



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 204211669 U

(45) 授权公告日 2015.03.18

(21) 申请号 201420408878.4

C07C 67/36(2006.01)

(22) 申请日 2014.07.23

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

(66) 本国优先权数据

201410246978.6 2014.06.05 CN

(73) 专利权人 上海戊正工程技术有限公司

地址 201715 上海市青浦区练塘镇练新路7号 E-101室

(72) 发明人 王保明 王东辉 李玉江 徐长青

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所 31219

代理人 梁海莲

(51) Int. Cl.

C07C 31/20(2006.01)

C07C 29/151(2006.01)

C07C 69/36(2006.01)

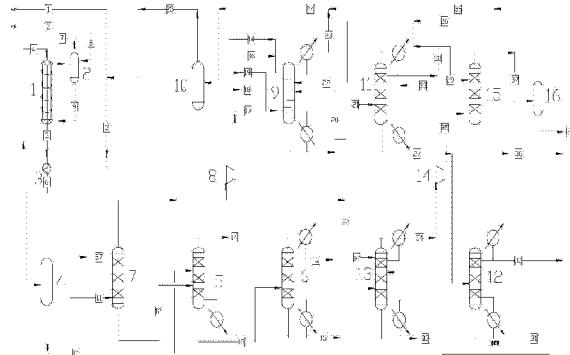
权利要求书5页 说明书20页 附图2页

(54) 实用新型名称

工业合成气高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统

(57) 摘要

本实用新型涉及一种工业合成气高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统，包括酯化反应系统、羰化反应系统、驰放气与废酸耦合回收系统以及加氢反应系统；酯化反应系统反应生成亚硝酸甲酯，亚硝酸甲酯经羰化反应系统生成主要为草酸二甲酯和碳酸二甲酯的羰化产物，羰化产物经分离后获得碳酸二甲酯产品，剩余草酸二甲酯经加氢反应系统生成乙二醇产品；而酯化反应的废酸和羰化反应的驰放气经驰放气与废酸耦合回收系统回收处理循环利用；该装置系统具有显著节约能耗的特点，结合应用有用物质循环步骤，特别是硝酸废液循环利用和驰放气循环利用高度耦合及其分离和反应废气中氢气的回收循环利用，效果显著。



1. 一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统，其特征在于，包括羰化反应系统、酯化反应系统、驰放气与废酸耦合回收系统以及加氢反应系统；

所述羰化反应系统包括羰化反应器(1)、第一气液分离器(4)、甲醇洗涤塔(7)、甲醇精馏塔(5)和草酸二甲酯精馏塔(6)；所述羰化反应器(1)设有顶部进料口、底部出料口、底部冷媒进口以及顶部冷媒出口；所述第一气液分离器(4)设有进料口、气体出口和液体出口；所述甲醇洗涤塔(7)设有上部进料口、下部进料口、顶部出口和底部出口；所述甲醇精馏塔(5)设有上部进料口、下部进料口、顶部出口和底部出口；所述草酸二甲酯精馏塔(6)设有下部进料口、顶部出口和底部出口；

所述酯化反应系统包括酯化反应塔(9)和甲醇回收塔(11)；所述酯化反应塔(9)设有顶部进料口、上部进料口、多个下部进料口、中部回流入口、顶部出口以及底部出口；所述甲醇回收塔(11)设有中下部进料口、下部进料口、顶部出口和底部出口；

所述驰放气与废酸耦合回收系统包括硝酸浓缩塔(12)、NO回收塔(13)、亚硝酸甲酯回收塔(15)和变压吸附罐(16)；所述硝酸浓缩塔(12)设有中部进料口、顶部出口和底部出口；所述NO回收塔(13)设有顶部进料口、中部进料口、底部进料口、顶部出口和底部出口；所述亚硝酸甲酯回收塔(15)设有上部进料口、下部进料口、顶部出口和底部出口；所述变压吸附罐(16)设有进料口、回收气出口和排放气出口；

所述加氢反应系统包括加氢循环压缩机(14)、加氢反应器(17)、第二气液分离器、膜分离器(28)、甲醇分离塔(22)、轻组分精馏塔(23)和乙二醇产品塔(24)；所述加氢循环压缩机(14)包括进口和出口；所述加氢反应器(17)设有顶部进料口、底部出料口、底部冷媒进口以及顶部冷媒出口；所述第二气液分离器设有进料口、气体出口和液体出口；所述膜分离器(28)设有进料口、回收气出口和排放气出口；所述甲醇分离塔(22)设有中部进料口、顶部不凝气出口、顶部液相轻组分出口和底部液相重组分出口；所述轻组分精馏塔(23)设有下部进料口、顶部出口和底部出口；所述乙二醇产品塔(24)设有下部进料口、顶部出口、上部出口和底部出口；

所述羰化反应器(1)的顶部进料口与CO原料管道和N₂原料管道经管线连接；所述羰化反应器(1)的底部出料口与所述第一气液分离器(4)的进料口经管线连接；所述第一气液分离器(4)的气体出口与所述甲醇洗涤塔(7)的下部进料口经管线连接；所述第一气液分离器(4)的液体出口与所述甲醇精馏塔(5)的上部进料口经管线连接；所述甲醇洗涤塔(7)的顶部出口设有分支出口A和分支出口B，分支出口A与所述酯化反应塔(9)的一个下部进料口经管线连接，分支出口B与所述NO回收塔(13)的底部进料口经管线连接；所述甲醇洗涤塔(7)的底部出口与所述甲醇精馏塔(5)的下部进料口经管线连接；所述甲醇精馏塔(5)的顶部出口与所述酯化反应塔(9)的上部进料口经管线连接；所述甲醇精馏塔(5)的底部出口与所述草酸二甲酯精馏塔(6)的下部进料口经管线连接；所述草酸二甲酯精馏塔(6)的底部出口与所述加氢反应器(17)的顶部进料口经管线连接，所述草酸二甲酯精馏塔(6)的顶部出口为碳酸二甲酯产品出口；

所述酯化反应塔(9)的其它下部进料口与NO原料管道以及多路O₂原料管道分别经管线连接；所述酯化反应塔(9)的顶部进料口与甲醇原料管道经管线连接；所述酯化反应塔(9)的底部出口设有分支出口C和分支出口D，分支出口C与所述酯化反应塔(9)的中部回流入口经管线连接，分支出口D与所述甲醇回收塔(11)的下部进料口经管线连接；所述酯

化反应塔(9)的顶部出口与所述羰化反应器(1)的顶部进料口经管线连接;所述甲醇回收塔(11)的顶部出口设有分支出口E和分支出口F,分支出口E与所述酯化反应塔(9)的上部进料口经管线连接,分支出口F与所述亚硝酸甲酯回收塔(15)的上部进料口经管线连接;所述甲醇回收塔(11)的底部出口与所述硝酸浓缩塔(12)的中部进料口经管线连接;

所述硝酸浓缩塔(12)的顶部出口为废液排出口;所述硝酸浓缩塔(12)的底部出口与所述NO回收塔(13)的中部进料口经管线连接;所述NO回收塔(13)的顶部出口与所述亚硝酸甲酯回收塔(15)的下部进料口经管线连接;所述NO回收塔(13)的底部出口与所述甲醇回收塔(11)的中下部进料口经管线连接;所述亚硝酸甲酯回收塔(15)的顶部出口与所述变压吸附罐(16)的进料口经管线连接;所述亚硝酸甲酯回收塔(15)的底部出口与所述酯化反应塔(9)的上部进料口经管线连接;所述变压吸附罐(16)的回收气出口与所述羰化反应器(1)的顶部进料口经管线连接;所述变压吸附罐(16)的排放气出口与界外回收装置经管线连接;

所述加氢循环压缩机(14)的进口与工业氢气原料管道经管线连接,所述加氢循环压缩机(14)的出口与所述加氢反应器(17)的顶部进料口经管线连接;所述加氢反应器(17)的底部出料口与所述第二气液分离器的进料口经管线连接;所述第二气液分离器的气体出口设有分支出口G和分支出口H,分支出口G与所述加氢循环压缩机(14)的进口经管线连接,分支出口H与所述膜分离器(28)的进料口经管线连接;所述第二气液分离器的液体出口与所述甲醇分离塔(22)的下部进料口经管线连接;所述甲醇分离塔(22)的顶部不凝气出口与所述膜分离器(28)的进料口经管线连接;所述甲醇分离塔(22)的顶部液相轻组分出口设有分支出口I和分支出口J,分支出口I与所述甲醇洗涤塔(7)的上部进料口经管线连接,分支出口J与所述NO回收塔(13)的顶部进料口经管线连接;所述甲醇分离塔(22)的底部液相重组分出口与所述轻组分精馏塔(23)的下部进料口经管线连接;所述轻组分精馏塔(23)的顶部轻组分出口与界外醇回收装置经管线连接;所述轻组分精馏塔(23)的底部重组分出口与所述乙二醇产品塔(24)的下部进料口经管线连接;所述乙二醇产品塔(24)的顶部出口与界外1,2-丁二醇回收处理装置经管线连接;所述乙二醇产品塔(24)的底部出口与界外回收处理装置经管线连接;所述乙二醇产品塔(24)的上部出口为乙二醇产品出口;所述膜分离器(28)的排放气出口与界外回收装置经管线连接,所述膜分离器(28)的回收气出口与所述加氢反应器(17)的顶部进料口经管线连接。

2. 如权利要求1所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统,其特征在于,所述羰化反应器(1)外连接有脱水塔(10);所述脱水塔(10)设有进料口和干燥气出口;所述酯化反应塔(9)的顶部出口和所述变压吸附罐(16)的回收气出口与所述脱水塔(10)的进料口经管线连接;所述脱水塔(10)的干燥气出口与所述羰化反应器(1)顶部进料口经管线连接。

3. 如权利要求2所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统,其特征在于,所述脱水塔由两台交替运行与再生的分子筛干燥器A和分子筛干燥器B组成;分子筛干燥器A和分子筛干燥器B内装填吸附剂。

4. 如权利要求2所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统,其特征在于,所述羰化反应器(1)的底部出料口连接有出口换热器I(3);所述出口换热器I(3)设有冷物流进口、冷物流出口、热物料进口和热物流出口;所述CO原料

管道、N₂原料管道以及脱水塔(10)的干燥气出口与所述出口换热器I(3)冷物流进口经管线连接；所述出口换热器I(3)的冷物流出口与所述羰化反应器(1)的顶部进料口经管线连接；所述羰化反应器(1)的底部出料口与所述出口换热器I(3)的热物流进口经管线连接；所述出口换热器I(3)的热物流出口与所述第一气液分离器(4)的进料口经管线连接。

5. 如权利要求4所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统，其特征在于，所述羰化反应器(1)外连接有汽包I(2)；所述汽包I(2)设有冷媒进口、冷媒出口、汽液混合物进口和蒸汽出口；所述汽包I(2)的冷媒进口与冷媒原料管道经管线连接；所述汽包I(2)的冷媒出口与所述羰化反应器(1)的底部冷媒进口经管线连接；所述羰化反应器(1)的顶部冷媒出口与所述汽包I(2)的汽液混合物进口经管线连接；所述汽包I(2)的蒸汽出口与界外蒸气回收系统经管线连接。

6. 如权利要求5所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统，其特征在于，所述甲醇洗涤塔(7)的分支出口A与所述酯化反应塔(9)的下部进料口之间连接有羰化循环压缩机(8)；所述羰化循环压缩机(8)设有进口和出口；所述分支出口A与所述羰化循环压缩机(8)的进口经管线连接；所述羰化循环压缩机(8)的出口与所述酯化反应塔(9)的下部进料口经管线连接。

7. 如权利要求6所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统，其特征在于，所述NO回收塔(13)的顶部出口与所述亚硝酸甲酯回收塔(15)的底部进料口连接有压缩机(14)；所述压缩机(14)设有进口和出口；所述NO回收塔(13)的顶部出口与所述压缩机(14)的进口经管线连接；所述压缩机的出口与所述亚硝酸甲酯回收塔(15)的底部进料口经管线连接。

8. 如权利要求7所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统，其特征在于，所述加氢反应器(17)的底部出料口连接有出口换热器II(20)；所述出口换热器II(20)设有冷物流进口、冷物流出口、热物料进口和热物流出口；所述草酸二甲酯精馏塔(6)的底部出口、所述膜分离器(28)的回收气出口以及所述加氢循环压缩机(25)的出口与所述出口换热器II(20)的冷物流进口经管线连接；所述出口换热器II(20)的冷物流出口与所述加氢反应器(17)的顶部进料口经管线连接；所述加氢反应器(17)的底部出料口与所述出口换热器II(20)的热物流进口经管线连接；所述出口换热器II(20)的热物流出口与所述第二气液分离器的进料口经管线连接。

