



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101633604 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 200810302892.5

(22) 申请日 2008.07.23

(73) 专利权人 汉能科技有限公司

地址 102209 北京市昌平区北七家镇宏福创
业园 15 号院(72) 发明人 肖钢 侯晓峰 李锋伟 李波
王波

(51) Int. Cl.

C07C 31/04 (2006.01)

C07C 29/48 (2006.01)

C07C 29/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1400198 A, 2003.03.05,

US 6380444 B1, 2002.04.30,

陈立宇等. 甲烷液相部分氧化合成甲醇过程
研究. 《高校化学工程学报》. 2005, 第 19 卷 (第
1 期),

Xiao Gang et al.. Iodine as catalyst for

the direct oxidation of methane to methyl
sulfates in oleum. 《Applied Catalysis A:
General》. 2004, 第 261 卷 (第 1 期),

审查员 王险

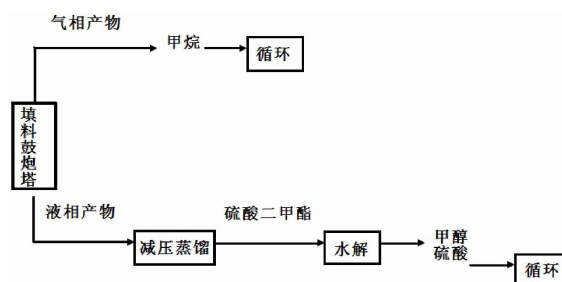
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种甲烷连续氧化制备甲醇的生产工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种甲烷连续氧化制备甲醇的生产工艺,是将甲烷气体和溶有催化剂的溶剂分别预热到反应温度 160-220℃,从填料鼓泡塔底部的进口处连续加入填料鼓泡塔,二者并流向上通过填料鼓泡塔,停留时间为 10-40min;反应压力为 1-6MPa,反应生成液相产物硫酸氢甲酯,精馏,水解后即得甲醇;反应后的尾气从填料鼓泡塔的顶部的出口连续排出。本发明具有工艺简单、运行费用低廉、选择适合的反应器、能够连续化生产的优点,属于甲醇制备领域。



1. 一种甲烷连续氧化制备甲醇的生产工艺,其特征为:甲烷气体和溶有催化剂的溶剂分别预热到反应温度 160-220℃,从填料鼓泡塔底部的进口处连续加入填料鼓泡塔,二者并流向上通过填料鼓泡塔,停留时间为 10-40min,反应压力为 1-6MPa;所述甲烷与溶剂的体积流率之比为(100-300):1,溶剂与催化剂的质量比为 1:(0.0001-0.01);反应生成液相产物硫酸氢甲酯,精馏,水解后即得甲醇;所述反应的液相产物从填料鼓泡塔的出液口处连续排出,经减压精馏分离,得到的溶有催化剂的溶剂返回填料鼓泡塔的进口;反应后的尾气从填料鼓泡塔的顶部的出口连续排出,所述反应的尾气经冷却与水洗后放空或返回填料鼓泡塔底部的进口处进行循环。

2. 根据权利要求 1 所述的甲烷连续氧化制备甲醇的生产工艺,其特征在于所述填料鼓泡塔的填料为整规填料或乱堆填料。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的甲烷连续氧化制备甲醇的生产工艺,其特征在于所述填料鼓泡塔的填料为波纹板填料、陶瓷环填料或不锈钢丝网填料。

4. 根据权利要求 1 所述的甲烷连续氧化制备甲醇的生产工艺,其特征在于所述的溶剂为发烟硫酸或液体三氧化硫。

5. 根据权利要求 1 所述的甲烷连续氧化制备甲醇的生产工艺,其特征在于所述的催化剂为单质碘或碘的化合物。

6. 根据权利要求 5 所述的甲烷连续氧化制备甲醇的生产工艺,其特征在于所述的碘的化合物为碘化氢、碘甲烷、碘酸钠、碘酸钾、碘化钠、碘化钾中的一种或其中几种的混合物。

