

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 00101883.3

[51] Int. Cl.

C07C 27/04 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)

C07C 29/151 (2006.01)

C07C 43/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349839C

[22] 申请日 2000.2.2 [21] 申请号 00101883.3

[30] 优先权

[32] 1999. 2. 2 [33] DK [31] PA199900132

[73] 专利权人 赫多特普索化工设备公司

地址 丹麦灵比

[72] 发明人 J·豪加尔德 B·沃斯

[56] 参考文献

US4590176 1986.5.20

审查员 宗 绮

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

从合成气合成甲醇/二甲醚混合物的方法

[57] 摘要

提供了一种从化学计量基本上平衡的合成气，通过新的合成步骤的结合，生产富含 DME 的 DME/甲醇混合物的改进方法。

1. 从基本上化学计量平衡的 $H_2/CO/CO_2$ 合成气的新鲜气流生产富含二甲醚的二甲醚/甲醇产品混合物的方法, 该方法包括以下步骤:

(a) 将合成气流通过冷却反应器, 形成富含甲醇的流出物气流, 该冷却反应器含有由合成气形成甲醇中使用的具有活性的催化剂, 其中该合成气包括补充合成气和未转化的循环合成气的混合合成气;

(b) 将来自步骤(a)的流出物通过绝热反应器以形成进一步富含二甲醚的合成气流, 其中该绝热反应器具有包含在甲醇形成中为活性的催化剂和在甲醇脱水中为活性的催化剂的物理混合物的床, 以及包含在甲醇脱水中为活性的催化剂的床;

(c) 排出来自步骤(b)的富含二甲醚的合成气流, 并将其分离为富含二甲醚的二甲醚/甲醇产品混合物和部分转化的合成气流; 和

(d) 将预定量的部分转化的合成气流循环到合成气的补充气流中, 形成步骤(a)的合成气流; 该方法的特征在于

(e) 在步骤(a)中合成气流通过冷却反应器之前, 从合成气流分离一个旁路气流, 并在步骤(b)中与催化剂接触之前, 混合该旁路气流与富含甲醇的合成气, 其中该富含甲醇的合成气是由步骤(a)得到的流出物气流。

从合成气合成甲醇/二甲醚混合物的方法

本发明涉及从基本上化学计量的含有 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ 的平衡合成气合成甲醇和二甲醚(DME)的方法。

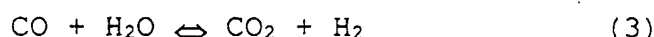
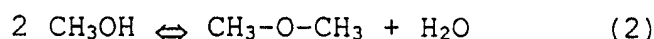
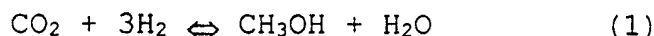
有高DME/甲醇比的产品混合物在大多数情况下作为富含DME的产品是优选的,并且有较高的产品价值。

所得的最终DME/甲醇比产品是纯DME产品,目前,主要是在固定床反应器中,使用脱水催化剂通过甲醇脱水的方法以很高的价值生产该产品。回收具有高纯度DME的产品的精馏过程是气溶胶工业的需要。

在很多情况下,富含DME的DME/甲醇粗产品混合物是能够满足需要的,但是如果能够以比甲醇脱水低的价格获得,则优选纯的DME产品。文献中描述了某些方法,其中通过在从合成气合成甲醇和甲醇脱水中使用催化剂活化,通过从合成气联合合成,与甲醇联合在一起直接生产DME(DD 专利 № 291,937;EP 专利 № 164,156;EP 专利 № 409,086;GB 专利 :GB 2,093,365;GB 2,097,383;和GB 2,099,327;US 专利 № 4,417,000;US 5,254,596;US 4,177,167;US 4,375,424;US 4,098,809;DE 专利 3220547 ; DE3201155 ; DE3118620 ; DE2,757,788;DE 2,362,944;DK 专利 № 6031/87;DK 2169/ 89)。

合成气转化阶段使用的合适的催化剂包括通常使用的甲醇催化剂,如铜和/或锌和/或铬基催化剂及甲醇脱水催化剂,一般包括氧化铝或硅酸铝作为活性化合物,载于物理状态混合物中或层床中,如W0 96/23755所述。