9. 如权利要求8所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统，其特征在于，所述加氢反应器(17)的顶部进料口连接有开工加热器(19)；所述开工加热器(19)设有进料口和出料口；所述出口换热器II(20)的冷物流出口与所述开工加热器(19)的进料口经管线连接；所述开工加热器的出料口与所述加氢反应器(17)的顶部进料口经管线连接。

10. 如权利要求9所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统，其特征在于，所述加氢反应器(17)外连接有汽包II(18)；所述汽包II(18)设有冷媒进口、冷媒出口、汽液混合物进口和蒸汽出口；所述汽包II(18)的冷媒进口与冷媒原料管道经管线连接；所述汽包II(18)的冷媒出口与所述加氢反应器(17)的底部冷媒进口经管线连接；所述加氢反应器(17)的顶部冷媒出口与所述汽包II(18)的汽液混合物进口经管线连接；所述汽包II(18)的蒸汽出口与界外蒸气回收系统经管线连接。

11. 如权利要求 10 所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统,其特征在于,所述第二气液分离器包括高压气液分离器(21)和低压气液分离器(26);所述高压气液分离器(21)设有进料口、气体出口和液体出口;所述低压气液分离器(26)设有进料口、气体出口和液体出口;所述加氢反应器(17)的底部出料口与所述高压气液分离器(21)的进料口经管线连接;所述高压气液分离器(21)的气体出口设有分支出口 K 和分支出口 L, 分支出口 K 与所述加氢循环压缩机(25)的进口经管线连接, 分支出口 L 与所述低压气液分离器(26)的进料口经管线连接;所述高压气液分离器(21)的液体出口与所述甲醇分离塔(22)的中部进料口经管线连接;所述低压气液分离器(26)的气体出口与所述膜分离器(28)的进料口经管线连接;所述低压气液分离器(26)的液体出口与所述甲醇分离塔(22)的中部进料口经管线连接。

12. 如权利要求 11 所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统,其特征在于,所述膜分离器(28)的进料口之前设有甲醇吸收罐(27);所述甲醇吸收罐(27)设有进料口和净化气出口;所述低压气液分离器(26)的气体出口和所述甲醇分离塔(22)的顶部不凝气出口与所述甲醇吸收罐(27)的进料口经管线连接;所述甲醇吸收罐(27)的净化气出口与所述膜分离器(28)的进料口经管线连接。

13. 如权利要求 1 所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统,其特征在于,所述羰化反应器(1)为板式反应器、管式反应器或管式-板式复合型反应器。

14. 如权利要求 13 所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统,其特征在于,所述羰化反应器(1)为板式固定床羰化反应器;所述板式固定床羰化反应器的中心设有板片组固定腔,所述板片组固定腔内设有板片组,所述板片组固定腔还设有底部入口和顶部出口;所述板片组固定腔的外壁到板式固定床羰化反应器的内壁之间设有催化剂床层;催化剂床层内装填有羰化反应催化剂,所述催化剂床层还设有顶部入口和底部出口;在所述板式固定床羰化反应器的底部,所述板式固定床羰化反应器的底部冷媒进口与所述板片组固定腔的底部入口经管线连接,所述催化剂床层的底部出口与所述板式固定床羰化反应器的底部出料口经管线连接;在所述板式固定床羰化反应器的顶部,所述板式固定床羰化反应器的顶部进料口与所述催化剂床层的顶部入口经管线连接,所述板片组固定腔的顶部出口与所述板式固定床羰化反应器的顶部冷媒出口经管线连接。

15. 如权利要求 1 所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统,其特征在于,所述酯化反应塔(9)为填料塔或同时具有塔板部分和填料填充部分的塔板-填料混合塔。

16. 如权利要求 1 所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统,其特征在于,所述甲醇洗涤塔(7)、甲醇精馏塔(5)、甲醇回收塔(11)、NO 回收塔(13)、亚硝酸甲酯回收塔(15)、草酸二甲酯精馏塔(6)和硝酸浓缩塔(12)为填料塔、板式塔或泡罩塔。

17. 如权利要求 1 所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统,其特征在于,所述加氢反应器(17)为板式床反应器、管式反应器或板式-管式复合式反应器。

18. 如权利要求 17 所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二

醇的装置系统,其特征在于,所述加氢反应器(17)为板式固定床加氢反应器;所述板式固定床加氢反应器的中心设有板片组固定腔,所述板片组固定腔内设有板片组,所述板片组固定腔还设有底部入口和顶部出口;所述板片组固定腔的外壁到板式固定床加氢反应器的内壁之间设有催化剂床层;所述催化剂床层内装填有加氢反应催化剂,所述催化剂床层还设有顶部入口和底部出口;在所述板式固定床加氢反应器的底部,所述板式固定床加氢反应器的底部冷媒进口与所述板片组固定腔的底部入口经管线连接,所述催化剂床层的底部出口与所述板式固定床加氢反应器的底部出料口经管线连接;在所述板式固定床加氢反应器的顶部,所述板式固定床加氢反应器的顶部进料口与所述催化剂床层的顶部入口经管线连接,所述板片组固定腔的顶部出口与所述板式固定床加氢反应器的顶部冷媒出口经管线连接。

19. 如权利要求1所述的一种工业合成气中高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统,其特征在于,所述膜分离器(28)由1~100个中空纤维膜组件并联或串联连接组成。

工业合成气高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统

技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种工业合成气制乙二醇的装置系统，尤其涉及一种工业合成气高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统。

背景技术

[0002] 乙二醇是一种用途广泛的化学品，主要应用于聚酯纤维（PET）、防冻剂、乙醇胺以及炸药等多种生产领域，并且作为溶剂、润滑剂和增塑剂被大量使用，而乙二醇在 PET 聚酯行业的应用接近 95%。当前工业上乙二醇生产主要采用石油乙烯经气相氧化得环氧乙烷，再经液相催化水合制乙二醇的路线。但是随着近年来国际油价长期居高价位，目前世界以乙烯为原料制取乙二醇产业链面临巨大压力。因此，采用合成气制乙二醇技术路线由于低廉的生产成本，已越来越引起广泛的关注。

[0003] 目前煤制乙二醇工艺过程中主要采用列管式反应器，普遍存在反应热量移热效率低，催化剂的利用系数和装填系数低，从而影响反应器生产能力。

[0004] 专利（公开号 CN101462961）提供了一种生产乙二醇并联产碳酸二甲酯的工艺，工艺过程包括 CO 与亚硝酸甲酯合成草酸二甲酯和碳酸二甲酯过程，蒸馏分离得到碳酸二甲酯产品过程，重组分草酸二甲酯催化加氢合成乙二醇过程，还包括系统中亚硝酸甲酯的再生反应过程。但是反应器采用列管式反应器，反应过程中产生的废气和废液没有实现循环回收再利用，装置能耗较高，不能满足国家日益增长的环保需要。

[0005] 专利（公开号 CN101830806）公开了一种联产碳酸二甲酯和草酸二甲酯的方法和装置，专利采用两个羰化反应器，第一个是碳酸二甲酯合成反应器，第二个是草酸二甲酯的反应器，亚硝酸甲酯反应生成后分别进入两个反应器分别产生碳酸二甲酯和草酸二甲酯，然后产物进行分离提纯，这从工艺路线设计角度看，其实质仅仅是两类反应器的简单累加，无法真正实现同一装置中 DMO 联产 DMC 的实际意义。专利中也没有对整体工艺流程进行能量优化，对反应过程中必须的环保措施也未有揭示。实验过程还未工业化。

[0006] 此外，在驰放过程中 NO 的损失以及处理反应过程中产生的硝酸副产物是个棘手的问题。专利 CN201210531022.1 公开了一种方法，将产生的硝酸浓缩，然后用部分含 NO 的循环气与之反应，产生 NO₂，补充回到亚硝酸甲酯再生反应器。但是含 NO 的循环气中还含有大量亚硝酸甲酯和甲醇等气体，这些气体也会与浓硝酸发生反应，产物较复杂，从而影响装置效能。

[0007] 综上所述，目前煤制乙二醇工艺主要存在催化剂利用率低、催化剂装填系数低，装置中有价值的气体不能充分利用，反而污染环境，装置系统热量不能充分得到利用，从而造成社会和经济效益不理想。

发明内容

[0008] 本实用新型的目的在于解决目前生产乙二醇技术存在的原料利用率低、生产成本

高、催化剂利用率低、装填系数低、设备投资过大、单系列设备无法适应装置大型化，系统消耗高以及装置使用不能满足国家日益对工业环境的要求等问题，提供一种用于提高单系列装置生产能力、尾气治理、副产回收及原料综合利用的工艺及其装置系统。

[0009] 本实用新型是通过以下技术方案实现的：

[0010] 一种工业合成气高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统，包括羰化反应系统、酯化反应系统、驰放气与废酸耦合回收系统以及加氢反应系统；

[0011] 所述羰化反应系统包括羰化反应器、第一气液分离器、甲醇洗涤塔、甲醇精馏塔和DMO精馏塔；所述羰化反应器设有顶部进料口、底部出料口、底部冷媒进口以及顶部冷媒出口；所述第一气液分离器设有进料口、气体出口和液体出口；所述甲醇洗涤塔设有上部进料口、下部进料口、顶部出口和底部出口；所述甲醇精馏塔设有上部进料口、下部进料口、顶部出口和底部出口；所述DMO精馏塔设有下部进料口、顶部出口和底部出口；

[0012] 所述酯化反应系统包括酯化反应塔和甲醇回收塔；所述酯化反应塔设有顶部进料口、上部进料口、多个下部进料口、中部回流入口、顶部出口以及底部出口；所述甲醇回收塔设有中下部进料口、下部进料口、顶部出口和底部出口；

[0013] 所述驰放气与废酸耦合回收系统包括硝酸浓缩塔、NO回收塔、MN回收塔和变压吸附罐；所述硝酸浓缩塔设有中部进料口、顶部出口和底部出口；所述NO回收塔设有顶部进料口、中部进料口、底部进料口、顶部出口和底部出口；所述MN回收塔设有上部进料口、下部进料口、顶部出口和底部出口；所述变压吸附罐设有进料口、回收气出口和排放气出口；

[0014] 所述加氢反应系统包括加氢循环压缩机、加氢反应器、第二气液分离器、膜分离器、甲醇分离塔、轻组分精馏塔和乙二醇产品塔；所述加氢循环压缩机包括进口和出口；所述加氢反应器设有顶部进料口、底部出料口、底部冷媒进口以及顶部冷媒出口；所述第二气液分离器设有进料口、气体出口和液体出口；所述膜分离器设有进料口、回收气出口和排放气出口；所述甲醇分离塔设有中部进料口、顶部不凝气出口、顶部液相轻组分出口和底部液相重组分出口；所述轻组分精馏塔设有下部进料口、顶部出口和底部出口；所述乙二醇产品塔设有下部进料口、顶部出口、上部出口和底部出口；

[0015] 所述羰化反应器的顶部进料口与CO原料管道和N₂原料管道经管线连接；所述羰化反应器的底部出料口与所述第一气液分离器的进料口经管线连接；所述第一气液分离器的气体出口与所述甲醇洗涤塔的下部进料口经管线连接；所述第一气液分离器的液体出口与所述甲醇精馏塔的上部进料口经管线连接；所述甲醇洗涤塔的顶部出口设有分支出口A和分支出口B，分支出口A与所述酯化反应塔的一个下部进料口经管线连接，分支出口B与所述NO回收塔的底部进料口经管线连接；所述甲醇洗涤塔的底部出口与所述甲醇精馏塔的下部进料口经管线连接；所述甲醇精馏塔的顶部出口与所述酯化反应塔的上部进料口经管线连接；所述甲醇精馏塔的底部出口与所述DMO精馏塔的下部进料口经管线连接；所述DMO精馏塔的顶部出口为DMC产品出口；

[0016] 所述酯化反应塔的其它下部进料口与NO原料管道以及多路O₂原料管道分别经管线连接；所述酯化反应塔的顶部进料口与甲醇原料管道经管线连接；所述酯化反应塔的底部出口设有分支出口C和分支出口D，分支出口C与所述酯化反应塔的中部回流入口经管线连接，分支出口D与所述甲醇回收塔的下部进料口经管线连接；所述酯化反应塔的顶部出

口与所述羰化反应器的顶部进料口经管线连接；所述甲醇回收塔的顶部出口设有分支出口 E 和分支出口 F，分支出口 E 与所述酯化反应塔的上部进料口经管线连接，分支出口 F 与所述 MN 回收塔的上部进料口经管线连接；所述甲醇回收塔的底部出口与所述硝酸浓缩塔的中部进料口经管线连接；