一种甲烷连续氧化制备甲醇的生产工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用甲烷直接氧化制备甲醇的生产工艺,具体地讲是采用填料鼓泡塔作为反应器,将甲烷液相连续氧化制备甲醇的生产工艺。

背景技术

[0002] 甲烷是重要的化工原料,但由于甲烷的化学结构异常稳定,传统的甲烷制甲醇的工艺需将甲烷与水蒸气在高温高压下进行热解,或将甲烷与纯氧在高温高压条件下进行部分氧化,制成合成气($\text{CO}+\text{H}_2$),然后再在高压和高温条件下合成甲醇。这种工艺虽然成熟,但投资庞大,仅甲烷热解或部分氧化制合成气部分的投资就占总投资的70%以上,而且这种工艺能耗也较高。

[0003] 目前,许多科学家一直在探索甲烷直接氧化制备甲醇的新工艺。其中 Periana[Science,1993,259:340-343]曾提出以浓硫酸为溶剂,硫酸汞为催化剂,在高压釜内将甲烷氧化为硫酸氢甲酯的工艺,张秀成等人[石油化工,2004,33(9)813-815]采用发烟硫酸为溶剂,过渡金属氧化物为催化剂,在高压釜内将甲烷氧化成硫酸氢甲酯,公开号为CN 1400198A的专利申请公开了一种采用酸性介质(如 SO_3)为溶剂、碘作催化剂,在高压釜内将甲烷氧化成硫酸氢甲酯,甲烷的转化率可达90%以上。但这些研究还均为间歇反应,反应压力由通入高压釜的甲烷初始压力和反应温度确定,不仅压力高,而且无法调整,反应速率也随时间变化,所有实验结果大多停留在反应机理的研究方面,无法为工业生产提供设计参数和设计依据,距工业应用和设计尚有一定的距离。连续化反应中反应器的选择也很重要。适合的反应器可以提高反应转化率。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种工艺简单、运行费用低廉、选择适合的反应器、能够连续化生产的甲烷连续氧化制甲醇工艺。

[0005] 为解决上述技术问题,本发的发明人在现有技术的基础上进行了大量的研究和创造性的劳动,研制出了一种甲烷连续氧化制备甲醇的生产工艺,即将甲烷气体和溶有催化剂的溶剂分别预热到反应温度160-220℃,从填料鼓泡塔底部的进口处连续加入填料鼓泡塔,二者并流向上通过填料鼓泡塔,停留时间为10-40min;反应压力为1-6MPa,反应生成液相产物硫酸氢甲酯,精馏,水解后即得甲醇;反应后的尾气从填料鼓泡塔的顶部的出口连续排出。

[0006] 所述填料鼓泡塔的填料可以是整规填料或乱堆填料。

[0007] 所述填料鼓泡塔的填料可以是波纹板填料、陶瓷环填料或不锈钢丝网填料。

[0008] 所述反应的尾气经冷却与水洗后放空或返回填料鼓泡塔底部的进口处进行循环。

[0009] 所述反应的液相产物从填料鼓泡塔的出液口处连续排出,经减压精馏分离,得到的溶有催化剂的溶剂返回填料鼓泡塔的进口。

[0010] 所述甲烷与溶剂的体积流率之比为(100-300):1;溶剂与催化剂的质量比为

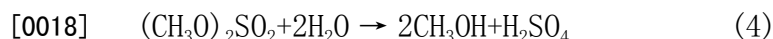
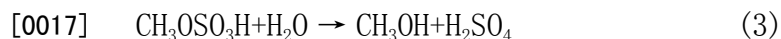
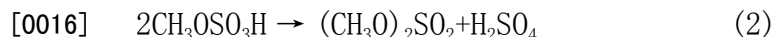
1 : (0.0001-0.01)。

