



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201242937 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：101107959

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 08 日

(51)Int. Cl. : C07C29/152 (2006.01)

C07C31/04 (2006.01)

C10L1/02 (2006.01)

C10L7/04 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/27 英國

1107072.9

(71)申請人：大維方法科技公司 (英國) DAVY PROCESS TECHNOLOGY LTD (GB)
英國

(72)發明人：蓋姆林 提摩西 道格拉斯 GAMLIN, TIMOTHY DOUGLAS (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：10 共 35 頁

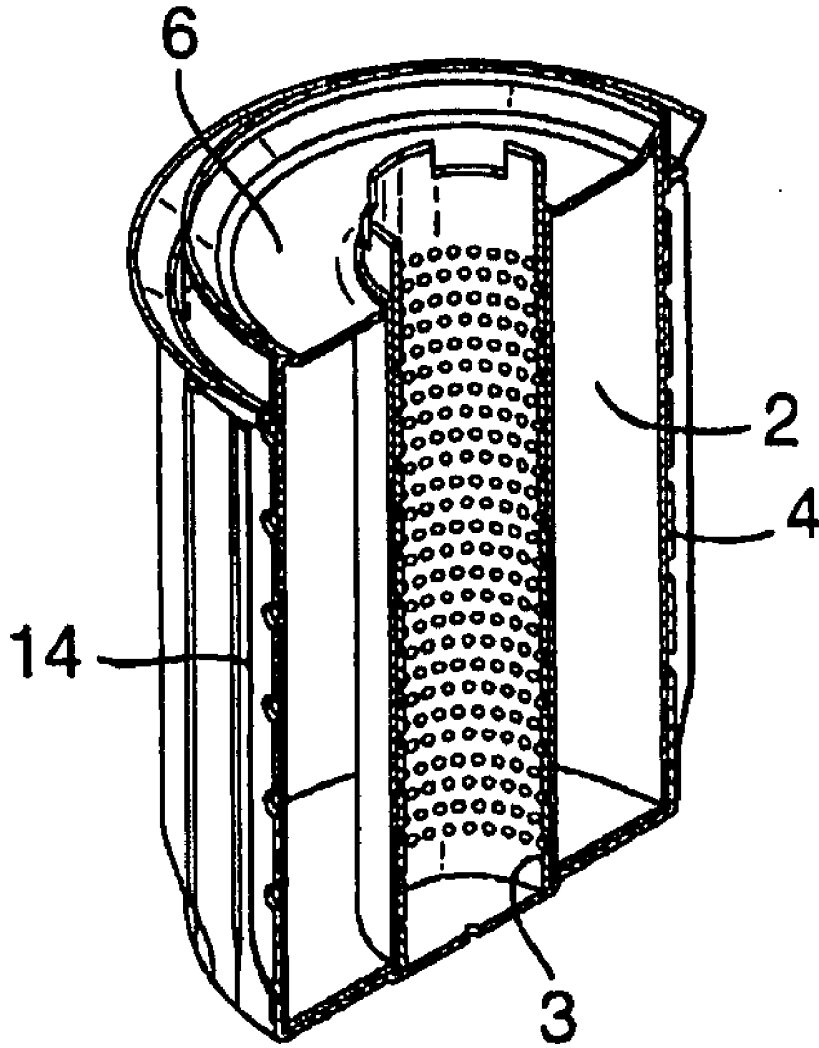
(54)名稱

方法

PROCESS

(57)摘要

本發明闡述藉由使包含合成氣之氣態流與微粒觸媒接觸將合成氣轉化成甲醇之方法，該方法係在具有入口及出口之管式反應器中實施，該出口係位於該入口之下游，該反應器包含一或多個具有位於其中之一或多個用於該微粒觸媒之載體之管及與該等管接觸之冷卻介質；其中該觸媒載體包含：環形容器，其用於容納所使用之觸媒，該容器具有界定管之穿孔內壁、穿孔外壁、封閉該環形容器之頂部表面及封閉該環形容器之底部表面；表面，其封閉由該環形容器之該內壁形成之該管的底部；裙部，其自該環形容器之該穿孔外壁向上自處於或靠近該容器之該底部表面之位置延伸至密封位點之下的位置；及密封，其位於該頂部表面處或靠近該頂部表面且自該容器延伸一距離，該距離延伸超過該裙部之外表面；該方法包含：(a)通過該入口引入該等氣態反應物；(b)使該等反應物向下穿過該至少一個管到達該觸媒載體或第一觸媒載體之上表面，其中該等反應物進入由該容器之該內穿孔壁界定的通道，之後徑向穿過該觸媒床朝向該穿孔外壁；(c)使該合成氣在接觸該觸媒時發生反應；(d)使未反應之反應物及產物穿過該穿孔外壁離開該容器且隨後在該裙部之內表面與該環形容器之該外壁之間向上，直至到達該密封，其中引導其越過該裙部之末端並使其在該裙部之外表面與該反應器管之內表面之間向下流動，在此發生熱傳遞；(e)在任一後續觸媒載體處重複步驟(b)至(d)；及(f)自該出口移除產物。



2：環形容器

3：穿孔壁

4：穿孔壁

6：頂部表面/唇緣

14：起皺之直立裙部



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201242937 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：101107959

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 08 日

(51)Int. Cl. : C07C29/152 (2006.01)

C07C31/04 (2006.01)

C10L1/02 (2006.01)

C10L7/04 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/27 英國

1107072.9

(71)申請人：大維方法科技公司 (英國) DAVY PROCESS TECHNOLOGY LTD (GB)
英國

(72)發明人：蓋姆林 提摩西 道格拉斯 GAMLIN, TIMOTHY DOUGLAS (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：10 共 35 頁

(54)名稱

方法

PROCESS

(57)摘要

本發明闡述藉由使包含合成氣之氣態流與微粒觸媒接觸將合成氣轉化成甲醇之方法，該方法係在具有入口及出口之管式反應器中實施，該出口係位於該入口之下游，該反應器包含一或多個具有位於其中之一或多個用於該微粒觸媒之載體之管及與該等管接觸之冷卻介質；其中該觸媒載體包含：環形容器，其用於容納所使用之觸媒，該容器具有界定管之穿孔內壁、穿孔外壁、封閉該環形容器之頂部表面及封閉該環形容器之底部表面；表面，其封閉由該環形容器之該內壁形成之該管的底部；裙部，其自該環形容器之該穿孔外壁向上自處於或靠近該容器之該底部表面之位置延伸至密封位點之下的位置；及密封，其位於該頂部表面處或靠近該頂部表面且自該容器延伸一距離，該距離延伸超過該裙部之外表面；該方法包含：(a)通過該入口引入該等氣態反應物；(b)使該等反應物向下穿過該至少一個管到達該觸媒載體或第一觸媒載體之上表面，其中該等反應物進入由該容器之該內穿孔壁界定的通道，之後徑向穿過該觸媒床朝向該穿孔外壁；(c)使該合成氣在接觸該觸媒時發生反應；(d)使未反應之反應物及產物穿過該穿孔外壁離開該容器且隨後在該裙部之內表面與該環形容器之該外壁之間向上，直至到達該密封，其中引導其越過該裙部之末端並使其在該裙部之外表面與該反應器管之內表面之間向下流動，在此發生熱傳遞；(e)在任一後續觸媒載體處重複步驟(b)至(d)；及(f)自該出口移除產物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在甲醇合成觸媒存在下將統稱為合成氣之一氧化碳、二氧化碳及氫轉化成液體產物之方法。所述合成氣可源自許多源，例如重整天然氣，或藉由煤或生物質之氣化獲得。