[0017] 所述硝酸浓缩塔的顶部出口为废液排出口；所述硝酸浓缩塔的底部出口与所述 NO 回收塔的中部进料口经管线连接；所述 NO 回收塔的顶部出口与所述 MN 回收塔的下部进料口经管线连接；所述 NO 回收塔的底部出口与所述甲醇回收塔的中下部进料口经管线连接；所述 MN 回收塔的顶部出口与所述变压吸附罐的进料口经管线连接；所述 MN 回收塔的底部出口与所述酯化反应塔的上部进料口经管线连接；所述变压吸附罐的回收气出口与所述羰化反应器的顶部进料口经管线连接；所述变压吸附罐的排放气出口与界外回收装置经管 线连接；

[0018] 所述加氢循环压缩机的进口与工业氢气原料管道经管线连接，所述加氢循环压缩机的出口与所述加氢反应器的顶部进料口经管线连接；所述加氢反应器的底部出料口与所述第二气液分离器的进料口经管线连接；所述第二气液分离器的气体出口设有分支出口 G 和分支出口 H，分支出口 G 与所述加氢循环压缩机的进口经管线连接，分支出口 H 与所述膜分离器的进料口经管线连接；所述第二气液分离器的液体出口与所述甲醇分离塔的下部进料口经管线连接；所述甲醇分离塔的顶部不凝气出口与所述膜分离器的进料口经管线连接；所述甲醇分离塔的顶部液相轻组分出口设有分支出口 I 和分支出口 J，分支出口 I 与所述甲醇洗涤塔的上部进料口经管线连接，分支出口 J 与所述 NO 回收塔的顶部进料口经管线连接；所述甲醇分离塔的底部液相重组分出口与所述轻组分精馏塔的下部进料口经管线连接；所述轻组分精馏塔的顶部轻组分出口与界外醇回收装置经管线连接；所述轻组分精馏塔的底部重组分出口与所述乙二醇产品塔的下部进料口经管线连接；所述乙二醇产品塔的顶部出口与界外 1,2-BDO 回收处理装置经管线连接；所述乙二醇产品塔的底部出口与界外回收处理装置经管线连接；所述乙二醇产品塔的上部出口为乙二醇产品出口；所述膜分离器的排放气出口与界外回收装置经管线连接，所述膜分离器的回收气出口与所述加氢反应器的顶部进料口经管线连接。

[0019] 所述羰化反应器外连接有脱水塔；所述脱水塔设有进料口和干燥气出口；所述酯化反应塔的顶部出口和所述变压吸附罐的回收气出口与所述脱水塔的进料口经管线连接；所述脱水塔的干燥气出口与所述羰化反应器顶部进料口经管线连接。

[0020] 所述脱水塔由两台交替运行与再生的分子筛干燥器 A 和分子筛干燥器 B 组成；分子筛干燥器 A 和分子筛干燥器 B 内装填吸附剂；所述吸附剂选自 3A 分子筛、4A 分子筛、5A 分子筛、9A 分子筛和氧化钙。

[0021] 所述羰化反应器的底部出料口连接有出口换热器 I；所述出口换热器 I 设有冷物流进口、冷物流出口、热物料进口和热物流出口；所述 CO 原料管道、N₂原料管道以及脱水塔的干燥气出口与所述出口换热器 I 冷物流进口经管线连接；所述出口换热器 I 的冷物流出口与所述羰化反应器的顶部进料口经管线连接；所述羰化反应器的底部出料口与所述出口换热器 I 的热物流进口经管线连接；所述出口换热器 I 的热物流出口与所述第一气液分离器的进料口经管线连接。

[0022] 所述羰化反应器外连接有汽包 I；所述汽包 I 设有冷媒进口、冷媒出口、汽液混合

物进口和蒸汽出口；所述汽包 I 的冷媒进口与冷媒原料管道经管线连接；所述汽包 I 的冷媒出口与所述碳化反应器的底部冷媒进口经管线连接；所述碳化反应器的顶部冷媒出口与所述汽包 I 的汽液混合物进口经管线连接；所述汽包 I 的蒸汽出口与界外蒸气回收系统经管线连接。

[0023] 所述甲醇洗涤塔的分支出口 A 与所述酯化反应塔的下部进料口之间连接有碳化循环压缩机；所述碳化循环压缩机设有进口和出口；所述分支出口 A 与所述碳化循环压缩机的进口经管线连接；所述碳化循环压缩机的出口与所述酯化反应塔的下部进料口经管线连接。

[0024] 所述 NO 回收塔的顶部出口与所述 MN 回收塔的底部进料口之间连接有压缩机；所述压缩机设有进口和出口；所述 NO 回收塔的顶部出口与所述压缩机的进口经管线连接；所述压缩机的出口与所述 MN 回收塔的底部进料口经管线连接。

[0025] 所述加氢反应器的底部出料口连接有出口换热器 II；所述出口换热器 II 设有冷物流进口、冷物流出口、热物料进口和热物流出口；所述 DMO 精馏塔的底部出口、所述膜分离器的回收气出口以及所述加氢循环压缩机的出口与所述出口换热器 II 的冷物流进口经管线连接；所述出口换热器 II 的冷物流出口与所述加氢反应器的顶部进料口经管线连接；所述加氢反应器的底部出料口与所述出口换热器 II 的热物流进口经管线连接；所述出口换热器 II 的热物流出口与所述第二气液分离器的进料口经管线连接。

[0026] 所述加氢反应器的顶部进料口连接有开工加热器；所述开工加热器设有进料口和出料口；所述出口换热器 II 的冷物流出口与所述开工加热器的进料口经管线连接；所述开工加热器的出料口与所述加氢反应器的顶部进料口经管线连接。

[0027] 所述加氢反应器外连接有汽包 II；所述汽包 II 设有冷媒进口、冷媒出口、汽液混合物进口和蒸汽出口；所述汽包 II 的冷媒进口与冷媒原料管道经管线连接；所述汽包 II 的冷媒出口与所述加氢反应器的底部冷媒进口经管线连接；所述加氢反应器的顶部冷媒出口与所述汽包 II 的汽液混合物进口经管线连接；所述汽包 II 的蒸汽出口与界外蒸气回收系统经管线连接。

[0028] 所述第二气液分离器包括高压气液分离器和低压气液分离器；所述高压气液分离器设有进料口、气体出口和液体出口；所述低压气液分离器设有进料口、气体出口和液体出口；所述出口换热器 II 的热物流出口与所述高压气液分离器的进料口经管线连接；所述高压气液分离器的气体出口设有分支出口 K 和分支出口 L，分支出口 K 与所述加氢循环压缩机的进口经管线连接，分支出口 L 与所述低压气液分离器的进料口经管线连接；所述高压气液分离器的液体出口与所述甲醇分离塔的中部进料口经管线连接；所述低压气液分离器的气体出口与所述膜分离器的进料口经管线连接；所述低压气液分离器的液体出口与所述甲醇分离塔的中部进料口经管线连接。

[0029] 所述膜分离器的进料口之前设有甲醇吸收罐；所述甲醇吸收罐设有进料口和净化气出口；所述低压气液分离器的气体出口和所述甲醇分离塔的顶部不凝气出口与所述甲醇吸收罐的进料口经管线连接；所述甲醇吸收罐的净化气出口与所述膜分离器的进料口经管线连接。

[0030] 优选的，所述碳化反应器为板式反应器、管式反应器或管式 - 板式复合型反应器。

[0031] 优选的，所述碳化反应器为板式固定床碳化反应器。

[0032] 优选的，所述板式固定床羰化反应器的中心设有板片组固定腔，所述板片组固定腔内设有板片组，所述板片组固定腔还设有底部入口和顶部出口；所述板片组固定腔的外壁到板式固定床羰化反应器的内壁之间设有催化剂床层；催化剂床层内装填有羰化反应催化剂，所述催化剂床层还设有顶部入口和底部出口；在所述板式固定床羰化反应器的底部，所述板式固定床羰化反应器的底部冷媒进口与所述板片组固定腔的底部入口经管线连接，所述催化剂床层的底部出口与所述板式固定床羰化反应器的底部出料口经管线连接；在所述板式固定床羰化反应器的顶部，所述板式固定床羰化反应器的顶部进料口与所述催化剂床层的顶部入口经管线连接，所述板片组固定腔的顶部出口与所述板式固定床羰化反应器的顶部冷媒出口经管线连接。

[0033] 优选的，所述酯化反应塔为填料塔。

[0034] 优选的，所述酯化反应塔为同时具有塔板部分和填料填充部分的塔板-填料混合塔。

[0035] 优选的，所述甲醇洗涤塔、甲醇精馏塔、甲醇回收塔、NO回收塔、MN回收塔、DMO精馏塔和硝酸浓缩塔为填料塔、板式塔或泡罩塔。

[0036] 优选的，所述填料塔中装填的填料为乱堆填料或高效规整填料；所述乱堆填料的形状为马鞍形、拉西环、鲍尔环、车轮状、矩鞍环、球状或柱状；所述高效规整填料为波纹填料、格栅填料或脉冲填料。

[0037] 优选的，所述加氢反应器为板式反应器、管式反应器或管式-板式复合型反应器。

[0038] 更优选的，所述加氢反应器为板式固定床加氢反应器。

[0039] 优选的，所述板式固定床加氢反应器的中心设有板片组固定腔，所述板片组固定腔内设有板片组，所述板片组固定腔还设有底部入口和顶部出口；所述板片组固定腔的外壁到板式固定床加氢反应器的内壁之间设有催化剂床层；所述催化剂床层内装填有加氢反应催化剂，所述催化剂床层还设有顶部入口和底部出口；在所述板式固定床加氢反应器的底部，所述板式固定床加氢反应器的底部冷媒进口与所述板片组固定腔的底部入口经管线连接，所述催化剂床层的底部出口与所述板式固定床加氢反应器的底部出料口经管线连接；在所述板式固定床加氢反应器的顶部，所述板式固定床加氢反应器的顶部进料口与所述催化剂床层的顶部入口经管线连接，所述板片组固定腔的顶部出口与所述板式固定床加氢反应器的顶部冷媒出口经管线连接。

[0040] 优选的，所述膜分离器由1~100个中空纤维膜组件并联或串联连接组成。

[0041] 一种工业合成气高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的工艺，为采用工业级NO、O₂和甲醇为原料发生酯化反应生成亚硝酸甲酯，然后用工业级CO和亚硝酸甲酯进行羰化反应生成主要为草酸二甲酯和碳酸二甲酯的羰化产物，羰化产物经分离后获得碳酸二甲酯产品，草酸二甲酯经后续加氢生成乙二醇产品；而酯化反应的废酸和羰化反应的驰放气经耦合回收处理循环利用。

[0042] 反应方程式如下：

[0043] 酯化反应： $4\text{NO} + \text{O}_2 + 4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 4\text{CH}_3\text{ONO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ；

[0044] 羰化反应： $2\text{CO} + 2\text{CH}_3\text{ONO} \rightarrow (\text{COOCH}_3)_2 + 2\text{NO}$ ；

[0045] 加氢反应： $(\text{COOCH}_3)_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow (\text{CH}_2\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3\text{OH}$ ；

[0046] 总反应： $4\text{CO} + \text{O}_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow 2(\text{CH}_2\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ；

[0047] 所述的一种工业合成气高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的工艺,具体包括以下步骤:

[0048] (1) 在酯化反应塔中通入工业级 NO、O₂和甲醇进行酯化反应;酯化反应塔塔顶亚硝酸甲酯混合气通入羰化反应器进行羰化反应;酯化反应塔塔釜酸性醇溶液部分回流至酯化反应塔,部分通入甲醇回收塔;甲醇回收塔塔顶回收的甲醇部分循环至酯化反应塔循环利用,其余进入 MN 回收塔作为洗涤液;甲醇回收塔塔釜废酸进入硝酸浓缩塔进行浓缩处理;

[0049] (2) 来自酯化反应塔的亚硝酸甲酯与工业级 CO、N₂进料进入羰化反应器,在羰化反应催化剂存在下发生羰化反应;羰化反应的温度为 30 ~ 200℃,反应压力为 1 ~ 10MPa, 气时空速 3000 ~ 30000h⁻¹;

[0050] (3) 羰化产物进入第一气液分离器发生气液分离,气相进入甲醇洗涤塔,液相进入甲醇精馏塔;甲醇洗涤塔塔顶气相组分部分循环至酯化反应塔,部分作为驰放气进入 NO 回收塔进行回收处理;甲醇洗涤塔塔釜液相组分进入甲醇精馏塔进行精馏分离;甲醇精馏塔塔顶回收的甲醇和亚硝酸甲酯混合物循环至酯化反应塔再利用,塔釜重组分进入 DMO 精馏塔;DMO 精馏塔塔顶得到 DMC 产品,塔釜草酸二甲酯组分则进入加氢反应器进行加氢反应;

