



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112390703 B

(45) 授权公告日 2024. 12. 13

(21) 申请号 202010747689.X

(22) 申请日 2020.07.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112390703 A

(43) 申请公布日 2021.02.23

(30) 优先权数据
19020480.0 2019.08.19 EP

(73) 专利权人 乔治洛德方法研究和开发液化空气有限公司
地址 法国巴黎

(72) 发明人 维罗纳卡·格罗尼曼
弗兰克·卡斯蒂略-威尔特
史蒂法纳·哈赫 蒂姆·舒曼
布莱斯·威廉姆斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 张蓉珺 林柏楠

(51) Int.Cl.
C07C 29/152 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106458804 A, 2017.02.22
CN 109071387 A, 2018.12.21
CN 112390702 A, 2021.02.23

审查员 常彩珠

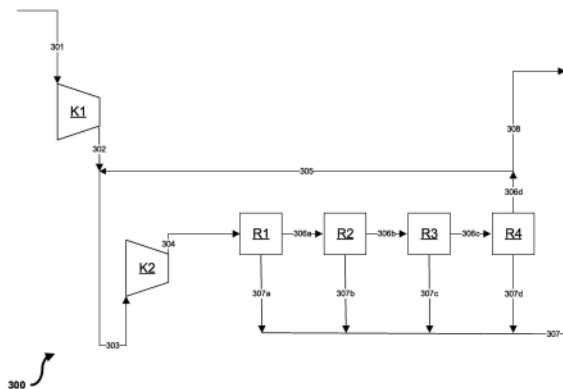
权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

用于从具有高比例的二氧化碳的合成气生产甲醇的方法和设备

(57) 摘要

本发明涉及一种用于生产甲醇的方法以及一种用于生产甲醇的设备。通过第一压缩机阶段预压缩适用于生产甲醇并且具有高的二氧化碳含量的第一新鲜气体以获得第二新鲜气体。将所述第二新鲜气体与再循环气体流合并并且在第二压缩机阶段中进一步压缩至合成压力。在多个串联布置的反应器阶段中在中间冷凝和分离粗甲醇下催化转化如此获得的合成气流将合成回路中的再循环气体量减少至这样的程度以致再循环气体可以直接再循环到所述第二新鲜气体流,因此确保不需要再循环气体压缩机阶段并且可以减少总的压缩机功率。



1. 一种用于生产甲醇的方法,所述方法包括以下方法步骤:

a) 提供包含碳氧化物和氢气(H₂)的输入气体,其中基于所述碳氧化物的总量,在所述输入气体中二氧化碳(CO₂)的比例是至少80体积%;

b) 将所述输入气体作为第一新鲜气体流引入第一压缩机阶段用于预压缩所述第一新鲜气体流以获得第二新鲜气体流;

c) 将再循环气体流和所述第二新鲜气体流引入第二压缩机阶段用于将所述再循环气体流和所述第二新鲜气体流压缩至合成压力以获得合成气流;

d) 在多个串联布置的反应器阶段中在合成压力下催化转化所述合成气流中的合成气以在每个反应器阶段获得产物流,所述产物流包含甲醇和未反应的合成气;

e) 冷却每个反应器阶段获得的所述产物流以冷凝甲醇并且将其与未反应的合成气分离,并且将未反应的合成气引入所述串联布置的反应器阶段的相应的下一阶段;

f) 将未反应的合成气从所述反应器阶段中的至少一个作为再循环气体流抽出用于根据步骤c)将所述再循环气体流引入所述第二压缩机阶段。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤f)中的抽出之后,在没有在前的压缩下将所述再循环气体流引入所述第二压缩机阶段。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,根据步骤e),将未反应的合成气全部引入所述串联布置的反应器阶段的相应的下一阶段。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,根据步骤e),将未反应的合成气全部引入所述串联布置的反应器阶段的相应的下一阶段。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其特征在于,根据步骤f),将未反应的合成气作为再循环气体流从所述多个串联布置的反应器阶段的最后一个抽出。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,根据步骤f),将未反应的合成气仅从所述多个串联布置的反应器阶段的最后一个抽出。

7. 根据权利要求1至4、6中任一项所述的方法,其特征在于,将所述再循环气体流和所述第二新鲜气体流合并并且作为合并的气体流引入所述第二压缩机阶段。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,将所述再循环气体流和所述第二新鲜气体流合并并且作为合并的气体流引入所述第二压缩机阶段。

9. 根据权利要求1至4、6、8中任一项所述的方法,其特征在于,所述输入气体具有1.5至2.2的化学计量数SN,其中

$$SN = \frac{n(H_2) - n(CO_2)}{n(CO) + n(CO_2)}, \text{其中}n\text{以}[\text{mol}]\text{计。}$$

10. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述输入气体具有1.5至2.2的化学计量数SN,其中

$$SN = \frac{n(H_2) - n(CO_2)}{n(CO) + n(CO_2)}, \text{其中}n\text{以}[\text{mol}]\text{计。}$$

11. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述输入气体具有1.5至1.9的化学计量数SN。

12. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述输入气体具有1.6至1.8的化学计量

数SN。

13. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,所述输入气体具有1.5至1.9的化学计量数SN。

14. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,所述输入气体具有1.6至1.8的化学计量数SN。

15. 根据权利要求1至4、6、8、10至14中任一项所述的方法,其特征在于,对于定义为以下的再循环率R:

$$R = \frac{\text{体积流量 (再循环气体流)}}{\text{体积流量 (第二新鲜气体流)}}$$

$0.15 \leq R \leq 1.25$ 。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,对于所述再循环率R: $0.1 \leq R \leq 0.5$ 。

17. 根据权利要求1至4、6、8、10至14、16中任一项所述的方法,其特征在于,基于所述输入气体,经过整个所述多个串联布置的反应器阶段实现了至少80mol%的二氧化碳转化率。

18. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,基于所述输入气体,经过整个所述多个串联布置的反应器阶段实现了至少80mol%的二氧化碳转化率。

19. 根据权利要求1至4、6、8、10至14、16、18中任一项所述的方法,其特征在于,所述多个串联布置的反应器阶段包括2至8个反应器阶段数目。

用于从具有高比例的二氧化碳的合成气生产甲醇的方法和 设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产甲醇的方法、一种用于生产甲醇的设备以及根据本发明的设备在根据本发明的方法中的用途。

背景技术

[0002] 甲醇现今典型地在所谓的低压方法中在60与120巴之间的压力下从合成气生产,所述合成气是主要地氢气(H₂)、一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO₂)的混合物。取决于技术和设备容量,单阶段或两阶段方法用于将合成气转化为甲醇(在方法的反应器部分方面具有高产率)。

[0003] 在所用的方法中,使通常以20与40巴之间的压力产生的合成气经由气体压缩机(合成气压缩机)初始达到高于60巴的反应所需的压力。所述方法典型地进一步用大的气体回路在所谓的合成回路中进行,所述合成回路也称为合成环路,其中在第一反应器通过中未转化为甲醇的合成气作为再循环气体再循环至反应器入口。需要合成回路以实现足够的合成气转化率并且因此总产率(尽管单程转化率低)。

[0004] 取决于技术、新鲜气体组成和反应器系统,再循环气体量最多比来自合成气生产的供应的新鲜气体量高5倍。对于具有高CO₂含量的合成气/新鲜气体组合物尤其如此,其中与相当富CO的合成气相比,观察到显著较低的热力学平衡转化率。专用的再循环气体压缩机典型地用于输送和压缩高的气体回路量。