[0011] 所述的溶剂为发烟硫酸或液体三氧化硫。

[0012] 所述的催化剂为单质碘或碘的化合物。

[0013] 所述的碘的化合物为碘化氢、碘甲烷、碘酸钠、碘酸钾、碘化钠、碘化钾中的一种或其中几种的混合物。

[0014] 本发明采用碘或碘的化合物作催化剂,发烟硫酸或液态三氧化硫作为溶剂。在要求的反应温度和反应压力下,将甲烷连续通入鼓泡塔反应器内,甲烷可以被 SO_3 和硫酸氧化并反应生成硫酸氢甲酯。反应过程可表示为



[0019] 甲烷液相连续氧化反应工艺过程由下列操作单元组成:1、气液相原料进料系统及预热装置;2、甲烷液相氧化反应装置填料鼓泡塔;3、反应尾气冷却分离装置;4、气液平衡分离装置;5、液相反应产物分离装置;6、液相产物水解装置。

[0020] 在实验中采用氩气作为内标气,通过分析原料气和反应尾气中甲烷与氩气的含量变化,测试和计算反应过程中甲烷的转化率。气相产物主要有 CH_4 、 CO_2 、 SO_2 、 SO_3 ,气相样的分析采用 GC900A 气相色谱仪进行分析,TCD 检测器,分离柱为填充 Hayesep D 的不锈钢填充柱,气化室温度 70°C ,柱温 35°C ,TCD 温度 70°C ,桥电流 100mA,TCD 衰减为 0,以 H_2 作载气,载气流量 $150\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。六通阀进样,进样量 0.5mL。

[0021] 设反应前后的 Ar 色谱峰面积为 A_1 、 A_2 ,甲烷色谱峰面积为 B_1 、 B_2 , CO_2 的色谱峰面积为 C,各物质的色谱的摩尔校正因子相应值为:

[0022] 氩气: $f_1 = 2.38$ 甲烷: $f_2 = 2.80$ CO_2 : $f_3 = 2.08$,则

[0023]

$$\text{甲烷转化率} = (1 - \frac{B_2/A_2}{B_1/A_1}) \times 100\%$$

[0024] 反应的收率通过水解蒸馏液相的反应产物,根据水解液的数量和水解液中甲醇的含量进行计算。甲烷的转化率和收率不仅与反应温度、反应压力、甲烷气体与发烟硫酸的质量比、甲烷气体与催化剂的质量比等因素有关,甲烷气体在反应器内的停留时间也是重要的影响因素。当甲烷气在反应器内的停留时间大于 20 分钟时,甲烷的转化率约在 70%以上,甲醇的选择性约为 80%。

[0025] 甲醇的选择性的计算方法:

[0026]

$$\text{甲醇的选择性} = \frac{\frac{V_1 \times \rho_1}{M_1}}{\frac{P \times V_2 \times V}{R \times T \times V_3}}$$

[0027] 其中, V_1 为精馏得到的甲醇的体积; ρ_1 为甲醇的密度; M_1 为甲醇的摩尔质量; P 为系统反应压力; V_2 为甲烷气的体积流率; R 为气体常数; T 为反应温度(绝对温度); V 为蒸

馏液的体积； V_3 为发烟硫酸的进料流率。

[0028] 本发明利用甲烷直接氧化的方法，工艺简单，克服了天然气制备甲醇传统工艺存在的流程长、能耗高等缺陷，另外，连续法作业解决了甲烷液相氧化间歇反应工艺能耗物耗高，低效的缺点，降低了成本，提高了生产效率，生产条件稳定，更适于工业化生产。本发明还采用填料鼓泡塔作为本发明的反应器，相比较而言，填料鼓泡塔比无填料鼓泡塔在传质特性上有所改进，特别在较低的表现气速下、当气体通过塔，表观气速显著降低时，有效界面积也非常显著地下降，气液体积传质系数随表现气速的增加而增加。另外，填料鼓泡塔可以减少液相的返混和气泡的合并，同时，填料鼓泡塔的相界面积可比一般的鼓泡塔增加 15%~80%。因此，填料鼓泡塔比简单的填料塔、鼓泡塔有其自身的优越性。