从合成气联合合成甲醇和DME按照以下反应流程进行(当平衡向右移动时,所有平衡反应步骤是放热的)。



反应1和3采用从合成气制备甲醇中的活性催化剂催化,反应2采用甲醇脱水中的催化剂催化。联合催化剂,即在从合成气生成甲醇中及在甲醇脱水中都有活性的催化剂,能够催化所有三个反应。联合法

生成甲醇(MeOH)和DME产品受到化学平衡的限制。合成气转化成联合产品的平衡转化率随着压力增加和降低反应器出口温度而增加。

典型的合成条件是温度200-310℃, 压力40-120 kg/cm²。

通常未转化的合成气从合成反应器的联合产品下游中分离, 并且通过循环压缩机被循环, 以便得到高的合成气总转化率。从循环的合成气中分离产品的程度决定合成气每次通过的平衡转化率, 甲醇主要是在中等压力下通过简单浓缩被除去, 如在低价得到的反应器流出物的温度下浓缩, 例如用冷却水冷凝; 而从合成气充分分离DME或者需要在低温下, 以实际上比冷凝水更高的价格, 淋洗冷却, 或者需要高压浓缩, 或两者结合。因此增加产品中DME的含量就增加从合成中回收DME/甲醇产品的费用。

在水的高分压条件下观察到, 在形成甲醇中活化的催化剂位点上增加的去活化作用, 这限制了在操作条件下用于合成甲醇的催化剂活性。

和生成甲醇比较, 联合催化剂脱水作用反应性随着反应温度更迅速地增加, 同时脱水的平衡转化对于温度较少敏感。

甲醇的合成作用在高温下易于去活化(例如高于310℃), 而脱水作用更稳定。

同样, 合成气的组成决定着可以得到的转化率。通常, 要求高转化率时, 需要合成气组成具有满足下式的系数M约为2:

$$M = \frac{(n_{H_2} - n_{CO_2})}{(n_{CO} + n_{CO_2})}$$

其中 n_i 是组份i的摩尔数。

这时反应流程中的活性组份是化学计量平衡的。系数M是大约2的组成基本上是平衡的, 一般地, M值为1.8-2.2的组成是有代表性的, 实际上被认为是平衡的。

合成气的某些组成能够满足上述要求。合成气中的二氧化碳含量越高, 平衡转化率越低。

联合合成法可在装有联合催化剂的一个或多个固定床反应器中进行, 它们是冷却反应器, 反应热从反应床移去, 或者是绝热类型的反应器, 通常在系列中放置一定数量的中间冷却器, 以提供每次通过的适当转化率。在生产量高的情况下, 发现绝热反应器由于有利的经济

尺寸,对于冷却的反应器是优选的。一般为了得到高的转化率,使用三个绝热反应,中间有两个中间冷却器。

目前发现,和基本上以化学计量的平衡气为基础的上述直接合成法比较,新的联合方法提供了一种改进合成法,新的联合方法的步骤包括:

使未转化的循环合成气和补充合成气混合;

将混合的合成气加热到预定的甲醇反应器入口的温度;

任意分离一部分预热的混合合成气;

将其余的预热混合合成气在冷却反应器中(该冷却反应器装有从合成气合成甲醇的活性催化剂)进行转化,形成包括甲醇,水和未转化的合成气的冷却反应器流出物;

-任意将分离的气流加到冷却的反应器流出物中;

-将冷却反应器流出物通到一个或多个催化剂床,催化剂任意包括甲醇合成作用和/或进一步将合成气转化为DME的联合催化作用,以及包括将甲醇进一步转化为DME的脱水作用,形成DME反应器流出物;

-冷却DME反应器流出物;

-将冷却的DME反应器流出物分离为主要包括未转化合成气,其次包括惰性气体和数量减少的甲醇和DME的气流和主要包括联合甲醇和DME产品及水的气流;

-从所述主要包括未转化合成气的气流中分离净化气流;