[0005] 这些高再循环率的缺点是惰性成分(即,在甲醇合成条件下不可转化的成分,例如甲烷和氮气,其必须作为吹扫气体从合成回路中移除)的累积。这典型地也还移除了氢气,这需要高成本和不便的后续的回收(通常使用变压吸附装置来完成)。

[0006] 具有合成回路的方法的实例披露于WO 2015/193440 A1、WO 2017/167642 A1和EP 2 116 295 A1中。

[0007] 添加额外的反应器阶段(包括每个反应器阶段产生的甲醇的中间冷凝)使得可增加经过总数目的反应器阶段的单程转化率并且因此降低再循环率。

[0008] 当使用递送大量未反应的合成气的合成回路时,相关的生产设备的各个部件必须具有相应的大尺寸用于大的再循环气体流量。这具有的结果是设备的总资本支出(CAPEX)成本增加和/或对于所需的大容量而言,反应器的尺寸、特别是外径可能达到相应设备项目的运输限制。将再循环气体再压缩至反应压力额外需要额外的压缩机单元(再循环气体压缩机),因此不仅增加了CAPEX成本,而且还增加了所需的总压缩机功率,并且因此增加了设备的运营支出(OPEX)成本。

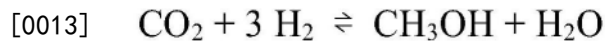
[0009] 高比例的CO₂和在甲醇合成条件下是惰性的成分(例如甲烷(CH₄)和氮气(N₂))额外增强了这种负面影响。使用包括中间冷凝的串联连接的多个反应器阶段可以减少再循环气体的比例,但是所需处理单元的数目也增加,因此典型地还增加了CAPEX成本。如果完全省略了合成回路(“直通”方法),所需反应器的数目进一步增加,并且因此反过来负面补偿合

成回路的省略。

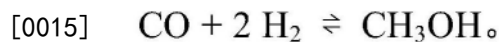
[0010] 在有关人为气候变化的讨论过程中,具有高CO₂的合成气正受到越来越多的关注。因此,例如考虑使用高的二氧化碳废气含量来产生合成气(代替例如隔离这些废气)。因此,例如可以设想,通过与来自水电解的氢气结合、由来自废气源的二氧化碳生产合成气,其中用于水电解的电流可以源自可再生能源。此种合成气可以被认为是气候中性的,还仅含有很少的一氧化碳(如果有的话)。

[0011] 如上所提及,合成气中高的二氧化碳比例导致高的再循环率(基于合成回路),这增加了设备的CAPEX和OPEX成本。通过引入多个反应阶段进行补偿仅部分可能,因为这种方法也增加CAPEX成本。

[0012] 从二氧化碳和氢气合成甲醇根据以下反应方程式进一步产生了水:



[0014] 根据以下反应方程式一氧化碳与氢气转化以提供甲醇不是这种情况:



[0016] 尤其是当使用高再循环率时,反应器中水的累积导致甲醇合成中通常使用的基于铜的催化剂的连续失活。使用多个串联布置的反应器阶段与中间冷凝甲醇和水使得可以通过降低催化剂床的水分压来降低此影响。然而,如上提及的,使用多个反应器阶段引起相关设备的CAPEX成本增加。

[0017] 对于仅或主要包含二氧化碳(作为反应性碳组分)和氢气的合成气,通常在新鲜气体中设定化学计量比或稍微超化学计量比。化学计量数SN,定义为

$$[0018] \quad SN = \frac{n(\text{H}_2) - n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2)}, \text{其中} n \text{以} [\text{mol}] \text{计,}$$

[0019] 因此是2至2.05。假设所采用的合成气不含有一氧化碳,则因此需要3至3.05mol氢气(H₂)/mol二氧化碳(CO₂)以产生1mol的甲醇。虽然这导致高的碳转化率,但是相当大比例的氢气作为吹扫流失去。假设氢气源自可再生能源并且二氧化碳源自废气源,则氢气对相关方法的经济性具有最大的影响。

发明内容

[0020] 关于从具有高比例的二氧化碳的合成气生产甲醇,因此需要改进现有方法。

[0021] 本发明的目的是提供一种用于生产甲醇的方法,所述方法至少部分地克服了现有技术的缺点。

[0022] 本发明的另一个目的是提供一种用于生产甲醇的方法,所述方法使得关于所述方法(特别是对于运行气体压缩机)所需的能量能够节省。

[0023] 本发明的另一个目的是提供一种用于生产甲醇的方法,所述方法使得关于所述方法所需的设备零件、尤其关于所需的压缩机阶段的数目能够节省。

[0024] 本发明的另一个目的是提供一种用于生产甲醇的方法,所述方法在很大程度上避免了经由吹扫气体流的氢气损失。

[0025] 本发明的另一个目的是提供一种用于生产甲醇的方法,所述方法经由催化剂床中的高水分压降低了催化剂负载并且延长了所用催化剂的寿命。

[0026] 本发明的另一个目的是提供一种用于生产甲醇的方法,所述方法将有待在合成回

路中再循环的合成气的量降低至最大可能的程度。

[0027] 本发明的另一个目的是提供一种用于生产甲醇的设备,所述设备至少部分地实现了上述目的中的至少一个。

[0028] 独立权利要求为至少部分实现上述目的中的至少一个提供了贡献。从属权利要求提供了优选实施例,其有助于至少部分地实现所述目的中的至少一个。在相关的情况下,对于根据本发明的相应另一个类别的相同命名或对应的成分,根据本发明的类别的成分的优选实施例是同样优选的。

[0029] 术语“具有”、“包含”或“含有”等不排除可能存在另外的要素、成分等。不定冠词“一个/种(a)”不排除可能存在多个/种。

[0030] 上述目的至少部分地通过一种用于生产甲醇的方法得以解决,所述方法包括以下方法步骤,其中这些不需要必须按所述的顺序进行:

[0031] a) 提供包含碳氧化物和氢气(H₂)的输入气体,其中基于所述碳氧化物的总量,在所述输入气体中二氧化碳(CO₂)的比例是至少80体积%;

[0032] b) 将所述输入气体作为第一新鲜气体流引入第一压缩机阶段用于预压缩所述第一新鲜气体流以获得第二新鲜气体流;

[0033] c) 将再循环气体流和所述第二新鲜气体流引入第二压缩机阶段用于将所述再循环气体流和所述第二新鲜气体流压缩至合成压力以获得合成气流;

[0034] d) 在多个串联布置的反应器阶段中在合成压力下催化转化所述合成气流中的合成气以在每个反应器阶段获得产物流,所述产物流包含甲醇和未反应的合成气;

[0035] e) 冷却每个反应器阶段获得的所述产物流以冷凝甲醇并且将其与未反应的合成气分离,并且将未反应的合成气引入所述串联布置的反应器阶段的相应的下一阶段;

[0036] f) 将未反应的合成气从所述反应器阶段中的至少一个作为再循环气体流抽出用于根据步骤c)将所述再循环气体流引入所述第二压缩机阶段。

[0037] 根据本发明,将再循环气体与预压缩的第二新鲜气体流一起引入第二压缩机阶段。在多个串联布置的反应器阶段中催化转化合成气减少了再循环气体量。这允许将从一个或多个反应器阶段中抽出的再循环气体流(与第二新鲜气体流一起)直接供应至第二压缩机阶段,其结果是,所述方法所需的总压缩机功率令人惊讶地降低了。

[0038] 在每个反应器阶段,将合成气转化为包含甲醇的产物流。这是粗甲醇,其可能不仅含有甲醇本身而且还含有水和另外可冷凝的副产物。粗甲醇的水含量随输入气体中二氧化碳的浓度增加而增加。

