

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 31/04

C07C 29/152

C07C 69/06 C07C 67/36

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98106506.6

[45] 授权公告日 2001 年 1 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1061027C

[22] 申请日 1998.2.20 [24] 颁证日 2000.12.1

[21] 申请号 98106506.6

[73] 专利权人 中国科学院山西煤炭化学研究所

地址 030001 山西省太原市 165 信箱

[72] 发明人 刘振宇 朱珍平 令狐文生

杨建丽 钟 炳

[56] 参考文献

CA1175798 1984.10.9 \_

EP113709 1986.10.8 \_

审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 中国科学院山西专利事务所

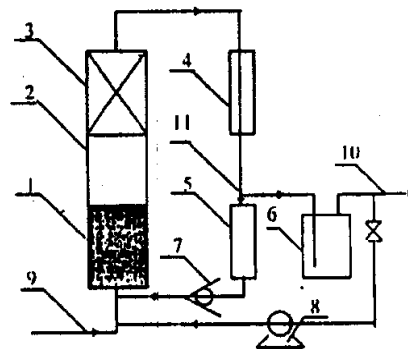
代理人 魏树巍 张承华

权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 一种低温两步合成甲醇反应分离一体化系统

[57] 摘要

一种低温两步合成甲醇反应分离一体化系统,是由反应器、冷凝器(4)、甲醇补给器(5)、产品储罐(6)、单向阀(7)组成。本发明具有两段一体化反应器由两个反应区构成,两反应区温度可分别控制,使甲醇羰基化和甲酸甲酯氢解可同时在最佳温度下操作,既简化了反应器,在较温和条件(低温、低压)下得到了较高的 CO 单程转化率,易于连续操作,目前开发的各种催化剂均可应用于本反应器,而不受其活性温度的限制等特点。



ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种低温两步合成甲醇反应分离一体化系统,是由反应器、冷凝器(4)、甲醇补给器(5)、产品储罐(6)、单向阀(7)组成,其特征就在于反应器是由下部的鼓泡床第一反应区(1)、中间的气相区(2)和上部的固定床第二反应区(3)构成,合成气进入鼓泡床第一反应区(1)进行甲醇羰基化反应,反应生成的气态甲酸甲酯及未反应的CO、H<sub>2</sub>经气相区(2)进入固定床第二反应区(3)进行甲酸甲酯氢解反应,生成的气态甲醇及未反应的气体进入冷凝器(4),冷凝后的甲醇液体一部分经补给器(5)、单向阀(7)返回第一反应区(1)以补充消耗的甲醇,另一部分进入产品储罐(6),未反应的气体可排空或重新进入第一反应区(1)参加反应。
2. 根据权利要求1所述的一种低温两步合成甲醇反应分离一体化系统,其特征就在于所述的进甲醇补给器与进产品储罐的管道相通,且交接口处高度要与鼓泡床第一反应区(1)的液面相同。

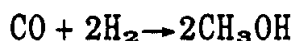
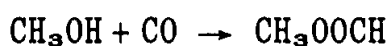
# 说 明 书

## 一种低温两步合成甲醇反应分离一体化系统

本发明属于一种低温两步合成甲醇反应分离一体化系统。

甲醇是一种重要的基础化工原料，同时又是一种清洁的燃料，近年来甲醇生产愈来愈受到人们的重视。目前工业上甲醇由一氧化碳直接加氢制得。此反应是一个受热力学平衡限制的强放热反应，在目前工业操作条件(50 大气压、250℃、 $H_2:CO = 2$ )下，一氧化碳的理论单程转化率为 50%，一氧化碳实际单程转化率只有6-12%。大量未反应气体的高压循环，增加了甲醇合成的成本。目前，合成甲醇研究的重点在于降低合成温度，提高一氧化碳的单程转化率，从而降低甲醇成本。

在100℃下，一氧化碳的理论单程转化率可达到90%，因而经由甲酸甲酯低温两步合成甲醇法近年来受到研究者的高度重视。该过程由如下两步反应组成：



目前，低温两步合成甲醇的反应装置有双反应器系统和单反应器(浆态床、鼓泡床等)系统。双反应器系统具有反应温度低，一氧化碳单程转化率较高，传热较好等优点。与此同时，存在一个较大的缺点，增加了设备投资及操作费用。单一反应器系统使两步反应在一个反应器中同时进行，简化了反应器结构，降低了成本，是低温两步合成甲醇的一个重大改进。然而，单一反应器系统也存在一些固有缺点，使其难以满足工业化的要求：  
1. 在目前的催化水平下，由于甲醇羰基化和甲酸甲酯氢解的最佳操作温度不同，在单一反应器中两个反应不能同时在各自的最佳温度下进行，难以获得具有工业意义的时空收率；2. 该过程是一三相(固相、液相和气相)反应过程，存在产物和催化剂(特别是产物与第一步羰基化均相催化剂)的分离问题；难以实现反应的连续化；3. 原料气中大量高浓度CO与氢解催化剂的接触，加剧了催化剂的中毒。

