0.2:1至大约4:1或者大约0.5:1至大约3:1或者大约1:1至大约3:1的范围内。

[0035] 在放热反应是二甲醚DME生产、DME是通过合成气与DME的直接反应或者通过经脱水催化剂进行甲醇脱水来产生的实施例中, 反应物馈送流包括甲醇。替代地, 可以通过将甲醇合成和脱水集成到单个反应器中的过程来生产DME, 在这种情况下, 反应物馈送流包括合成气体。

[0036] 在一个实施例中, 放热反应是加氢裂化反应。加氢裂化需要氢与一种或多种烃类反应物之间的反应。烃可以包括可以被加氢裂化的任何烃, 包括饱和脂族化合物(例如, 烷烃)、不饱和脂族化合物(例如, 烯烃、炔烃)、烃基(例如, 烷基)取代的芳族化合物、亚烃基(hydrocarbylene)(例如, 亚烷基(alkylene))取代的芳族化合物等。在这种情况下, 反应物馈送流可以包括可以从石脑油到重质原油残余馏分变化的一种或多种烃反应物。在这方面, 5%体积的馈送组分可以具有高于大约175°C的沸点, 并且在一个实施例中可以高于大约205°C。在一个实施例中, 至少大约90%体积的馈送组分可以落入大约150°C至大约570°C的沸点范围内, 并且在一个实施例中可以是大约320°C至大约540°C。馈送组分可以包括一种或多种石油馏分, 诸如常压瓦斯油和真空瓦斯油(AGO和VG0)。馈送组分可以包括一种或多种矿物油或合成油, 或者其一种或多种馏分的混合物。馈送组分可以包括一种或多种直馏瓦斯油、真空瓦斯油、脱金属油(demetalized oils)、脱沥青真空残留物、焦化馏出油、猫裂解馏出油(cat cracker distillates)、页岩油、焦油砂油、煤液, 或其两种或更多种的混合物等。在被馈送到反应列的反应物子流中, 氢与烃反应物之比可以在每立方厘米(ccm)烃反应物大约10至大约1000标准立方厘米(sccm)氢的范围内, 或者在大约100sccm/cm至大约500sccm/cm的范围内。

[0037] 在放热反应是VAM生产的情况下, 反应物馈送流可以包括乙烯、乙酸和二氧化物。在一个实施例中, 反应物馈送流中乙烯与乙酸与二氧化物之比可以在大约6:3:1至大约2:2:1的范围内。

[0038] 在放热反应是将烃反应物氧化成含氧生成物(oxygenate)或腈的情况下, 反应物馈送流可以包括烃反应物、氧或氧源以及可选地包括氨。术语“烃反应物”是指能够经历氧化或氨氧化反应的任何烃化合物, 并且在操作反应器的温度和压力下是流体。示例包括饱和脂族化合物(例如, 烷烃)、不饱和脂族化合物(例如, 单烯烃、多烯烃)、醛、烷基取代的芳族化合物、亚烷基取代的芳族化合物。术语“含氧生成物”是指含有至少一个氧原子的烃产物(不包括CO和CO₂)。示例包括醇(例如, 甲醇、乙醇)、环氧化物(例如, 环氧乙烷)、醛(例如, 甲醛、丙烯醛)、羧酸(例如, 乙酸、丙烯酸)、羧酸酐(例如, 马来酸酐)、酯(例如, 乙酸乙烯

酯)。烃反应物与氧的摩尔比可以在大约0.2:1至大约8:1,或者大约0.5:1至大约4:1,或者大约1:1至大约3:1的范围内。氨可以从任何源获得。在其存在的情况下,烃反应物与氨的摩尔比可以在大约0.5:1至大约5:1或者大约0.5:1至大约2:1的范围内。

[0039] 在一个实施例中,放热反应是将甲醇氧化成甲醛。在该实施例中,反应物馈送流包括甲醇和氧。

[0040] 步骤(b)

[0041] 在本发明的方法的步骤(b)中,每个反应物子流被馈送到单独的反应列中。每个反应列包括至少一个反应器。为了最大化反应的程度,每个反应物列包括多个反应器会是有利的。在存在多个反应器的情况下,它们可以串联或并联布置。优选地,多个反应器并联布置。在一些实施例中,例如在放热反应是FT反应的情况下,多个反应器并联布置。

[0042] 反应器的性质不受限制。在一个实施例中,反应器可以选自由常规固定床反应器、流化床反应器、浆料相反应器(slurry phase reactor)和微反应器组成的组。

[0043] 技术人员将熟悉合适的常规固定床反应器。商业的常规固定床反应器由多个(在一些情况下数百或数千个)长(长达10米)且窄的反应器管组成,反应器管被焊接在“管板”上并且填有包括催化剂的填充材料,从而形成反应物子流流过的催化剂床。管的直径可以在20mm至50mm的范围内。催化剂可以是直径在1mm至5mm范围内的颗粒的形式。催化剂颗粒可以被设计为不均匀的形状,以便降低其在反应器管内的填充效率并防止不适当的压力下降。反应器管的长度意味着放热反应的转化被最大化,因为反应物子流与催化剂接触的时间增加。

[0044] 本领域技术人员还将熟悉流化床反应器。有两种类型的流化床反应器。在固定流化床反应器(FFB)中,催化剂床包含在反应器容器内。在循环流化床(CFB)中,催化剂被夹带在气流中并被围绕环路而携带。

[0045] 在固定流化床反应器中,反应物子流以足够的速度通过催化剂床(由催化剂颗粒组成),以使床流化。催化剂颗粒通常比在固定床反应器中使用的催化剂颗粒小得多,以使它们能够以合理的气体速度被流化。在反应器的顶部内,旋风分离器使催化剂颗粒脱离并将其返回到床,同时产物流流过冷凝列。冷却旋管与反应器布置在一起以去除热量。悬浮颗粒与气流和冷却旋管紧密接触。在固定流化床反应器中,催化剂颗粒以高速移动并经历规律的碰撞,这导致它们物理分解成粉末。这意味着必须持续地更换催化剂颗粒。

[0046] 如技术人员将认识到的,在浆料相反应器中,反应物子流通过由粉末状负载型催化剂构成的浆料。催化剂通常包括直径在从0.05mm至0.3mm范围内的固体催化剂颗粒。在反应物流是在反应器底部被引入然后上升通过浆料的气体的情况下,反应器被称为鼓泡塔反应器(bubble column reactor)。浆料相反应器是有利的,因为其提供优异的温度控制并且接近没有温度梯度的等温操作。但是,为了确保已经去除所有的催化剂颗粒,在从浆料床中去除反应器中形成的液体产物之后必须对其进行过滤。

[0047] 在一个实施例中,反应器是微通道反应器。术语“微通道反应器”是指包括在其中进行反应过程的一个或多个处理微通道的装置。特别地,微通道反应器可以包括与至少一个(优选为多个)热量交换通道热接触的至少一个(优选为多个)处理微通道。在存在催化剂的情况下,它被包含在处理微通道内。在W02014/026204中描述了合适的微通道反应器的示例,其内容通过引用并入本文。

[0048] 特别地,微通道反应器可以包括用于接纳一个或多个催化剂插入物(例如,一个或多个翅或翅组件、一个或多个瓦楞(corrugated)插入物等)的一个或多个槽,其中处理微通道包括槽,被定位在催化剂插入物中和/或包括由插入物和槽的壁形成的开口。当使用两个或更多个处理微通道时,处理微通道可以被并行操作。微通道反应器可以包括用于提供进入一个或多个处理微通道的流体的流的集管(header)或歧管(manifold)组件,以及提供流出一个或多个处理微通道的流体的流的尾管(footer)或歧管组件。微通道反应器可以包括与一个或多个处理微通道相邻和/或与其热接触的一个或多个热量交换通道。热量交换通道可以为处理微通道中的流体提供冷却。热量交换通道可以是微通道。微通道反应器可以包括用于提供进入热量交换通道的热量交换流体的流的集管或歧管组件,以及提供流出热量交换通道的热量交换流体的流的尾管或歧管组件。

[0049] 术语“微通道”是指具有高度或宽度中至少一个的内部尺寸为至多大约10毫米(mm)的通道,并且在一个实施例中至多大约5mm,在一个实施例中至多大约2mm,在一个实施例中至多大约1mm。微通道可以包括至少一个入口和至少一个出口,其中这至少一个入口与至少一个出口不同。微通道可以不仅仅是孔(orifice)。微通道可以不仅仅是通过沸石或介孔材料的通道。微通道的长度可以是高度或宽度的至少大约两倍,并且在一个实施例中为高度或宽度的至少大约五倍,在一个实施例中为高度或宽度的至少大约十倍。微通道的内部高度或宽度可以在大约0.05mm至大约10mm的范围内,或者大约0.05mm至大约5mm,或者大约0.05mm至大约2mm,或者大约0.05mm至大约1.5mm,或者大约0.05mm至大约1mm,或者大约0.05mm至大约0.75mm,或者大约0.05mm至大约0.5mm,或者大约1mm至大约10mm,或者大约2mm至大约8mm,或者大约3mm至大约7mm。高度或宽度中的另一个的内部尺寸可以是任何尺寸,例如,至多大约3米,或者大约0.01米至大约3米,并且在一个实施例中为大约0.1米至大约3米,或者大约1mm至大约10mm,或者大约2mm至大约8mm,或者大约3mm至大约7mm。微通道的长度可以是任何尺寸,例如,至多大约10米,并且在一个实施例中大约0.1米至大约10米,并且在一个实施例中大约0.2米至大约10米,并且在一个实施例中大约0.2米至大约6米,并且在一个实施例中从0.2米至大约3米。微通道可以具有任何形状的截面,例如正方形、矩形、圆形、半圆形、梯形等。微通道的截面的形状和/或尺寸可以随着其长度变化。例如,微通道的高度或宽度可以随着其长度从相对大的尺寸逐渐减小至相对小的尺寸,或者反之。