[0039] 通过冷却和随之发生的冷凝将甲醇与剩余的合成气流分离,使得未反应的合成气主要保留在气相中。将所述气体引入所述串联布置的反应器阶段的相应的下一阶段。如对于本领域技术人员明显的,所述串联布置的反应器阶段的最后一个是例外。从串联布置的反应器阶段的最后一个抽出的未反应的合成气被作为再循环气体流引入第二压缩机阶段。

[0040] 任选地将一定比例的再循环气体流作为吹扫气体流与再循环气体流分离。在这种情况下,将未反应的合成气至少部分地从所述反应器阶段中的至少一个作为再循环气体流抽出用于根据步骤c)将所述再循环气体流引入所述第二压缩机阶段。

[0041] 根据步骤e),将甲醇至少部分地通过从获得的产物流冷却和冷凝与未反应的合成气分离。寻求通过冷却和冷凝从未反应的合成气中完全分离甲醇以便使反应平衡向产物

(甲醇)侧移动。

[0042] 根据本发明方法的优选实施例的特征在于,在根据步骤f)抽出之后,在没有在前的压缩下将所述再循环气体流引入所述第二压缩机阶段。

[0043] 优选的是当将再循环气体流直接并且不使用再循环气体压缩机(即,不使用另外的压缩机阶段来压缩再循环气体)供应至所述第二压缩机阶段时。这不仅降低了所述方法所需的总压缩机功率(OPEX的降低)。其还使得可以省略再循环气体压缩机的获得,因此还降低了所述方法的CAPEX成本。在这种情况下,整个甲醇合成仅需要两个压缩机阶段,即,第一压缩机阶段(用于压缩第一新鲜气体以产生第二新鲜气体)和第二压缩机阶段(用于将第二新鲜气体(与再循环气体一起)压缩至合成压力以产生合成气)。

[0044] 根据本发明方法的优选实施例的特征在于,根据步骤e),将未反应的合成气全部引入所述串联布置的反应器阶段的相应的下一阶段。

[0045] 这包括将最大可能量的未反应的合成气(这目前理解为意指“完全地”)引入串联布置的反应器阶段的相应的下一阶段。如本领域技术人员已知的,在本发明情况中,一小部分的未反应的合成气总是溶解在冷凝物(甲醇)中。此小部分因此不能引入下一反应器阶段。

[0046] 在此实施例中,仅在串联布置的反应器阶段的最后一个中产生未反应的合成气并且再循环气体流的量被减少至最少。

[0047] 因此根据本发明方法的优选实施例的特征进一步在于,根据步骤f),将未反应的合成气作为再循环气体流从所述多个串联布置的反应器阶段的最后一个抽出、特别是仅从所述多个串联布置的反应器阶段的最后一个抽出。

[0048] 根据本发明方法的优选实施例的特征在于,将所述再循环气体流和所述第二新鲜气体流合并并且作为合并的气体流引入所述第二压缩机阶段。

[0049] 在这种情况下,将两个流在合并后初始混合并且随后作为合并的气体流引入第二压缩机阶段。

[0050] 根据本发明方法的优选实施例的特征在于,所述输入气体具有1.5至2.2的化学计量数SN,其中

$$[0051] \quad SN = \frac{n(H_2) - n(CO_2)}{n(CO) + n(CO_2)}, \text{其中} n \text{以} [mol] \text{计。}$$

[0052] 根据本发明的方法尤其适合于高度亚化学计量的合成气(具有高的二氧化碳含量)至稍微亚化学计量的输入气体(具有高的二氧化碳含量)。

[0053] 在这种情况下,优选的是所述输入气体具有1.5至1.9、优选1.6至1.8的化学计量数SN。

[0054] 调查研究已经令人惊讶地示出了根据上述化学计量数的组合物允许进一步降低根据本发明的方法的所需的总压缩机功率。当此化学计量数小于2时并且当所述输入气体包含例如仅二氧化碳(基于碳氧化物)时,则氢气与二氧化碳的比率小于3比1的(理想)化学计量比。二氧化碳因此以过量存在。这改进了氢气转化率(其对所述方法的整个经济性也具有积极影响)。这是因为可以假设与二氧化碳相比,氢气总是更昂贵的原料,这是氢气对方法的经济性具有决定性影响的原因。

[0055] 根据本发明方法的优选实施例的特征在于,对于定义为以下的再循环率R:

$$[0056] \quad R = \frac{\text{体积流量 (再循环气体流)}}{\text{体积流量 (第二新鲜气体流)}}$$

[0057] $0.15 \leq R \leq 1.25$ 。

[0058] 体积流量在每种情况下应该理解为意指基于0℃和1.01325巴绝对压力的相应气体的物理标准状态的标准化的体积流量(标准体积流量)。

[0059] 与已知的方法相比,通过使用多个串联布置的反应阶段与中间冷凝,根据本发明的方法中的再循环率是非常低的。

[0060] 进一步优选的是当对于再循环率R: $0.1 \leq R \leq 0.5$ 时。

[0061] 调查研究已经令人惊讶地示出了尤其当使用亚化学计量的输入气体(即,输入气体具有小于2的化学计量数)时,再循环率可以进一步减少同时维持恒定的高的氢气转化率。当再循环气体流的量进一步减少、尤其减少至显著小于1的值时,所需的总压缩机功率也相应地下降。

[0062] 根据本发明方法的优选实施例的特征在于,基于所述输入气体,经过整个所述多个串联布置的反应器阶段实现了至少80mol%的二氧化碳转化率。

[0063] 基于输入气体,计及再循环气体流并因此作为总平衡考虑,在所有反应器阶段上转化的二氧化碳的比例优选为至少80mol%。特别优选的是当二氧化碳的转化率是至少90mol%、更优选至少95mol%,并且更优选至少98mol%时。

[0064] 因为二氧化碳在大多数情况下是廉价的原料,因此至少80mol%的转化率在经济上是可接受的并且因此是优选的,更高的转化率是更优选的,因为未转化的二氧化碳处理则变得较不是问题。

[0065] 氢气转化率优选是至少95mol%、更优选至少98mol%或至少99mol%。优选的是实现最高可能的氢气转化率,因为氢气在很多情况下,与二氧化碳相比,是更昂贵的多的原料源。

[0066] 根据本发明方法的优选实施例的特征在于,所述多个串联布置的反应器阶段包括2至8个反应器阶段数目。

[0067] 反应器阶段的最佳数目取决于多种因素,如有待生产的甲醇量、每个反应器阶段的转化率、输入气体的组成以及在一些情况下的另外的因素。通常,CAPEX成本随着反应器阶段数目的增加而增加并且再循环气体流的量降低,因此导致关于压缩机功率的特别高的节省。相反地,CAPEX成本随着减少反应阶段数目而减少,但是再循环气体流的量增加,因此减少了关于压缩机功率的节省。

[0068] 多个串联布置的反应器阶段因此优选包括3至5个反应器阶段数目、特别优选4个反应器阶段数目。这在关于CAPEX成本和压缩机功率的节省上实现了最佳折中。

[0069] 本发明的目的另外至少部分地通过

[0070] 一种用于生产甲醇的设备实现,所述设备包括以下彼此呈流体连接布置的设备元件:

[0071] 第一压缩机阶段,其用于预压缩包含碳氧化物和氢气(H₂)的第一新鲜气体以产生第二新鲜气体;

[0072] 布置在所述第一压缩机阶段下游的第二压缩机阶段,其用于压缩所述第二新鲜气体和再循环气体以提供处于合成压力的合成气;