【先前技術】

近年來，甲醇合成領域已成為不斷引起關注之領域，此乃因甲醇之用途已延伸至諸如燃料添加劑及用於烯烴生產等領域。許多關注源於中國，其中已在有大量煤之區域中建立「煤製化學品(coal to chemicals)」及「煤製燃料(coal to fuel)」工廠。倘若此煤位於偏遠區域中，且可能運輸困難及/或昂貴，則此為將此煤貨幣化提供機會。

因此期望將甲醇產生方法最佳化。已獲得達成此目的之若干方法且該等方法通常針對反應器設計或觸媒調配物。該方法的主要問題之一係逸出之熱儘管對於相同量之經轉化一氧化碳而言約為費托反應(Fischer-Tropsch reaction)中所產生者之一半，但觸媒活性之改良及/或更多反應性煤源氣體之使用開始挑戰現行設計之熱傳遞能力。

一種處理逸出之熱的方法係在固定床反應器中實施反應。適宜反應器設計之實例可參見GB 1364357。在此配置中，將觸媒顆粒裝載於軸向反應器之管內。圍繞管供應冷卻介質，例如汽化水。然後使反應物氣體穿過管，其中該等反應物接觸觸媒且發生甲醇形成反應。逸出之熱經由管

壁轉移至周圍冷卻介質。然而，自管之中心至壁之熱傳遞阻力可能較為顯著且因此，考慮到控制管內之熱之需要，應限制管之大小以使熱自管之中心容易地傳送至發生熱交換之壁。因此，通常管之直徑小於約40 mm以確保所需熱傳遞程度並防止朝向管之中心定位之觸媒過熱，此過熱會增加副產物之產生。此不僅代表至期望產物之轉化損失，且亦導致增加對分離副產物之需要之成本。管之小大小造成該等反應器之高構築成本。

另外，必須小心地選擇諸如表觀速度及每小時之氣體空間速度等條件以在合理總體壓力降下維持所需熱傳遞並達成所需轉化。

該等反應器難以用觸媒裝載，此乃因必須將其裝載至個別管中，同時採取措施來確保均勻裝載管。

替代方法是在鼓泡漿液反應器(如US 4628066中所述者)中實施反應。在此配置中，將小觸媒粒子(例如彼等150 μm 或更小者)懸浮於烴產物中且藉由在反應器底部處注入反應氣體來攪動。氣體變得在反應器內高度分散且藉由該反應生成之熱可尤其藉助高反應性煤氣體來有效地轉移。漿液可濃縮之程度有一定限制且因此反應器之相當比例係由熱傳遞液體佔據。

當操作該等反應器時，漿液內之氣體固持量極大。此需要額外反應器容量以適應充氣狀態中之漿液床。為適應此需要，該等反應器與彼等用於氣相反應中者相比通常較大。儘管該等反應器提供較簡單之觸媒裝載之益處，但其

似乎未經廣泛實踐。

替代方法係在殼設計反應器(如 US 4778662 中所述者)中使用所謂的觸媒，其中經冷卻反應物氣體與一系列於觸媒床內垂直配置之管中之反應氣體逆流軸向流動。藉由吸收圍繞管之觸媒床中產生之甲醇反應熱來加熱進給至反應器之冷卻反應物氣體。在氣體自觸媒床上方之開口管釋出時，其處於反應溫度下。然後，其向下流動穿過逸出甲醇之觸媒床。由於反應在許多情形下平衡受限，因此可容易地配置吸收反應熱所需之再循環。由於此類型反應器之軸向長度可受限於壓力降因素，因此必須增加反應器之直徑以適應所需容量。若邏輯因素限制反應器可部署之大小，則反應器之容量亦可受限。

US 4339413 中所述之設計以較大大小構建複雜且昂貴，且尚未廣泛應用於甲醇之產生。

替代方法係使用首先揭示於 US 4321234 中之此類型之徑向流上升反應器。此類型反應器具有各種優點，包括其因設計簡單而易於構建，易於裝載及卸載，具有低壓力降及高單一反應器容量。對於現行觸媒而言，該方法為一系列合成氣體提供極有效之設計且可達成極中等直徑及重量之單一反應器之極大容量。然而，隨著新一代現有技術狀態觸媒(如 WO 2010/0146380 所述者)的出現，除熱能力將變得更為困難。

替代方法闡述於 CA1251019 中，其中使用在第一及第二階段後具有外部冷卻之四階段絕熱反應系統。此允許有效

使用觸媒。然而，配置相對較昂貴。

因此，應理解，儘管實施產生甲醇之反應之各種方法皆提供一些優點，但其亦皆具有其自身缺點。因此業內仍需要提供改良之甲醇合成方法，以解決一或多個先前技術配置問題。

【發明內容】

根據本發明提供將合成氣轉化成甲醇之方法，其係藉由使包含合成氣之氣態流與微粒觸媒接觸來達成，該方法係在具有入口及出口之管式反應器中實施，該出口係位於該入口之下游，該反應器包含一或多個具有定位於其中之一或多個用於該微粒觸媒之載體管及與該至少一個管接觸之冷卻介質；

其中該觸媒載體包含：

環形容器，其容納觸媒，該容器具有界定管之穿孔內壁、穿孔外壁、封閉該環形容器之頂部表面及封閉該環形容器之底部表面；

表面，其封閉由該環形容器之該內壁形成之該管的底部；

裙部，其自該環形容器之該穿孔外壁向上自處於或靠近該容器之該底部表面之位置延伸至在密封位點之下的位置；及

密封，其位於該頂部表面處或靠近該頂部表面且自該容器延伸一距離，該距離延伸超過該裙部之外表面；該方法包含：

- (a) 通過該入口引入該等氣態反應物；
- (b) 使該等反應物向下穿過該至少一個管到達該觸媒載體或該第一觸媒載體之上表面，其中該等反應物進入由該容器之該內穿孔壁界定的通道，之後徑向穿過該觸媒床朝向該穿孔外壁；
- (c) 使該合成氣在接觸該觸媒時發生反應；
- (d) 使未反應之反應物及產物穿過該穿孔外壁離開該容器且隨後在該裙部之內表面與該環形容器之該外壁之間向上，直至到達該密封，其中引導其越過該裙部之末端並使其在該裙部之外表面與該反應器管之內表面之間向下流動，在此發生熱傳遞；
- (e) 在任一後續觸媒載體處重複步驟(b)至(d)；及
- (f) 自該出口移除產物。