[0050] 当指一个通道相对于另一个通道的位置的位置时,术语“相邻”可以意味着直接相邻,使得壁或多个壁分隔两个通道。在一个实施例中,两个通道可以具有公共壁。公共壁的厚度可以变化。但是,“相邻”的通道可以不被可能干扰通道之间的热量传递的中间通道分隔。一个通道可以仅在另一个通道的部分尺寸上与另一个通道相邻。例如,处理微通道可以长于并且延伸超出一个或多个相邻的热量交换通道。

[0051] 术语“热接触”是指可以或可以不彼此物理接触或彼此相邻但仍然彼此交换热量的两个主体(例如两个通道)。一个与另一个主体热接触的主体可以加热或冷却另一个主体。

[0052] 术语“流体”是指气体,液体,气体和液体的混合物,或者含有分散的固体、液滴和/或气泡的气体或液体。滴和/或泡可以是不规则或规则的形状并且可以具有相似或不同的尺寸。

[0053] 催化剂

[0054] 反应器可以包括催化剂。优选地，催化剂是非均相催化剂。在一个实施例中，催化剂可以是颗粒状固体的形式。

[0055] 当反应器是如上所述的微通道反应器时，催化剂可以被用作加载到处理通道中或涂覆在处理微通道的内壁上或生长在处理微通道的内壁上的颗粒状固体。催化剂可以被担载在具有漏过(flow-by)配置、流通(flow-through)配置或蛇形配置的载体上。催化剂可以被担载在具有泡沫、毡、填料、翅或其两个或更多个的组合的配置的载体上。可替代地，催化剂可以是可以装配在反应器内合适的槽中的插入物的形式。

[0056] 本领域技术人员将熟悉适于执行不同放热反应的催化剂。

[0057] 特别地，在放热反应是费托过程的情况下，优选地，催化剂可以衍生自包含钴的催化剂前体，诸如Pd、Pt、Rh、Ru、Re、Ir、Au、Ag和/或Os的助催化剂以及表面改性的载体，其中载体的表面通过利用二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化铬、氧化铝或其两种或更多种的混合物进行处理而被改性。在一个实施例中，催化剂前体可以包括氧化钴，尤其是 Co_3O_4 。合适的载体材料包括耐火金属氧化物、碳化物、碳、氮化物或其两种或更多种的混合物。载体可以包括氧化铝、氧化锆、二氧化硅、二氧化钛或其两种或更多种的混合物。在一个实施例中，载体可以包括 TiO_2 改性的二氧化硅载体，其中载体含有至少大约11%重量的 TiO_2 ，或者大约11%至大约30%重量的 TiO_2 ，或者大约15%至大约17%重量的 TiO_2 ，在一个实施例中，含有大约16%重量的 TiO_2 。表面改性的载体的表面可以是无定形的。

[0058] 在放热反应是甲醇生产的实施例中，优选地，催化剂是铜基催化剂，例如Cu/ZnO/ Al_2O_3 。

[0059] 在放热反应是环氧乙烷生产的实施例中，优选地，催化剂可以包括金属、金属氧化物或者选自Mo、W、V、Nb、Sb、Sn、Pt、Pd、Cs、Zr、Cr、Mg、Mn、Ni、Co、Ce的金属的混合金属氧化物，或其两种或更多种的混合物。这些催化剂还可以包括一种或多种碱金属或碱土金属或其它过渡金属、稀土金属或镧系元素。可以存在诸如P和Bi的元素。催化剂可以被担载，并且如果是这样，则有用的载体材料包括金属氧化物(例如，氧化铝、二氧化钛、氧化锆)、二氧化硅、介孔材料、沸石、耐火材料或其两种或更多种的组合。特别地，催化剂可以是在US 5,597,773、US 5,703,253、US 5,705,661、US 6,762,311和EP0266015中公开的任何一种催化剂，以上文献的内容通过引用并入本文。

[0060] 在放热反应是DME生产的实施例中，催化剂可以是甲醇合成催化剂(例如Cu/ZnO/ Al_2O_3)和脱水催化剂(例如， $\text{g-Al}_2\text{O}_3$)的掺合物。

[0061] 在放热反应是加氢裂化的实施例中，催化剂可以包括沸石催化剂，包括 β 沸石、 ω 沸石、L-沸石、ZSM-5沸石和Y型沸石。加氢裂化催化剂可以包括一种或多种柱撑粘土、MCM-41、MCM-48、HMS或其两种或更多种的组合。加氢裂化催化剂可以包括Pt、Pd、Ni、Co、Mo、W或其两种或更多种的组合。加氢裂化催化剂可以包括耐火无机氧化物，诸如氧化铝、氧化镁、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆和二氧化硅-氧化铝。加氢裂化催化剂可以包括氢化组分。合适的氢化组分的示例包括元素周期表的IVB族和VIII族的金属以及这些金属的化合物。可以使用钼、钨、铬、铁、钴、镍、铂、钯、铱、锇、铑和钌作为氢化组分。这些催化剂在美国专利6,312,586B1中描述，其通过引用并入本文。

[0062] 在放热反应是加氢处理的实施例中，加氢处理催化剂可以是任何加氢处理催化剂。加氢处理催化剂可以包括在氧化铝上担载的Ni、Mo、Co、W或其两种或更多种的组合。催

化剂可以包括Mo-W/Al₂O₃。

[0063] 在放热反应是VAM的生产的实施例中,催化剂可以包括Pd、Au,并且在一些实施例中可以包括乙酸钾(KOAc)。合适的催化剂的示例在US 3,743,607、US 3,775,342、US 5,557,014、US 5,990,334、US 5,998,659、US 6,022,823、US 6,057,260和US 6,472,556中描述,所有这些都通过引用并入本文。所使用的催化剂优选地含有耐火载体,优选地是金属氧化物,诸如二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛或氧化锆。在一个实施例中,催化剂包括多于2wt%的Pd,多于4wt%的Pd,多于10wt%的Pd,并且在一些实施例中包括至少12wt%的Pd。

[0064] 在放热反应是烃氧化的实施例中,催化剂可以包括金属、金属氧化物或者选自Mo、W、V、Nb、Sb、Sn、Pt、Pd、Cs、Zr、Cr、Mg、Mn、Ni、Co、Ce的金属的混合金属氧化物,或其两种或更多种的混合物。这些催化剂还可以包括一种或多种碱金属或碱土金属或其它过渡金属、稀土金属或镧系元素。可以存在诸如P和Bi的元素。催化剂可以被担载,并且如果是这样,则有用的载体材料包括金属氧化物(例如,氧化铝、二氧化钛、氧化锆)、二氧化硅、介孔材料、沸石、耐火材料或其两种或更多种的组合。

[0065] 在放热反应是甲醇氧化以形成甲醛的实施例中,催化剂可以是Fe-Mo-O_x催化剂。

[0066] 步骤(c)

[0067] 在本发明的方法的步骤(c)中,冷却剂被馈送到每个反应列中的反应器中。馈送到每个反应列中的冷却剂源自公共冷却剂储存器。在这方面,存在馈送到所有反应列的单个冷却剂循环网络。冷却剂由新的冷却剂和在步骤(e)中从汽包回收的冷却剂组成。

[0068] 可替代地,在存在三个或更多个反应列的情况下,至少两个反应列可以在步骤(c)中从单个冷却剂循环网络被馈送冷却剂,而其余的反应列从一个或多个不同的冷却剂循环网络被馈送冷却剂。在这种实施例中,将存在多个冷却剂储存器。但是,冷却剂储存器的总数量将总是低于反应列的总数量。

[0069] 冷却剂可以选自由于从反应器中发生的放热反应转移的热量而至少部分蒸发的流体和热油所组成的组。如本领域技术人员将理解的,对冷却剂的选择将依赖于放热反应,尤其是发生放热反应的反应器中达到的温度。

[0070] 部分蒸发的流体可以是单组分冷却剂流体,诸如水、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、氨、醇或高级烃(higher hydrocarbon)。可替代地,部分蒸发的流体可以是包括一种或多种单一组分流体的冷却剂混合物。冷却剂混合物的示例包括氨-水或混合溶剂。

[0071] 在一个实施例中,冷却剂是由于从反应器中发生的放热反应转移的热量而至少部分蒸发的流体。在这种情况下,冷却剂是沸点低于反应器中达到的温度的流体。优选地,冷却剂是水。在冷却剂是水的情况下,从放热反应转移的热量使得水至少部分蒸发,从而生成蒸汽。在该过程中,这种蒸汽可以在其它地方被回收和使用,或者甚至可以用来产生电力。在放热反应的温度在80C至450C(或更优选地100C至300C)范围内的情况下,特别优选使用水作为冷却剂。落入这个组(即,在该过程中至少部分蒸发)的合适的冷却剂的另一个示例是有机溶剂,诸如在WO2013/055864中描述的那些,其内容通过引用并入本文。