[0051] (4) 来自甲醇回收塔的废酸经硝酸浓缩塔提浓至硝酸浓度为 10 ~ 68wt% 后,循环至 NO 回收塔;在 NO 回收塔中,浓硝酸、甲醇和来自甲醇洗涤塔的驰放气发生酯化再生反应;NO 回收塔塔顶气相轻组分进入 MN 回收塔,塔釜产生的含有甲醇的硝酸废液循环至甲醇回收塔进一步回收处理;在 MN 回收塔中,气相进料经回收甲醇洗涤后,进入变压吸附罐,MN 回收塔塔釜含亚硝酸甲酯的醇溶液循环进入酯化反应塔;变压吸附罐分离出的 CO₂排放至界外处理,回收的 N₂和 CO 净化气进入羰化反应器循环利用;

[0052] (5) 来自 DMO 精馏塔塔釜的草酸二甲酯组分与经加氢循环压缩机加压后的工业氢气混合后进入加氢反应器,在加氢催化剂存在下,加氢反应生成甲醇和乙二醇等;加氢反应的温度为 160 ~ 320℃,反应压力为 1 ~ 10MP, 液时空速为 1 ~ 3Kg/Kg. h;

[0053] (6) 加氢产物进入第二气液分离器发生气液分离,气相部分经所述加氢循环压缩机加压后循环至加氢反应器,部分进入膜分离器经回收处理后返回加氢反应器循环利用,液相则进入乙二醇产品塔分离得到乙二醇产品。

[0054] 其中,

[0055] 优选的,所述羰化反应器外连接有脱水塔;经变压吸附罐回收的气相以及来自酯化反应塔塔顶的亚硝酸甲酯混合气经所述脱水塔脱除水分后,再进入羰化反应器中进行羰化反应。

[0056] 优选的,所述脱水塔由两台交替运行与再生的分子筛干燥器 A 和分子筛干燥器 B 组成;分子筛干燥器 A 和分子筛干燥器 B 内装填有吸附剂;所述吸附剂选自 3A 分子筛、4A 分子筛、5A 分子筛、9A 分子筛和氧化钙。所述分子筛干燥器 A 和分子筛干燥器 B 的操作温度为 40 ~ 260℃,压力为 1 ~ 10MPa。除特别指出外,本发明中所有压力均指表压。

[0057] 优选的,经脱水塔处理获得干燥气,干燥气中水分含量 0.1 ~ 100ppm。

[0058] 优选的,所述羰化反应器外连接有出口换热器 I;工业级 CO、N₂以及来自脱水塔的干燥气作为羰化反应原料经所述出口换热器 I 与来自羰化反应器的羰化反应产物换热后再进入羰化反应器中进行羰化反应。

[0059] 优选的，来自甲醇洗涤塔塔顶的部分气相组分经羰化循环压缩机加压后再进入酯化反应塔。

[0060] 优选的，所述 NO 回收塔塔顶气相轻组分经压缩机压缩增压后再进入 MN 回收塔。

[0061] 优选的，所述加氢反应器外连接有出口换热器 II；来自 DMO 精馏塔的草酸二甲酯组分、来自加压循环压缩机的工业氢气和循环气以及来自膜分离器的回收气作为加氢反应原料经所述出口换热器 II 与来自加氢反应器的加氢产物换热后再进入加氢反应器中进行加氢反应。

[0062] 优选的，所述第二气液分离器分离的液相首先进入甲醇分离塔；甲醇分离塔顶部回收的不凝气进入所述膜分离器，甲醇分离塔顶部回收的甲醇等液相轻组分部分进入所述甲醇洗涤塔的上部作为洗涤液，部分进入 NO 回收塔；甲醇分离塔塔釜液相重组分进入轻组分精馏塔进一步分离提纯；轻组分精馏塔塔顶轻组分进入界外醇回收装置回收处理；轻组分精馏塔塔釜重组分进入所述乙二醇产品塔；乙二醇产品塔塔顶轻组分进入界外 1,2-BDO 回收处理装置进一步回收处理，乙二醇产品塔塔釜重组分进入界外回收处理装置进行后续处理，乙二醇产品塔的上部侧线引出乙二醇产品。

[0063] 优选的，所述第二气液分离器包括高压气液分离器和低压气液分离器；经高压气液分离器分离出的气相部分进入所述加氢循环压缩机，部分进入所述低压气液分离器；高压气液分离器分离出的液相进入所述甲醇分离塔；经所述低压气液分离器分离出的气相进入所述膜分离器，经低压气液分离器分离出的液相进入所述甲醇分离塔。

[0064] 优选的，所述高压气液分离器分离出的气相中，其中 0.1～10v% 进入低压气液分离器。

[0065] 优选的，经所述低压气液分离器分离出的气相以及来自所述甲醇分离塔塔顶的不凝气经甲醇吸收罐吸收甲醇后再进入所述膜分离器。

[0066] 优选的，所述羰化反应器为板式反应器、管式反应器或管式-板式复合型反应器。

[0067] 更优选的，所述羰化板式反应器为板式固定床羰化反应器。

[0068] 优选的，所述板式固定床羰化反应器的中心设有板片组固定腔，所述板片组固定腔内设有板片组；所述板片组固定腔的外壁到板式固定床羰化反应器的内壁之间设有催化剂床层；催化剂床层内装填有羰化反应催化剂；羰化反应原料达到催化剂床层进口温度后，从所述板式固定床羰化反应器的顶部进入催化剂床层内发生羰化反应；从外部引入的冷媒从板式固定床羰化反应器的底部进入板片组固定腔，并从所述板式固定床羰化反应器的顶部引出，逆流过程进行热交换带走羰化反应的反应热；来自催化剂床层底部的羰化产物从板式固定床羰化反应器的底部引出。

[0069] 优选的，所述板式固定床羰化反应器外连接有汽包 I；从外部引入的冷媒进入汽包 I 中，汽包 I 中的冷媒进入板式固定床羰化反应器的板片组固定腔中与催化剂床层进行热交换，移出反应热；加热后的冷媒为汽液混合物，进入汽包 I 进行气液分离，产生的低压饱和蒸汽进入界外低压蒸汽回收系统进行回收利用。

[0070] 优选的，所述羰化反应催化剂采用上海戊正工程技术有限公司市售催化剂，催化剂商品牌号为 DMO-0701T。

[0071] 优选的，所述酯化反应塔为填料塔；

[0072] 优选的，所述酯化反应塔为同时具有塔板部分和填料填充部分的塔板-填料混合

塔。

[0073] 优选的，所述酯化反应塔的理论板数为 20 ~ 50 块。所述各塔塔板数顺序表达均设定塔顶为第一块塔板，然后依序按数至塔底部排列。

[0074] 优选的，所述酯化反应塔的进料中，所述 O₂ 分 2 ~ 8 路分别从第 16 ~ 50 块塔板处进料；所述 NO 以及来自甲醇洗涤塔的塔顶气相轻组分从第 18 ~ 50 块塔板处进料；所述新鲜甲醇、来自甲醇回收塔塔顶的回收甲醇、来自甲醇精馏塔塔顶回收的甲醇和亚硝酸甲酯混合物以及来自 MN 回收塔塔釜的含亚硝酸甲酯的醇溶液从第 1 ~ 5 块塔板处进料；酯化反应塔塔釜回流物料从第 10 ~ 25 块塔板处进料。

[0075] 优选的，所述酯化反应塔中，O₂、NO 和甲醇的摩尔比例为 0.01 ~ 0.8 : 0.1 ~ 3.2 : 0.8 ~ 50。

[0076] 优选的，所述酯化反应塔塔顶温度为 30 ~ 80℃，塔釜温度为 50 ~ 200℃，反应区温度为 50 ~ 160℃，反应压力为 0.5 ~ 10MPa。

[0077] 优选的，所述甲醇回收塔、甲醇洗涤塔、甲醇精馏塔、硝酸浓缩塔、NO 回收塔、MN 回收塔、DMO 精馏塔为填料塔、板式塔或泡罩塔。

[0078] 优选的，所述填料塔中装填的填料为乱堆填料或高效规整填料；所述乱堆填料的形状为马鞍形、拉西环、鲍尔环、车轮状、矩鞍环、球状或柱状；所述高效规整填料为波纹填料、格栅填料或脉冲填料。

[0079] 优选的，所述甲醇回收塔的理论塔板数为 5 ~ 50 块，塔顶温度 40 ~ 150℃，塔釜温度为 60 ~ 230℃，塔顶压力为 0.01 ~ 2.0MPa。

[0080] 优选的，所述甲醇回收塔塔顶轻组分的回流比为 0.1 ~ 3.0。

[0081] 优选的，所述甲醇回收塔塔顶回收甲醇中，循环进入酯化反应塔的部分所占比例为 10 ~ 90wt%。

[0082] 优选的，所述甲醇洗涤塔的理论塔板数为 10 ~ 50 块，塔顶温度为 15 ~ 70℃，塔釜温度为 10 ~ 100℃，塔顶压力为 0.9 ~ 10MPa。

[0083] 优选的，所述甲醇洗涤塔塔顶气相组分中，所述驰放气的占比为 0.05 ~ 5v%。

[0084] 优选的，所述甲醇精馏塔为萃取精馏塔，理论塔板数为 10 ~ 60 块，塔顶温度为 50 ~ 150℃，塔釜温度为 130 ~ 250℃，塔顶压力为 0.01 ~ 0.5MPa。

[0085] 优选的，所述硝酸浓缩塔的理论塔板数为 1 ~ 30 块，塔顶温度 30 ~ 110℃，塔釜温度 60 ~ 160℃，塔顶压力 0.01 ~ 0.3MPa。

[0086] 优选的，所述硝酸浓缩塔的塔顶轻组分的回流比为 0.01 ~ 3。

[0087] 优选的，所述 NO 回收塔的理论塔板数为 5 ~ 30 块，塔顶温度为 30 ~ 120℃，塔釜温度为 50 ~ 200℃，塔顶压力为 1 ~ 10MPa。

[0088] 优选的，所述驰放气从 NO 回收塔的第 5 ~ 30 块塔板处进料；所述提浓硝酸从 NO 回收塔的第 1 ~ 10 块塔板处进料；来自甲醇分离塔塔顶的回收甲醇从第 1 ~ 10 块塔板处进料。

[0089] 优选的，所述 NO 回收塔中，硝酸、甲醇以及驰放气中的 NO 的摩尔配比为 1.1 ~ 10:2 ~ 100:1 ~ 5。

[0090] 优选的，所述 MN 回收塔的理论塔板数为 10 ~ 60 块，塔顶温度为 0 ~ 50℃，塔釜温度为 0 ~ 80℃，反应压力为 1 ~ 10MPa。

[0091] 优选的，所述 DMO 精馏塔的理论塔板数为 10 ~ 50 块，塔顶温度为 80 ~ 120℃，塔釜温度为 120 ~ 200℃，常压或减压操作。

[0092] 优选的，所述 DMO 精馏塔塔顶轻组分回流比为 0.1 ~ 100。

[0093] 优选的，所述变压吸附罐中回收的净化气的组成为：N₂ 为 60 ~ 80v%，CO 为 20 ~ 40v%；分离出的 CO₂ 气体占进气总量的 0.1 ~ 5v%，其中 CO₂ 的浓度为 99.8 ~ 99.9v%；分离出的 CO₂ 气体可经界外装置处理。

[0094] 优选的，所述加氢反应器为板式反应器、管式反应器或管式 - 板式复合型反应器。

[0095] 更优选的，所述加氢板式反应器为板式固定床加氢反应器。

[0096] 优选的，所述板式固定床加氢反应器的中心设有板片组固定腔，所述板片组固定腔内设有板片组；所述板片组固定腔的外壁到板式固定床加氢反应器的内壁之间设有催化剂床层；所述催化剂床层内装填有加氢反应催化剂；加氢反应原料达到催化剂床层进口温度后，从所述板式固定床加氢反应器的顶部进入催化剂床层内发生加氢反应；从外部引入的冷媒从板式固定床加氢反应器的底部进入板片组固定腔，并从所述板式固定床加氢反应器的顶部引出，逆流过程进行热交换带走加氢反应的反应热；来自催化剂床层底部的加氢产物从板式固定床加氢反应器的底部引出。

[0097] 优选的，所述板式固定床加氢反应器外连接有汽包 II；从外部引入的冷媒进入汽包 II 中，汽包 II 中的冷媒进入板式固定床加氢反应器的板片组固定腔中与催化剂床层进行热交换，移出反应热；加热后的冷媒为汽液混合物，进入汽包 II 进行气液分离，产生的低压饱和蒸汽进入界外低压蒸汽回收系统进行回收利用。

[0098] 优选的，所述冷媒为水或导热油，优选为水。

[0099] 优选的，所述板式固定床加氢反应器外连接有开工加热器；开工初期，温度达不到反应要求，加氢反应原料进入开工加热器进行预热，预热达到催化剂床层入口温度后进入催化剂床层进行加氢反应；开工初期，所述开工加热器为所述板式固定床加氢反应器中的加氢反应提供唯一热源；所述开工加热器的热源为低压蒸汽。