【實施方式】

現在將以舉例方式藉由參照附圖來闡述本發明。

觸媒載體詳細地闡述於2010年10月19日提出申請之PCT/GB2010/00193I中，該申請案以引用方式併入本文中。

為避免疑惑，已出於參照之容易性對如隨附圖式中所繪示之觸媒載體的定向論述對定向(例如諸如向上、在...之下、下部及諸如此類等術語)之任一論述。然而，倘若在替代定向中使用管及因此觸媒載體，則應相應地理解該等術語。

觸媒容器通常將經定大小以使得其具有小於反應器管

(其中放置該觸媒容器)之內部尺寸之尺寸。密封經定大小以使得其在本發明之觸媒載體就位於反應器管內時與該管之內壁相互作用。密封無需完美，前提為其足以有效地使大部分流動氣體穿過載體。

通常，複數個觸媒載體將在反應器管內堆疊。在此配置中，反應物/產物在第一載體之裙部之外表面與反應器管之內表面之間向下流動直至其接觸第二載體之上表面及密封，且被向下引導至由該第二載體之環形容器之該穿孔內壁所界定之該第二載體的管中。然後重複上文所述流動路徑。

觸媒載體可由任何適宜材料形成。此類材料通常會經選擇以承受反應器之操作條件。通常，觸媒載體將自碳鋼、鋁、不銹鋼、其他合金或能夠承受反應條件之任何材料製造。

環形容器之壁可具有任何適宜厚度。適宜厚度將為約0.1 mm至約1.0 mm、較佳約0.3 mm至約0.5 mm。

環形容器之內壁及外壁中之穿孔的大小將經選擇以便於允許反應物及產物流動穿過觸媒，同時將該觸媒維持在該容器內。因此，應理解，穿孔之大小將取決於所用觸媒粒子之大小。在替代配置中，穿孔可經定大小以使其較大但具有覆蓋該穿孔之過濾網以確保將觸媒維持在該環形容器內。此使得能夠使用較大穿孔，該等較大穿孔將促進反應物之自由移動，而不會造成顯著壓力損失。

應理解，穿孔可具有任何適宜組態。實際上，倘若將壁

描述為穿孔，則所需要的是存在允許反應物及產物穿過壁之構件。該等構件可為任何組態之小孔，其可為狹槽，其可由金屬絲網或藉由產生多孔或可透過表面之任何其他手段形成。

儘管封閉該環形容器之頂部表面通常將位於該環形容器之壁或各壁之上邊緣處，但可合意地將頂部表面定位於該上邊緣之下，以使得外壁之上邊緣之一部分形成唇緣。類似地，底部表面可位於該環形容器之壁或各壁之下邊緣處，或可合意地定位該底部表面以使得其在環形容器之壁之底邊緣之上，使得該壁形成唇緣。

可使環形物之底部表面及封閉該管之底部之表面形成為單一單元，或其可為兩個連接在一起之單獨件。該兩個表面可為共面，但在較佳配置中，其處於不同平面中。在一種配置中，封閉該管之底部之表面係處在低於該環形容器之底部表面之平面中。當欲使用複數個容器時，此配置用於協助將一個載體定位於配置在其下之載體上。應理解，在替代配置中，封閉該管之底部之表面可處在高於該環形容器之底部表面之平面中。

儘管該底部表面通常將為實心，但其可包括一或多個排洩孔。倘若存在一或多個排洩孔，則其可由過濾網覆蓋。類似地，視情況經過濾網覆蓋之排洩孔可存在於封閉該管之底部之表面中。倘若欲以非垂直定向使用載體，則排洩孔(倘若存在)將位於替代位置(即使用中之載體中之最低點的位置)中。

一或多個間隔件構件可自該環形容器之底部表面向下延伸。可使該間隔件構件或各間隔件構件形成為單獨組件，或其可由底部表面中之凹坑形成。倘若存在該等間隔件構件，則其協助提供使反應物及產物在該第一載體之底部表面與使用中之第二較低載體之頂部表面之間流動的清晰路徑。間隔件可約4 mm至約15 mm或約6 mm深。另一選擇為，或另外，間隔件構件可存在於頂部表面上。

封閉該環形容器之頂部表面可在其上表面上包括構件以抵靠堆疊於使用中之容器之上的觸媒載體定位該容器。定位該容器之構件可具有任何適宜配置。在一種配置中，該構件包含其中具有允許反應物進入之孔或空間的直立套環。

向上延伸之裙部可為平滑或其可經成形。可使用任何適宜形狀。適宜形狀包括褶狀、波紋及諸如此類。褶狀、波紋及諸如此類通常會沿載體之長度縱向配置。直立裙部之成形增加裙部之表面積，且協助將觸媒載體插入反應管中，此乃因其將允許反應器管之內表面上的任何表面粗糙度或欲適應之管的容限差異。

倘若使向上延伸之裙部成形，則通常會朝向該向上延伸之裙部連接至該環形容器的點使該向上延伸之裙部變平至平滑組態以允許該環形容器形成氣體密封。通常會將直立裙部連接至在環形容器之基座處或接近環形容器之基座處之環形容器的外壁。倘若將該裙部連接於該壁之底部之上的一點處，則可使該壁在該連接點之下的區域中無穿孔。

直立裙部可具有撓性。

通常，直立裙部會在比環形容器之頂部表面短約0.5 cm至約1.5 cm、較佳約1 cm處停止。

不希望受任何理論限制，吾人相信直立裙部用於自環形容器之穿孔外壁聚集反應物/產物，且經由朝向觸媒載體之頂部之形狀引導該等反應物/產物，從而收集隨著反應物/產物向上移動而自環形容器之外壁離開的更多反應物/產物。如上文所述，然後在管壁與直立裙部之外部之間向下引導反應物/產物。藉由此方法，熱傳遞沿該載體之整體長度向下增強，但隨著熱交換與觸媒分離上，可視需要使用較熱或較冷的熱交換流體，而不使管壁處之反應猝滅且同時確保合適地維持朝向載體中心之觸媒的溫度。

可以任何適宜方式形成密封。然而，該密封通常可經充分壓縮以適應反應器管之最小直徑。密封通常可為撓性滑動密封。在一種配置中，可使用O環。可使用可壓縮之開口環或具有高膨脹係數之環。密封可由任何適宜材料形成，前提為其可承受反應條件。在一種配置中，該密封可為自載體延伸之可變形凸緣。凸緣可經定大小以大於管之內徑，使得隨著將容器插入該管中，該凸緣經變形以裝配於該管之內部且與該管相互作用。

在本發明中，觸媒容器之外表面與管壁之內表面之間的環形空間較小，通常為約3 mm至約15 mm或約10 mm。此窄間隙允許達成一定熱傳遞係數，以在冷卻排出氣體與冷卻劑之間達成約10°C至約40°C之可接受之溫度差。