[0072] 馈送到反应器的冷却剂可以在大约40C至大约400°C的温度范围内,优选地在大约100C至大约250C的范围内。

[0073] 冷却剂或者可以以恒定流被馈送到反应器,或者流可以依赖于热量的释放来调

节,这进而依赖于反应物馈送流被馈送到(一个或多个)反应器的速率。

[0074] 可以通过或者直接(混合)或者间接的热量交换来使冷却剂过冷,以维持期望的CO转化率或产物选择性。

[0075] 在反应器是如前所述的微通道反应器的情况下,冷却剂被馈送到与处理通道热接触的热量交换通道中。

[0076] 步骤(d)

[0077] 当反应物子流沿着反应列流动并流经一个或多个反应器时,它与催化剂接触并且放热反应发生(步骤(d))。由放热反应生成的热量被转移到冷却剂,从而从反应中去除热量。因此,步骤(d)产生反应产物和已经向其转移热量的冷却剂。在冷却剂是热油的情况下,它通过膨胀而非通过蒸发来吸收热量。在冷却剂是沸点低于由放热反应生成的热量的流体的情况下,它通过经历部分相变来从反应中去除热量,例如,在冷却剂为水的情况下,生成蒸汽。

[0078] 反应产物

[0079] 在放热反应是费托过程的情况下,反应产物包括烃(其主要是脂族)和水。术语“脂族烃”被用来描述具有2个或更多个碳原子的脂族烃,或具有3个或更多个碳原子的脂族烃,或具有4个或更多个碳原子的脂族烃,或具有5个或更多个碳原子的脂族烃,或具有6个或更多个碳原子的脂族烃。较高分子量的脂族烃可以具有至多大约200个碳原子,至多大约150个碳原子,至多大约100个碳原子,至多大约90个碳原子,至多大约80个碳原子,至多大约70个碳原子,至多大约60个碳原子,至多大约50个碳原子,至多大约40个碳原子或至多大约30个碳原子。示例可以包括乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、辛烷、癸烷、十二烷等。

[0080] 在放热反应是甲醇生产的实施例中,反应产物包括甲醇、氢和水。

[0081] 在放热反应是环氧乙烷生产的实施例中,反应产物包括环氧乙烷、二氧化碳和水。

[0082] 在放热反应是DME生产的实施例中,反应产物包括DME和二氧化碳。

[0083] 在放热反应是加氢裂化的实施例中,反应产物包括两种或更多种分子量比烃反应物低的烃产物。

[0084] 在放热反应是VAM生产的实施例中,反应产物包括乙酸乙烯酯单体和水。

[0085] 在放热反应是烃氧化的实施例中,反应产物包括含氧生成物产物。

[0086] 在放热反应是甲醛生产的实施例中,反应产物包括甲醛。

[0087] 步骤(e)

[0088] 在步骤(e)中,已经向其转移热量的冷却剂从每个反应列被馈送到公共单个冷却剂储存器。在储存器中,从放热反应吸收的热量被去除并且冷却剂被返回到其初始状态。然后可以将冷却剂收回步骤(c)。

[0089] 本领域技术人员将熟悉合适的储存器。特别地,依赖于冷却剂的性质,储存器可以是热交换器,例如在冷却剂是热油的情况下。可替代地,在冷却剂是至少部分蒸发的冷却剂的情况下,储存器可以包括用于去除蒸气形式的热量的相分离器。这种储存器的示例是汽包。

[0090] 在步骤(d)中放热反应的热量通过冷却剂的部分蒸发被去除之后,蒸气和液相在储存器中被分离,蒸气被去除,并且液体作为冷却剂被收回步骤(c)。在这种情况下,可能有必要将新的冷却剂添加到被馈送回步骤(c)中的蒸汽,以补偿已经作为蒸气而损失的冷

却剂。例如,当冷却剂是水时,储存器是汽包,其中蒸汽与水被分离。回收的水作为冷却剂被收回步骤(c)中并用新的水补充,以补偿以蒸汽形式损失的水。蒸汽可以被冷凝并返回到冷却剂系统。

[0091] 这种单个公共冷却剂储存器依据其操作的条件(特别是压力)决定液体的饱和温度,然后液体作为冷却剂被回收到反应器中,因此决定每个反应列的操作温度和压力。在冷却剂是响应于从放热反应的热量的转移而膨胀而非蒸发的热油的情况下,单个公共冷却剂储存器操作的温度决定每个反应列的操作温度。因此,本发明的方法中的所有反应器都以相同的温度和压力操作。

[0092] 在一个实施例中,冷却剂是由于从放热反应转移的热量而部分蒸发的流体,优选地是水,并且储存器是汽包。

[0093] 公共单个冷却剂储存器可以以大约25°C至大约300°C,大约100°C至大约300°C,或者大约200°C至大约225°C,或者大约200°C至大约220°C的范围内或者大约205°C的温度操作。公共单个冷却剂储存器可以以大约100kPa至大约15000kPa,或者大约100kPa至大约8600kPa,或者大约450kPa至大约4100kPa,或者大约450kPa至大约3400kPa,或者大约1200kPa至大约2600kPa,或者大约1200kPa至大约2100kPa,或者大约1200kPa至大约1900kPa范围内的压力操作。

[0094] 在一个实施例中,公共单个汽包以100°C至300°C范围内,在一个实施例中(例如放热反应是FT过程的实施例)为200°C至225°C,或200°C至220°C,或大约205°C的温度操作,并且以大约100kPa至大约8600kPa,大约100kPa至大约3400kPa,在一个实施例中为大约1200kPa至2600kPa,或者大约1200kPa至大约2100kPa,或者大约1200kPa至大约1900kPa,或者大约1700kPa至大约1900kPa范围内的压力操作。

[0095] 控制放热反应的过程

[0096] 使用公共单个冷却剂储存器意味着单个反应列的温度(其是通常使用的变量)不能被用来控制在每个反应器中发生的放热反应的性能。在这种情况下,本发明人惊奇地发现,通过控制通过每个反应列的反应物子流的流速(或气时空速(GHSV)),可以获得对不同反应列的可接受程度的控制。

[0097] 反应物子流的GHSV通常被定义为在正常压力和温度下反应物的体积流量除以其流过的催化剂的总体积(bulk volume)。反应物子流的GHSV可以通过常规技术来测量,具体而言,通过测量反应物子流到反应器的流速,然后将这个值除以催化剂的体积。

[0098] 可以在至少一个反应列中提供调节反应物子流的流速的装置。优选地,在每个反应列中提供调节反应物子流的流速的单独的装置,从而允许每个反应物子流的流速被独立地调节。调节流速的装置可以是阀,例如自动化控制阀,优选地是自动化流量控制阀。

[0099] 可以调节反应物子流的流速,以考虑诸如在该反应列中存在的反应器中的催化剂的失活的因素。催化剂失活导致催化活性随时间降低。本发明的方法可以被用来根据催化剂的失活降低反应物到特定反应器的流速,以便向上调节转化,以补偿这种催化剂失活,以确保每个反应列满足期望的CO转化率或产物选择性。不同反应列中的催化剂可能处于不同的失活阶段。独立地调节每个反应列中的反应物子流的流速的能力提供了确保每个反应列以期望的CO转化率或产物选择性操作的手段,而不管催化剂失活的阶段的任何差异。

[0100] 反应物子流的流速可以参考反应物与催化剂的期望接触时间来确定。术语“接触

时间”是指反应区(即,反应器内发生放热反应的空间)的体积除以反应物子流在0°C的温度和一个大气压下的体积流速。

[0101] 为了在反应器(具体而言是微通道反应器)内维持恒定的反应,对特定反应物子流的任何流速调节应当确保反应物与催化剂的接触时间为大约10毫秒至大约2000毫秒(ms),或者大约10ms至大约1000ms,或者大约20ms至大约500ms,或者大约200ms至大约400ms,或者大约240ms至大约350ms。

[0102] 可替代地或附加地,本发明人还发现,通过对每个反应列更改反应物子流的组分来控制放热反应的程度。在一些实施例中,反应物子流可以由从不同来源获得的反应物组成。例如,在一个实施例中,反应物子流可以既包括新的反应物又包括回收的反应物。反应物子流的回收部分可以具有与新的馈送不同的组分,尤其是关于存在的惰性物质的量。因此,可以更改反应物子流的组分的一种方式是更改由回收的反应物组成的反应物子流的比例。在不同的实施例中,反应物子流可以由新的反应物和从上游过程获得的反应物组成。例如,当放热反应是FT过程时,反应物子流可以包括新的合成气和来自上游合成气转化常规的馈送,其中来自上游过程的馈送将包括不同比例的惰性组分。

[0103] 可以在至少一个反应列中提供调节反应物子流的组分的装置。优选地,在每个反应列中提供调节反应物子流的组分的单独的装置,从而允许独立地调节反应物子流的组分。调节反应物子流的组分的装置可以包括将回收的反应物引入到反应物子流中。由回收的反应物构成的反应物子流的比例可以通过调节进入反应物子流的回收的反应物的流来控制,例如通过使用阀(优选地是自动化控制阀,例如自动化流量控制阀)。可替代地或附加地,在添加回收的反应物之前反应物子流的流速可以通过使用阀(优选地是自动化控制阀,例如自动化流量控制阀)来调节。可替代地或附加地,在添加回收的反应物之后反应物子流(即,新的反应物和回收的反应物的组合)的流速可以通过使用阀(优选地是自动化控制阀,例如自动化流量控制阀)来调节。通过控制回收的反应物的流速以及(i)添加回收的反应物之前的反应物子流和(ii)添加回收的反应物之后的反应物子流中的至少一种的流速,可以控制通过反应器的反应物的流速,由此确保每个反应列满足期望的CO转化率或产物选择性。

[0104] 在一个实施例中,可以通过调节通过反应列的反应物子流的流速以及通过调节被馈送到同一反应列的反应物子流的组分,来控制反应器中的放热反应的过程,其中反应器形成该反应列的一部分。