附图说明

[0029] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0030] 图 1 为本发明的生产工艺流程框图；

[0031] 图 2 为鼓泡填料塔的结构图；

[0032] 图 3 为反应液相样精馏的得到的硫酸二甲酯的谱图以及硫酸二甲酯的标准谱图；

[0033] 图 4 为反应前气相样的气相色谱图；

[0034] 图 5 为反应后气相样的气相色谱图。

具体实施方式

[0035] 实施例 1-10 的具体操作过程如下所述：如图 1 所示工艺流程，反应在填料鼓泡塔反应器内进行，填料鼓泡塔的结构如图 2 所示。采用发烟硫酸或液态三氧化硫为溶剂，碘或碘的化合物溶于溶剂中作为催化剂。用氩气作为内标气，将氩气与甲烷气体配制成含氩气 5% (mol) 的甲烷反应气体。反应前先用氮气将反应系统内的空气置换干净，再用反应气体置换净氮气。将溶有催化剂的溶剂预热后从填料鼓泡塔反应器底部液体入口 1 加入到填料鼓泡塔内，直至通过出液口 6 可放出少量溶液为止，此时暂停加入溶有催化剂的溶剂，由于反应器的散热作用，反应器内发烟硫酸的温度会有所降低，用导热油加热管 3、4 将溶剂的温度控制所需范围，并调节反应压力。所述的填料鼓泡塔内装填有填料 5。然后，将反应气体加热后，从鼓泡填料塔的气体进口 2 连续加入到反应器内。与此同时，从发烟硫酸入口 1 向反应器内连续加入发烟硫酸，只是发烟硫酸的预热温度为 100℃，和甲烷反应气在反应器内并流交换并反应，生成硫酸氢甲酯。硫酸氢甲酯与溶剂、催化剂一起从出液口 6 排出，经减压精馏、分离后，溶剂和催化剂返回进口，硫酸氢甲酯经减压精馏后得到硫酸二甲酯，硫酸二甲酯水解后得到甲醇。反应的尾气经过除沫器 7 脱除酸液由反应器的上部出气口 8 排出，再经冷却与水洗后返回进口进行循环。

[0036] 实施例 1-8 中所用的气相色谱仪为科创公司生产的 GC900A 型色谱；所用的质谱仪为美国安捷伦公司生产的 MS5973。

[0037] 实施例 1

[0038] 具体操作过程如上。溶剂为 50wt% 的发烟硫酸，其中溶有单质碘作为催化剂，将甲烷气体和溶有催化剂的溶剂预热到反应温度为 200℃，停留时间为 25min，反应压力为 4MPa。甲烷与溶剂的体积流率之比为 200 : 1，溶剂与催化剂的质量比为 1 : 0.005 时，经

测定计算,甲烷的转化率可达到 77%,甲醇的选择性可以达到 92%。填料鼓泡塔的填料采用的是 $\Phi 3$ 瓷碗填料,装填方式为乱堆填料。

[0039] 反应过程中的液相产物精馏的得到的硫酸二甲酯的质谱谱图以及硫酸二甲酯的标准质谱图,如图 3 所示,图 3 中第一张谱图为硫酸二甲酯的实验测定的质谱谱图,第二张为硫酸二甲酯的标准质谱图,由图可以看出:两张谱图附和的较好,这就说明精馏后的产物的确为硫酸二甲酯。反应前后气相样的气相色谱图如图 4 和图 5 所示,图 4 中第一个峰为氩气的峰,第二个峰为甲烷的峰;图 5 中第一个峰为氩气的峰,第二个峰为甲烷的峰,第三个峰为二氧化碳的峰,由两图比较可以看出,反应前后氩气的峰有明显的变化,而在反应过程中氩气为惰性组分,在反应前后其物质的量不变,之所以反应前后浓度有较大的变化,是因为反应过程中了甲烷的大量消耗,使得氩气在混合气中的浓度变高,根据二者峰面积的相对变化,可以计算甲烷的转化率。同时由图 5 可以看出,反应后有较多的二氧化碳生成。