裙部與觸媒壁之間及裙部與管壁之間之環形物的大小通常會經選擇以適應所需氣體流動速率同時維持高熱傳遞及低壓力降。因此，本發明方法另外可包括選擇合適環形物之大小之步驟以滿足該等標準。

本發明方法使得能夠使用相對較大之反應器管。特定而言，與習用系統中所用小於約40 mm之直徑相比，可使用直徑在約75 mm至約130 mm或甚至約150 mm範圍內之管。較大直徑之管將允許在重約5 m及500公噸之單一反應器中具有每天約5000公噸甲醇之容量。

如上文所論述，甲醇合成反應之放熱性質係設計可實施反應之反應器之主要因素。在本發明方法中使用觸媒載體使包含複數個觸媒載體之軸向升汽反應器中之管實際上成為複數個具有中間冷卻之絕熱反應器。

可在本發明方法中使用任何適宜觸媒。可使用粉末化、泡沫狀、結構化或其他適宜形式。

本發明方法之一個益處係載體允許使用不同直徑之觸媒(例如彼等直徑為約100 μm 至約1 mm者)之部署。由於在固定床中使用該等觸媒，因此可相對於不使用固定床之先前技術配置顯著降低質量轉移阻力，此可改良對所需產物之選擇性。

此外，由於直徑在範圍之低端之觸媒具有高表面積且沿反應氣體之順流定位，因此將其維持在極類似於流動氣體之溫度下。此可降低副產物形成之傾向性。

在一種替代配置中，可使用單片式觸媒。在此配置中，

可修改觸媒容器之結構。適於與單片式觸媒一起使用之觸媒容器的全部細節闡述於2011年4月4日提出申請的英國專利申請案第1105691.8號中，其內容以引用方式併入本文中。

因此根據本發明之第二態樣提供藉由使包含合成氣之氣態流與單片式觸媒接觸將合成氣轉化成甲醇之方法，該方法係在具有入口及出口之管式反應器中實施，該出口係位於該入口之下游，該反應器包含一或多個具有定位於其中之一或多個用於該單片式觸媒之載體之管及與該等管接觸之冷卻介質；

其中該觸媒載體包含：

容器，其容納單片式觸媒，該容器具有底部表面，其封閉該容器；及裙部，其自該容器之該底部表面向上延伸至密封之位點之下且與該密封隔開之的位置，該裙部之位置使得在該單片式觸媒之外表面與該裙部存在空間；及

密封，其位於該單片式觸媒之頂部表面處或靠近該頂部表面且自該單片式觸媒延伸一距離，該距離延伸超過該裙部之外表面；該方法包含：

- (a) 通過該入口引入該等氣態反應物；
- (b) 使該等反應物向下穿過該至少一個管到達該單片式觸媒或該第一單片式觸媒之上表面，其中該等反應物穿過該單片式觸媒；
- (c) 使該合成氣在接觸該觸媒時發生反應；
- (d) 使未反應之反應物及產物離開該觸媒且隨後在該裙部之該內表面與該單片式觸媒之該外表面之間向

上，直至到達該密封，其中引導其越過該裙部之末端並使其在該裙部之該外表面與發生熱傳遞之該反應器管之內表面之間向下流動；

(e) 在任一後續觸媒載體處重複步驟(b)至(d)；及

(f) 自該出口移除產物。

在一種配置中，單片式觸媒係實心，此乃因在未由觸媒佔據之單片之實體內實質上不存在空間。當在具有向下流動之垂直反應器中使用單片時，反應物向下流動穿過反應器管，反應物首先接觸單片式觸媒之上面且沿與汽缸之軸平行之方向流動穿過該觸媒。容器之密封防止反應物在該單片周圍流動，且協助將反應物引導至觸媒中。然後單片式觸媒內將發生反應。然後產物亦將沿與汽缸之軸平行之方向向下流動穿過單片。

在反應物及產物到達觸媒載體之底部表面後，其被引導朝向載體之裙部。為促進此流動，可在載體內底部表面之上面上提供底腳，以使得在使用時，觸媒單片支撐於該底腳上且在觸媒單片之底部與觸媒載體之底部表面之間存在間隙。然後向上延伸之裙部引導反應物及產物在裙部之內表面與單片式觸媒之外表面之間向上運行直至其到達密封之底面。然後密封之底面引導該等反應物及產物越過裙部之末端，且隨後其在裙部之外表面與發生熱傳遞之反應器管之內表面之間向下流動。

在一種替代配置中，單片式觸媒具有縱向延伸穿過之溝道。通常，溝道將位於單片式觸媒之中心軸上。因此，倘

若反應器管具有圓形橫剖面，則此配置之單片式觸媒將具有環形橫剖面。在此配置中，在使用時，在具有向下流動之垂直反應器中，反應物向下流動穿過反應器管且因此首先接觸單片式觸媒之上表面。密封阻斷反應物在觸媒側周圍之通道。由於觸媒阻礙反應物之流動路徑，因此其通常會採取較容易之路徑並進入單片式觸媒中之溝道中。然後反應物進入環形單片式觸媒中且朝向觸媒單片之外表面徑向穿過觸媒。在穿過觸媒單片期間，發生反應。隨後未反應之反應物及產物穿過單片式觸媒之外表面流動排出該單片式觸媒。然後向上延伸之裙部引導反應物及產物在裙部之內表面與單片式觸媒之外壁之間向上運行直至其到達密封。然後密封之底面引導該等反應物及產物越過裙部之末端並在裙部之外表面與發生熱傳遞之反應器管之內表面之間向下流動。

在單片式觸媒包括溝道之配置中，觸媒載體可包括頂部表面，該表面將延伸越過該單片式觸媒，但排出未覆蓋之溝道。此頂部表面用於確保反應物不會自頂部進入觸媒單片中而是被引導至溝道中用於徑向流動。

對有關第一實施例之上述觸媒載體之具體特徵的論述同樣適用於第二實施例之單片式觸媒之觸媒載體，只要存在相關特徵。

無論使用哪種類型之載體，每管所存在載體之數目均將依觸媒活性而變化，但對於管長度而言，每管可適應多達約200個現行市售載體。此將使得能夠達成約10°C至約

20°C 之合理溫度升高。

穿過管內之該觸媒載體或各觸媒載體之徑向流動意味著當與先前技術配置相比時，氣體流動路徑長度亦極低，總共為約 1 m。約 2 米之總觸媒深度甚至可利用觸媒每小時空間速度為約 4000 且長度為最多 20 米之管來達成。低流動路徑意味著所達成總體壓力降之數量級低於相同觸媒在不使用本發明方法之軸向管中將經歷壓力降之數量級。