[0105] 在另一个实施例中,至少一个反应器中的放热反应的过程通过调节通过反应列的反应物子流的流速来控制,其中该至少一个反应器形成该反应列的一部分,而至少另一个反应器中的放热反应的过程通过调节通过反应列的反应物子流的组分来控制,其中该至少另一个反应器形成该反应列的一部分。

[0106] 有利地,本发明的方法提供至少与当前过程等同的性能。更具体而言,在放热反应是费托过程的情况下,CO从反应物馈送流中的合成气体的转化可以是大约70%或更高,优选地是大约75%或更高,优选地是大约80%或更高,优选地是大约85%或更高,优选地是大约90%或更高,优选地是大约91%或更高,优选地是大约92%或更高。在一些实施例中,转化可以在大约88%至大约95%的范围内,可替代地在大约90%至大约94%的范围内,可替代地在大约91%至大约93%的范围内。对反应产物中的甲烷的选择性可以在大约0.01%至

大约15%的范围内,可替代地在大约0.01%至大约10%的范围内,可替代地在大约1%至大约5%的范围内,可替代地在大约3%至大约9%的范围内,或者可替代地在大约4%至大约8%的范围内。

[0107] 隔离单独的反应列

[0108] 如上所述,本发明的方法的优点(尤其是在反应物馈送流被分成至少三个反应物子流的情况下)在于,可以将单独的反应列与系统隔离,同时维持其余的反应列处于操作状态并对其操作影响最小。这在放热过程涉及使用非均相催化剂的情况下特别有利,非均相催化剂的性能随时间而降低,使得其在某一时刻将需要再生。还可以证明在需要再加载催化剂的情况下也会是有用的。

[0109] 特别地,可以通过以下来隔离反应列:(i)提供与第二冷却剂储存器相关联的第二冷却剂循环系统;(ii)将已经向其转移热量的冷却剂从反应列重定向到第二冷却剂储存器;然后(iii)停止步骤(c)中冷却剂向待隔离的反应列的馈送,同时发起第二冷却剂从第二冷却剂储存器向待隔离的反应列的馈送。

[0110] 在步骤(iii)之后,可以更改已经从该过程隔离的反应列的操作条件,以允许催化剂的再生。可替代地或附加地,可以在反应列被隔离的同时再加载催化剂。

[0111] 当催化剂的再生(或再加载)已经完成并且隔离的反应列将恢复在线时,重要的是确保反过来执行在隔离反应列时执行的步骤。在这方面,可以通过以下将隔离的反应列再引入:(iv)将步骤(c)中的冷却剂流再引入隔离的反应列,同时停止第二冷却剂从第二储存器向隔离的反应列的馈送;(v)运行该过程,直到隔离的反应列中的反应器的操作条件与未隔离的反应器的操作条件相匹配;然后(vi)将已经向其转移热量的冷却剂从隔离的反应列重定向到单个公共储存器。

[0112] 通过按照这个次序执行步骤,能够确保可以在整个过程中保持在线的反应列的操作所受影响最小的同时使隔离的反应列恢复在线。

[0113] 第二冷却剂可以与在步骤(c)中被馈送到反应列的冷却剂相同或不同。

[0114] 因而,在一个方面,本发明提供了一种从放热反应过程回路(circuit)隔离反应列的方法,其中放热反应过程回路包括多个反应列,第一冷却剂从公共第一冷却剂储存器被馈送到该多个反应列,并且其中每个反应列包括反应器,反应物子流被馈送到该反应器,该方法包括:

[0115] 在反应器中执行放热反应以产生反应产物和已经向其转移热量的第一冷却剂;

[0116] 提供与第二冷却剂储存器相关联的第二冷却剂循环系统;

[0117] 将已经向其转移热量的第一冷却剂从待隔离的反应列重定向到第二冷却剂储存器;然后

[0118] 停止第一冷却剂向待隔离的反应列的馈送,同时发起第二冷却剂从第二冷却剂储存器向待隔离的反应列的馈送。

[0119] 能够在不同时间将不同反应列从整个过程中隔离并因此有拥有不同“历史”(尤其是关于催化剂的再生)的反应列的能力是本发明的方法特有的。

[0120] 在另一个方面,本发明提供了一种再引入已经从放热反应过程回路被隔离的反应列的方法,其中放热反应过程回路包括多个反应列,其中第一冷却剂从公共冷却剂储存器被馈送到该多个反应列,其中每个反应列包括反应器,反应物子流被馈送到该反应器,并且

其中：

- [0121] 在每个反应列的反应器中执行放热反应以产生反应产物和已经向其转移热量的第一冷却剂；并且
- [0122] 从第二冷却剂储存器向隔离的反应列馈送第二冷却剂，
- [0123] 该方法包括：
- [0124] 停止第二冷却剂向隔离的反应列的馈送，同时发起第一冷却剂向隔离的反应列的馈送；
- [0125] 运行该过程，直到隔离的反应列中的反应器的操作条件与未隔离的反应器的操作条件相匹配；然后
- [0126] 将已经向其转移热量的第一冷却剂从隔离的反应列重定向到公共冷却剂储存器。
- [0127] 使用单个公共冷却剂循环系统与多个反应列相结合还使得可以以高效且直接的方式启动放热过程。
- [0128] 启动放热反应
- [0129] 因而，在一个方面，本发明提供了一种启动放热反应的方法，其包括：
- [0130] (a) 提供至少两个单独的反应列，每个反应列包括至少一个反应器；
- [0131] (b) 提供公共冷却剂循环系统，其包括单个公共储存器，单个公共储存器包括被馈送到每个反应列中的冷却剂；
- [0132] (c) 对每个反应列开始冷却剂的循环；
- [0133] (d) 将反应器的压力增加到期望的反应压力；
- [0134] (e) 将反应物馈送流馈送到每个反应列中；
- [0135] (f) 升高单个公共储存器的温度并且调节通过每个反应列的反应物馈送流的GHSV，以获得期望的放热反应程度。
- [0136] 第一和第二冷却剂可以相同或不同。
- [0137] 在可替代的方面，本发明提供了一种在包括于反应列中的启动反应器中启动放热反应的方法，所述方法包括：
- [0138] a) 提供多个反应列，每个反应列包括至少一个反应器；
- [0139] b) 提供公共冷却剂循环系统，其包括单个公共储存器，单个公共储存器包括第一冷却剂，第一冷却剂被馈送到除了包括其中将启动放热反应的启动反应器的反应列以外的每个反应列中；
- [0140] c) 提供与第二冷却剂储存器相关联的第二冷却剂循环系统，第二冷却剂储存器包括第二冷却剂，第二冷却剂被馈送到包括启动反应器的反应列；
- [0141] d) 将启动反应器中的压力增加到期望的反应压力；
- [0142] e) 将反应物馈送流馈送到包括启动反应器的反应列中；
- [0143] f) 运行该过程，直到启动反应器的操作条件使得离开启动反应器的冷却剂能够被再引入到公共冷却剂循环系统；以及
- [0144] g) 停止向包括启动反应器的反应列馈送第二冷却剂，同时发起向包括启动反应器的反应列馈送第一冷却剂；
- [0145] h) 将第一冷却剂从包括启动反应器的反应列重定向到单个公共储存器。
- [0146] 一些放热反应最初可以以非常高的速率进行，释放出大量的热量。此类放热反应

可以受益于在放热反应启动期间和之后在反应器中在单独、隔离的控制下执行。这种单独、隔离的控制可以通过使用与公共冷却剂循环系统分开的第二冷却剂循环系统来提供。使用向启动反应器提供单独、隔离的控制的方法允许对启动反应器操作条件的隔离控制,这可以有助于在放热反应的初始阶段期间防止热量逸散。

[0147] 为了避免在启动反应器中和在由公共冷却剂循环系统馈送的反应器中的放热反应的生产中的损失,可以维持提供对启动反应器的单独、隔离的控制的方法,直到启动反应器的操作条件(或者放出的热量释放)更接近地匹配由公共冷却剂循环系统馈送的反应器的操作条件,而不是启动环路中的反应器的操作条件。一旦达到这一阶段,启动反应器就可以在对生产影响最小的情况下被再引入到公共冷却剂循环系统。

[0148] 当冷却剂是两相冷却剂时,当启动反应器的操作条件使得离开启动反应器的冷却剂的压力不小于公共冷却剂循环系统中的压力,并且可选地,大于公共冷却剂系统中的压力不超过100psi时,离开启动反应器的冷却剂可以被再引入到公共冷却剂循环系统。

[0149] 如下所述,这种隔离的启动方法可以在图1所示的系统上执行。

[0150] 如本文所使用的,术语“启动反应器”被用来描述在开始或发起放热反应的时间期间的反应器。

[0151] 第一和第二冷却剂可以相同或不同。所使用的冷却剂的类型可以与上文列出的冷却剂相同。

[0152] 第二冷却剂储存器可以以大约25°C至大约300°C的范围内,大约100°C至大约300°C的范围内,或大约200°C至大约225°C的范围内,或大约200°C至大约220°C的范围内,或大约205°C的温度操作。第二冷却剂储存器可以以大约100kPa至大约15000kPa的范围内,或大约100kPa至大约8600kPa的范围内,或大约450kPa至大约4100kPa的范围内,或大约450kPa至大约3400kPa的范围内,或大约1200kPa至大约2600kPa的范围内,或大约1200kPa至2100kPa的范围内,或大约1200kPa至大约1900kPa范围内的压力操作。