[0100] 优选的，所述加氢反应催化剂选自上海戊正工程技术有限公司市售催化剂，催化剂商品牌号为 MEG-801T。

[0101] 优选的，所述甲醇分离塔的理论塔板数为 10 ~ 40 块，塔顶温度 40 ~ 70℃，塔釜温度 80 ~ 180℃，常压或者减压操作；所述甲醇分离塔塔顶轻组分回流比为 0.1 ~ 3。

[0102] 优选的，所述轻组分精馏塔的理论塔板数为 10 ~ 60 块，塔顶温度 58 ~ 90℃，塔釜温度 70 ~ 160℃，塔顶绝对压力 5 ~ 50KPa。

[0103] 优选的，所述轻组分精馏塔的塔顶轻组分回流比为 1 ~ 50。

[0104] 优选的，所述乙二醇产品塔的理论塔板数为 30 ~ 100 块，塔顶的温度 100 ~ 150℃，塔釜温度 130 ~ 230℃，塔顶绝对压力为 5 ~ 50KPa；所述乙二醇产品塔塔顶轻组分回流比为 50 ~ 120 或全回流。

[0105] 优选的，所述膜分离器由 1 ~ 100 个中空纤维膜组件并联或串联连接组成。

[0106] 优选的，所述膜分离器的管壳的耐受压力为 4.75MPa，最大压差 1.5MPa（原料气对渗透气）；膜分离器的操作温度最高为 85℃。

[0107] 优选的，经膜分离器分离提纯获得的提纯气中氢气浓度为 88 ~ 99.00v%，氢气回收率 90 ~ 98.5%。

[0108] 所述膜分离器的基本原理是利用中空纤维膜两侧气体的分压差作为推动力,通过渗透-溶解-扩散-解析等步骤,利用中空纤维膜对各种气体的选择透过性不同,从而达到分离的目的。原料气走中空纤维膜组件的壳程,渗透气走管程,尾气进入下一中空纤维膜组件。因 H₂在膜表面渗透速率是 CH₄、N₂、Ar 等的几十倍,所以 H₂进入每根中空纤维管内汇集后从膜分离器下部排出,非渗透气(尾气)从中空纤维膜组件的上部排出。中空纤维膜组件内部是一个由 1000 ~ 100000 根中空纤维膜丝管组成的芯件,纤维管是由高分子材料经特殊加工而成。原料气由分离器侧口进入,沿纤维管束外侧向下流动气体同纤维膜丝管外表接触时气体便在纤维壁上进行溶解、渗透和扩散过程,利用各种气体溶解、渗透能力上的差异,把不同种类的气体分离出来。

[0109] 本实用新型的技术效果及优点在于:

[0110] 由于在羰化系统和酯化系统采用高压操作,可大大减小大型化合成气制乙二醇工艺装置对设备体积的要求,利于单系列装置生产大型化,利于装置安全生产以及降低设备投资。

[0111] 硝酸废液循环利用工艺和驰放气循环利用工艺高度耦合,可将装置中产生的废液通过循环处理作为回收含有大量一氧化氮驰放气的原料,生成主反应所需的亚硝酸甲酯。工艺组合技术科学合理,通过一个反应器实现排放废气和废液的充分循环利用,经济而环保。

[0112] 所述亚硝酸甲酯是热敏性物质,尤其在高于一定温度后,随温度继续升高,亚硝酸甲酯的分解会不断加剧,而 CO 羰化偶联制草酸二甲酯的反应为强放热反应,采用合适的反应器保持床层均匀的温度分布、控制反应热点温度是防止亚硝酸甲酯的分解并提高产物的收率的关键,本发明羰化板式反应器为板式反应器,实现 CO 羰化偶联制草酸二甲酯的反应,可充分利用反应器温度分布均匀的特点,达到提高草酸二甲酯时空产率并循环利用反应热的特点。同时提高催化剂的利用系数和反应器容积利用率、增大了催化剂装填量、提高反应器生产能力。这样的反应特点在草酸二甲酯加氢制乙二醇中也得到了同样的节能降耗效果。

[0113] 所述的加氢工段驰放气的回收充分节约了宝贵的氢气资源,进而减少了单位煤耗,有利于降低装置整体能耗和污染排放,具有比较现实的意义。同时,工艺所述的加氢工段驰放气的回收,所采用的膜分离系统在同等负荷下反应系统压力可降低 1MPa 左右,对压缩系统来说,出口压力的降低,可以节约大量的动力消耗。充分节约了宝贵的氢气资源,进而减少了单位煤耗,有利于降低装置整体能耗和污染排放,具有比较现实的意义。采用本膜分离系统,这有利于提高加氢反应速率,乙二醇日产量较原来增加 10% 左右。

[0114] 综上所述,通过采用高压工艺流程和板式反应器,有效解决装置大型化瓶颈,降低设备投资,通过回收反应热量余热,进行有效热回收,单位乙二醇生产能耗降低,减少蒸汽、冷却水耗量;通过废气和废液工艺耦合,减少毒物排放,从而达到节能、环保的双重目的。本发明实现排放废气和废液的充分回用以及装置反应热、塔分离的综合能量运用,提高能源利用效率,节省能耗,具有显著的工业应用价值。本发明为合成气制乙二醇技术向更加环保、效率更高、更加节能的技术发展提供了保障。采用本发明在技术上可行和经济上合理。

[0115] 上述装置系统及工艺优化设计可显著地提高产率,是任何文献都未曾记载过的。而本发明提出的工艺过程从能耗角度看也特别有利,具有显著节约能耗的特点,结合应用

有用物质循环步骤,特别是硝酸废液循环利用工艺和驰放气循环利用工艺高度耦合及其分离工艺和反应废气中氢气的循环回收利用,效果是非常显著的。

附图说明

[0116] 图 1 一种工业合成气高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统(部分)

[0117] 图 2 一种工业合成气高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统(部分)

[0118] 附图标记:

[0119] 1, 羰化反应器;2, 汽包 I ;3, 出口换热器 I ;4, 第一气液分离器;5, 甲醇精馏塔;6, DMO 精馏塔;7, 甲醇洗涤塔;8, 羰化循环压缩机;9, 酯化反应塔;10, 脱水塔;11, 甲醇回收塔;12, 硝酸浓缩塔;13, NO 回收塔;14, 压缩机;15, MN 回收塔;16, 变压吸附罐;17, 加氢反应器;18, 汽包 II ;19, 开工加热器;20, 出口换热器 II ;21, 高压气液分离器;22, 甲醇分离塔;23, 轻组分精馏塔;24, 乙二醇产品塔;25, 加氢循环压缩机;26, 低压气液分离器;27, 甲醇吸收罐;28, 膜分离器。

具体实施方式

[0120] 以下通过特定的具体实例说明本实用新型的技术方案。应理解,本实用新型提到的一个或多个方法步骤并不排斥在所述组合步骤前后还存在其他方法步骤或在这些明确提到的步骤之间还可以插入其他方法步骤;还应理解,这些实施例仅用于说明本实用新型而不用于限制本实用新型的范围。而且,除非另有说明,各方法步骤的编号仅为鉴别各方法步骤的便利工具,而非为限制各方法步骤的排列次序或限定本实用新型可实施的范围,其相对关系的改变或调整,在无实质变更技术内容的情况下,当亦视为本实用新型可实施的范畴。

[0121] 下面实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,如:化工操作手册,或按照制造厂商所建议的条件。

[0122] 一种工业合成气高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统,包括羰化反应系统、酯化反应系统、驰放气废酸偶联回收系统以及加氢反应系统;

[0123] 所述羰化反应系统包括羰化反应器 1、第一气液分离器 4、甲醇洗涤塔 7、甲醇精馏塔 5 和 DMO 精馏塔 6;所述羰化反应器 1 设有顶部进料口、底部出料口、底部冷媒进口以及顶部冷媒出口;所述第一气液分离器 4 设有进料口、气体出口和液体出口;所述甲醇洗涤塔 7 设有上部进料口、下部进料口、顶部出口和底部出口;所述甲醇精馏塔 5 设有上部进料口、下部进料口、顶部出口和底部出口;所述 DMO 精馏塔 6 设有下部进料口、顶部出口和底部出口;

[0124] 所述酯化反应系统包括酯化反应塔 9 和甲醇回收塔 11;所述酯化反应塔 9 设有顶部进料口、上部进料口、多个下部进料口、中部回流入口、顶部出口以及底部出口;所述甲醇回收塔 11 设有中下部进料口、下部进料口、顶部出口和底部出口;

[0125] 所述驰放气与废酸偶联回收系统包括硝酸浓缩塔 12、NO 回收塔 13、MN 回收塔 15 和变压吸附罐 16;所述硝酸浓缩塔 12 设有中部进料口、顶部出口和底部出口;所述 NO 回收

塔 13 设有顶部进料口、中部进料口、底部进料口、顶部出口和底部出口 ; 所述 MN 回收塔 15 设有上部进料口、下部进料口、顶部出口和底部出口 ; 所述变压吸附罐 16 设有进料口、回收气出口和排放气出口 ;

[0126] 所述加氢反应系统包括加氢循环压缩机 14、加氢反应器 17、第二气液分离器、膜分离器 28、甲醇分离塔 22、轻组分精馏塔 23 和乙二醇产品塔 24 ; 所述加氢循环压缩机 14 包括进口和出口 ; 所述加氢板应器 17 设有顶部进料口、底部出料口、底部冷媒进口以及顶部冷媒出口 ; 所述第二气液分离器设有进料口、气体出口和液体出口 ; 所述膜分离器 28 设有进 料口、回收气出口和排放气出口 ; 所述甲醇分离塔 22 设有中部进料口、顶部不凝气出口、顶部液相轻组分出口和底部液相重组分出口 ; 所述轻组分精馏塔 23 设有下部进料口、顶部出口和底部出口 ; 所述乙二醇产品塔 24 设有下部进料口、顶部出口、上部出口和底部出口 ;

[0127] 所述羰化反应器 1 的顶部进料口与 CO 原料管道和 N₂原料管道经管线连接 ; 所述羰化反应器 1 的底部出料口与所述第一气液分离器 4 的进料口经管线连接 ; 所述第一气液分离器 4 的气体出口与所述甲醇洗涤塔 7 的下部进料口经管线连接 ; 所述第一气液分离器 4 的液体出口与所述甲醇精馏塔 5 的上部进料口经管线连接 ; 所述甲醇洗涤塔 7 的顶部出口设有分支出口 A 和分支出口 B, 分支出口 A 与所述酯化反应塔 9 的一个下部进料口经管线连接, 分支出口 B 与所述 NO 回收塔 13 的底部进料口经管线连接 ; 所述甲醇洗涤塔 7 的底部出口与所述甲醇精馏塔 5 的下部进料口经管线连接 ; 所述甲醇精馏塔 5 的顶部出口与所述酯化反应塔 9 的上部进料口经管线连接 ; 所述甲醇精馏塔 5 的底部出口与所述 DMO 精馏塔 6 的下部进料口经管线连接 ; 所述 DMO 精馏塔 6 的底部出口与所述加氢反应器 17 的顶部进料口经管线连接 , 所述 DMO 精馏塔 6 的顶部出口为 DMC 产品出口 ;

[0128] 所述酯化反应塔 9 的其它下部进料口与 NO 原料管道以及多路 O₂原料管道分别经管线连接 ; 所述酯化反应塔 9 的顶部进料口与甲醇原料管道经管线连接 ; 所述酯化反应塔 9 的底部出口设有分支出口 C 和分支出口 D, 分支出口 C 与所述酯化反应塔 9 的中部回流入口经管线连接, 分支出口 D 与所述甲醇回收塔 11 的下部进料口经管线连接 ; 所述酯化反应塔 9 的顶部出口与所述羰化反应器 1 的顶部进料口经管线连接 ; 所述甲醇回收塔 11 的顶部出口设有分支出口 E 和分支出口 F, 分支出口 E 与所述酯化反应塔 9 的上部进料口经管线连接, 分支出口 F 与所述 MN 回收塔 15 的上部进料口经管线连接 ; 所述甲醇回收塔 11 的底部出口与所述硝酸浓缩塔 12 的中部进料口经管线连接 ;

[0129] 所述硝酸浓缩塔 12 的顶部出口为废液排出口 ; 所述硝酸浓缩塔 12 的底部出口与所述 NO 回收塔 13 的中部进料口经管线连接 ; 所述 NO 回收塔 13 的顶部出口与所述 MN 回收塔 15 的下部进料口经管线连接 ; 所述 NO 回收塔 13 的底部出口与所述甲醇回收塔 11 的中下部进料口经管线连接 ; 所述 MN 回收塔 15 的顶部出口与所述变压吸附罐 16 的进料口经管线连接 ; 所述 MN 回收塔 15 的底部出口与所述酯化反应塔 9 的上部进料口经管线连接 ; 所述变压吸附罐 16 的回收气出口与所述羰化板式反应器 1 的顶部进料口经管线连接 ; 所述变压吸附罐 16 的排放气出口与界外回收装置经管线连接 ;

