

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 29/151

B01J 8/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00801730.1

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1167656C

[22] 申请日 2000.7.8 [21] 申请号 00801730.1

[30] 优先权

[32] 1999.9.7 [33] DE [31] 19942559.0

[32] 1999.10.23 [33] DE [31] 19951137.3

[32] 2000.1.7 [33] DE [31] 10000280.3

[86] 国际申请 PCT/EP2000/006488 2000.7.8

[87] 国际公布 WO2001/017935 德 2001.3.15

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.18

[71] 专利权人 犹德有限公司

地址 德国多特蒙特

[72] 发明人 H-J·巴尼施

审查员 常晓屿

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

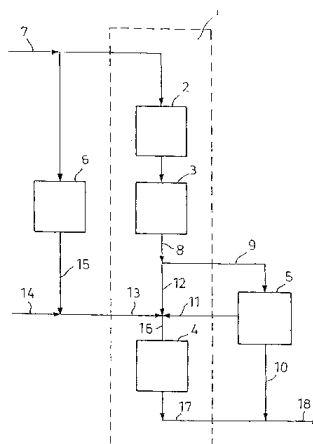
代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称 由氢、一氧化碳和二氧化碳带压合成甲醇的方法和设备

[57] 摘要

公开了一种从氢、一氧化碳和二氧化碳带压合成甲醇、尤其是用于提高已经采用的方法的产量的方法和设备，其中将脱硫了的天然煤气送入一个重整器中并随后将合成气送入一个甲醇合成装置中，要完成的任务是，用它进一步扩展已知方法，它能克服已经存在的缺点，提供现有设备的扩容并可采用外源合成气。按本发明方法可以这样实现，在通过重整器后将来自合成气物流的一股侧流送入一个甲醇预反应器，将在预反应器中产生的甲醇送入离开主物流的甲醇合成装置的甲醇物流中，并将在甲醇预反应器中未转化的合成气物流在甲醇合成装置之前再输入主物流中，其中在输入的区域同时引用一股用于补充消耗量的补充合成气。



1. 由氢、一氧化碳和二氧化碳带压合成甲醇的方法，用于提高已经采用的方法的产量，其中将脱硫了的天然煤气送入一个重整器中，并随后将合成气送入一个甲醇合成装置中，其特征在于，在通过重整器后，从合成气物流中引出一股侧流并送入一个甲醇预反应器，在预反应器中产生的甲醇被送入从合成气主流的甲醇合成装置中流出的甲醇物流中，并在甲醇合成装置之前将在甲醇预反应器中未转化的合成气物流再返回主流中，其中向该输送的区域内，引入一股用于补充消耗量的合成气。

2. 按权利要求1的方法，其特征在于，作为补充的合成气，采用来自单独的合成气源一股外源合成气物流、或一股从天然煤气投料物流作为傍通物流取出的、导通经过了一个自热式重整器而得到的合成气、或来自另外一种合成气生产装置的合成气。

3. 按权利要求2的方法，其特征在于，补充消耗量的、在甲醇合成装置之前向合成气主物流中导入的补充合成气取自一个组合的自热式重整器和/或一个进行部分氧化的反应器或一个其它的合成气生产装置中。

4. 按权利要求1的方法，其特征在于，附加的甲醇预反应器的废热用来驱动一个吸入式制冷机，其中产生的冷能用于合成气压缩过程的冷却和/或未被利用的压缩能用于外源合成气的压缩。

5. 按权利要求2的方法，其特征在于，采用一种由 H_2 和 CO_2 的混合物作为补充的合成气，其中在该混合物中存在的 CO_2 来自燃烧产生的烟气或来自在一套氨生产设备中的 CO_2 洗涤装置的废气。

6. 按权利要求5的方法，其特征在于， CO_2 来自初级重整器的燃烧装置的烟气净化设备。

7. 在实施权利要求1-6之一的方法中用于甲醇合成的设备，它带有一根通向重整器的天然煤气输入管线和一套附加连接的甲醇合成装置，其特征在于，

- 一根分流管线(9)，用于形成一股从次级重整器(3)流出的合成气(8)的侧流；

- 一个在侧流上的甲醇预反应器 (5);
- 一根甲醇输送管线 (10), 通向用于向由甲醇合成装置 (4) 流出的甲醇主物流 (17);
- 一根回送管线 (11), 用于在甲醇合成装置 (4) 之前将来自甲醇预反应器 (5) 的一股未转化的合成气导入合成气主物流 (12) 中, 以及
- 在甲醇合成装置 (4) 之前的一根输送管线 (13), 用于输送补充消耗量的合成气。