[0153] 在一个实施例中,在冷却剂是水的情况下,第二冷却剂储存器可以是第二汽包,其在100°C至300°C的温度范围内操作,在一个实施例中(例如在放热反应是FT过程中),其在200至225°C的范围内操作,或者在200°C至220°C的范围内操作,或者以大约205°C操作,并且在大约100kPa至大约8600kPa的压力范围内操作,在大约100kPa至大约3400kPa的范围内操作,在一个实施例中,在大约1200kPa至大约2600kPa的范围内操作,或者在大约1200kPa至大约2100kPa的范围内操作,或者在大约1200kPa至大约1900kPa的范围内操作,或者在大约1700kPa至大约1900kPa的范围内操作。

[0154] 在这种隔离的启动方法中,第二冷却剂储存器可以以大约180psia至大约250psia(大约1240kPa至大约1725kPa)的压力操作。当放热反应是费托反应时,该压力尤其有用。

[0155] 该隔离的启动方法允许启动反应器被暴露于温度斜坡(temperature ramp),以发起反应。第二冷却剂储存器被用来在12至24小时的时段内提供温度斜坡。温度斜坡可以涉及将温度从环境温度升高到大约170°C与大约214°C之间,例如大约205°C与大约214°C之间。当放热反应是费托反应时,该温度尤其有用。

[0156] 在冷却剂是沸点低于由放热反应生成的热量的流体(例如,液体)的情况下,它通过经历部分相变以提供两相冷却剂来从反应中去除热量。在温度斜坡期间,两相冷却剂在离开反应器时的温度和压力从起始温度和压力增加到近似205°C和250psia。当放热反应是

费托反应时,常常会看到这种温度和压力的增加。

[0157] 控制反应器温度

[0158] 在可替代实施例中,本文描述的单个公共冷却剂储存器方法可以在其中可以单独控制每个反应列中的冷却剂温度的系统中提供。该实施例提供了与先前描述的单个公共冷却剂储存器方法相关联的所有优点,诸如最大化反应列的生产能力从而采用规模经济以最小化单位生产成本的能力。但是,此外,本实施例允许对反应列内的各个反应器的单独温度控制。

[0159] 因而,本发明提供了一种从放热反应中去除热量的方法,其包括:

[0160] (a) 将反应物馈送流分成至少两个单独的反应物子流;

[0161] (b) 将每个反应物子流馈送到包括反应器的单独的反应列中;

[0162] (c) 从公共冷却剂储存器向每个反应器馈送冷却剂流;

[0163] (d) 在反应器中执行放热反应以产生反应产物和已经向其转移热量的冷却剂;

[0164] (e) 将已经向其转移热量的冷却剂从每个反应列馈送到单个公共储存器,在单个公共储存器中从冷却剂去除热量;

[0165] (f) 将步骤(e)中已经从其去除热量的冷却剂馈送回步骤(c),其中:

[0166] 冷却剂是沸点低于放热反应温度的流体;

[0167] 在步骤(d)和(e)中已经向其转移热量的冷却剂是两相冷却剂;并且

[0168] 通过调节两相冷却剂的压力来控制每个反应器中的放热反应的过程。

[0169] 该实施例的步骤(a)-(f)与先前描述的这些步骤相同,并且上面针对这些步骤提供的细节等同地适用于该实施例。该实施例的区别仅在于其控制每个反应器中的放热反应的过程的方法。

[0170] 如前面所讨论的,反应物子流沿着反应列流动并且流动通过一个或多个反应器,它与催化剂接触并且放热反应发生(步骤(d))。由放热反应生成的热量被转移到冷却剂,从而从反应中去除热量。因此,步骤(d)产生反应产物和已经向其转移热量的冷却剂。

[0171] 冷却剂是沸点低于放热反应温度的流体(例如,液体)。它通过经历部分相变以提供两相冷却剂来从反应中去除热量。因此,在步骤(d)和(e)中已经向其转移热量的冷却剂是两相冷却剂。在水是冷却剂的情况下,生成了蒸汽。

[0172] 每个反应器中的放热反应的过程可以通过调节两相冷却剂的压力来控制。可以调节两相冷却剂的压力,这进而调节了两相冷却剂的沸点。这种压力调节发生在反应器的下游,而两相冷却剂仍然在反应列中,即,在来自每个反应列的两相冷却剂被馈送到单个公共储存器中的步骤(e)之前。以这种方式,压力可以被用来单独地控制每个反应列中的放热反应的过程。两相冷却剂的压力的增加导致冷却剂的沸点升高。这允许放热反应以较高的温度进行,同时维持足够的冷却。在另一方面,两相冷却剂的压力的降低导致冷却剂的沸点降低。因此,放热反应可以以较低的温度进行。以这种方式,两相冷却剂的压力可以被用来为放热反应提供适当的温度控制。

[0173] 可以通过使用阀来控制两相冷却剂的压力,例如,背压两相流量控制(backpressure two phase flow control)或通过正向流量控制(forward flow control)。

[0174] 在一个实施例中,反应器中的放热反应的过程可以通过调节两相冷却剂的压力以

及调节通过反应列的反应物子流的流速来控制,其中该反应器形成该反应列的一部分。

[0175] 在一个实施例中,反应器中的放热反应的过程可以通过调节两相冷却剂的压力以及通过调节被馈送到同一反应列中的反应物子流的组分来控制。

[0176] 在一个实施例中,反应器中的放热反应的过程可以通过调节两相冷却剂的压力以及调节通过反应列的反应物子流的流速以及调节被馈送到同一反应列中的反应物子流的组分来控制,其中该反应器形成该反应列的一部分。

[0177] 在一个实施例中,至少一个反应器中的放热反应的过程通过调节与该至少一个反应器相关联的两相冷却剂的压力来控制,而至少另一个反应器中的放热反应的过程可以通过调节通过反应列的反应物子流的流速来控制,其中该至少另一个反应器形成该反应列的一部分。

[0178] 在一个实施例中,至少一个反应器中的放热反应的过程通过调节与该至少一个反应器相关联的两相冷却剂的压力来控制,而至少另一个反应器中的放热反应的过程可以通过调节通过反应列的反应物子流的组分来控制,其中该至少另一个反应器形成该反应列的一部分。

[0179] 在一个实施例中,至少一个反应器中的放热反应的过程通过调节与该至少一个反应器相关联的两相冷却剂的压力来控制,而至少另一个反应器中的放热反应的过程可以通过调节通过该至少另一个反应器形成其一部分的反应列的反应物子流的流速来控制,并且至少又一个反应器中的放热反应的过程可以通过调节通过该至少又一个反应器形成其一部分的反应列的反应物子流的组分来控制。

[0180] 该实施例还可以与隔离各个反应列(如上所述和图1所示)的方法结合使用。

[0181] 现在将通过参考以下附图和示例进一步描述本发明,这些附图和示例并不意在限制权利要求的范围。

[0182] 图1是根据本发明的方法的从放热反应中去除热量的方法的示意图;

[0183] 图2是根据现有技术的从放热反应中去除热量的方法的示意图;

[0184] 图3是去除热量的方法的示意图,方法包括调节反应物子流的流速;

[0185] 图4是去除热量的方法的示意图,方法包括调节反应物子流的组分;

[0186] 图5是去除热量的方法的示意图,方法包括调节两相冷却剂的压力。

[0187] 在图1中,反应物馈送流(1)被分成五个反应物子流,反应物子流被馈送到单独的反应列(3a、3b、3c、3d、3e)。每个反应列分别包括至少一个反应器(5a、5b、5c、5d、5e)。冷却剂流(7a、7b、7c、7d、7e)从公共冷却剂储存器(15)被馈送到每个反应器。在每个反应器中执行放热反应,以产生反应产物(11)和已经向其转移热量的冷却剂(13a、13b、13c、13d、13e)。已经向其转移热量的冷却剂被传递到单个公共冷却剂储存器(15),其中蒸汽(17)被与冷却剂流(19)分离,然后冷却剂流(19)被馈送回到反应器。该图还示出了包括第二较小的冷却剂储存器(21)的第二冷却剂系统,冷却剂(23)可以从该冷却剂储存器(21)馈送,并且已经向其转移热量的冷却剂可以从反应列(25)被馈送到该冷却剂储存器(21)。

[0188] 图1中所绘出的方法可以被用来隔离反应列或执行隔离的启动方法,这两者都在上面进行了详细描述。图1中所示的第二冷却剂系统可以被用来隔离反应列3a或者可替代地在反应列3a中提供隔离的启动方法。

[0189] 在图2中,反应物馈送流(30)被分成三个反应物子流,这些子流被馈送到单独的反

应列(32a、32b、32c)。每个反应列包括至少一个反应器。冷却剂流(34a、34b、34c)被馈送到每个反应器。在每个反应器中执行放热反应,以产生反应产物和已经向其转移热量的冷却剂(36a、36b、36c)。在每个反应列中,已经向其转移热量的冷却剂被传递到冷却剂储存器(38a、38b、38c),其中蒸汽(40a、40b、40c)被与冷却剂流(42a、42b、42c)分离,然后冷却剂流(42a、42b、42c)被馈送回到反应器。

[0190] 在图3中,反应物馈送流(1)被分成五个反应物子流,反应物子流被馈送到单独的反应列(3a、3b、3c、3d、3e)。示出了调节每个反应物子流的流速的装置(4a、4b、4c、4d、4e),其可以是阀。每个反应列分别包括至少一个反应器(5a、5b、5c、5d、5e)。冷却剂流(7a、7b、7c、7d、7e)从公共冷却剂储存器(15)被馈送到每个反应器。在每个反应器中执行放热反应以产生反应产物(11)和已经向其转移热量的冷却剂(13a、13b、13c、13d、13e)。已经向其转移热量的冷却剂被传递到单个公共冷却剂储存器(15),其中蒸汽(17)被与冷却剂流(19)分离,然后冷却剂流(19)被馈送回到反应器。