[0130] 所述加氢循环压缩机 14 的进口与工业氢气原料管道经管线连接 , 所述加氢循环压缩机 14 的出口与所述加氢反应器 17 的顶部进料口经管线连接 ; 所述加氢反应器 17 的底部出料口与所述第二气液分离器的进料口经管线连接 ; 所述第二气液分离器的气体出口

设有分支出口 G 和分支出口 H, 分支出口 G 与所述加氢循环压缩机 14 的进口经管线连接, 分支出口 H 与所述膜分离器 28 的进料口经管线连接; 所述第二气液分离器的液体出口与所述甲醇分离塔 22 的下部进料口经管线连接; 所述甲醇分离塔 22 的顶部不凝气出口与所述膜分离器 28 的进料口经管线连接; 所述甲醇分离塔 22 的顶部液相轻组分出口设有分支出口 I 和分支出口 J, 分支出口 I 与所述甲醇洗涤塔 7 的上部进料口经管线连接, 分支出口 J 与所述 N₂ 回收塔 13 的顶部进料口经管线连接; 所述甲醇分离塔 22 的底部液相重组分出口与所述轻组分精馏塔 23 的下部进料口经管线连接; 所述轻组分精馏塔 23 的顶部轻组分出口与界外醇回收装置经管线连接; 所述轻组分精馏塔 23 的底部重组分出口与所述乙二醇产品塔 24 的下部进料口经管线连接; 所述乙二醇产品塔 24 的顶部出口与界外 1,2-BDO 回收处理装置经管线连接; 所述乙二醇产品塔 24 的底部出口与界外回收处理装置经管线连接; 所述乙二醇产品塔 24 的上部出口为乙二醇产品出口; 所述膜分离器 28 的排放气出口与界外回收装置经管线连接, 所述膜分离器 28 的回收气出口与所述加氢反应器 17 的顶部进料口经管线连接。

[0131] 作为一种优选的实施方式, 所述羰化反应器 1 外连接有脱水塔 10; 所述脱水塔 10 设有进料口和干燥气出口; 所述酯化反应塔 9 的顶部出口和所述变压吸附罐 16 的回收气出口与所述脱水塔 10 的进料口经管线连接; 所述脱水塔 10 的干燥气出口与所述羰化反应器 1 顶部进料口经管线连接。

[0132] 所述脱水塔由两台交替运行与再生的分子筛干燥器 A 和分子筛干燥器 B 组成; 分子筛干燥器 A 和分子筛干燥器 B 内装填吸附剂。

[0133] 作为一种优选的实施方式, 所述羰化反应器 1 的底部出料口连接有出口换热器 I 3; 所述出口换热器 I 3 设有冷物流进口、冷物流出口、热物料进口和热物流出口; 所述 CO 原料管道、N₂ 原料管道以及脱水塔 10 的干燥气出口与所述出口换热器 I 3 冷物流进口经管线连接; 所述出口换热器 I 3 的冷物流出口与所述羰化反应器 1 的顶部进料口经管线连接; 所述羰化反应器 1 的底部出料口与所述出口换热器 I 3 的热物流进口经管线连接; 所述出口换热器 I 3 的热物流出口与所述第一气液分离器 4 的进料口经管线连接。

[0134] 作为一种优选的实施方式, 所述羰化反应器 1 外连接有汽包 I 2; 所述汽包 I 2 设有冷媒进口、冷媒出口、汽液混合物进口和蒸汽出口; 所述汽包 I 2 的冷媒进口与冷媒原料管道经管线连接; 所述汽包 I 2 的冷媒出口与所述羰化板式反应器 1 的底部冷媒进口经管线连接; 所述羰化反应器 1 的顶部冷媒出口与所述汽包 I 2 的汽液混合物进口经管线连接; 所述汽包 I 2 的蒸汽出口与界外蒸气回收系统经管线连接。

[0135] 作为一种优选的实施方式, 所述甲醇洗涤塔 7 的分支出口 A 与所述酯化反应塔 9 的下部进料口之间连接有羰化循环压缩机 8; 所述羰化循环压缩机 8 设有进口和出口; 所述分支出口 A 与所述羰化循环压缩机 8 的进口经管线连接; 所述羰化循环压缩机 8 的出口与所述酯化反应塔 9 的下部进料口经管线连接。

[0136] 作为一种优选的实施方式, 所述 N₂ 回收塔 13 的顶部出口与所述 MN 回收塔 15 的底部进料口连接有压缩机 14; 所述压缩机 14 设有进口和出口; 所述 N₂ 回收塔 13 的顶部出口与所述压缩机 14 的进口经管线连接; 所述压缩机的出口与所述 MN 回收塔 15 的底部进料口经管线连接。

[0137] 作为一种优选的实施方式, 所述加氢反应器 17 的底部出料口连接有出口换热器

II 20 ;所述出口换热器 II 20 设有冷物流进口、冷物流出口、热物料进口和热物流出口 ;所述 DMO 精馏塔 6 的底部出口、所述膜分离器 28 的回收气出口以及所述加氢循环压缩机 25 的出口与所述出口换热器 II 20 的冷物流进口经管线连接 ;所述出口换热器 II 20 的冷物流出口与所述加氢反应器 17 的顶部进料口经管线连接 ;所述加氢反应器 17 的底部出料口与所述出口换热器 II 20 的热物流进口经管线连接 ;所述出口换热器 II 20 的热物流出口与所述第二气液分离器的进料口经管线连接。

[0138] 作为一种优选的实施方式,所述加氢反应器 17 的顶部进料口连接有开工加热器 19 ;所述开工加热器 19 设有进料口和出料口 ;所述出口换热器 II 20 的冷物流出口与所述开工加热器 19 的进料口经管线连接 ;所述开工加热器的出料口与所述加氢反应器 17 的顶部进料口经管线连接。

[0139] 作为一种优选的实施方式,所述加氢反应器 17 外连接有汽包 II 18 ;所述汽包 II 18 设有冷媒进口、冷媒出口、汽液混合物进口和蒸汽出口 ;所述汽包 II 18 的冷媒进口与冷媒原料管道经管线连接 ;所述汽包 II 18 的冷媒出口与所述加氢反应器 17 的底部冷媒进口经管线连接 ;所述加氢反应器 17 的顶部冷媒出口与所述汽包 II 18 的汽液混合物进口经管线连接 ;所述汽包 II 18 的蒸汽出口与界外蒸气回收系统经管线连接。

[0140] 作为一种优选的实施方式,所述第二气液分离器包括高压气液分离器 21 和低压气液分离器 26 ;所述高压气液分离器 21 设有进料口、气体出口和液体出口 ;所述低压气液分离器 26 设有进料口、气体出口和液体出口 ;所述加氢反应器 17 的底部出料口与所述高压气液分离器 21 的进料口经管线连接 ;所述高压气液分离器 21 的气体出口设有分支出口 K 和分支 出口 L,分支出口 K 与所述加氢循环压缩机 25 的进口经管线连接,分支出口 L 与所述低压气液分离器 26 的进料口经管线连接 ;所述高压气液分离器 21 的液体出口与所述甲醇分离塔 22 的中部进料口经管线连接 ;所述低压气液分离器 26 的气体出口与所述膜分离器 28 的进料口经管线连接 ;所述低压气液分离器 26 的液体出口与所述甲醇分离塔 22 的中部进料口经管线连接。

[0141] 作为一种优选的实施方式,所述膜分离器 28 的进料口之前设有甲醇吸收罐 27 ;所述甲醇吸收罐 27 设有进料口和净化气出口 ;所述低压气液分离器 26 的气体出口和所述甲醇分离塔 22 的顶部不凝气出口与所述甲醇吸收罐 27 的进料口经管线连接 ;所述甲醇吸收罐 27 的净化气出口与所述膜分离器 28 的进料口经管线连接。

[0142] 所述羰化反应器 1 可以为板式反应器、管式反应器或管式 - 板式复合型反应器 ;

[0143] 作为一种优选的实施方式,所述羰化反应器 1 为板式固定床羰化反应器 ;

[0144] 所述板式固定床羰化反应器的中心设有板片组固定腔,所述板片组固定腔内设有板片组,所述板片组固定腔还设有底部入口和顶部出口 ;所述板片组固定腔的外壁到板式固定床羰化反应器的内壁之间设有催化剂床层 ;催化剂床层内装填有羰化反应催化剂,所述催化剂床层还设有顶部入口和底部出口 ;在所述板式固定床羰化反应器的底部,所述板式固定床羰化反应器的底部冷媒进口与所述板片组固定腔的底部入口经管线连接,所述催化剂床层的底部出口与所述板式固定床羰化反应器的底部出料口经管线连接 ;在所述板式固定床羰化反应器的顶部,所述板式固定床羰化反应器的顶部进料口与所述催化剂床层的顶部入口经管线连接,所述板片组固定腔的顶部出口与所述板式固定床羰化反应器的顶部冷媒出口经管线连接。

- [0145] 作为一种优选的实施方式,所述酯化反应塔 9 为填料塔;
- [0146] 作为一种更加优选的实施方式,所述酯化反应塔 9 为同时具有塔板部分和填料填充部分的塔板 - 填料混合塔。
- [0147] 作为一种优选的实施方式,所述甲醇洗涤塔 7、甲醇精馏塔 5、甲醇回收塔 11、NO 回收塔 13、MN 回收塔 15、DMO 精馏塔 6 和硝酸浓缩塔 12 为填料塔、板式塔或泡罩塔。
- [0148] 作为一种优选的实施方式,所述填料塔中装填的填料为乱堆填料或高效规整填料;所述乱堆填料的形状为马鞍形、拉西环、鲍尔环、车轮状、矩鞍环、球状或柱状;所述高效规整填料为波纹填料、格栅填料、脉冲填料。。
- [0149] 所述加氢板式反应器 17 可以为板式反应器、管式反应器或管式 - 板式复合型反应器;
- [0150] 作为一种优选的实施方式,所述加氢反应器 17 为板式固定床加氢反应器;
- [0151] 所述板式固定床加氢反应器的中心设有板片组固定腔,所述板片组固定腔内设有板片组,所述板片组固定腔还设有底部入口和顶部出口;所述板片组固定腔的外壁到板式固定床加氢反应器的内壁之间设有催化剂床层;所述催化剂床层内装填有加氢反应催化剂,所述催化剂床层还设有顶部入口和底部出口;在所述板式固定床加氢反应器的底部,所述板式固定床加氢反应器的底部冷媒进口与所述板片组固定腔的底部入口经管线连接,所述催化剂床层的底部出口与所述板式固定床加氢反应器的底部出料口经管线连接;在所述板式固定床加氢反应器的顶部,所述板式固定床加氢反应器的顶部进料口与所述催化剂床层的顶部入口经管线连接,所述板片组固定腔的顶部出口与所述板式固定床加氢反应器的顶部冷媒出口经管线连接。
- [0152] 作为一种优选的实施方式,所述膜分离器 28 由 1 ~ 100 中空纤维膜组件并联或串联连接组成。
- [0153] 如图 1、图 2 所示,为利用本实用新型所提供的一种工业合成气高压羰化生产草酸二甲酯并加氢制乙二醇的装置系统进行生产的工艺流程:
- [0154] 来自管道 18 的 NO、来自管道 26 的新鲜甲醇以及分 2 ~ 8 路进料的 O₂ 在酯化反应塔 9 中进行气液逆流接触发生酯化反应,塔顶生成的 MN 混合气经管道 23 和来自管道 39 的变压吸附罐的回收气相汇合后经管道 24 进入脱水塔 10 进行脱水处理,脱水后的干燥气经管道 25 与来自管道 1 的 CO 和管道 2 的 N₂ 混合后作为羰化反应原料气进入管道 3。酯化反应塔 9 中的塔釜为含有大量甲醇的酸性废液,除按一定量通过管道 20 回流至酯化反应塔 9,其余酸性废液通过管道 21 与同时来自管道 33 的甲醇酸性废液进入甲醇回收塔 11 进行甲醇回收;甲醇回收塔 11 塔顶产生的甲醇轻组分经过管道 28 后分流,除一部分通过管道 29 进入 MN 回收塔 15 中做洗涤液外,其它部分汇同来自管道 26 的新鲜甲醇,通过管道 22 作为酯化反应塔 9 的醇源;甲醇回收塔 11 塔釜产生的含酸废水通过管道 27 进入硝酸浓缩塔 12 进行硝酸提浓。
- [0155] 来自管道 3 的羰化反应原料经出口换热器 I 3 与从羰化反应器 1 底部出料的羰化反应产物换热后,从羰化反应器 1 的顶部进入催化剂床层进行羰化反应;同时来自系统外的精制水通过管道 8 进入汽包 I 2 中,汽包 I 2 中的冷媒通过管道 9 从羰化反应器 1 底部进入板片组固定腔与催化剂床层进行热交换,移出反应产生的热量,加热后的冷媒为汽液混合物,从羰化反应器 1 的顶部引出后进入汽包 I 2 进行气液分离,产生的低压饱和蒸汽通