[0073] 布置在所述第二压缩机阶段下游的多个串联布置的反应器单元,其用于从合成气生产包含甲醇和未反应的合成气的产物流,其中所述反应器单元的每一个包括

[0074] -反应器,其包括催化剂床,

[0075] -热交换器,其用于冷却所述产物流,以及

[0076] -分离器,其用于将甲醇与未反应的合成气分离,

[0077] 其中

[0078] 所述反应器单元的每一个包括用于抽出甲醇的出口,并且

[0079] 所述反应器单元的每一个包括用于将未反应的合成气供应至相应的下游反应器单元的出口,和/或

[0080] 用于将未反应的合成气作为再循环气体供应至所述第二压缩机阶段的出口,其中

[0081] 用于将所述再循环气体引入所述第二压缩机阶段的进料装置布置在所述第一压缩机阶段与第二压缩机阶段之间。

[0082] 将用于生产包含氢气(H_2)和碳氧化物的输入气体的生产单元布置在根据本发明的设备的上游。基于碳氧化物的总量,输入气体包含至少80体积%比例的二氧化碳(CO_2)。将所述输入气体作为第一新鲜气体供应至根据本发明的设备。

[0083] 根据本发明的设备的优选实施例的特征在于,在所述用于将未反应的合成气作为再循环气体供应至所述第二压缩机阶段的出口与所述用于将所述再循环气体引入所述第二压缩机阶段的进料装置之间没有布置用于在引入所述第二压缩机阶段之前预压缩所述再循环气体的压缩机阶段。

[0084] 优选的是,当未反应的合成气在从反应器单元抽出后作为再循环气体直接供应至第二压缩机阶段时。在这种情况下,在反应器单元的出口与到第二压缩机单元的进料装置之间没有提供用于在将再循环气体供应至第二压缩机阶段之前压缩其的额外的压缩机阶段。

[0085] 根据本发明的设备的优选实施例的特征在于,将用于将未反应的合成气作为再循环气体供应至所述第二压缩机阶段的出口布置在所述多个串联布置的反应器单元的最后一个上、优选地仅布置在所述多个串联布置的反应器单元的最后一个上。

[0086] 优选的是,当所有的反应器单元(除了串联布置的反应器单元的最后一个之外)都具有用于将来自反应器单元的未反应的合成气供应至相应的下一反应器单元的出口。仅串联布置的反应器单元的最后一个具有用于将来自反应器单元的未反应的合成气作为再循环气体供应至第二压缩机阶段的出口。这将再循环气体的量减少至最少。

[0087] 此外,通过在根据本发明的方法中使用根据本发明的设备至少部分地解决了本发明的目的。

[0088] 输入气体

[0089] 所述输入气体至少包含氢气(H_2)和碳氧化物。术语“碳氧化物”将化合物一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO_2)包括在内。基于碳氧化物的总量,输入气体具有至少80体积%的二氧化碳比例。所述输入气体因此具有高的二氧化碳含量。在一个实例中,基于碳氧化物,输入气体包含至少90体积%、或至少95体积%、或至少98体积%、或至少99体积%的二氧化碳。在一个实例中,输入气体仅包含二氧化碳(基于碳氧化物)。此种输入气体不包含任何一氧化碳或它包含仅痕量的一氧化碳。

[0090] 所述输入气体可以源自本领域技术人员已知的任何源。输入气体的二氧化碳优选源自废气源。输入气体的氢气优选地源自水电解设备,其中用于此设备的电流优选地通过可再生能源例如水力、风力或光伏产生。

[0091] 在另一个实例中,输入气体源自重整过程。这种包含氢气和碳氧化物的输入气体通过重整包含烃例如甲烷或天然气的原料产生。重整过程可以包括一个或多个步骤,例如蒸汽重整、部分氧化或自热重整。重整产物优选地在水煤气变换反应中进一步转化。在这种情况下,将一氧化碳和水转化以给出二氧化碳和氢气并且因此获得了具有高的二氧化碳含量的输入气体。

[0092] 独立于它的来源,输入气体可以在400°C与1200°C之间的温度和/或10与60巴之间的压力下产生。除了上述成分外,输入气体还可含有不同量的惰性成分,如甲烷或氮气。惰性成分特别应理解为意指在甲醇合成条件下是惰性的成分,即,在甲醇合成条件下不转化为甲醇或(不希望的)副产物的成分。

[0093] 在将输入气体作为第一新鲜气体用于根据本发明的方法中之前,典型地将输入气体冷却至低于蒸汽的露点以冷凝出水。将输入气体尤其冷却至低于100°C、优选冷却至低于60°C、并且更优选冷却至40°C或更低,以在冷凝后将水从输入气体中分离出来。所述第一新鲜气体因此尤其不含水或很大程度上不含水。

[0094] 甲醇

[0095] 当在本发明的主题的上下文中提及“甲醇”时,通常应理解为意指粗甲醇,其不仅可以含有甲醇本身,而且还可以含有水和另外的可冷凝的副产物。在布置在根据本发明的方法或根据本发明的设备的下游的方法或设备中,将此粗甲醇供应至纯化装置以生产纯甲醇。

[0096] 压缩机阶段

[0097] 当在本发明的主题的上下文中提及“压缩机阶段”时,应被理解为意指其中在一个步骤中将气体量从起始压力 p_1 压缩到最终压力 p_2 (其中 $p_2 > p_1$)的方法步骤或适用于在一个步骤中将气体量从起始压力 p_1 压缩到最终压力 p_2 (其中 $p_2 > p_1$)的装置单元。 p_2 和 p_1 的商描述了相应压缩机阶段的压缩比。

[0098] “压缩机”或“压缩机单元”可以包括多个压缩机阶段,其中然后在多个步骤中进行 p_1 至 p_2 的压缩,其中每个步骤具有限定的压缩比。

[0099] 在一个实例中,多个压缩机阶段可以被集成到一个压缩机中,其中此压缩机优选地在第一和/或第二压缩机阶段之后包括中间冷却。在另一个实例中,两个串联布置的压缩机各自具有仅一个压缩机阶段。

[0100] 第一压缩机阶段,第一新鲜气体

[0101] 将所述第一新鲜气体供应至所述第一压缩机阶段。所述第一压缩机阶段进行所述第一新鲜气体的压缩以获得第二新鲜气体。所述第二新鲜气体具有比所述第一新鲜气体更高的压力。

[0102] 在一个实例中,第一新鲜气体具有至少在很大程度上对应于输入气体的压力的压力,例如10至60巴的压力、优选地25至45巴的压力、并且更优选地20至40巴的压力。

[0103] 第二压缩机阶段,第二新鲜气体

[0104] 在一个实例中,第二新鲜气体具有50至70巴的压力并且优选60至70巴的压力。

[0105] 将所述第二新鲜气体与再循环气体一起供应至第二压缩机阶段并压缩以获得催化转化为甲醇所需的合成气。与第二新鲜气体和/或再循环气体相比,合成气具有相对高的压力。

[0106] 在一个实例中,合成气具有60至120巴的压力、优选为70至100巴的压力并且更优选80至90巴的压力。

[0107] 合成压力

[0108] 在第二压缩机阶段中,将第二新鲜气体和再循环气体压缩至合成压力(尤其作为合并的气体流)。合成压力是甲醇合成所需的压力,例如在引入所述多个反应器阶段的第一个之后,合成气应该具有的压力。在一个实例中,合成压力基本上对应于例如60至120巴、优选地70至100巴并且更优选地80至90巴的合成气的压力。

[0109] 催化转化

[0110] 在反应器阶段中使合成气经受成为甲醇的催化转化。

[0111] 合成催化剂的温度合适地为从180°C至300°C,优选具有不超过280°C的峰值温度。合成气优选在200°C至250°C的温度下进入反应器阶段,并且优选在220°C至270°C的温度下再次离开反应器阶段。