[0191] 在图4中,反应物馈送流(1)被分成五个反应物子流,反应物子流被馈送到单独的反应列(3a、3b、3c、3d、3e)。示出了调节反应物子流的组分的装置,其包括将回收的反应物(6a、6b、6c、6d、6e)引入反应物子流中。由回收的反应物组成的反应物子流的比例可以通过调节回收的反应物的流来控制(8a、8b、8c、8d、8e),例如,通过使用阀来控制。每个反应列分别包括至少一个反应器(5a、5b、5c、5d、5e)。冷却剂流(7a、7b、7c、7d、7e)从公共冷却剂储存器(15)被馈送到每个反应器。在每个反应器中执行放热反应,以产生反应产物(11)和已经向其转移热量的冷却剂(13a、13b、13c、13d、13e)。已经向其转移热量的冷却剂被传递到单个公共冷却剂储存器(15),其中蒸汽(17)与冷却剂流(19)分离,然后冷却剂流(19)被馈送回到反应器。

[0192] 在图5中,反应物馈送流(1)被分成五个反应物子流,反应物子流被馈送到单独的反应列(3a、3b、3c、3d、3e)。每个反应列分别包括至少一个反应器(5a、5b、5c、5d、5e)。冷却剂流(7a、7b、7c、7d、7e)从公共冷却剂储存器(15)被馈送到每个反应器。在每个反应器中执行放热反应,以产生反应产物(11)和已经向其转移热量的两相冷却剂(13a、13b、13c、13d、13e)。提供用于调节两相冷却剂的压力的装置(14a、14b、14c、14d、14e),例如阀。已经向其转移热量的两相冷却剂被传递到单个公共冷却剂储存器(15),其中蒸汽(17)被与冷却剂流(19)分离,然后冷却剂流(19)被馈送回到反应器。

[0193] 示例

[0194] 示例1-FT过程

[0195] 包括合成气体(CO和H₂)的反应物馈送流(1)被分成5个单独的反应物子流,以被馈送到五个单独的反应列(3a、3b、3c、3d、3e)。每个反应列包括并联布置的5个反应器,每个反应器包含包括大约40%重量百分比的钴的费托催化剂的固定床。反应物馈送流中CO与H₂的比为0.5。提供了包括水的冷却剂循环系统。发起循环使得水从单个公共汽包(15)被馈送到每个单独的反应列中的反应器的冷却剂侧。水部分蒸发成水和蒸汽的混合物,然后再循环回到单个公共汽包(15)。单个公共汽包的温度和压力升高到200℃的温度和14.5bar(g)的压力,此时,5个反应物子流以15000hr⁻¹的流速被馈送到其相应的反应列中,使得费托反应在每个反应器中被发起。合成气体在每个反应器中反应以产生烃产物和水。由反应生成的热量使循环水部分蒸发,使得离开反应器的冷却剂包括水和蒸汽的混合物。一旦水被转移

到单个公共汽包，则水与蒸汽被分离。蒸汽被去除，并且水被再循环到反应器列，如上所述。向回收的水中添加附加的水(9)，以补偿对蒸气的去除。在70%CO₂转化的情况下操作该过程。随着时间的推移，催化剂在每个反应器中的活性降低，并且有必要降低反应物馈送流到每个反应列中的GHSV以允许这一点并且维持相同的转化水平。

[0196] 在反应列(3a)中的催化剂的活性降低到有必要再生的程度之后，从其余反应列隔离反应列(3a)从而单独地再生催化剂。这是通过首先将从反应列(3a)中的反应器获得的部分蒸发的水重定向到单独的第二再生气包(21)来完成的。然后，在水(23)从第二再生气包(21)向反应列(3a)的馈送被发起的同时，冷却剂(7a)从单个公共汽包向反应列(3a)的馈送停止。这是在30分钟的时段内完成的。在隔离反应列(3a)的过渡期间，汽包(15)的压力和再生气包(21)的压力被控制成相同的压力。在建立来自再生气包(21)的冷却剂流之后，再生气包(21)和汽包(15)可以被独立地操作。然后，反应列(3a)与其余的反应列被分离，使得可以执行催化剂的再生。在再生期间，再生气包(21)的压力被设置以向通过反应列(3a)的冷却剂流提供期望的温度设定点。

[0197] 在催化剂再生之后，通过反过来执行隔离步骤，使反应列(3a)恢复在线。更具体而言，来自单个公共汽包(7a)的冷却剂馈送被再引入到反应列(3a)中的反应器，同时停止水从第二再生气包(23)到反应列(3a)中的反应器的馈送。这是在30分钟的时间段内完成的。然后允许该过程运行，直到反应列(3a)中的反应器的操作条件与其余反应器中的操作条件相匹配。一旦达到这一点，就将从反应列(3a)中的反应器获得的部分蒸发的冷却剂(13a)重定向到单个公共汽包(15)。

[0198] 当另一个反应列中的催化剂需要再生时，重复类似的过程。

[0199] 示例2-甲醇生产

[0200] 包括合成气体(CO和H₂)的反应物馈送流(1)被分成5个单独的反应物子流，以馈送到五个单独的反应列(3a、3b、3c、3d、3e)(参见图3)。每个反应列包括1个微通道反应器，每个微通道反应器包含Cu/ZnO/AI₂O₃催化剂的固定床。反应物馈送流含有5mol%的CO₂、26mol%的CO、64mol%的H₂和5mol%的N₂。反应物馈送流在250°C和50bar(g)下以1500hr⁻¹被馈送到反应器。提供包括水的冷却剂循环系统。发起循环使得水从单个公共汽包(15)被馈送到每个单独的反应列中的反应器的冷却剂侧。在反应器中，水部分蒸发成水和蒸汽的混合物，然后再循环回到单个公共汽包(15)。单个公共汽包的温度和压力升高到250°C的温度和39bar(g)的压力。一旦在反应列中，就可以使用自动化流量控制阀(4a、4b、4c、4d、4e)来单独地调节每个反应物子流的流速，以考虑诸如该反应列中存在的反应器中的催化剂失活的因素。

[0201] 合成气体在每个反应器中反应以产生甲醇。由反应生成的热量使循环水部分蒸发，使得离开反应器的冷却剂包括水和蒸汽的混合物。一旦水被转移到单个公共汽包，则水与蒸汽被分离。蒸汽被去除，并且水被再循环到反应器列，如上所述。向回收的水添加附加的水，以补偿对蒸气的去除。

[0202] 示例3-隔离的启动方法

[0203] 包括合成气体(CO和H₂)的反应物馈送流(1)被分成4个单独的反应物子流，以馈送到四个单独的反应列(3b、3c、3d、3e)(参见图1)。每个反应列包括一个反应器，反应器包含包括大约40%重量百分比的钴的费托催化剂的固定床。反应物馈送流中的CO与H₂的比通常

为0.5至0.6。提供包括水的公共冷却剂循环系统。在循环期间，水从单个公共汽包(15)被馈送到每个单独的反应列中的反应器的冷却剂侧。水部分蒸发成水和蒸汽的混合物，然后再循环回到单个公共汽包(15)。单个公共汽包以约205°C的温度操作，并且反应器出口处的冷却剂温度可以在205°C和214°C之间。单个公共汽包在反应器冷却剂出口处提供19.7bar(g)(300psia或2068kPa)的最大压力。4个反应物子流以 12000hr^{-1} 与 15000hr^{-1} 之间的流速被馈送到其相应的反应列，使得费托反应在每个反应器中以相似的CO转化进行操作。合成气体在每个反应器中反应以产生烃产物和水。由反应生成的热量使循环水部分蒸发，使得离开反应器的冷却剂包括水和蒸汽的混合物。一旦水被转移到单个公共汽包，则水与蒸汽被分离。蒸汽被去除，并且水被再循环到反应器列，如上所述。向回收的水中添加附加的水(9)，以补偿对蒸汽的去除。水可以可选地在汽包与反应器之间被加热。该过程以窄范围(通常为68%至72%)内的CO转化操作。

[0204] 通过使用限流孔，实现对反应器冷却剂出口和公共汽包(15)之间的压力差的调节。一个与五个之间的碳化硅限流孔位于反应器出口(13b、13c、13d、13e)和公共汽包(15)之间的冷却剂出口，从而在流路径与选择的一个或多个孔对准时允许以至多10psi的步幅进行压力改变，由此调节冷却剂在每个反应器和公共汽包之间的压力差。在汽包出口与到反应器的冷却剂入口之间，水可以可选地被加热到205°C-214°C范围内的期望温度。

[0205] 反应列(3a)包括启动反应器(5a)，在启动反应器(5a)中要启动放热的费托反应。反应列(3a)由第二冷却剂循环系统馈送，并且也使用水作为冷却剂并与第二汽包(21)相关联。通过将启动反应器汽包的压力增加到250psia并且开始反应列(3a)中的反应物子流，在启动反应器(5a)中发起费托反应。第二冷却剂循环系统被用来在12至24小时的时间内将启动反应器(5a)温度从环境温度升高到205°C。在此期间，在两相冷却剂离开反应器时，其从起始温度升高到205°C，并且从起始压力增加到250psia。