能夠藉由本發明方法達成低總體壓力降的一個優點係可容易地適應具有高表觀氣體速度之長管、含有大量惰性物質之氣體或氣體再循環，而不具有利用高流過現行固定床系統所經歷之壓力降及潛在觸媒破碎缺點。適應再循環之能力將使得能夠以高觸媒生產力及選擇性達成較低單程轉化下之總體轉化。

可將觸媒重複且可靠地還原並裝載至製造製備處之載體中。容器可以連接單元組裝，此將簡化反應器之裝載且尤其將意味著操作者無需與觸媒接觸。卸載程序亦可經簡化，此乃因可容易地排放載體，隨後取出用於再處理。

在本發明之一種配置中，可並聯使用複數個反應器。

將回收與離開反應器之流分離的液體產物流。在本發明方法中，離開該各反應器或各反應器之出口的未反應氣體經進一步處理以移除熱。移除之熱可經再利用及/或去除以冷卻。將回收與離開反應器之冷卻流分離的液體產物。未反應之氣體可經再循環。

在一種配置中，兩個或更多個反應器可與位於每一反應

器之間的設施串聯流體連通定位以移除熱。熱可經再利用及/或去除以冷卻。在一種配置中，可使離開一系列互連反應器之最後階段之含有氫、一氧化碳及二氧化碳的的流再循環至方法中之任一適宜點。在一種配置中，將使其再循環至第一反應器之入口。

在一種替代配置中，可串聯定位兩組或更多組並聯反應器。在此配置中，並聯反應器群組與位於每一群組之間的設施串聯連通以移除熱。熱可經再利用及/或棄用以冷卻。在一種配置中，可移除各階段之間之液體產物，其具有傳送至後續串聯反應器群組之含有氫及一氧化碳的流。可使至少一些離開一系列互連反應器之最後階段之含有氫、二氧化碳及一氧化碳的流再循環至方法中之任一適宜點。在一種配置中，將使其再循環至第一反應器之入口。

倘若該方法包括複數個反應階段，則可將新鮮合成氣流進給至任何後續階段中之第二者及/或一或更多者。

在一種配置中，反應包含一系列反應器階段，其每一者由單一反應器或複數個並聯反應器形成。該系列可經構造以使得至少一些離開反應器階段之未反應氣體傳送至後續階段。氣體可經冷卻，隨後傳送至下一階段。

可使用任何適宜反應條件。在一種配置中，反應溫度將為約150°C至約330°C。反應壓力可為約20 bara至約130 bara。

本發明之觸媒載體1繪示於圖1至圖3中。載體包含具有穿孔壁3、4之環形容器2。內穿孔壁3界定管5。頂部表面6在頂部處封閉該環形容器。該頂部表面係位於朝向環形容

器2之壁3、4之頂部的一點處，以形成唇緣6。底部表面7封閉環形容器2之底部且表面8封閉管5之底部。表面8係位於比底部表面7之平面更低之平面中。呈複數個凹坑9形式之間隔件構件係定位存在於環形容器2之底部表面7上。排洩孔10、11係位於底部表面7及表面8上。

密封12自上表面6延伸且提供與管5同軸之直立套環13。

起皺之直立裙部14圍繞容器2。在朝向載體1之基座之區域L中使波紋變平。

本發明之觸媒載體1係位於反應器管15中。圖4中藉由箭頭示意性地繪示氣體之流動。

當本發明之複數個觸媒載體位於反應器管15內時，其會連鎖，如圖6及圖7中所繪示。圖7中所示之放大剖面中繪示對流動路徑之效應。

圖8中繪示第二實施例之觸媒載體101。底部表面102封閉容器101之底部。底腳103自底部表面向上延伸以支撐單片式觸媒104。直立裙部105自底部表面102延伸。裙部可經起皺且可經變平，如朝向底部表面103之區域中。

提供密封106以自單片式觸媒104延伸並與反應器管107之壁相互作用。擋板108向上延伸用於密封。該等擋板用於引導流動且用於將載體與位於該載體之上之載體之底部表面分離。藉由箭頭示意性地繪示氣體流動。

圖9中繪示本發明之替代實施例。在此配置中，單片式觸媒104具有穿過之縱向溝道109。在此配置中，可省略第一實施例之底腳。此載體在配置上與第一實施例類似。然

而，另外，提供頂部表面110以覆蓋單片式觸媒之上表面。藉由箭頭示意性地繪示圖9之配置中之氣體的流動。

當本發明之複數個觸媒載體位於反應器管107內時，圖10中所示之放大剖面中繪示對流動路徑之效應。

應理解，儘管已特定參照在環形剖面之管中之使用闡述觸媒載體，但該管可具有非環形剖面，例如，其可為板式反應器。倘若管具有非環形剖面，則載體將具有合適形狀。在此配置中，在所述使用環形單片之實施例中，應理解，該單片不會為環形環且應相對地理解此術語。

本發明可用於產生甲醇之任何方法中。

【圖式簡單說明】

圖1係自本發明之觸媒載體上方的透視圖；

圖2係自下方之觸媒載體的透視圖；

圖3係自側面檢視之一部分剖面圖；

圖4係本發明之觸媒載體之簡化圖；

圖5係當位於管內時自下方之本發明載體的示意圖解；

圖6係3個位於管內之觸媒載體之意示剖面；

圖7係圖6之剖面A之放大剖面；

圖8係繪示流動路徑之本發明替代實施例之示意圖；

圖9係繪示流動路徑之本發明第三實施例之示意圖；及

圖10係圖9中所繪示種類之兩個堆疊載體之間之流動路徑的示意圖。

【主要元件符號說明】

1 載體

2	環形容器
3	穿孔壁
4	穿孔壁
5	管
6	頂部表面/唇緣
7	底部表面
8	表面
9	凹坑
10	排洩孔
11	排洩孔
12	密封
13	直立套環
14	起皺之直立裙部
15	反應器管
101	觸媒載體
102	底部表面
103	底腳
104	單片式觸媒
105	直立裙部
106	密封
107	反應器管
108	擋板
109	縱向溝道
110	頂部表面

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101107959

※申請日：101.3.08

※IPC 分類：C07C

2006.01)

(2006.01)

(2006.01)

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

方法

PROCESS

二、中文發明摘要：

本發明闡述藉由使包含合成氣之氣態流與微粒觸媒接觸將合成氣轉化成甲醇之方法，該方法係在具有入口及出口之管式反應器中實施，該出口係位於該入口之下游，該反應器包含一或多個具有位於其中之一或多個用於該微粒觸媒之載體之管及與該等管接觸之冷卻介質；