[0040] 实施例 2

[0041] 具体操作过程如上。溶剂为 50wt% 的发烟硫酸,其中溶有单质碘作为催化剂,将甲烷气体和溶有催化剂的溶剂预热到反应温度为 180℃,停留时间为 10min,反应压力为 2MPa。甲烷与溶剂的体积流率之比为 300 : 1,溶剂与催化剂的质量比为 1 : 0.0005 时,经测定计算,甲烷的转化率可达到 70%,甲醇的选择性可以达到 93%。填料鼓泡塔的填料采用的是 $\Phi 3$ 瓷碗填料,装填方式为乱堆填料。

[0042] 实施例 3

[0043] 具体操作过程如上。溶剂为 50wt% 的发烟硫酸,其中溶有碘化钠作为催化剂,将甲烷气体和溶有催化剂的溶剂预热到反应温度为 160℃,停留时间为 20min,反应压力为 1MPa。甲烷与溶剂的体积流率之比为 100 : 1,溶剂与催化剂的质量比为 1 : 0.01 时,经测定计算,甲烷的转化率可达到 60%,甲醇的选择性可以达到 93.8%。填料鼓泡塔的填料采用的是 $\Phi 3$ 陶瓷环填料,装填方式为整规填料。

[0044] 实施例 4

[0045] 具体操作过程如上。溶剂为 50wt% 的发烟硫酸,其中溶有碘化钾作为催化剂,将甲烷气体和溶有催化剂的溶剂预热到反应温度为 220℃,停留时间为 10min,反应压力为 6MPa。甲烷与溶剂的体积流率之比为 250 : 1,溶剂与催化剂的质量比为 1 : 0.0001 时,经测定计算,甲烷的转化率可达到 54%,甲醇的选择性可以达到 84.5%。填料鼓泡塔的填料采用的是 $\Phi 3$ 陶瓷环填料,装填方式为乱堆填料。

[0046] 实施例 5

[0047] 具体操作过程如上。溶剂为液态三氧化硫,其中溶有碘化氢作为催化剂,将甲烷气体和溶有催化剂的溶剂预热到反应温度为 160℃,停留时间为 40min,反应压力为 4MPa。甲烷与溶剂的体积流率之比为 280 : 1,溶剂与催化剂的质量比为 1 : 0.005 时,经测定计算,甲烷的转化率可达到 63%,甲醇的选择性可以达到 80.2%。填料鼓泡塔的填料采用的是不锈钢丝网填料,装填方式为整规填料。

[0048] 实施例 6

[0049] 具体操作过程如上。溶剂为液态三氧化硫,其中溶有碘酸钾作为催化剂,将甲烷气体和溶有催化剂的溶剂预热到反应温度为 200℃,停留时间为 30min,反应压力为 5MPa。甲烷与溶剂的体积流率之比为 180 : 1,溶剂与催化剂的质量比为 1 : 0.005 时,经测定计算,

甲烷的转化率可达到 59%，甲醇的选择性可以达到 81%。填料鼓泡塔的填料采用的是不锈钢丝网填料，装填方式为乱堆填料。

[0050] 实施例 7

[0051] 具体操作过程如上。溶剂为液态三氧化硫，其中溶有碘酸钠作为催化剂，将甲烷气体和溶有催化剂的溶剂预热到反应温度为 220℃，停留时间为 40min，反应压力为 3MPa。甲烷与溶剂的体积流率之比为 140 : 1，溶剂与催化剂的质量比为 1 : 0.001 时，经测定计算，甲烷的转化率可达到 60%，甲醇的选择性可以达到 81.8%。填料鼓泡塔的填料采用的是波纹板填料，装填方式为整规填料。