-将主要包括未转化气体的其余气流通到压缩机,将气流的压力至少提高到补充的合成气的压力,提供未转化的循环合成气气流。

从合成气形成甲醇的活性催化剂可以选自常规使用的甲醇催化剂,如铜和/或锌和/或铬基的催化剂,甲醇脱水的催化剂可以选自常规使用的甲醇脱水催化剂,如氧化铝或硅酸铝。

当采用本发明的上述技术特征时,得到的利益是使联合合成步骤分成了至少两个最佳的步骤:

首先是纯的甲醇转化,在消除来自甲醇脱水产生的水的条件下,它转化了大部分的合成气,因此,提供了甲醇合成活性的较低去活化速率。

任意的第二步骤, 甲醇合成或者进一步推进来自合成气的甲醇合成转化的联合合成, 在较高的温度下, 甲醇以相对高的浓度存在于冷却反应器流出物中, 因此联合催化剂的脱水作用更有活性; 以及

第三, 在进一步升高温度时单独发生的甲醇脱水的反应步骤, 因此没有改变活性使来自脱水反应的水与一氧化碳转化成二氧化碳, 改进了用于循环目的的未转化合成气的质量, 进一步提高了DME反应器流出物中所需的DME含量。

本发明方案的其它优点是, 和维持甲醇作用去活化速率时采用的联合直接合成法相比, 合成能够在较高的压力下进行, 因为在甲醇作用的催化剂中存在较低的水浓度。高的合成压力也有利于从未转化的合成气中除去DME产品。本发明的方案通过较高合成压力改进的其它参数, 提供了每次通过的高转化率, 即在维持合成气总转化率的情况下能够减少循环合成气的量, 与在循环气体中维持产品的浓度相比, 这又产生了另外的优点。在加入到甲醇合成反应器中的合成气混合物中产品的浓度被降低了, 进一步提供了甚至更高可能的转化率, 或者能够降低从未转化气中分离DME的程度, 降低了分离DME产品的价格。

未转化合成气的较低循环速率降低了循环压缩机的容量和动力消耗。

在冷却甲醇合成反应器周围设置的任选旁路控制甲醇平衡途径, 并转移气相中的反应物到随后的甲醇催化剂或者联合催化剂床的入口, 又用于控制联合催化剂床的出口温度。

旁路的优点是, 温度控制的中间冷却器/加热器能够被去除, 同时能够控制从合成气的甲醇合成转化率。在第二和第三反应步骤之间消除另一温度调整使有可能在同一个绝热反应器内放置第二个和第三个床, 与联合直接合成比较, 减少了合成反应器的造价。

以下描述本发明的两个具体实施方案, 并且与直接联合合成的方案进行比较。

实施例 1

参考图 1, 该实施例是本发明的一个计算实例。

上述定义的合成气计量单位是 2.05, 合成压力是 107kg/cm^2 。

新鲜的(补充的)合成气和循环合成气混合, 预热到 225°C 。在进入装有甲醇合成活性催化剂的冷却反应器(R1)之前, 将反应器旁路气流

(15%)从反应器原料气流中分离,冷却反应器是沸腾水反应器类型,在反应器壁内侧的冷却管内装有催化剂,通过沸腾水除去反应热,沸水的压力和温度(265℃)控制着冷却反应器流出物的温度(274℃),旁路气流加入到冷却反应器流出物中,并且通入含有联合催化剂床和脱水催化剂床的绝热反应器(R2)。

旁路气流的数量决定混合物的温度(266℃),和紧接的联合催化剂绝热床中升高的温度(21℃),因此控制了脱水催化剂床入口的温度(287℃)。DME反应器流出物通过与合成气混合物热交换冷却,也进一步用一个或多个冷凝器冷却,最后通常冷却水冷却到35℃。

产品从未转化的合成气中分离,分离成净化气流和循环合成气流,循环合成气流用循环压缩机升压后和上述新鲜合成气混合进一步转化。

从该方法计算出的结果列于以下表1和2。

图1说明的上述实施例1代表的具体方案是本发明的一个改变,它改进了从合成气合成DME和甲醇的合成方法,但是按照本发明的基本特征,也可以提出其它的变化,因此图1不构成对于本发明或权利要求范围的限制。