过管道 7 进入界外低压蒸气回收系统进行回收利用。羰化反应产物经出口换热器 I 3 换热后进入第一气液分离器 4 发生气液分离,含有大部分 DMC(碳酸二甲酯)的气相组分经管道 11 进入 甲醇洗涤塔 7,并与来自管道 57 的回收甲醇逆流接触;第一气液分离器 4 塔釜 DMO 重组分经管道 10 以及甲醇洗涤塔 7 塔釜中含有 MN(亚硝酸甲酯)、DMC 和 DMO(草酸二甲酯)的甲醇洗液经管道 12 进入甲醇精馏塔 5,两股物流逆流接触,进行萃取分离;甲醇洗涤塔 7 塔顶的气相轻组分大部分通过羰化循环压缩机 8 经管道 17 进入酯化反应塔 9 循环利用,少部分作为驰放气经过管道 32 进入 NO 回收塔 13 进行回收处理;甲醇精馏塔 5 塔顶回收的甲醇和亚硝酸甲酯混合物通过管道 14 循环至酯化反应塔 9 再利用,塔釜重组分通过管道 13 进入 DMO 精馏塔 6;DMO 精馏塔 6 塔顶得到 DMC 产品,塔釜草酸二甲酯组分进入管道 15 作为加氢反应的原料。

[0156] 硝酸浓缩塔 12 塔顶主要为含酸废水通过管道 30 排至界区外进行环保处理,塔底提浓的浓硝酸经管道 31 进入 NO 回收塔 13 作为酸源和来自管道 57 的回收甲醇与来自管道 32 的驰放气逆流接触发生酯化再生反应以回收驰放气中的 NO;NO 回收塔 13 塔釜含有甲醇的硝酸废液通过管道 33 进入到甲醇回收塔 11 进行循环回收,塔顶生成的含 MN 的轻组分则经压缩机 14 增压后进入 MN 回收塔 15。在 MN 回收塔 15 中与来自管道 29 的回收甲醇逆流接触,洗脱掉其中的 MN,并从塔釜经过管道 36 进入酯化反应塔 9,塔顶气相轻组分通过管道 37 进入变压吸附罐 16,经过变压吸附,脱除 CO₂后的含 CO 的混合气通过管道 39 进入脱水塔 10,而脱除的 CO₂气体可作为排放至界区外进行处理。

[0157] 来自管道 54 的工业氢气和来自管道 53 的循环气混合后经加氢循环压缩机 25 加压后进入管道 55,然后与来自管道 15 的草酸二甲酯组分以及来自管道 68 的回收氢气混合作为加氢反应原料,从管道 40 进入出口换热器 II 20,与从加氢反应器 17 底部引出的加氢反应产物进行热交换,然后从加氢反应器 17 的塔顶进入催化剂床层进行催化加氢反应;与此同时,来自系统外的精制水通过管道 48 进入汽包 II 18,汽包 II 18 中的冷媒通过管道 49 从加氢反应器 17 的底部进入板片组固定腔与催化剂床层进行热交换,移出反应产生的热量,加热后的冷媒为汽液混合物,从加氢反应器 17 的顶部引出后进入汽包 II 18 进行气液分离,产生的低压饱和蒸气通过管道 47 进入界外低压蒸气回收系统进行回收利用。加氢反应产物经换热后从管道 44 进入高压气液分离器 21 进行气液分离,气相部分经过管道 51 后大部分作为循环气进入管道 53 进行循环,剩余一部分气体通过管道 52 进入低压气液分离器 26 进行气液分离;低压气液分离器 26 中的液相甲醇通过管道 64 流出,气相部分则通过管道 65 和来自管道 58 的不凝气汇合后通过管道 66 进入甲醇吸收罐 27 进行进一步脱除甲醇,脱液后的气体从管道 67 进入膜分离器 28,经过膜系统的回收处理,除一小部分 CO₂、CO 和 CH₄ 等不凝气从管道 69 驰放,大部分回收的 H₂ 经增压后进入管道 68 循环利用。

[0158] 从高压气液分离器 21 分离出来的液相乙二醇粗产品从管道 50 流出,经与来自管道 64 液相甲醇汇合后进入甲醇分离塔 22;甲醇分离塔 22 塔顶通过管道 58 驰放一定量的不凝气进行回收,塔顶液相轻组分进入管道 57,塔釜液相通过管道 56 进入轻组分精馏塔 23 中进行分离;轻组分精馏塔 23 塔顶轻组分乙醇、乙醇酸甲酯等轻组分通过管道 60 进入界区外醇回收装置进行回收,塔釜多元醇混合物则通过管道 59 进入乙二醇产品塔 24 中进行进一步纯化,其中主要含 1,2-BDO、乙二醇的混合轻组分通过管道 63 进行进一步回收处理,塔身上部侧线产出的乙二醇通过管道 62 作为产品采出,塔釜为含有少量乙二醇和乙二醇缩

聚物的混合物进入界区外处理。

[0159] 开车初期,使用开工加热器 19 对加氢反应原料进行加热,热源采用低压蒸汽,来自管道 40 的加氢原料进入管道 45 经开工加热器 19 预热至床层入口温度后经管道 46 和管道 42 从加氢反应器 17 的顶部进入催化剂床层进行加氢反应。

[0160] 利用上述工艺流程进行工业生产的实例如下:

[0161] 来自甲醇洗涤塔的塔顶轻组分(组成:MN:5.22v%, CO:22.12v%, N₂:58.5v%, NO:11.14v%, CO₂:0.63v%, 甲醇 1.57v%, 其它:0.82v%)及来自界区外的 NO 混合后进入酯化反应塔 9(内径 50mm, 高度 2600mm, 理论塔板数 25, 塔板结构为填料塔)从第 25 块塔板处进料,O₂ 分 3 路分别从第 22、第 23 和第 25 块塔板处进入酯化反应塔 9,与从塔顶第 1 块塔板处进料的新鲜甲醇和来自甲醇回收塔 11 的回收甲醇混合液、第 5 块进料的来自甲醇精馏塔 5 回收的甲醇和亚硝酸甲酯混合物以及来自 MN 回收塔 15 塔釜的含亚硝酸甲酯的醇溶液以及从第 10 块进料的塔釜回流液在塔内进行气液逆流接触,发生酯化反应(其中 O₂、NO 和甲醇的摩尔配比为:0.1:0.6:50)。酯化反应塔 9 塔顶温度为 50℃,塔釜温度为 93℃,反应区温度为 70±10℃,反应压力为 2MPa。酯化反应塔 9 塔釜出料(组成:甲醇:71.8wt%, MN:8.0wt%, 反应生成的酸及水等其它重组分 20.2wt%)经采出后进入甲醇回收塔 11 回收处理。酯化反应塔 9 塔顶气相组分(组成:MN:10.05v%, CO:26.42v%, N₂:55.88v%, NO:5.2v%, CO₂:0.60v%, 甲醇 1.57v%, 其它:0.28v%)则进入脱水塔 10 脱水。经脱水塔 10(吸附剂为 4A 分子筛,操作温度:43℃;压力:1.9MPa,两台分子筛干燥器 A 和分子筛干燥器 B 交替运行和再生)的脱水后,得到含水量为 60ppm 的干燥气。

[0162] 酯化反应塔 9 塔釜的含酸废醇液进入甲醇回收塔 11(内径 50mm, 高度 2100mm, 理论塔板数 20 块, 内装高效规整填料, 塔顶温度 120℃, 塔底温度为 140℃, 塔顶压力 0.7MPa, 塔顶轻组分的回流比 1.2, 塔顶为含甲醇的轻组分(组分:甲醇:90wt%, MN:8wt%, H₂O:2wt%)一部分(占比 75wt%)与补充新鲜甲醇汇合,进入酯化反应塔 9 的顶部,剩余作为 MN 回收塔 15 中的洗涤液;甲醇回收塔 11 塔釜含酸废水进入硝酸浓缩塔 12 进行硝酸提浓。

[0163] 羰化反应器 1(板式固定床反应器,内径:320mm,高为 2000mm),中心设有板片组固定腔,板片组固定腔内设有 3 组板片,每组 3 块板片;板片组固定腔的外壁到羰化反应器 1 内壁之间设有催化剂床层,内装填羰化高压反应催化剂(上海戊正工程技术有限公司市售催化剂,催化剂商品牌号为 DMO-0701T)。来自脱水塔 10 的干燥气与作为羰化反应原料的脱氢处理后工业级 CO(99v%)和作为惰性气源的氮气混合后经出口换热器 I 3 与羰化反应产物换热后,预热至 95℃,首先从羰化反应器 1 的顶部进入,然后经径向流动方式进入催化剂床层进行羰化反应(催化剂床层热点温度 130℃,反应压力为 1.8MPa,气时空速为 10000h⁻¹);羰化产物然后进入出口换热器 3 换热后进入第一气液分离器 4,在此进行气液分离。

[0164] 所述羰化反应器 1 板片组固定腔冷媒为水介质。来自系统外的精制水进入汽包 I 2 补充进水,汽包 I 中的水进入羰化反应器 1 中板片组固定腔与催化剂床层进行热交换,移出反应产生的热量,加热后的水为汽液混合物,进入汽包进行气液分离,产生的低压饱和蒸汽送往界区外低压蒸汽管网进行回收利用。

[0165] 第一气液分离器 4 引出的液相(甲醇:1.16wt%, DMC:0.45wt%, DMO:97.6wt%,

其它 0.79wt%) 作为萃取剂进入甲醇精馏塔 5 中进行分离 ; 引出的含 DMC 的混合气相组分进入甲醇洗涤塔 7 (内径 :50mm, 高为 3200mm, 理论板数为 30 块, 内装高效规整填料, 塔顶温度为 28.1 ℃, 塔釜温度为 39.8 ℃, 塔顶压力为 1.5MPa) 通过与甲醇分离塔 22 回收甲醇 (含量 99.9wt%) 逆流接触, 将混合气中的 DMC 和 DMO 洗脱, 甲醇洗涤塔 7 顶部的气相轻组分大部分通过羰化循环压缩机 8 进入酯化反应塔 9 , 将羰化反应生成的氮氧化物进行循环利用 ; 少部分不凝气 (气体占比 0.5v%) 作为驰放气进入 NO 回收塔 13 进行回收处理 ; 甲醇洗涤塔 7 塔釜液相进入甲醇精馏塔 5 中进行分离。

[0166] 甲醇精馏塔 5 (内径 :50mm, 高为 2600mm, 萃取精馏塔, 理论板数为 25 块, 内装高效规整填料, 塔顶温度为 73.12 ℃, 塔釜温度为 185.0 ℃, 塔顶压力为 0.1MPa) 塔顶的轻组分 (甲醇 :88.2wt%, MN:11.8wt%) 进入酯化反应塔 9 作为醇源之一, 塔釜中含有 DMC 和 DMO 的重组分进入 DMO 精馏塔 6 进行分离。

[0167] DMO 精馏塔 6 (内径 :50mm, 高为 3000mm, 理论板数为 28 块, 内装高效规整填料, 塔顶温度 103 ℃, 塔釜温度 180 ℃, 常压操作, 回流比 50), 塔顶 DMC 作为产品进行收集 (DMC 产品纯度为 99.41wt%) ; 塔釜重组分 (DMO 纯度为 99.9wt%) 全部作为加氢工段 的原料。

[0168] 所述硝酸浓缩塔 12 (内径 32mm, 高度 850mm, 理论塔板数 8 块, 内装高效规整填料, 塔顶温度 64 ℃, 塔釜温度为 87 ℃, 塔顶压力 0.15MPa, 回流比 0.05) 中, 塔顶主要为含酸废水排至界区外进行环保处理, 塔釜提浓产生浓度为 68wt% 的浓硝酸, 作为 NO 回收塔 13 的酸源。

[0169] NO 回收塔 13 (内径 :32mm, 高为 2100mm, 理论板数为 20 块, 内装高效规整填料, 塔顶温度为 50 ℃, 塔釜温度为 100 ℃, 塔顶压力为 1.4MPa) 中, 所述来自甲醇洗涤塔 7 的驰放气从第 20 块塔板处进料, 从第 1 块塔板处进料的来自甲醇分离塔 22 的回收甲醇 (99.9wt%) 和从第 8 块塔板处进料的来自硝酸浓缩塔 12 的浓硝酸逆流接触发生酯化再生反应。所述驰放气中 NO 、提浓硝酸中的 HNO₃ 、甲醇的摩尔比为 1:2.5:20 。 NO 回收塔 13 的塔顶轻组分 (组成 :CO:21.1v% 、 CO₂:0.6v% 、 MN:20.8v% 、 N₂:55.7v% , 甲醇 :1.8v%) 经压缩机 14 增压进入 MN 回收塔 15 ; NO 回收塔 13 塔釜重组分 (组成 : 甲醇 71.8wt% , 反应生成的酸及水等其它重组分 28.2wt%) 进入甲醇回收塔 11 的第 3 块塔板进行回收。