[0052] 实施例 8

[0053] 具体操作过程如上。溶剂为 50wt% 发烟硫酸，其中溶有碘甲烷作为催化剂，将甲烷气体和溶有催化剂的溶剂预热到反应温度为 180℃，停留时间为 15min，反应压力为 4MPa。甲烷与溶剂的体积流率之比为 220 : 1，溶剂与催化剂的质量比为 1 : 0.008 时，经测定计算，甲烷的转化率可达到 72%，甲醇的选择性可以达到 92.5%。填料鼓泡塔的填料采用的是陶瓷环填料，装填方式为整规填料。

[0054] 对比例 1

[0055] 具体操作过程如上，选择无填料鼓泡塔作为反应器。溶剂为 50wt% 的发烟硫酸，其中溶有单质碘作为催化剂，将甲烷气体和溶有催化剂的溶剂预热到反应温度为 180℃，停留时间为 10min，反应压力为 2MPa。甲烷与溶剂的体积流率之比为 300 : 1，溶剂与催化剂的质量比为 1 : 0.0005 时，经测定计算，甲烷的转化率可达到 60%，甲醇的选择性可以达到 92%。

[0056] 对比例 2

[0057] 具体操作过程如上，选择普通填料塔作为反应器。溶剂为液体三氧化硫，其中溶有单质碘作为催化剂，将甲烷气体和溶有催化剂的溶剂预热到反应温度为 160℃，停留时间为 40min，反应压力为 4Pa。甲烷与溶剂的体积流率之比为 280 : 1，溶剂与催化剂的质量比为 1 : 0.005 时，经测定计算，甲烷的转化率可达到 53%，甲醇的选择性可以达到 77.4%。