8. 按权利要求 7 的设备, 其特征在于, 平行于重整器 (2, 3), 接入一个自热式重整器 (6), 从中流出的合成气 (15) 至少部分用作补充消耗量的合成气。

9. 按权利要求 8 的设备, 其特征在于, 它有一个用于从初级重整器 (2) 出来的烟气的烟气洗涤装置 (21)、一根用于提供外源一或补充合成气 (14) 的输送管线 (19) 和一根用于输送外源 H_2 的输送管线 (20)。

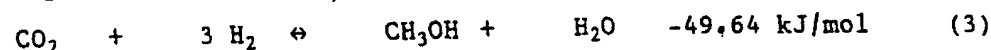
10. 按权利要求 9 的设备, 其特征在于, 它有一根用于输送从在 NH_3 生产设备中的 CO_2 洗涤装置中来的外源 CO_2 的输送管线 (19a) 和一根用于输送外源 H_2 的输送管线 (20c)。

由氢、一氧化碳和二氧化碳带压合成 甲醇的方法和设备

本发明涉及一种由氢、一氧化碳和二氧化碳带压合成甲醇的方法，尤其是用于提高已经采用的方法的产量的方法，其中将脱硫了的天然煤气送入一个重整器中并随后将用于甲醇合成的合成气引入其中。

已知众多的进行甲醇催化合成的设备和方法，此处提及 DE-2117060，DE 2529591，DE-3220995，DE-3518362，US-2904575 和 DE 4100632 作为它们的例子。

通常，生产甲醇的设备与生产合成气的设备结合操作，其中两种设备的规模这样确定，以致使产生的合成气足以满足用于甲醇合成的催化剂对合成气循环量的需要，且特别地对于下列反应进行化学计量地组合，使其中只有两个是相互线性相关的：



按照这些反应方程式，下述等式适用于化学计量关系的合成气：

$$\zeta = \frac{c_{\text{H}_2} - c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}} + c_{\text{CO}_2}} = 2 \quad (4)$$

其中 C_i 是有关原料的气体浓度，以摩尔基准计。

这样一种合成气通常单独在一个初级重整器中或在一个初级重整器与次级重整器的组合中或在类似的气体发生器中单线地制得。

当对现有生产能力进行扩容时，这样一种设备较难进行扩张改造。在这样的情况下通常必须按照原有设备的模式接入另外的设备，

且两种设备的协同效果难以预期。此外有问题的是外源合成气的混入，它在较大的工厂的其它设备关闭后通常能便宜地获得，但由于不同的气体组成，通常由于有太大的含碳化合物含量(“C-含量”)，它不能够不经昂贵的其它处理步骤而用于甲醇生产。

本发明的目的因此是，进一步扩展已知的方法，以便克服已知存在的缺点，使之能够对现有设备进行适当扩容并使用外源合成气。

用开头表征的一种方法完成了本发明的任务，在通过重整器后，将由合成气物流分出的一股侧流送入一个甲醇预反应器，在该预反应器中产生的甲醇被送入从主物流的甲醇合成中离开的甲醇物流中，且一股在甲醇—预反应器中未反应的合成气物流被再送到甲醇合成之前的主物流中，其中向该输送的区域内引入一股用于补充消耗量的另一股合成气。

待采用的甲醇—预反应器和用于稳定合成气的以及冷凝和分出产生的甲醇的常规设备可以补充接入，其中，基于原有设备的生产能力计，按这种方式生产能力可扩大至多 57%。当然，这一构思并不限于对老设备的补充扩容，而也可有利地用于设计新设备中。

本发明的其它实施方案在从属权利要求中给出。从中可见，作为补充的合成气，可以采用来自一个单独的合成气源的外源合成气物流、或一股由天然煤气投料物流作为傍通物流取出的、导通经过了一个自热式重整器而得到的合成气、或来自另外一种合成气生产装置的合成气。