其中該觸媒載體包含：

環形容器，其用於容納所使用之觸媒，該容器具有界定管之穿孔內壁、穿孔外壁、封閉該環形容器之頂部表面及封閉該環形容器之底部表面；

表面，其封閉由該環形容器之該內壁形成之該管的底部；

裙部，其自該環形容器之該穿孔外壁向上自處於或靠近該容器之該底部表面之位置延伸至在密封位點之下的位置；及

密封，其位於該頂部表面處或靠近該頂部表面且自該容器延伸一距離，該距離延伸超過該裙部之外表面；該方法包

含：

- (a) 通過該入口引入該等氣態反應物；
- (b) 使該等反應物向下穿過該至少一個管到達該觸媒載體或第一觸媒載體之上表面，其中該等反應物進入由該容器之該內穿孔壁界定的通道，之後徑向穿過該觸媒床朝向該穿孔外壁；
- (c) 使該合成氣在接觸該觸媒時發生反應；
- (d) 使未反應之反應物及產物穿過該穿孔外壁離開該容器且隨後在該裙部之內表面與該環形容器之該外壁之間向上，直至到達該密封，其中引導其越過該裙部之末端並使其在該裙部之外表面與該反應器管之內表面之間向下流動，在此發生熱傳遞；
- (e) 在任一後續觸媒載體處重複步驟(b)至(d)；及
- (f) 自該出口移除產物。

三、英文發明摘要：

A process for the conversion of synthesis gas to methanol by contacting a gaseous stream comprising synthesis gas with a particulate catalyst, said process being carried out in a tubular reactor having an inlet and an outlet, said outlet being located downstream of the inlet, said reactor comprising one or more tubes having located therein one or more carriers for said particulate catalyst and cooling medium in contact with said tubes;

wherein said catalyst carrier comprises:

an annular container for holding catalyst in use, said container having a perforated inner wall defining a tube, a perforated outer wall, a top surface closing the annular container and a bottom surface closing the annular container;

a surface closing the bottom of said tube formed by the inner wall of the annular container;

a skirt extending upwardly from the perforated outer wall of the annular container from a position at or near the bottom surface of said container to a position below the location of a seal; and

a seal located at or near the top surface and extending from the container by a distance which extends beyond an outer surface of the skirt; said process comprising:

- (a) introducing the gaseous reactants through the inlet;
- (b) passing said reactants downwardly through said at least one tube to the upper surface of the, or the first catalyst carrier where they pass into the passage defined by the inner perforated wall of the container before passing radially through the catalyst bed towards the perforated outer wall;
- (c) allowing reaction to occur as the synthesis gas contacts the catalyst;
- (d) passing unreacted reactant and product out of the container through the perforated outer wall and then upwardly between the inner surface of the skirt and the outer wall of the annular container until they reach the seal where they are directed over the end of the skirt and caused to flow downwardly between the outer surface of the skirt and the inner surface of the reactor tube where heat transfer takes place;
- (e) repeating steps (b) to (d) at any subsequent catalyst carrier; and
- (f) removing product from the outlet.

七、申請專利範圍：

1. 一種將合成氣轉化成甲醇之方法，其係藉由使包含合成氣之氣態流與微粒觸媒接觸來達成，該方法係在具有入口及出口之管式反應器中實施，該出口係位於該入口之下游，該反應器包含一或多個具有位於其中之一或多個用於該微粒觸媒之載體之管及與該等管接觸之冷卻介質；

其中該觸媒載體包含：

環形容器，其用於容納所使用之觸媒，該容器具有界定管之穿孔內壁、穿孔外壁、封閉該環形容器之頂部表面及封閉該環形容器之底部表面；

表面，其封閉由該環形容器之該內壁形成之該管的底部；

裙部，其自該環形容器之該穿孔外壁向上自處於或靠近該容器之該底部表面之位置延伸至在密封位點之下的位置；及

密封，其位於該頂部表面處或靠近該頂部表面且自該容器延伸一距離，該距離延伸超過該裙部之外表面；該方法包含：

(a) 通過該入口引入該等氣態反應物；

(b) 使該等反應物向下穿過該至少一個管到達該觸媒載體或第一觸媒載體之上表面，其中該等反應物進入由該容器之該內穿孔壁界定的通道，之後徑向穿過該觸媒床朝向該穿孔外壁；

(c) 使該合成氣在接觸該觸媒時發生反應；

(d) 使未反應之反應物及產物穿過該穿孔外壁離開該容器且隨後在該裙部之內表面與該環形容器之該外壁之間向上，直至其到達該密封，其中引導其越過該裙部之末端並使其在該裙部之外表面與該反應器管之內表面之間向下流動，在此發生熱傳遞；

(e) 在任一後續觸媒載體處重複步驟(b)至(d)；及

(f) 自該出口移除產物。

2. 如請求項1之方法，其中該觸媒之直徑為約100 μm 至約6 mm。

3. 一種將合成氣轉化成甲醇之方法，其係藉由使包含合成氣之氣態流與單片式觸媒接觸來達成，該方法係在具有入口及出口之管式反應器中實施，該出口係位於該入口之下游，該反應器包含一或多個具有位於其中之一或多個用於該單片式觸媒之載體之管及與該等管接觸之冷卻介質；

其中該觸媒載體包含：

容器，其容納單片式觸媒，該容器具有底部表面，其封閉該容器；及裙部，其自該容器之該底部表面向上延伸至在密封位點之下且與其間隔開之位置，該裙部係經定位以使得在該單片式觸媒之外表面與該裙部之間存在空間；及

密封，其位於該單片式觸媒之頂部表面處或靠近該頂

部表面且自該單片式觸媒延伸一距離，該距離延伸超過該裙部之外表面；該方法包含：

- (a) 通過該入口引入該等氣態反應物；
 - (b) 使該等反應物向下穿過該至少一個管到達該單片式觸媒或第一單片式觸媒之上表面，其中該等反應物穿過該單片式觸媒；
 - (c) 使該合成氣在接觸該觸媒時發生反應；
 - (d) 使未反應之反應物及產物離開該觸媒且隨後在該裙部之內表面與該單片式觸媒之該外表面之間向上，直至其到達該密封，其中引導其越過該裙部之末端並使其在該裙部之該外表面與該反應器管之內表面之間向下流動，在此發生熱傳遞；
 - (e) 在任一後續觸媒載體處重複步驟(b)至(d)；及
 - (f) 自該出口移除產物。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其中複數個觸媒載體堆疊於該反應器管內。
 5. 如請求項1至4中任一項之方法，其中該觸媒容器之該外表面與該管壁之該內表面之間的環形空間係經選擇以適應所需氣體流動速率，同時維持高熱傳遞及低壓力降。
 6. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該觸媒容器之該外表面與該管壁之該內表面之間的該環形空間為約3 mm至約15 mm。
 7. 如請求項1至6中任一項之方法，其中該等管之直徑係在約75 mm至約200 mm之範圍內。