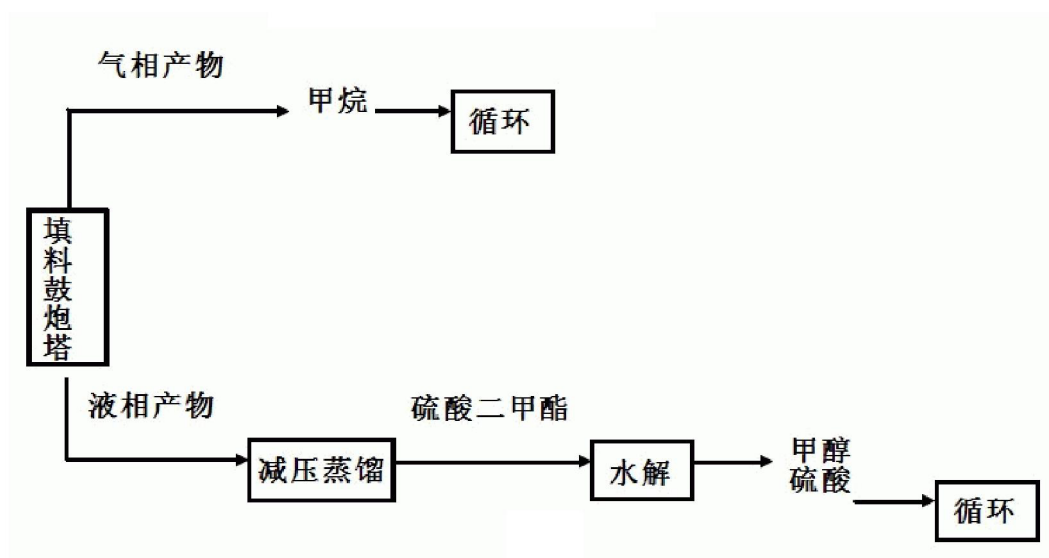


图 1

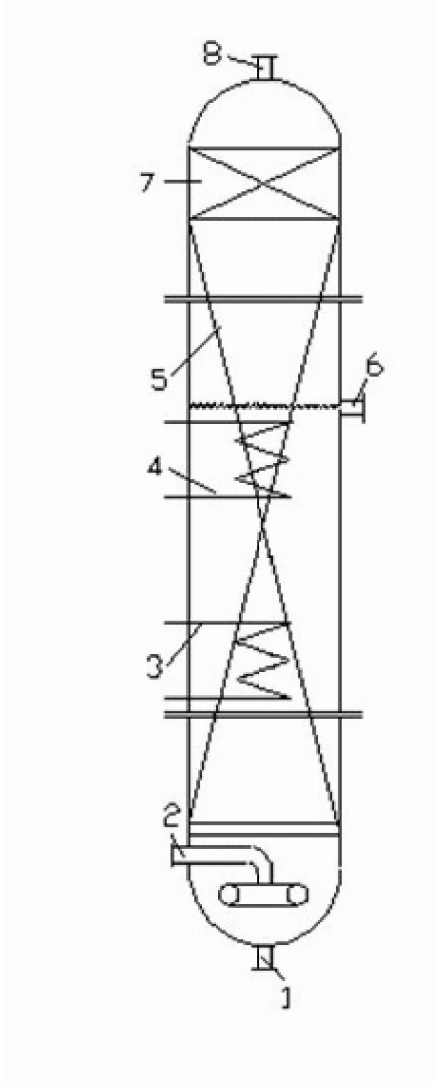


图 2

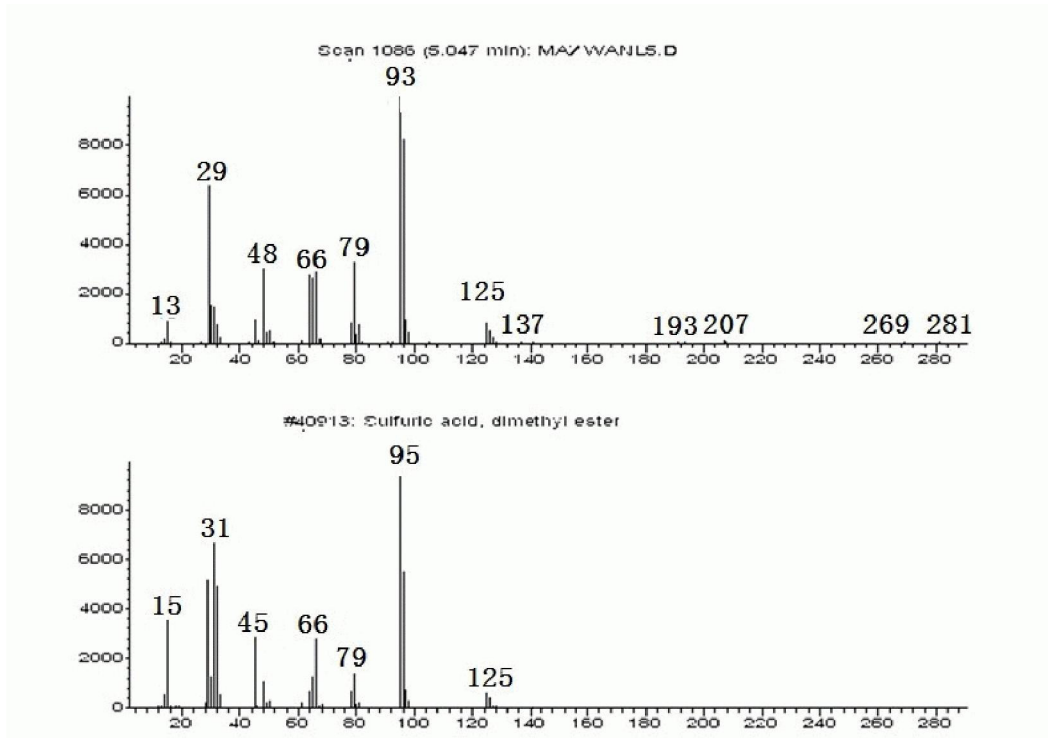