其中，外源合成气可取自一个组合的重整器中(也称作“CAR”)或在一个进行部分氧化的反应器中产生，该设备可被增设，并特别有利地构造成为通常的、用于生产具有完全适用的气体组成的合成气所使用的设备。在这种情况下也存在这样的可能性，即将一部分甲合生产设备排出的废气—它否则只能用作燃料气体—共同作为在自热式重整器或一个组合的自热式重整器中的另外的投料气体。

有利的是，当要补充消耗时，在甲醇合成之前向主要合成气物流中导入的补加合成气自一个组合的自热式重整器和/或一个进行部分

氧化的反应器或一个另外的合成气生产过程中取出，这在本发明中同样是可取的。

在本发明的另一个实施方案中，从甲醇预反应器中来的甲醇合成气体混合物的冷却中排出的余热可用于驱动一个吸入式制冷机(Absorptionkältemaschine)。产生的冷能可用于使由重整器出来的合成气在其压缩前冷却并由此节约压缩能耗。

按本发明，节省下来的压缩能可用于使外源合成气或在补充接入的重整器中产生的补充用合成气进行压缩。此外，产生的冷能可用于使在甲醇反应器之后的较多甲醇冷凝。当需要节省初期投资费用和使能耗较低廉时，经济的作法可以是，利用余热进行压缩并用一种常规的、例如用氨作为制冷剂操作的制冷机代替吸入式制冷机。

在外源的合成气与合成气—它通过使从甲醇预反应器出来的物料分离掉生成的甲醇后得到一混合时，应注意的，得到的混合物要具有大致对应于原来分流的合成气的组成，用于现有甲醇循环的条件要得到全部满足，并能够操作在催化剂条件下的原有合成过程。为了保证这一点，外源合成气的摩尔浓度必须满足： $0.8 < \zeta < 4$ 。当进一步满足： $1 < \zeta < 2.5$ 时，可产生一种改进。取出的侧流的量和在预反应器中产生的甲醇的量越大，越是要小心地注意到，外源合成气的代号 ζ 接近数值2。

按本发明的另一个实施方案为，采用由 H_2 和 CO_2 组成的混合物作为补充的合成气，其中在混合物中存在的 CO_2 来自于燃烧的烟气或来自于在合成氨设备中的 CO_2 —洗涤过程的废气(图2)。

由燃烧产生的 CO_2 在补充的合成气中的引用具有很大的优点，因为这些 CO_2 不必排放到大气中，而是按预定用于合成中。

在实施方案中的作法是，由一种燃烧过程的、例如由初级重整器中的燃烧过程的烟气净化设备产生 CO_2 。

这种作法具有附加的优点，使影响气候的 CO_2 进入了物料利用循环中，以致使例如一种“温室效应气体排放费”不必再支付了，这使该工艺的费用显著下降。

除了利用燃烧产生的 CO_2 外，也可利用由 NH_3 生产设备的 CO_2 —洗涤过程得到的 CO_2 ，在进一步的说明中，对这类氨的生产设备不作详细解释了。

为了达到上述的本发明目的，本发明还使用一种进行甲醇合成的设备，尤其是用于实施按前述权利要求之一的方法的设备，它具有接入重整器的天然煤气输送管线和后接的甲醇合成部分，其中一套这样的按本发明设备的特征为：

- 一根分流管线，用于形成一股从次级重整器的合成气流出的侧流；
- 一个在侧流上的甲醇预反应器；
- 一根甲醇输入管线，通向用于由甲醇合成装置流出的甲醇主物流；
- 一根回送管线，用于在甲醇合成装置之前将来自甲醇预反应器的股未转化的合成气送入到合成气主物流中；和
- 一根在甲醇合成之前的输送管线，用于输送补充消耗量的合成气。