[0206] 当反应器(5a)的操作条件使得冷却剂出口压力足够高时，离开反应器(5a)的冷却剂可以被再引入到公共汽包，并且来自公共冷却剂循环系统的冷却剂被引入到反应器(5a)。因此，来自单个公共汽包(7a)的冷却剂馈送被再引入到反应列(3a)中的反应器，同时停止水从第二汽包(23)向反应列(3a)中的反应器的馈送。一旦达到这一点，则从反应列(3a)中的反应器获得的部分蒸发的冷却剂(13a)被重定向到单个公共汽包(15)。

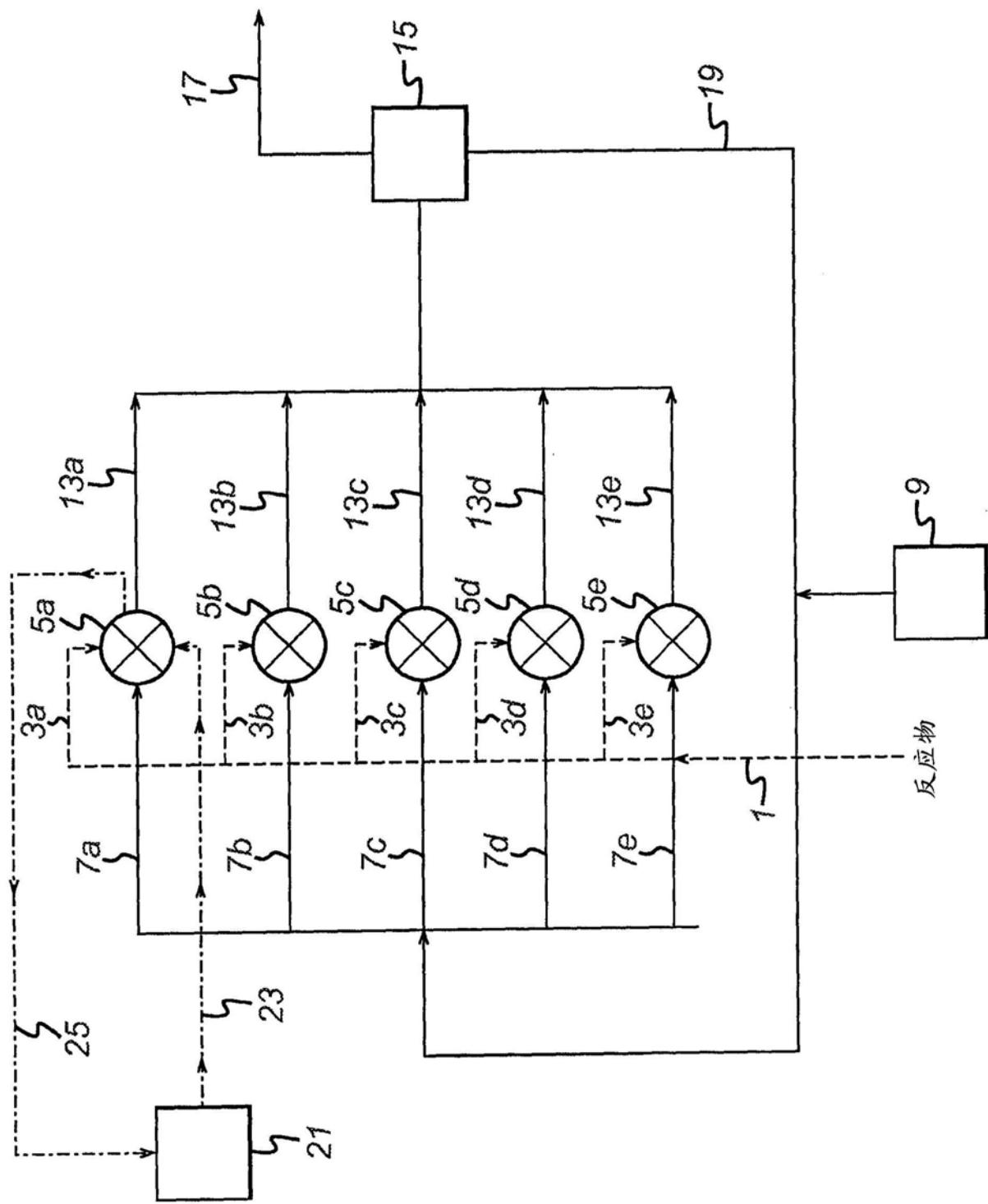


图1

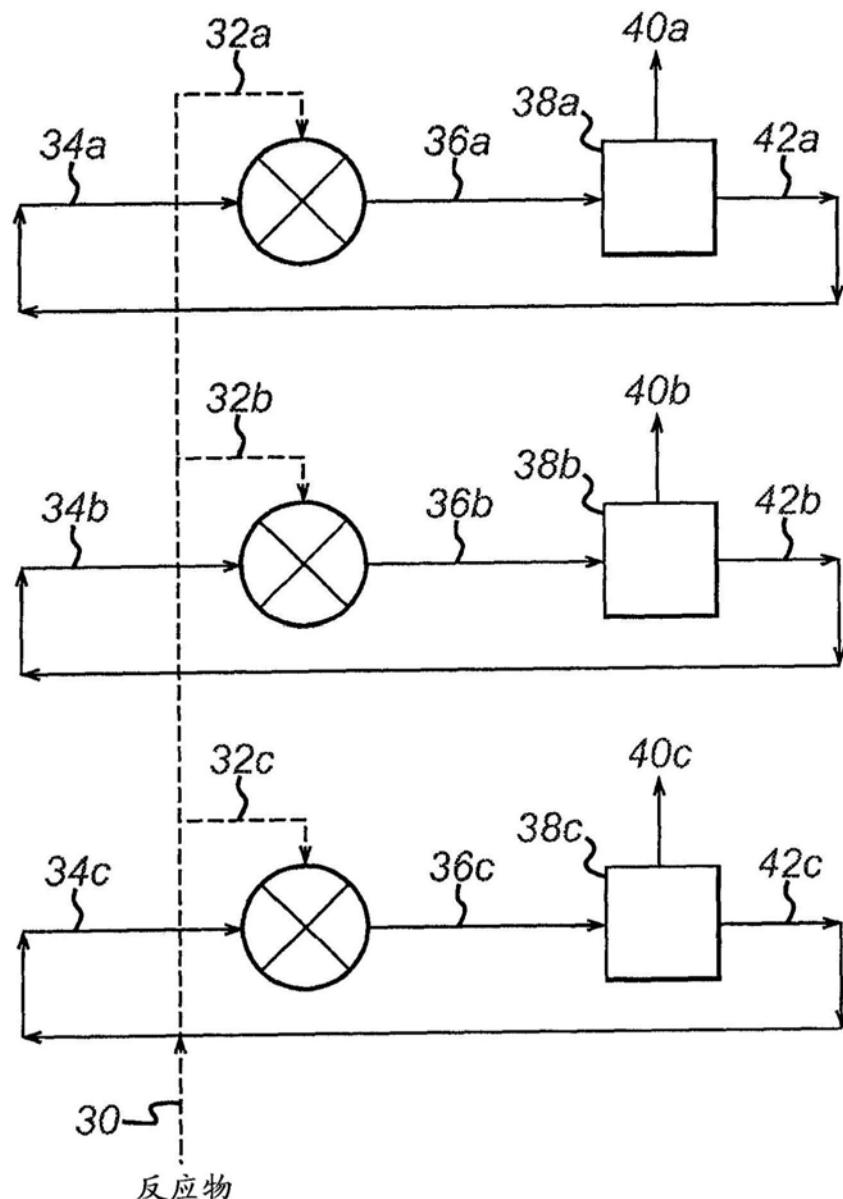


图2

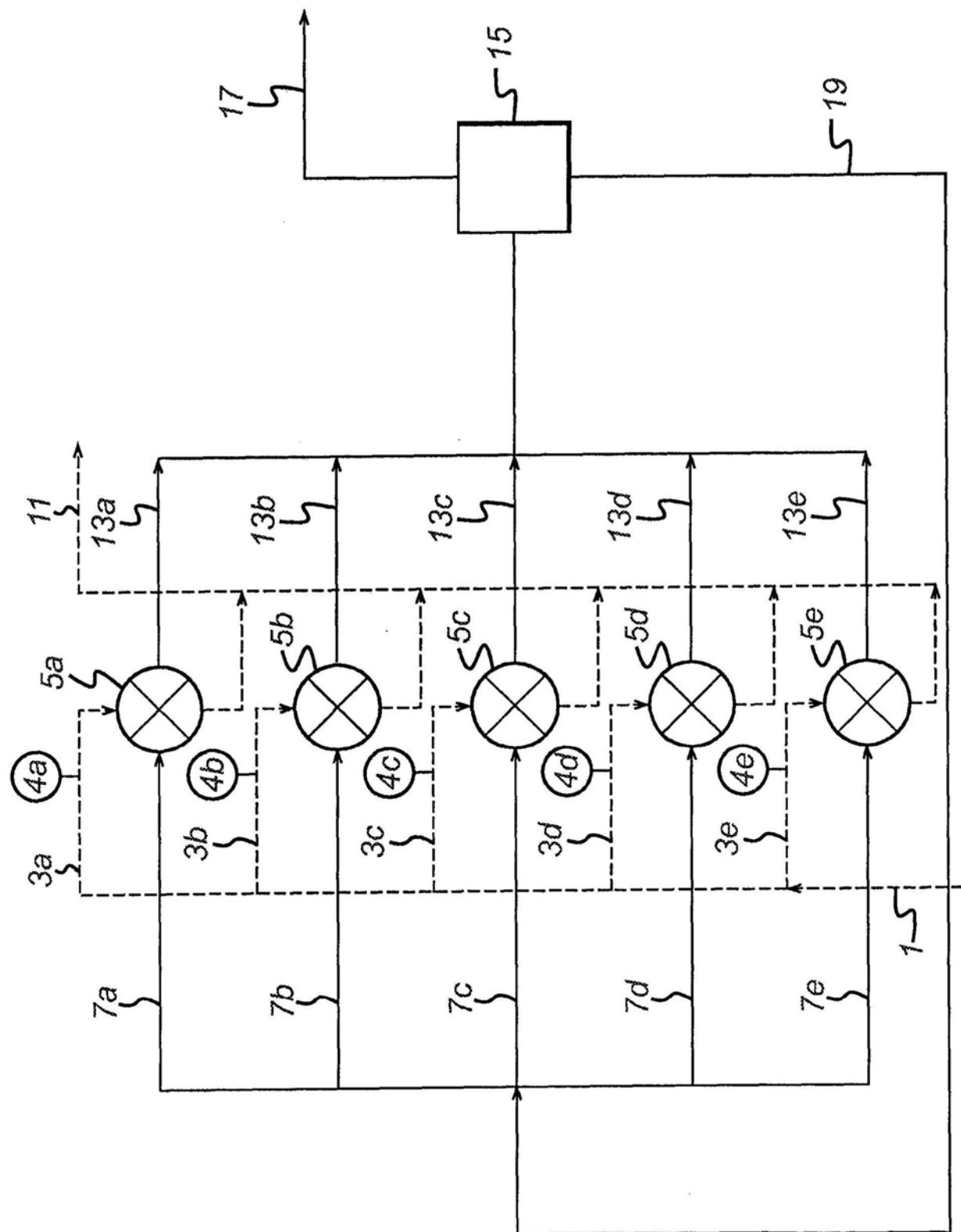


图3

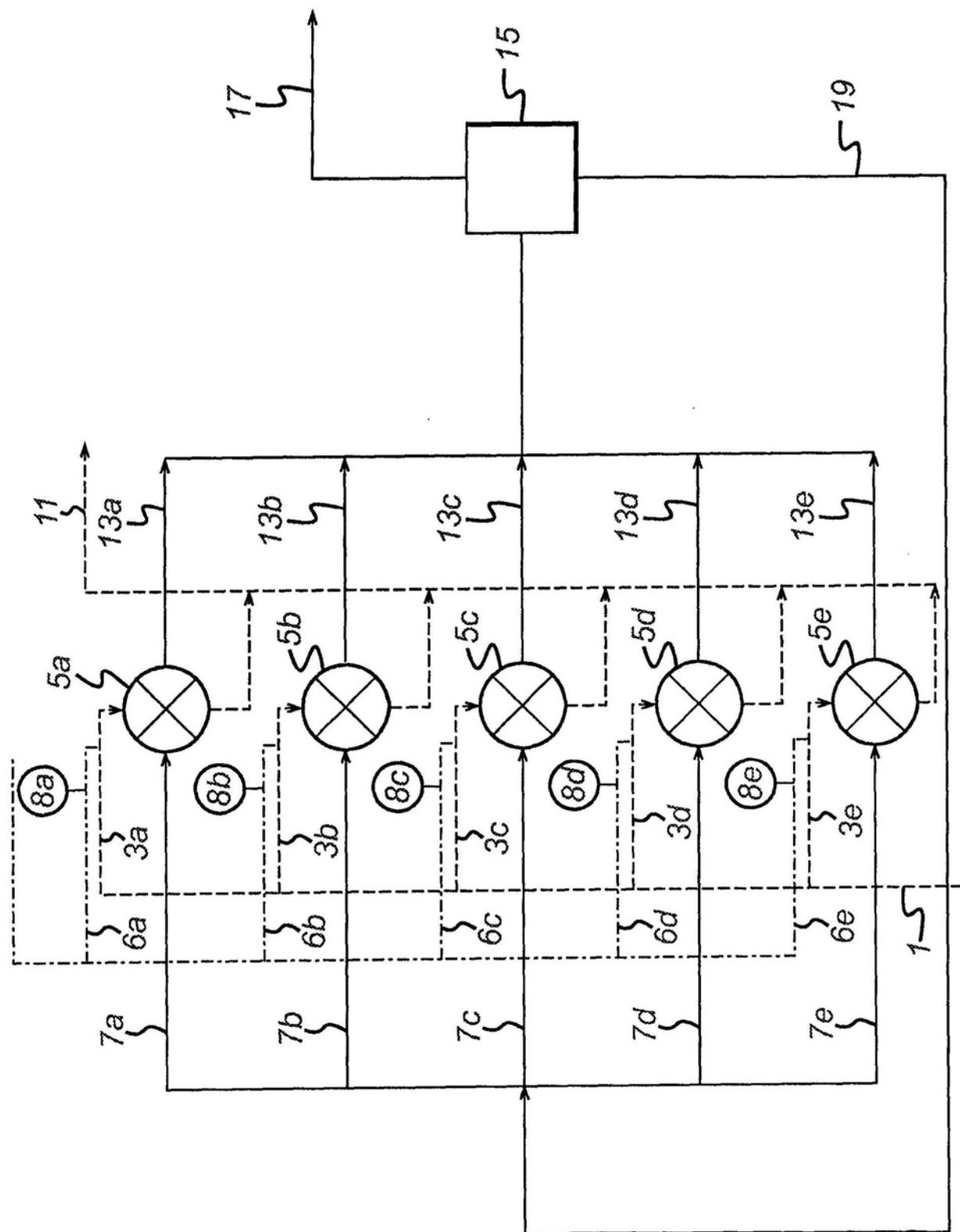


图4

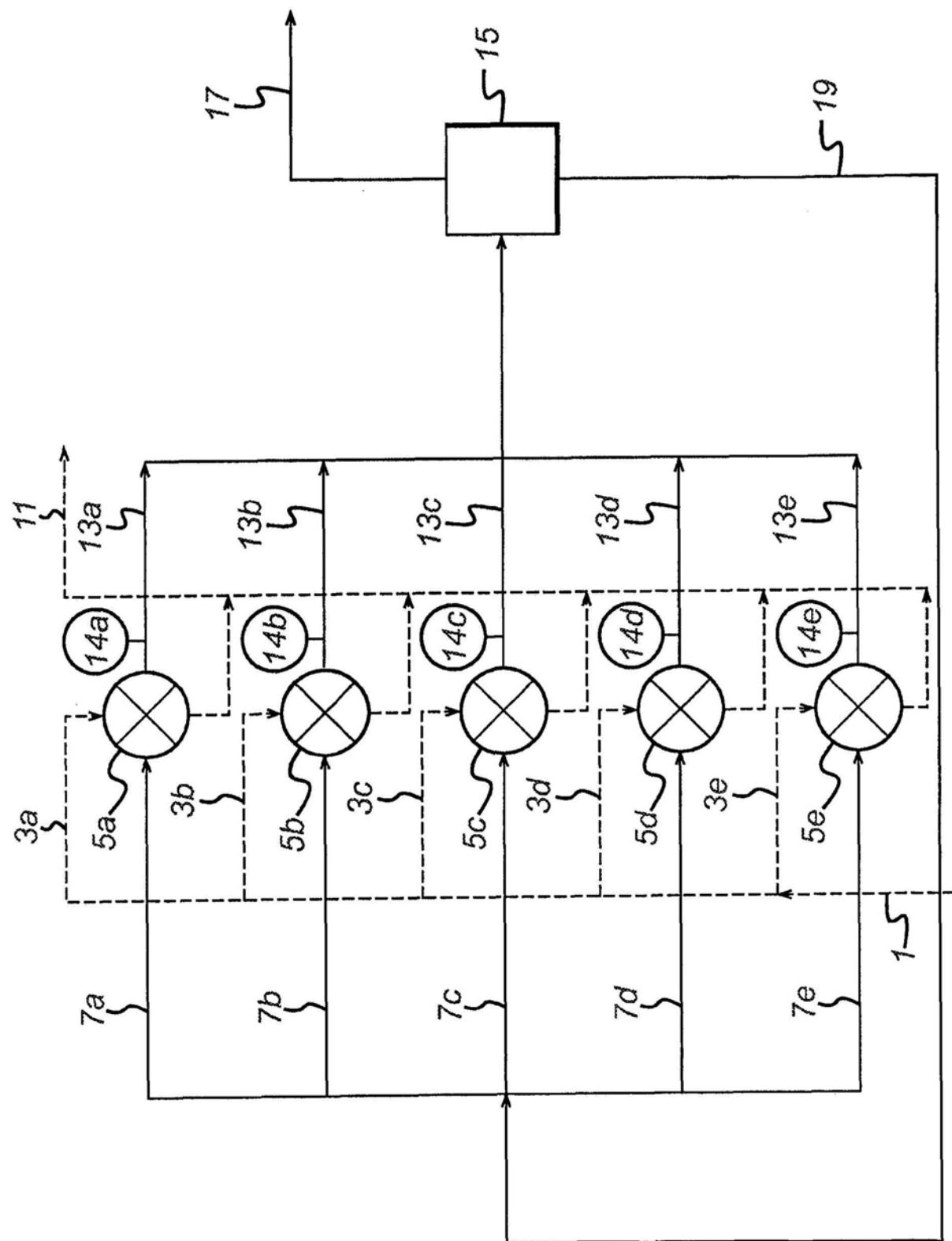


图5