[0170] MN 回收塔 15 (内径 :32mm, 高为 3200mm, 理论板数为 30 块, 内装高效规整填料, 塔顶温度为 30.8 ℃, 塔釜温度为 41.3 ℃, 塔顶压力为 2MPa) 中的进料与从第 1 块塔板进料的来自于甲醇回收塔 11 的回收甲醇逆流接触, 吸收进气中的大量 MN, 其余气体 (组成 :CO:27.3v% , CO₂:0.8v% , N₂:71.9v% ,) 从塔顶进入变压吸附罐 16 , 塔釜中的物料 (组成 : 甲醇 :79.3mol% , MN :20.7mol%) 则进入酯化反应塔 9 的第 5 块塔板进行回收利用。所述 MN 回收塔 15 的塔顶气相经变压吸附罐 16 变压吸附, 净化后的气体 (N₂:72v% , CO :28v%) 进入脱水塔 10 处理后进入羰化反应器 1 , 并将 0.95v% 气体 (组成 :CO₂ 为 99.8v%) 排放至界区外进行处理。

[0171] 加氢反应器 17 (板式固定床加氢反应器, 内径 :325mm, 高为 900mm) , 中心设有板片组固定腔, 板片组固定腔内设有三组板片, 每组 3 块板片 ; 板片组固定腔的外壁到加氢反应器内壁之间设有催化剂床层, 内装填加氢反应催化剂 : 上海戊正工程技术有限公司市售催化剂, 催化剂商品牌号为 MEG-801T) 。

[0172] 工业级 H₂ (纯度为 99.9v%) 和来自高压气液分离器 21 的循环气 (组成 : 氢气

96v%，甲烷 0.05v%，氮气 0.02v%，一氧化碳 0.02v%，甲醇 3v%，其它 0.91v%) 经加氢循环压缩机 25 压缩后与来自 DMO 精馏塔 6 塔釜的草酸二甲酯 (99.9% wt) 汇合后进入加氢板式反应器 17 的出口换热器 II 20 预热至 175℃后，首先从加氢反应器 17 的顶部进入，然后经径向流动方式进入催化剂床层进行加氢反应 (催化剂床层热点温度 190℃，反应压力为 3.0MPa, 液时空速为 2.8Kg/Kg. h) ; 加氢产物从底部出料后进入出口换热器 II 20 换热后进入高压气液分离器 21，在此进行气液分离。

[0173] 开工初期，经出口换热器 II 20 的物料进入开工加热器 19 进行预热，预热后的气体作为原料气达到催化剂床层入口温度后进入催化剂床层进行加氢反应。

[0174] 加氢反应器 17 板片组固定腔冷媒为水介质。来自系统外的精制水进入汽包 II 18 补充进水，汽包 II 18 中的水进入加氢反应器 17 中板片组固定腔与催化剂床层进行热交换，移出反应产生的热量，加热后的水为汽液混合物，进入汽包 II 进行气液分离，产生的低压饱和蒸汽送往界区外低压蒸汽管网进行回收利用。

[0175] 加氢产物经高压气液分离器 21 分离后，气相大部分作为循环气进入加氢循环压缩机 25，剩余不凝气 (气体占比 1.2v%) 进入低压气液分离器 26，高压气液分离器 21 引出的液相 (甲醇 :50.1wt%，乙二醇 :48.55wt%，乙醇酸甲酯 :0.06wt%，乙醇 :0.39wt%，BDO:0.12wt%，其它 0.78wt%) 进入甲醇分离塔 22 中进行分离。低压气液分离器 26 分离的液相进入甲醇分离塔 22 中进行分离，气相经甲醇吸收罐 27 (内径 160mm, 高度 900mm) 进一步脱除甲醇后，其中的气相 (组成 : 氢气 97v%，甲烷 0.15v%，氮气 0.06v%，一氧化碳 0.27v%，其它 2.52v%) 进入膜分离器 28 进行回收利用。经过膜分离器分离后的氢气 (纯度为 99.9v%) 经出口换热器 II 预热后进入加氢板式反应器 17，只有少部分富甲烷等不凝气作为驰放气排出界外进行再回收。

[0176] 甲醇分离塔 22 (内径 :50mm, 高为 2600mm, 理论板数为 25 块，内装高效规整填料，塔顶温度为 50.82℃，塔釜温度为 171℃，塔顶绝对压力为 90kPa) 中，物料在第 12 块塔板处进料，塔顶不凝气进入甲醇吸收罐 27 处理后进入膜分离器 28，塔顶回流比 1.6，塔顶出料 (99.9wt% 的甲醇，0.1wt% 其它低沸点成分) 采出后分别进入甲醇洗涤塔 7 和 NO 回收塔 13；甲醇分离塔 22 塔釜重组分 (组成 :96wt% 乙二醇，0.12wt% 乙醇酸甲酯，2.68wt% 1.2-BDO, 0.8wt% 乙醇，0.4wt% 其它组分) 进入轻组分精馏塔 23。

[0177] 轻组分精馏塔 23 (内径 :50mm, 高为 4000mm, 理论板数为 40 块，内装高效规整填料，塔顶温度 83.8℃，塔釜温度 146.9℃，塔顶绝对压力 16kPa，塔顶回流比 50)，塔顶引出乙醇粗产品 (98wt% 乙醇，2wt% 乙醇酸甲酯) 送至界区外进行收集处理；塔釜重组分 (97.9wt% 乙二醇，2.1wt% 1.2-BDO) 乙二醇产品塔 24 中。

[0178] 乙二醇产品塔 24 (内径 50mm, 高度 6500mm, 塔理论板数 60 块，内装高效规整填料，塔顶温度 130℃，塔釜温度为 170.1℃，塔顶绝对压力 5kPa) 中，塔顶回流比 98，塔顶采出 (组分 :1,2-BDO 为 19.79wt% ; 乙二醇为 80wt%，其它 0.21wt%) 至界区外作为副产品回收，塔釜为含有少量乙二醇和乙二醇缩聚物进行界区外处理，乙二醇产品塔 24 塔身侧线第 5 块塔板处则采出最终产品乙二醇 (含量为 99.99wt%)。

[0179] 上述实施例仅示例性说明本实用新型的原理及功效，而非用于限制本实用新型。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下，对上述实施例进行修饰或改变。因此，凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本实用新型所揭示的精神与技术思

想下所完成的一切等效修饰或改变，仍应由本实用新型的权利要求所涵盖。

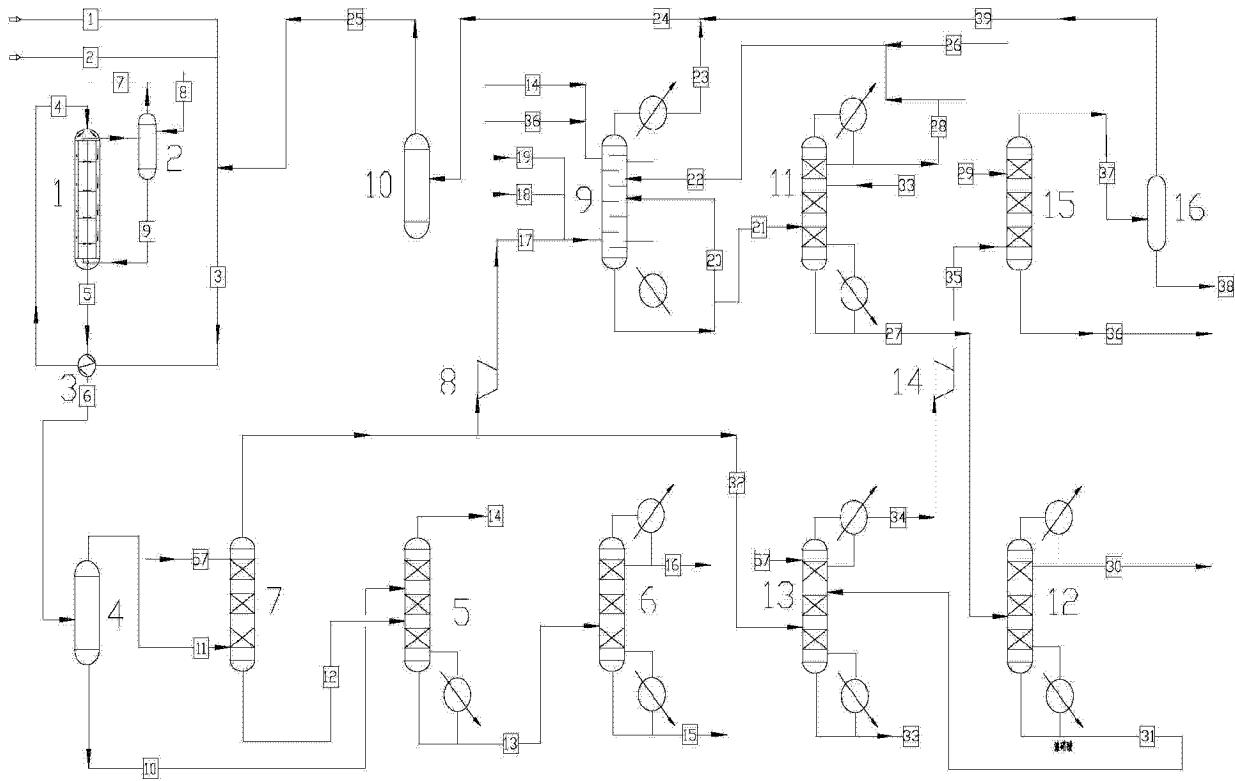


图 1

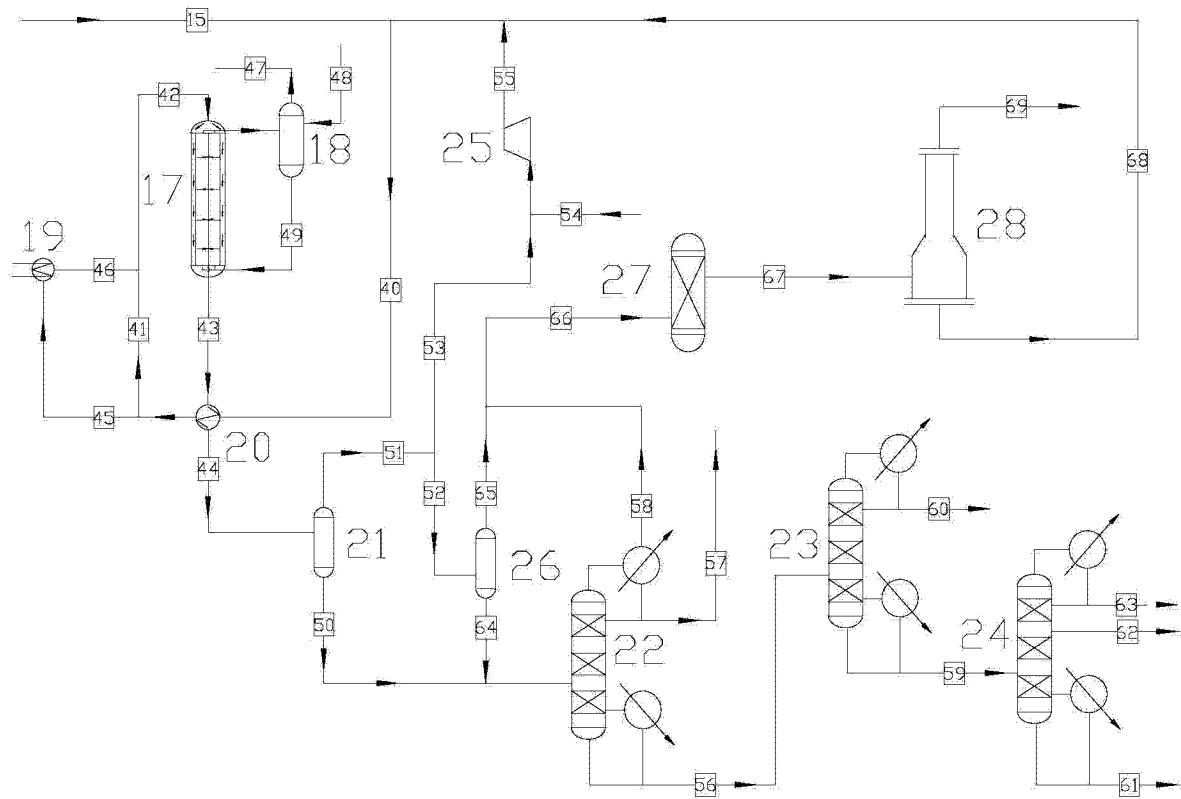


图 2