在另外的实施方案中，按本发明的设备的特征在于，平行于重整器还接入一个自热式重整器，从其中流出的合成气至少部分用作补充消耗掉的合成气。

按照本发明，还可安排一个用于从初级重整器流出的烟气的烟气洗涤过程和一根用于提供外源—或补充气体的 CO_2 输入管线和一根用于输入外源 H_2 (图 2) 的输入管线，其中有利的是，采用一根输入管线，用于输入来自 NH_3 生产设备中的 CO_2 —洗涤过程的外源 CO_2 ，以及一根用于输入外源 H_2 的输入管线，例如按本发明的实施方案中同样可见到的那样。

本发明的其它细节。优点和特征可见于后面的说明和后附的附图。它以很简化的方式示于：

图 1 为按本发明设备的方框图，以及在

图 2 和图 3 中为方框图的改进的可供比较的示例。

此处，作为示例说明了设备 1 的可扩容性，同时还说明了工艺部分的功能：

一套已存在的用于生产甲醇的设备 1—它包括一个初级重整器 2、一个次级重整器 3 和一个甲醇合成 4—将用一个甲醇预反应器 5 和一个自热式重整器 6 扩容。脱硫了的天然煤气 7 用作投料，它既导入初级重整器 2，也导入自热式重整器 6，其中还有未示出的其它投料例如蒸汽和氧也被输入其中。在初级重整器 2 中制得粗合成气，它主要由氢、一氧化碳、二氧化碳和未转化的水蒸汽和天然煤气组成。在次级重整器中，剩余的天然煤气与氧转化成氢和一氧化碳。在初级重整器 2 中和在次级重整器 3 中的条件这样调节，以产生符合方程式(1)至(4)的有化学计量比例的合成气 8。由它引出侧流 9 并导入甲醇预反应器 5。这种合成气的一部分在甲醇预反应器 5 中转化、冷凝、分离和作为补充甲醇 10 排出。余下的不足化学计量关系的合成气 11 再次混入原来的合成气主流 12 中。

为了避免出现不足化学计量的混合物，也将超化学计量的合成气 13 混入合成气主流 12 中。该超化学计量的合成气 13 自身由外源合成气 14 和/或补充合成气 15 组成，补充合成气 15 为了这一目的特别地在增设的自热式重整器 6 中产生，其中应理解到自热式重整器 6 仅作为示例提出。

通过向合成气主流 12 中混入两个混合物，形成了化学计量的合成气 16，它具有与化学计量的合成气 8 等当量的化学组成。用它可以常规方式、在原有的甲醇合成系统 4 中生产甲醇 17，它与补充甲醇 10 共同形成新的甲醇产物 18。

图 2 是对图 1 所示设备的一个改进型设备，其中用于输送外源合成气的管线 14 经管线 19 送入 CO_2 并经管线 20 送入外源 H_2 气。管线 19 的 CO_2 来自烟气洗涤装置 21，它经管线 22 由初级重整器 2 引入烟气。烟气洗涤装置净化烟气，引入管线 19 的 CO_2 并将废气送入只用符号表示的烟囱 23。显然，该废气中无 CO_2 。

图 3 提供了一个变通方案，其中经管线 19a 将管线 14 来的外源

CO₂引入，以用于外源合成气中，该外源 CO₂ 来自一个未详细示出的、带 CO₂ 洗涤装置的氨生产设备。同样在这里经管线 20a 向系统中引入外源 H₂。

特别是在按图 2 的变通方案中显然的是，可以完全封闭 CO₂ 循环，即这样操作这一设备，以致不引入环境中的 CO₂。

下列表 1 中的数据示例用作进一步的说明。此处的基础是，存在一个生产 1000 吨甲醇/天的老设备，应将其容量扩大大约 35%。具体数字代号对应于图 1 中的参考号：

表 1:

代号		8	9	10	11	12	13	16	17	18
量	[kmol/h]	5147	3119	453	1730	2028	1218	4975	1302	1755
	[吨/天]	1405	852	348	491	554	351	1396	1000	1348
H ₂	[kmol/h]	3550	2151	0	1215	1398	832	3446	0	0
CO	[kmol/h]	965	585	0	159	380	236	775	0	0
CO ₂	[kmol/h]	509	309	0	280	201	141	621	0	0
CH ₄	[kmol/h]	113	69	0	69	45	9	122	0	0
N ₂	[kmol/h]	5	3	0	3	2	2	7	0	0
H ₂ O	[kmol/h]	5	3	0	2	2	0	4	0	0
ζ	-	2.064	2.064		2.129	2.064	1.837	2.023		
CH ₃ O	[kmol/h]	0	0	453	1	0	0	1	1302	1755
H	[吨/天]			348	1			1	1000	1348