[0112] 用于甲醇合成的固定床催化剂优选为基于铜的催化剂。尤其合适的是包含化合物如氧化锌、氧化铝、氧化铬、氧化钛、氧化锆(锆石)和/或氧化镁的基于铜的催化剂。

[0113] 合适的反应器类型是使用沸腾的锅炉给水进行冷却的水冷反应器或气体冷却的反应器,其中冷却是通过未转化的合成气进行的,所述未转化的合成气因此被加热并且可以以预热的状态引入下一反应器阶段。

[0114] 反应器阶段,反应器单元

[0115] 在本发明的主题的上下文中,“反应器阶段”原则上应理解为意指适合于进行化学反应的方法步骤和/或装置。在本发明的主题的上下文中,“反应器单元”应理解为意指适合于进行化学反应的装置。

[0116] 反应器阶段或反应器单元不仅可以包括实际的反应器,而且尤其还可以包括布置在反应器下游的用于冷却产物流、特别是用于冷凝甲醇的热交换器。反应器阶段或反应器单元进一步特别包括分离器,例如用于从未转化的合成气中分离冷凝的甲醇。用于抽出未反应的合成气的反应器阶段或反应器单元的出口特别是位于反应器阶段或反应器单元的分离器部分上,所述未反应的合成气在进一步的步骤中被供应至下一反应器阶段或反应器单元,或者作为再循环气体被供应至第二压缩机阶段。

[0117] 产物流优选通过热交换器冷却至低于50°C的温度以冷凝甲醇,并在分离器中将其与未反应的合成气分离。

[0118] 产物流

[0119] 在升高的温度下在固定床催化剂上催化转化合成气提供了包含甲醇(粗甲醇,包含甲醇、水和可冷凝的副产物)和未反应的合成气的产物流。当使用具有高的二氧化碳含量的输入气体时,必定在粗甲醇中作为主要成分获得水。因为蒸汽尤其在高分压下导致合成催化剂连续失活,因此通过冷却和分离将其与未反应的合成气以及甲醇本身和可冷凝的副产物分离。可冷凝的副产物是例如二甲醚、甲酸甲酯、丙酮、乙醇和高级醇。

[0120] 未反应的合成气

[0121] 根据为温度的函数的热力学平衡常数,供应到相应反应器阶段的合成气仅总是部分地转化为甲醇。未转化的合成气是未反应的合成气。将其供应至所述多个串联布置的反应器阶段的下一阶段或作为再循环气体供应至第二压缩机阶段。

[0122] 再循环气体

[0123] 离开反应器阶段之后未供应到多个反应器阶段的下一阶段中的未反应的合成气的比例特别地作为再循环气体再循环至第二压缩机阶段。

[0124] 可以将再循环气体流的一部分作为吹扫流从再循环气体流转移出来。在甲醇合成中,在反应器阶段的催化剂床消耗氢气和碳氧化物。然而,在甲醇合成条件下是惰性的成分(如氮气、氩气或甲烷)没有被消耗,并且可能在更长的时间段内在合成回路中累积。惰性气体成分的累积是不希望的并且因此,特别是将再循环气体流的一部分作为吹扫流从合成回路中转移出来。合成回路至少由第二压缩机阶段、多个反应器阶段以及这些元件之间的气体流形成。

[0125] 典型地例如通过变压吸附装置或使用膜系统从吹扫流中回收氢气。例如,可以将吹扫流回收的氢气供应至第一新鲜气体流。

[0126] 优选的是当在从至少一个反应器阶段中抽出之后且在供应至第二压缩机阶段之前不压缩再循环气体时。在一个实例中,再循环气体具有60至80巴的压力、优选地65巴至75巴的压力。

[0127] 工作实例

[0128] 下文通过对比实例和本发明实例更具体地阐明本发明而不以任何方式限制本发明的主题。从以下结合附图和数值实例的工作实例的描述,本发明的另外的特征、优点和可能的应用将变得显而易见。

[0129] 在这些图中:

[0130] 图1示出在合成回路中具有再循环气体压缩机阶段的现有技术的甲醇生产方法的示意方块流程图,

[0131] 图2示出在合成回路中具有再循环气体压缩机阶段的现有技术的甲醇生产方法的示意方块流程图,

[0132] 图3示出在合成回路中具有多个串联布置的反应器阶段而没有再循环气体压缩机阶段的本发明的甲醇生产方法的示意方块流程图。

[0133] 图1示出在包括单一反应器阶段和用于新鲜气体的单一压缩机阶段的合成回路中包括再循环气体压缩机阶段的甲醇生产方法的大大简化的示意方块流程图。

[0134] 第一压缩机阶段K1供应有34巴的压力的新鲜气体流101。来自所述新鲜气体流101的新鲜气体源自输入气体源,所述输入气体源提供仅包含二氧化碳(基于碳氧化物)的输入气体。由于3比1的二氧化碳与氢气的摩尔比,来自所述新鲜气体流101的新鲜气体具有2.0的化学计量数SN。通过第一压缩机阶段K1压缩新鲜气体流101,因此在压缩机阶段K1的压力侧上提供第二新鲜气体流102。将所述第二新鲜气体流102与再循环气体流104b合并,因此产生本文称为合成气流103的合并的气体流。通过压缩机阶段K1压缩具有的结果是合成气流102在进入反应器阶段R1的入口具有85.0巴的压力。在反应器阶段R1,来自合成气流102的合成气在基于铜的固定床催化剂(具有 16.8m^3 的催化剂体积)上被转化为甲醇。R1的反应器的反应器出口的压力是81.2巴。反应是不完全的,因此提供了未反应的合成气流105,将

其部分地作为再循环气体流104a通入再循环气体压缩机阶段RK并且压缩以在再循环气体压缩机阶段RK的压力侧上提供再循环气体流104b。将未反应的合成气105的一部分作为吹扫流107从合成回路中移除以便避免累积惰性成分和甲醇合成的副产物。反应器阶段R1不仅包括实际反应器而且还包括用于冷却产物流的热交换器以及分离器。在所述分离器中的产物流的冷却和甲醇的冷凝提供了含有甲醇的产物流106。所述甲醇呈粗甲醇的形式并且为了获得纯甲醇将其供应至根据所需的纯度合适的后处理装置(未示出)。

[0135] 在图1的对比实例中,二氧化碳转化率是98.5%并且氢气转化率是98.8%。

[0136] 在图1的对比实例中,再循环率R(即,再循环气体104a或104b的量与新鲜气体102的量的比率)是 $R=3.5$ 。有待通过再循环气体压缩机阶段压缩的再循环气体量因此对应于新鲜气体量的3.5倍(在每种情况下基于再循环气体和新鲜气体的标准体积流)。在生产344吨粗甲醇/天(t/d)(其中217.5t/d是甲醇并且其余部分基本上是水)时,图1的对比实例需要对于K1来说1162kW的压缩机功率和对于RK来说325kW的压缩机功率,因此对应于1487kW的总压缩机功率。

[0137] 图2示出在包括反应器阶段和用于新鲜气体的两个串联布置的压缩机阶段的合成回路中包括再循环气体压缩机阶段的甲醇生产方法的大大简化的示意方块流程图。图2的方法因此与图1的方法的不同之处仅在于用于新鲜气体的额外的压缩机阶段的使用。