8. 如請求項1至7中任一項之方法，其中約200個或更多個載體位於單一管內。
9. 如請求項1至8中任一項之方法，其中並聯使用複數個反應器。
10. 如請求項1至9中任一項之方法，其中離開該每一反應器或每一反應器之該出口的未反應氣體係經處理以移除熱。
11. 如請求項10之方法，其中再利用該經移除之未反應氣體。
12. 如請求項1至8中任一項之方法，其中串聯定位兩個或更多個反應器。
13. 如請求項12之方法，其中該等串聯定位之反應器係與位於每一反應器之間的設施流體連通以移除熱。
14. 如請求項12或13之方法，其中使離開該系列之互連反應器之最後階段之含有氫及碳氧化物之流再循環至該方法中之任一適宜點。
15. 如請求項14之方法，其中使離開該系列互連反應器之最後階段之含有氫及碳氧化物之流再循環至第一反應器。
16. 如請求項9之方法，其中並聯反應器之群組係與位於每一群組之間的設施串聯連通以移除熱。
17. 如請求項12或16之方法，其中該熱係經再利用及/或去除以冷卻。
18. 如請求項16之方法，其中在每一並聯反應器群組之間移除液體產物，其中將含有氫及一氧化碳之流傳送至後續

串聯反應群組。

19. 如請求項18之方法，其中使離開一系列互連反應器之最後階段之含有氫及一氧化碳的流再循環至該方法中之任一適宜點。
20. 如請求項19之方法，其中使該流再循環至該第一反應器之該入口。
21. 如請求項9至20中任一項之方法，其中可將富氫流進給至任何後續反應器或後續反應器中之第二者及/或一或多者。
22. 如請求項1至21中任一項之方法，其中反應溫度係約150°C至約330°C。
23. 如請求項1至22中任一項之方法，其中反應壓力係約20 bara至約130 bara。

八、圖式：

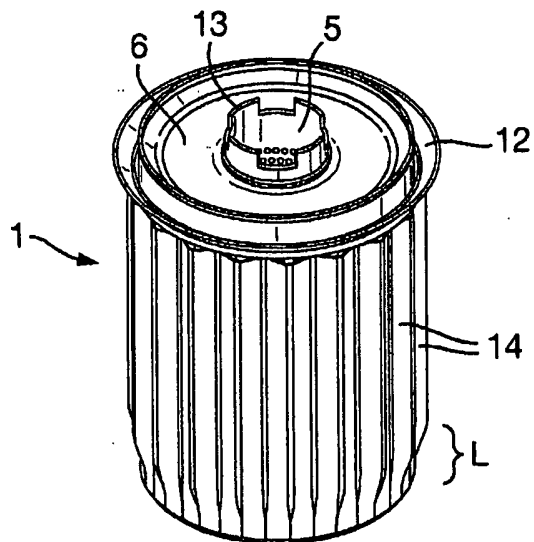


圖 1

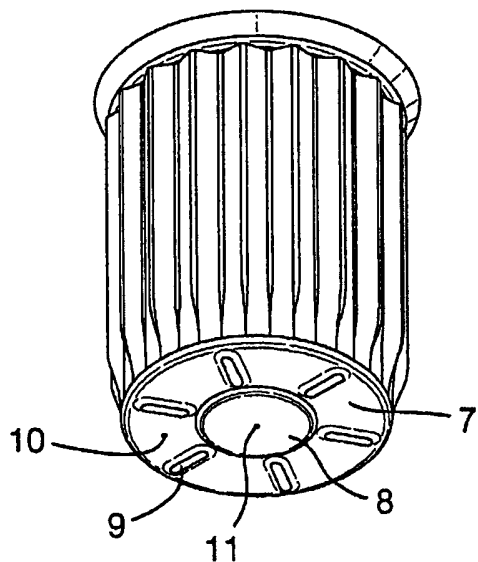


圖 2

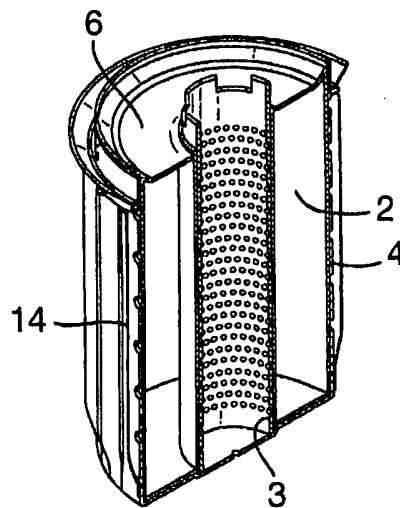
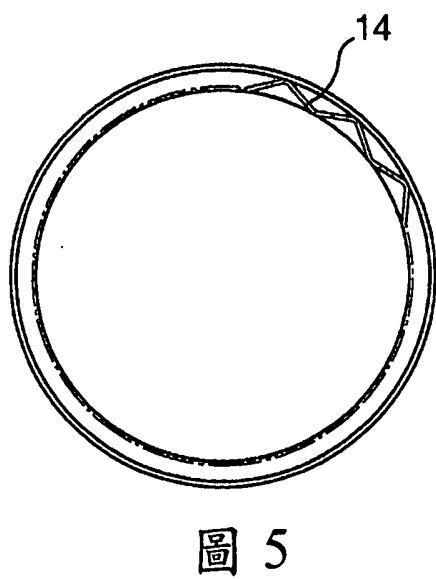
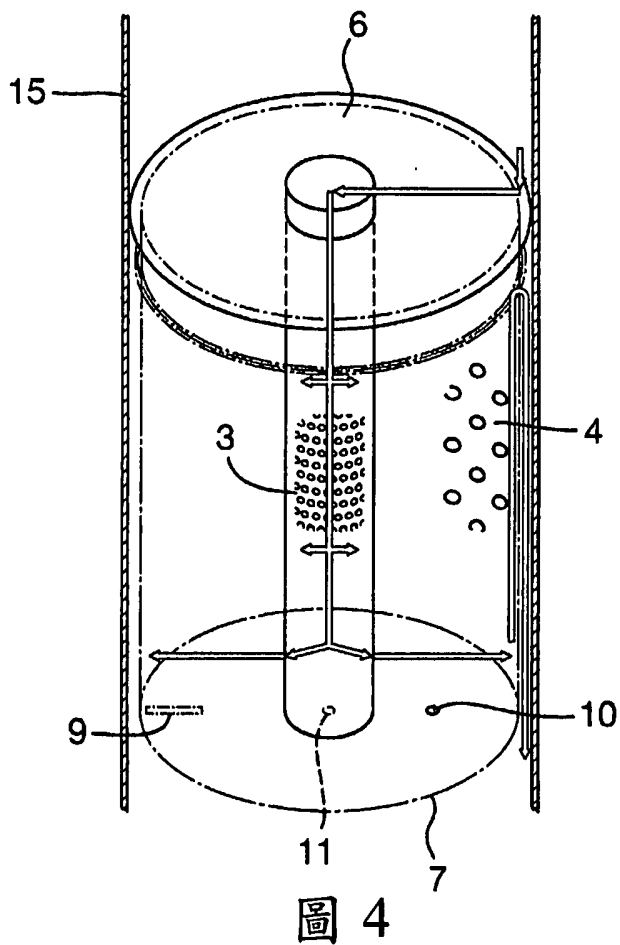