实施例2

参考图2,该实施例不是本发明的计算实施例,而是一个比较计算实施例,用以说明直接DME合成方案的一个典型的方案。

合成气的组成和实施例1相同,合成压力减少到80kg/cm²,因为在联合合成情况下形成的水的分压将有力地使联合催化剂的甲醇作用失去活性,这也是将主要转化反应器从冷却型变为绝热型的原因,因为在冷却反应器配置中的循环速度实际上较低。

所有反应器(R1,R2和R3)都装有上述的联合催化剂。

新鲜的(补充的)合成气和循环合成气混合,并且预热到231℃,通入第一个绝热转化器(R1)。第一个反应器流出物达到305℃,然后在反应器中间冷却器中冷却到245℃,再通入下一个绝热反应器(R2),来自第二个反应器的流出物通过另一个中间冷却器和另一个转化反应器(R3),以使用冷却的合成气混合物及一个或多个其它热交换器通过热交换冷却。再进一步在所谓的冷交换器中冷却,然后骤冷到0℃,通入分离器,在那里将未转化的合成气从合成产品中分离。骤冷的气体在

冷却换热器中被加热,净化气流在用循环压缩机升压之前从合成气中分离,并且与新鲜的合成气混合。

实施例 3

参考图 1,在本发明的该计算实施例中,装在第二个反应器(R2)中的催化剂在从合成气合成甲醇中没有活性(如实施例 1),因此代表实施例 1 以外的另一个具体方案,从冷却反应器(R1)分离的旁路气流是 0%。

合成气的组成和压力与实施例 1 相同。

新鲜的(补充的)合成气和循环合成气混合,预热到 225℃。该混合物通入到冷却反应器(R1),R1 装有甲醇合成催化剂。冷却反应器类似于实施例 1 的冷却反应器,沸水温度为 265℃,富含甲醇的反应器流出物(273℃)通入反应器(R2),R2 装有脱水催化剂,在 R2 中甲醇转化为 DME 和水。DME 反应器流出物(305℃)通过热交换用合成气混合物冷却,进一步用一个或多个冷却器冷却,最后用一般的冷却水冷却到 35℃。如实施例 1 那样,产品从未转化的合成气中分离,并被分离为净化气流和循环气流,循环气流用循环压缩机升压后和新鲜的合成气混合,进行再转化。

该方法计算的结果列于以下表 1 和 2。

表 1

合成方法中组成的比较

液流位置	补充合成气			含甲醇流出物			浓缩物		
实施例编号	1	2	3	1	2	3	1	2	3
组成 (mole%):									
H ₂		66.24		50.30	58.18	51.78	0.55	0.47	0.60
CO		24.65		7.08	4.66	5.78	0.15	0.10	0.10
CO ₂		5.15		6.79	7.40	7.66	2.20	4.41	2.90
Inerts		3.77		18.02	18.78	17.16	0.74	0.61	0.59
MeOH				8.38	2.13	8.04	29.60	28.88	30.15
DME				8.04	6.03	7.71	24.38	26.87	24.78
H ₂ O		0.18		1.39	2.82	1.87	42.38	38.66	40.88

甲醇流出物是离开最后一个催化剂床时的合成气的组成,上述最后一个催化剂床含有来自合成气的合成甲醇的活性催化剂,也就是实施例 1 中第二个反应器 R2 的第一个床,实施例 2 中的第三个反应器 R3

及实施例 3 中的第一个反应器 R1. 该组成说明在个别合成实施例中最高的水浓度, 甲醇催化剂.