[0138] 第一压缩机阶段K1供应有34巴的压力的第一新鲜气体流201。来自所述新鲜气体流201的新鲜气体源自输入气体源,所述输入气体源提供仅包含二氧化碳(基于碳氧化物)的输入气体。由于3比1的二氧化碳与氢气的摩尔比,来自所述新鲜气体流101的新鲜气体具有2.0的化学计量数SN。通过第一压缩机阶段K1压缩新鲜气体流201,因此在压缩机阶段K1的压力侧上产生具有65.0巴的压力的第二新鲜气体流202。通过第二压缩机阶段K2压缩所述第二新鲜气体流202以在K2的压力侧上产生第三新鲜气体流203。将所述第三新鲜气体流203与再循环气体流206b合并,因此产生本文称为合成气流204的合并的气体流。通过压缩机阶段K2压缩具有的结果是合成气流204在进入反应器阶段R1的入口具有85.0巴的压力。在反应器阶段R1,来自合成气流204的合成气在基于铜的固定床催化剂(具有 16.8m^3 的催化剂体积)上被转化为甲醇。反应器出口的压力是81.2巴。反应是不完全的,因此提供了未反应的合成气流205,将其部分地作为再循环气体流206a通入再循环气体压缩机阶段RK并且压缩以在再循环气体压缩机阶段RK的压力侧上提供再循环气体流206b。将未反应的合成气205的一部分作为吹扫流208从回路中移除以便避免累积惰性成分。反应器阶段R1不仅包括实际反应器而且还包括用于冷却产物流的热交换器以及分离器。在所述分离器中的产物流的冷却和甲醇的冷凝提供了含有甲醇的产物流207。所述甲醇呈粗甲醇的形式并且根据所需的纯度将其供应至合适的后处理装置以获得纯甲醇(未示出)。

[0139] 在图2的对比实例中,二氧化碳转化率同样是98.5%并且氢气转化率同样是98.8%。

[0140] 在图2的对比实例中,再循环率R(即,再循环气体206a或206b的量与新鲜气体203的量的比率)同样是 $R=3.5$ 。在生产344吨粗甲醇/天(t/d)(其中217.5t/d是甲醇并且其余部分基本上是水)时,图2的对比实例需要对于K1和K2一起来说1090kW的压缩机功率和对于RK来说325kW的压缩机功率,因此对应于1415kW的总压缩机功率。总压缩机功率因此稍微低于图1的对比实例,但是对于其需要三个压缩机阶段K1、K2和RK,因此增加了设备的CAPEX成

本。

[0141] 图3示出在合成回路中没有再循环气体压缩机阶段的本发明的甲醇生产方法的大大简化的示意方块流程图,其中所述合成回路包括多个串联布置的反应器阶段。

[0142] 第一压缩机阶段K1供应有34.0巴的压力的新鲜气体流301。来自所述新鲜气体流301的新鲜气体源自输入气体源,所述输入气体源提供仅包含二氧化碳(基于碳氧化物)的输入气体。由于3比1的二氧化碳与氢气的摩尔比,来自所述新鲜气体流301的新鲜气体具有2.0的化学计量数SN。通过第一压缩机阶段K1压缩第一新鲜气体流301,因此在压缩机阶段K1的压力侧上提供具有65.0巴的压力的第二新鲜气体流302。将所述第二新鲜气体流302与再循环气体流305合并,因此产生合并的气体流303,将其引入第二压缩机阶段K2以被压缩至85.0巴的压力。这在第二压缩机阶段的压力侧上产生具有合成压力的气体流(本文称为合成气流304)。

[0143] 将合成气流304引入总共四个串联布置的反应器阶段R1至R4的第一个。在所述第一反应器阶段R1中,合成气304在基于铜的固定床催化剂(具有 4.2m^3 的催化剂体积)上被转化为甲醇。

[0144] 反应器阶段R2、R3和R4各自具有相同的基于铜的催化剂的 4.2m^3 的催化剂体积,因此产生 16.8m^3 的总催化剂体积(对应于在根据图1和图2的对比实例中的单一反应器阶段的催化剂体积)。

[0145] 合成气304在反应器阶段R1中的不完全转化提供了未反应的合成气流306a,将其引入所述串联布置的反应器阶段的下一阶段(在本发明的情况下引入反应器阶段R2)。反应器阶段R1和另外的反应器阶段R2至R4不仅包括实际反应器而且还包括用于冷却所述产物流的热交换器以及分离器。在所述分离器中的产物流的冷却和甲醇的冷凝提供了R1中的产物流307a。

[0146] 类似于R1中的催化转化,在反应器阶段R2中将未反应的合成气306a转化为甲醇和副产物,因此提供另外的产物流307b。进而将在R2的基于铜的催化剂上的转化中未反应的合成气引入下一反应器阶段R3以提供产物流307c和未反应的合成气306c。未反应的合成气R2的小比例总是溶解在冷凝物(甲醇)中并且不可用于下一反应器阶段。将未反应的合成气306c引入所述串联布置的反应器阶段的最后一个R4以获得另外的产物流307d。将产物流307a至307d合并以提供总产物流307。总产物流307包含粗甲醇,将其根据所需的纯度供应至合适的后处理装置以获得纯甲醇(未示出)。

[0147] 反应器阶段R4的反应器出口的压力是74.9巴。所有反应器阶段上的压力降因此是10.1巴。将在最后一个反应器阶段中未反应的合成气306d作为再循环气体流305直接再循环至所述第二新鲜气体流302并且与所述流合并。在根据图3的实例中,将在最后一个反应器阶段R4抽出的未反应的合成气的一部分作为吹扫气体流转移以避免在再循环气体流305中累积惰性成分和副产物。

[0148] 在图3的实例中,二氧化碳转化率是98.3%并且氢气转化率是98.6%。所述转化率因此是与根据对比实例(图1和图2的设置)的转化率可比较的。

[0149] 在图3的实例中,再循环率R(即,再循环气体305的量与新鲜气体302的量的比率)是 $R=0.9$ 。再循环气体305的量因此对应于新鲜气体302的量的90%(在每种情况下基于再循环气体和新鲜气体的标准体积流)。在相同的碳和氢转化率下,由于在所述多个反应器阶

段(R1至R4)中的更高的转化率和产物的中间冷凝,再循环率因此是比对比实例中小约3.9的因子。

[0150] 在生产344吨粗甲醇/天(t/d)(其中217.5t/d是甲醇并且其余部分基本上是水)时,图3的实例需要对于K1来说783kW的压缩机功率和对于K2来说601kW的压缩机功率,其对应于1384kW的总压缩机功率。所述总压缩机功率因此显著低于根据图1的对比实例并且还稍微低于根据图2的对比实例。然而,与图2的对比实例的配置相比,根据图3的实例的配置仅总共需要两个压缩机阶段。反过来,在图1的对比实例中,总压缩机功率在相同数目压缩机阶段的情况下显著更高。

[0151] 当输入气体具有小于2的化学计量数SN时,通过根据图3的实例的配置实现的令人惊讶的效果甚至更强烈,如在下文对于化学计量数 $SN=1.7$ 示出的。还在此第二实例中,输入气体仅包含二氧化碳(基于碳氧化物)。为了实现相对低的化学计量数,与先前的实例相比,二氧化碳的体积流量较高,因此导致新鲜气体具有过量的二氧化碳。

[0152] 在此第二实例(在其他方面采用图3的实例的配置)中,总压缩机输出是1251kW并且因此比第一发明实例(其中 $SN=2.0$)低133kW。亚化学计量的新鲜气体(缺乏 H_2 并且二氧化碳过量)令人惊讶地进一步将再循环率降低至0.41(即,产生相同的344吨/天的粗甲醇307的量(其中217.5t/d是甲醇并且其余部分基本上是水)需要相对于新鲜气体302的小于一半的再循环气体305)并且具有高的氢气转化率。低的再循环气体305量还导致低的所需的吹扫气体量(其进而引起氢气回收节省)。在第二实例中,氢气转化率是98.8%并且因此与所有的先前实例可比较。碳转化率稍低,为89.5%,但是由于此原料的低成本,尤其是当所述材料源自废气源时,这对所述方法的整个经济性不具有影响。