圖 3



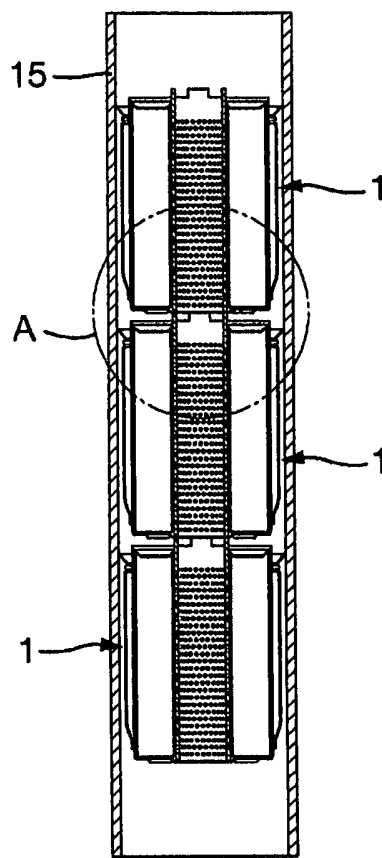


圖 6

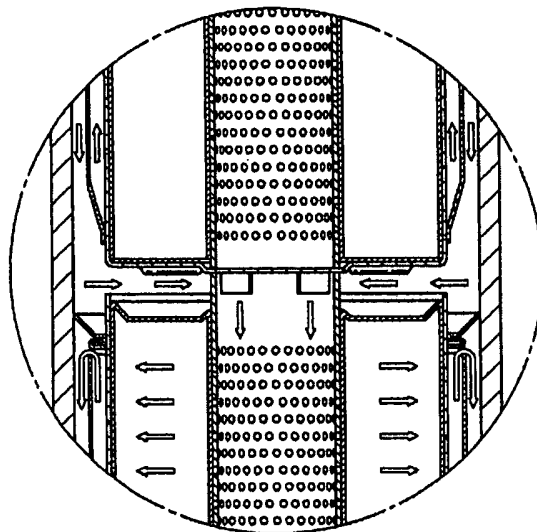


圖 7

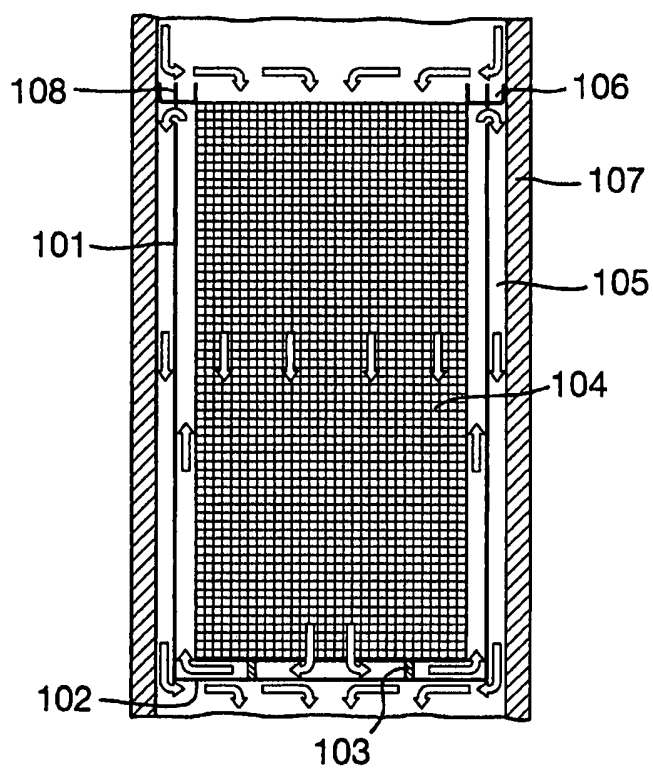


圖 8

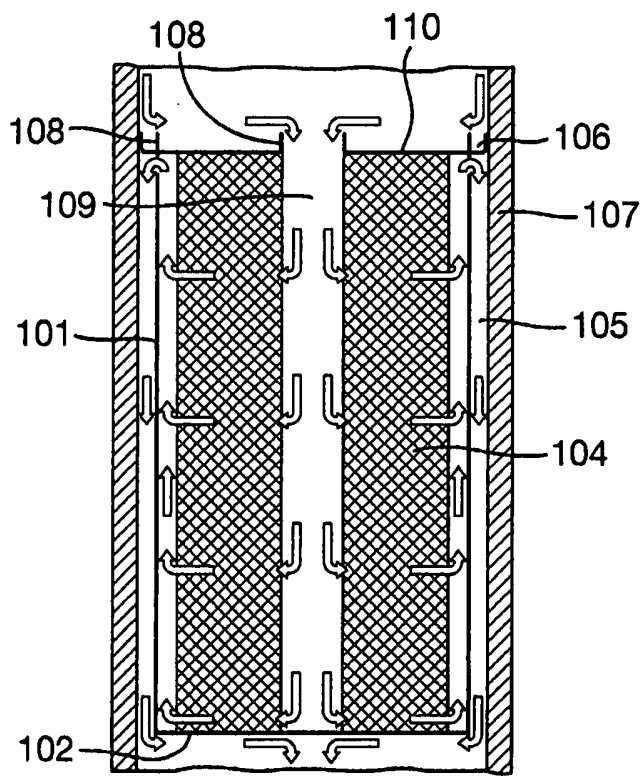


圖 9

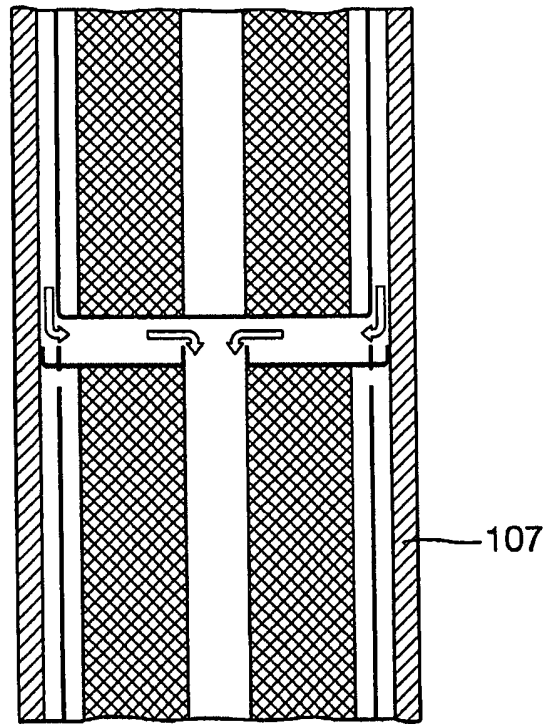


圖 10

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|----|---------|
| 2 | 環形容器 |
| 3 | 穿孔壁 |
| 4 | 穿孔壁 |
| 6 | 頂部表面/唇緣 |
| 14 | 起皺之直立裙部 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)