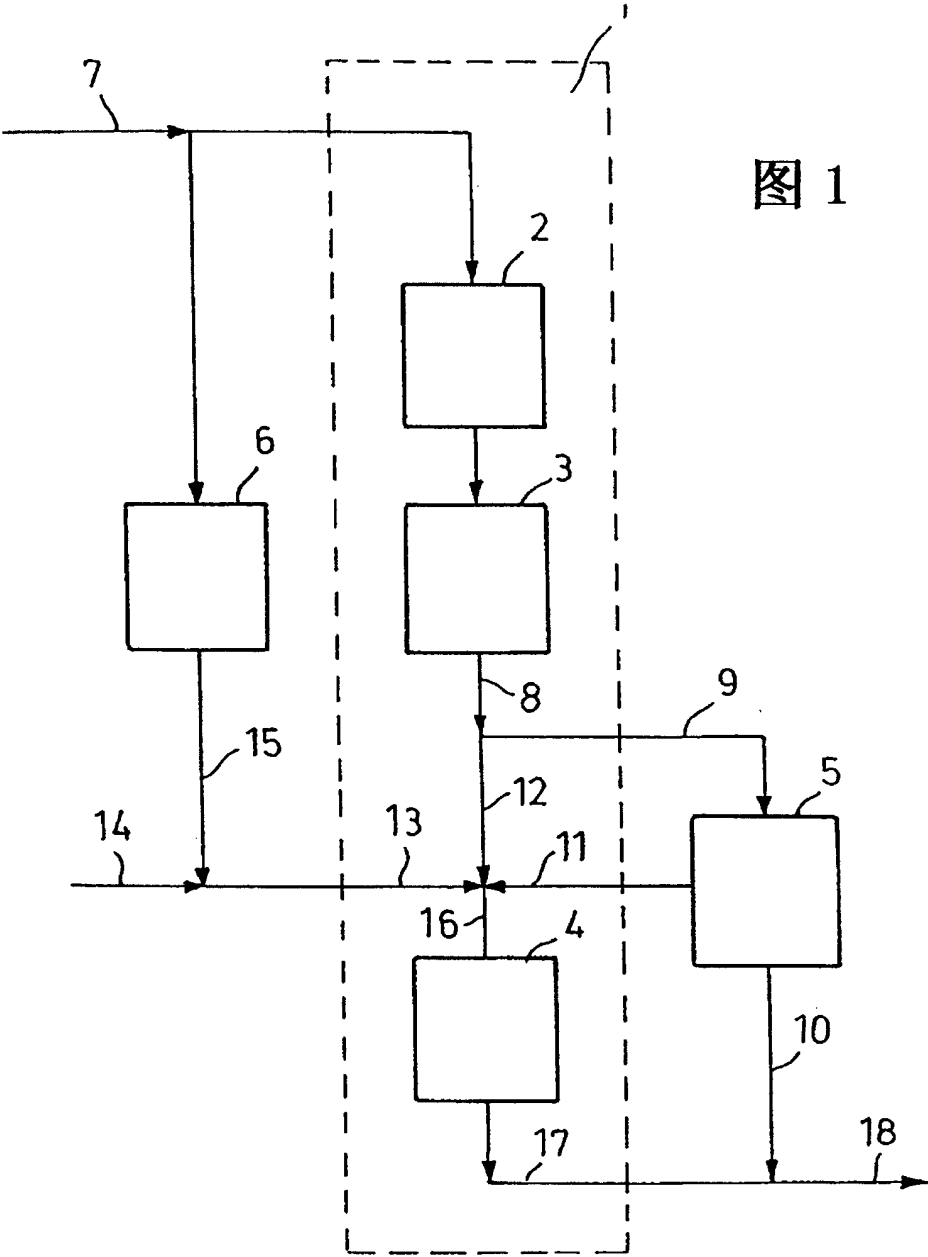


图 1