[0153] 总结上述结果以给出下表中的综述。

	对比 实例 1 (图 1)	对比 实例 2 (图 2)	实例 1 (图 3)	实例 2 (图 3)
H ₂ 体积流量/kmol/h	862.5	862.5	862.5	862.5
CO ₂ 体积流量/kmol/h	287.5	287.5	287.5	319
SN (新鲜气体)	2.00	2.00	2.00	1.70
第一新鲜气体压力/巴	34.0	34.0	34.0	34.0
第二新鲜气体压力/巴	n/a	65.0	65.0	65.0
合成气压力/巴	85.0	85.0	85.0	85.0
[0154] 出口反应器单元 (分离器 处) 压力/巴	81.2	81.2	74.9	78.5
催化剂体积/m ³	16.8	16.8	4 x 4.2	4 x 4.2
粗甲醇中产生的甲醇/t/d	217.5	217.5	217.5	217.5
CO ₂ 转化率/%	98.5	98.5	98.3	89.5
H ₂ 转化率/%	98.8	98.8	98.6	98.8
再循环率(再循环气体/新鲜 气体)/kmol/kmol	3.5	3.5	0.9	0.41
功率 K1/kW	1162	783	783	803
功率 K2/kW	n/a	307	601	448
RK 功率/kW	325	325	n/a	n/a
总压缩机功率/kW	1487	1415	1384	1251

[0155] 参考不同类型的主题描述了本发明的实施例。具体地,参考方法权利要求描述了某些实施例,而参考装置权利要求描述了其他实施例。然而,从上文和下文的描述,对于本领域技术人员而言显而易见的是,除非另外声明,除了属于一种类型的权利要求的特征的任何组合之外,还可以想到与不同类型主题或不同类型权利要求有关的特征的任何组合。可以组合所有特征以实现协同效应,协同效应超出技术特征的简单总和。

[0156] 虽然已经在附图和在前的描述中详细地示出和描述了本发明,但是此类示出和描述应被认为是阐明性的或示例性的并且不是限制性的。本发明不限于所披露的实施例。通过研究附图、披露内容和从属权利要求,要求保护的发明的领域内的技术人员可以理解和执行所披露的实施例的其他变化。

[0157] 在权利要求中,词语“具有”或“包含”不排除另外的要素或步骤,并且不定冠词“一个/种”不排除多个。权利要求中的附图标记不应被解释为限制权利要求的范围。

[0158] 附图标记清单

[0159] K1 第一压缩机阶段

[0160] K2 第二压缩机阶段

[0161] RK 再循环气体压缩机阶段

[0162]	R1,R2,R3,R4	反应器阶段,反应器单元
[0163]	101	第一新鲜气体流
[0164]	102	第二新鲜气体流
[0165]	103	合成气流
[0166]	104a,b	再循环气体流
[0167]	105	未反应的合成气
[0168]	106	产物流(粗甲醇)
[0169]	107	吹扫气体流
[0170]	201	第一新鲜气体流
[0171]	202	第二新鲜气体流
[0172]	203	第三新鲜气体流
[0173]	204	合成气流
[0174]	205	未反应的合成气
[0175]	206a,b	再循环气体流
[0176]	207	产物流(粗甲醇)
[0177]	208	吹扫气体流
[0178]	301	第一新鲜气体流
[0179]	302	第二新鲜气体流
[0180]	303	合并的气体流
[0181]	304	合成气流
[0182]	305	再循环气体流
[0183]	306a,b,c,d	未反应的合成气
[0184]	307	总产物流(粗甲醇)
[0185]	307a,b,c,d	产物流(粗甲醇)
[0186]	308	吹扫气体流