本发明的发明目的是提供一种低温两步合成甲醇反应分离一体化系统，该系统能达到两个反应同时在各自的最佳温度下进行反应，产物和催化剂自然分离连续化生产。

本发明的发明目的是这样实现的，它是由反应器、冷凝器、产品储罐、甲醇补给器、单向阀组成，其特征在于反应器是由下部的鼓泡床第一反应区，中间的气相区和上部的固定床第二反应区构成，合成气进入鼓泡床，第一反应区进行甲醇羰基化反应，反应生成的气态甲酸甲酯及未反应的CO、

H<sub>2</sub>经气相区进入固定床,第二反应区进行甲酸甲酯氢解反应,生成的气态甲醇及未反应的气体进入冷凝器,冷凝后的甲醇液体一部分经甲醇补给器、单向阀返回第一反应区以补充消耗的甲醇,另一部分进入产品储罐,未反应的气体可排空或重新进入第一反应区参加反应。

如上所述的进甲醇补给器与进产品储罐的管道相通,且交接口处高度与第一反应区的液面相同,用以维持第一反应区中溶液的液位。

本发明与现有技术相比具有如下优点:

(1) 两段一体化反应器由两个反应区构成,两反应区温度可分别控制,使甲醇羰基化和甲酸甲酯氢解可同时在最佳温度下操作,既简化了反应器,又提高了CO的单程转化率。

(2) 第一反应区的反应为气液反应,第二反应区的反应为气固反应,产物与催化剂自然分离。

(3) 进入第二反应区的反应气中CO浓度降低,减缓了氢解催化剂的中毒。

(4) 易于连续操作。

(5) 目前开发的各种催化剂均可应用于本反应器,而不受其活性温度的限制。本发明的实施例结合附图说明如下:

图1为本发明的反应步骤和反应器示意图。

如图所示,1是反应器下部的鼓泡床第一反应区,2是反应器中部的气相区,3是反应器上部的固定床第二反应区,4是冷凝器,5是甲醇补给器,6是产品储罐,7是单向阀,8是循环泵,9是合成气入口,10是尾气排放口,

11是进甲醇补给器5管道与进产品贮罐6管道相通处,且该处与鼓泡床第一反应区1内的液面等高,以维持第一反应区1内的液位。

流速为100ml/min一定压力的原料(H<sub>2</sub>:CO=2)由合成气入口9进入鼓泡床第一反应区1,在80℃、3.4MPa、甲醇钾溶液(以甲醇为溶剂)为催化剂的条件下进行甲醇羰基化反应,反应生成的气态甲酸甲酯及未反应的CO、H<sub>2</sub>经气相区2进入固定床第二反应区,在190℃、3.4MPa、Cu/Cr催化剂的条件下进行甲酸甲酯氢解反应,生成的气态甲醇与固体催化剂自然分离,气态甲醇和未反应的气体一同进入冷凝器4,冷凝为液体的甲醇一部分经甲醇补给器5、单向阀7返回第一反应区1,以补充其中消耗的甲醇,其余部分甲醇流入产品储罐6中,未反应的气体可从尾气排放口10排空,或经循环泵8进入鼓泡床第一反应区1内,用于增加其利用率。经测定,CO单程转化率为11.85%。

# 说明书附图

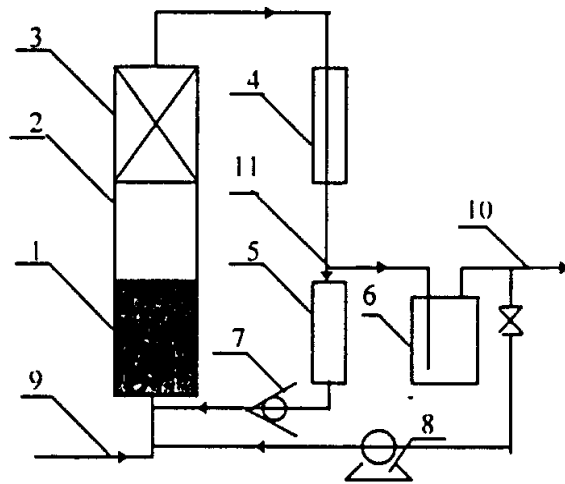


图 1