图 3

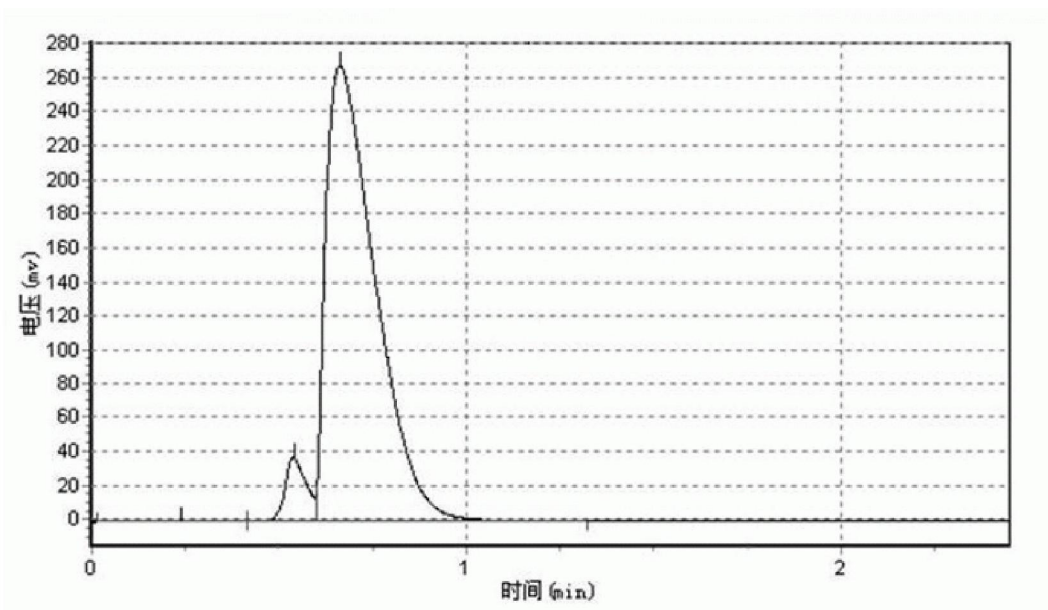


图 4

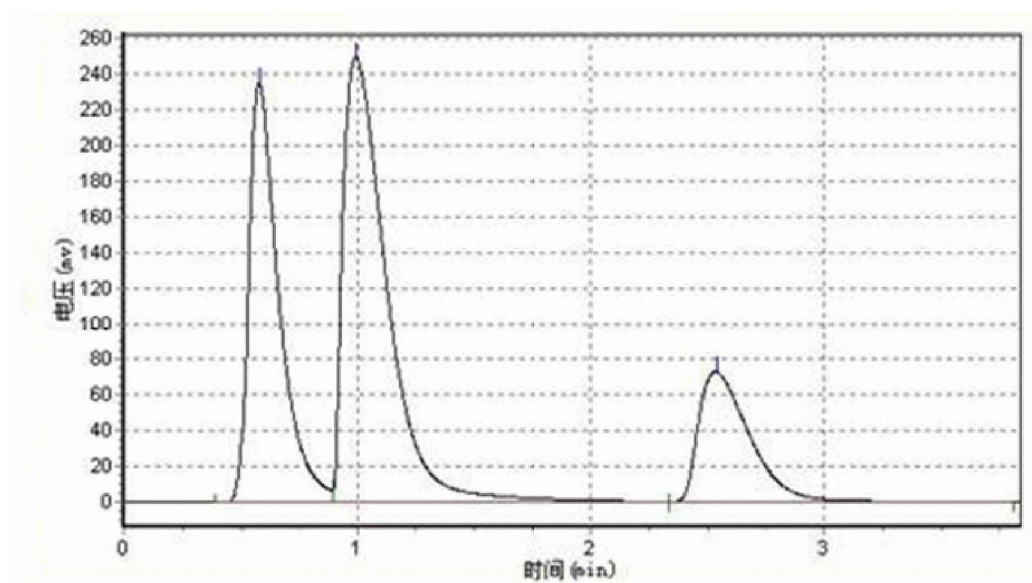


图 5