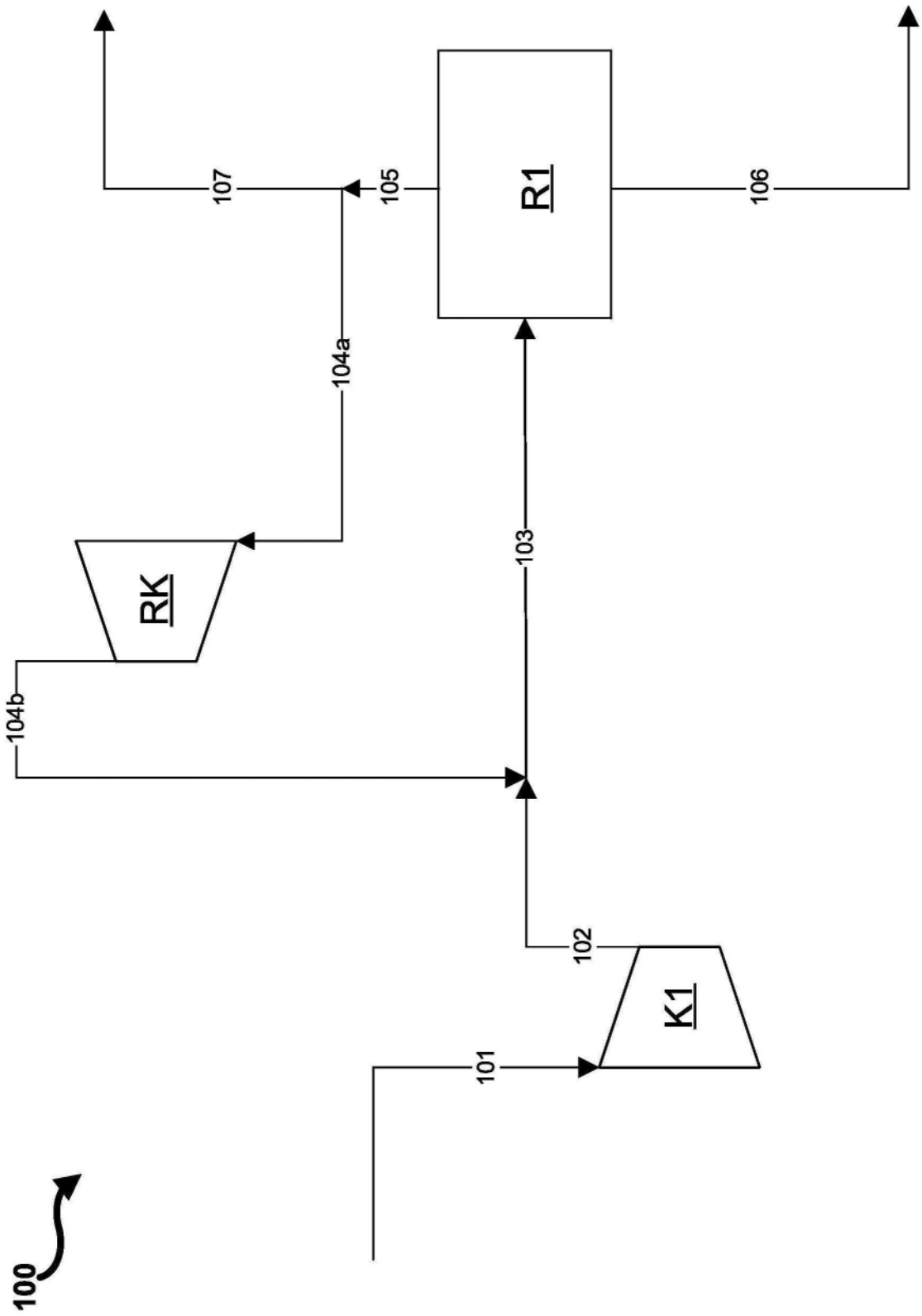


图1

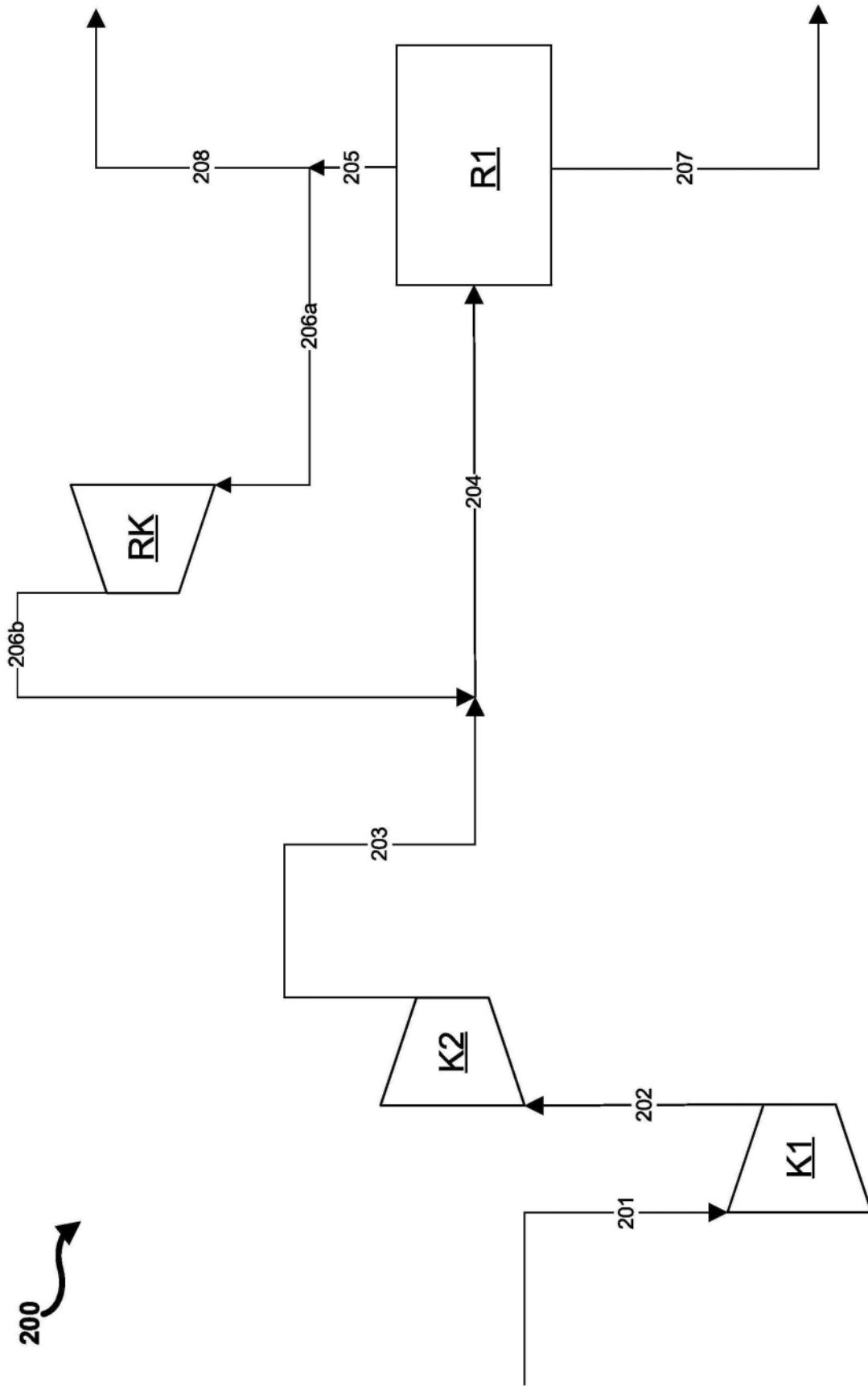


图2

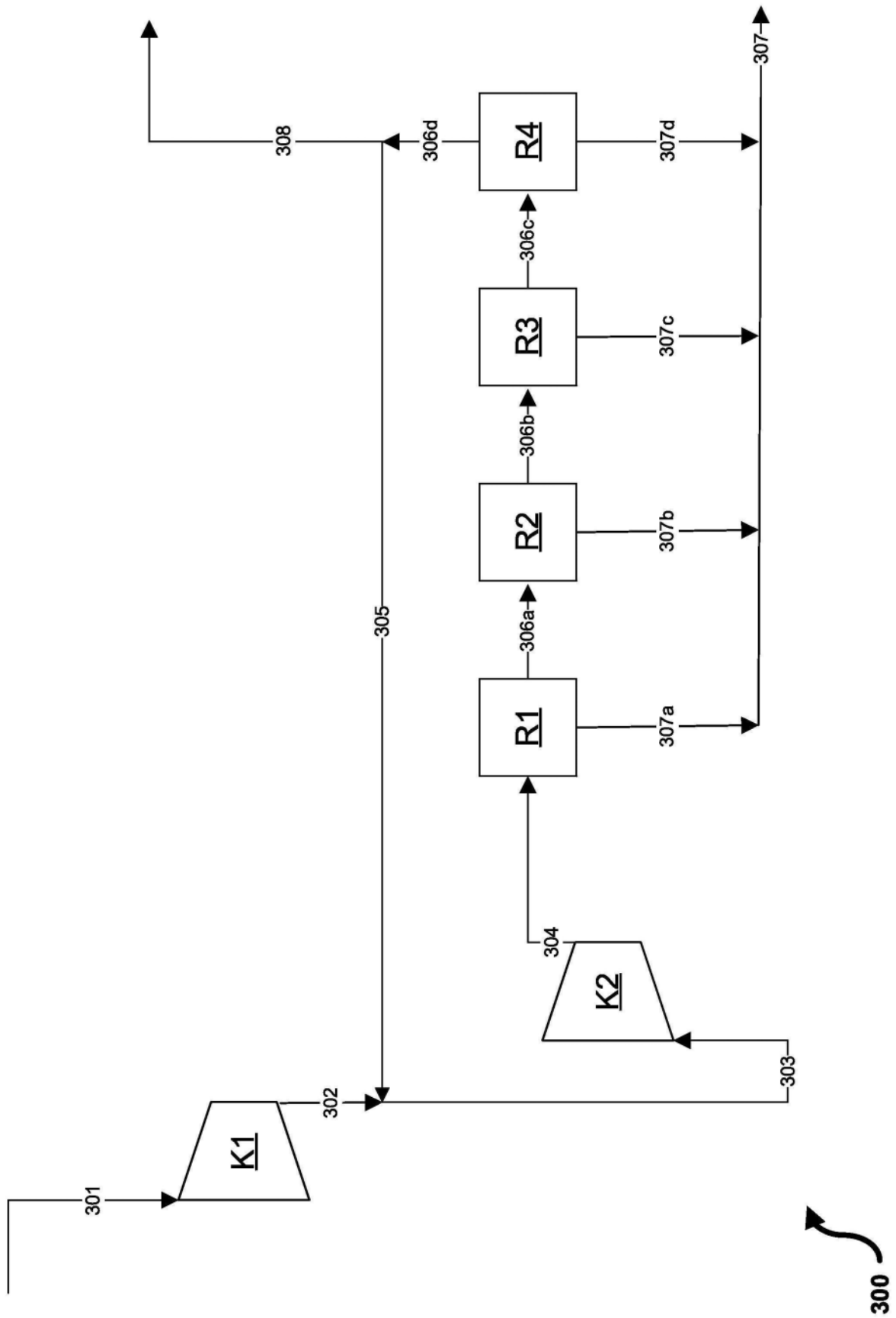


图3