表 2

	原料/ 生产指数	循环/补充 合成气比	产品总摩尔比 [*] (DME/MeOH)	催化剂体积指数
实施例1	100/100	2.58	1.02	100
实施例2	100/100	3.60	1.02	121
实施例3	100/100	2.65	1.02	110

*) Incl. 产品能够从净化气流容易并且便宜地得到。

注: 在实施例 1 和 3 中, 大量的 DME 从净化气流中回收。

如在上面表 1 和 2 中的关键数据所示, 在较低数量催化剂的较低循环速率下, 本发明的计算实施例 1 和 3 得到同样富含 DME 的产品混合物, 还应该记住, 在实施例 1 和 3 中 DME/甲醇产品以低的价格回收的, 并且和实施例 2 比较, 设备投资减少了, 这说明和公知的联合直接合成方法比较, 采用本发明的方法获得了实质性的改进。

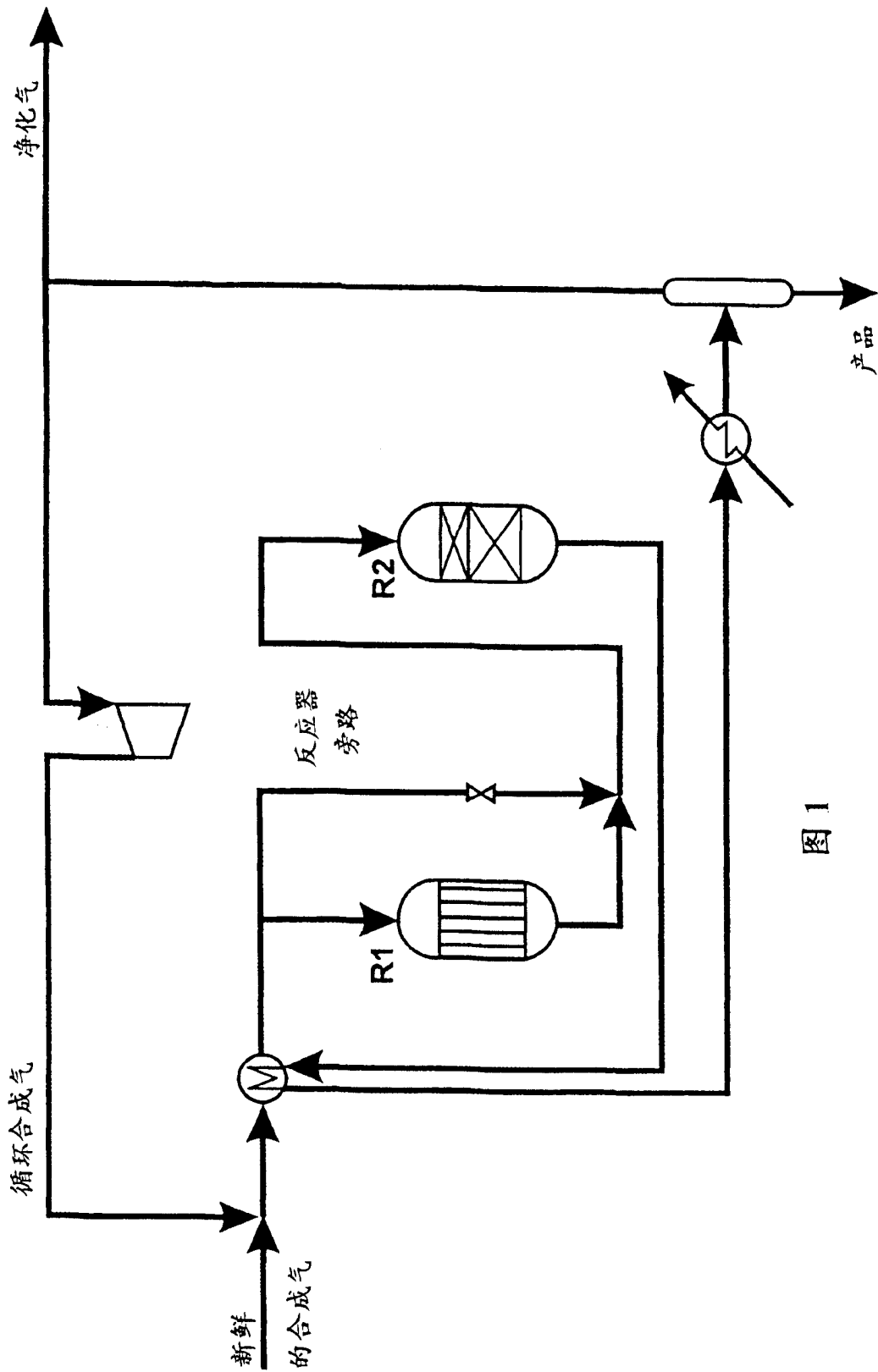


图 1

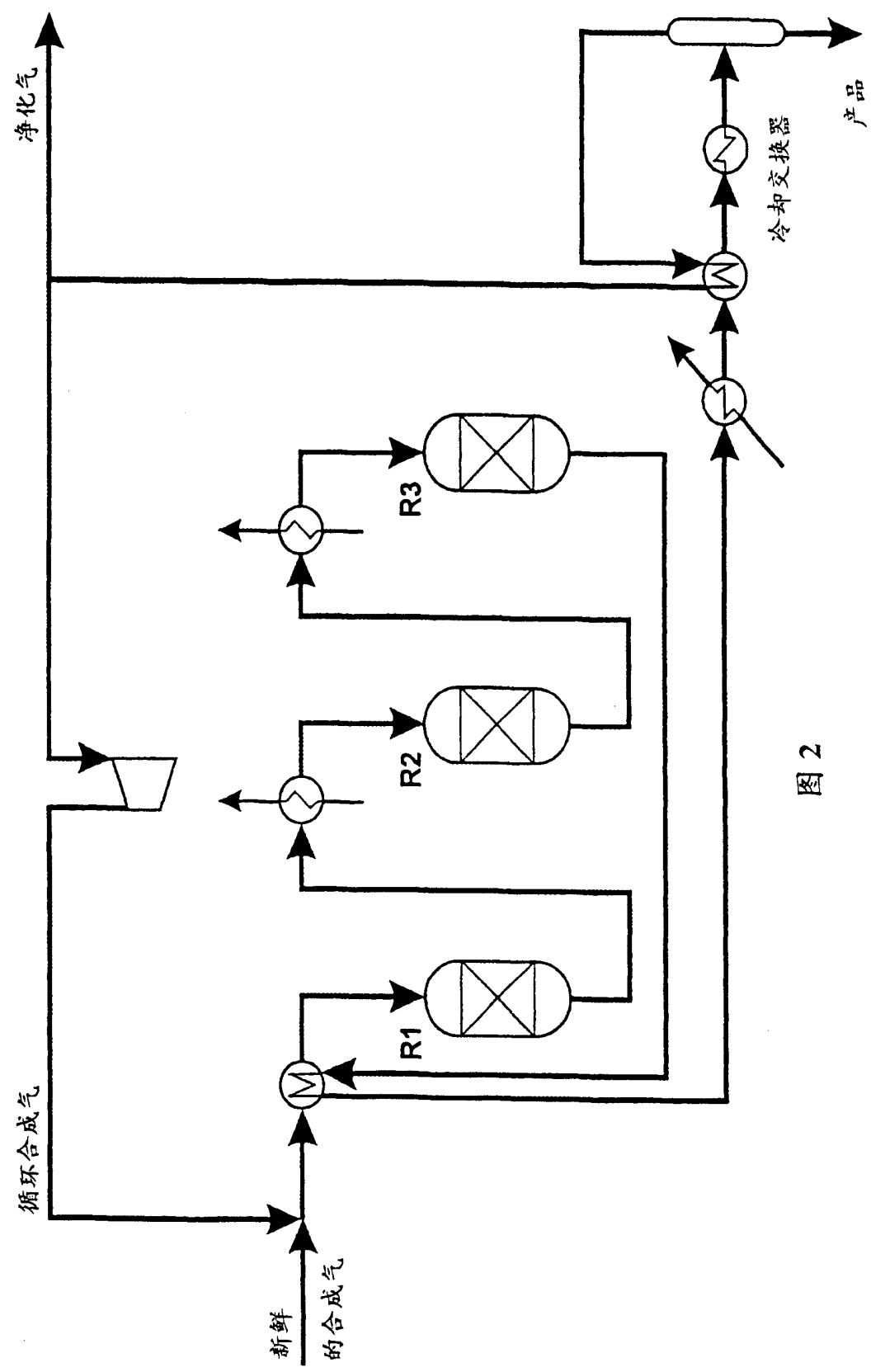


图 2