



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108329186 A

(43)申请公布日 2018.07.27

(21)申请号 201710038113.4

(22)申请日 2017.01.18

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72)发明人 李明昱 罗一斌 廖祖维 张巍
舒兴田

(51)Int.Cl.

C07C 1/24(2006.01)

C07C 11/06(2006.01)

B01J 8/12(2006.01)

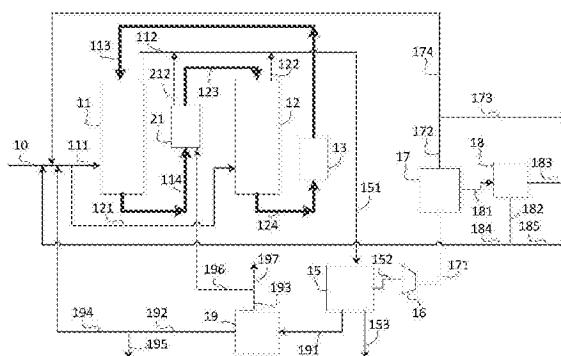
权利要求书4页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

一种串级移动床的甲醇转化方法

(57)摘要

本发明提供了一种串级移动床的甲醇转化方法,包括在n个移动床反应器中的反应过程和
在n-1个催化剂提升器中激活催化剂的过程。该方法避免了工艺水作为返回稀释剂增加能耗和
催化剂中毒,含芳烃物流与积炭催化剂的反应促进催化剂对甲醇的转化和提高丙烯的选择性,能
耗降低的同时也保证了产品分布的稳定性。



1. 一种串级移动床的甲醇转化方法,包括在 n 个移动床反应器中的反应过程和在第 $n-1$ 个催化剂提升器中激活催化剂的过程, $n \geq 2$;

将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料分为 n 部分,其中的第一部分通入到第一移动床反应器中与再生催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第一产物流;积炭的催化剂流出第一移动床反应器底部;用含芳烃物流的复活剂与积炭的催化剂在第一催化剂提升器内接触并提升至第二移动床反应器顶部,生成第一混芳物流和激活催化剂;

将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料分为 n 部分中的第二部分通入到第二移动床反应器中与激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第二产物流;积炭的激活催化剂流出第二移动床反应器的底部;用含芳烃物流的复活剂与积炭的激活催化剂在第二催化剂提升器内接触并提升至第二移动床反应器顶部,生成第二混芳物流和激活催化剂;直至,

将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料分为 n 部分中的第 $n-1$ 部分通入到第 $n-1$ 个移动床反应器中与激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第 $n-1$ 产物流;用含芳烃物流的复活剂与积炭的激活催化剂在第 $n-1$ 催化剂提升器内接触并提升至第 $n-1$ 移动床反应器顶部,生成第 $n-1$ 混芳物流和激活催化剂;

将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料分为 n 部分中的第 n 部分通入到第 n 个移动床反应器中与激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第 n 产物流;积炭的激活催化剂流出第 n 个移动床反应器的底部并进入再生器进行烧焦再生,得到所述再生催化剂并循环回第一移动床反应器;

将所述的富含丙烯的第一至第 n 产物流、所述的第一至第 $n-1$ 混芳物流送入三相分离器进行分离,其中,水相作为污水物流回收,油相进入脱芳塔分离,气相进入脱乙烷塔;

所述的脱芳塔的塔顶的 C_5 和 C_6 烃物流部分作为产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱芳塔的塔底的含芳烃物流中,部分作为产品,余下部分作为上述的含芳烃物流的至少一部分;

所述的脱乙烷塔的塔顶物流中,部分作为燃料气产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱乙烷塔的塔底物流进入脱 C_4 塔;

所述的脱 C_4 塔的塔顶物流进入丙烯产物分离系统,所述的脱 C_4 塔的塔底物流,部分作为 C_4 烃产物,余下部分作为所述的返回烃的一部分。

2. 一种串级移动床的甲醇转化方法,包括在第一、第二移动床反应器中进行的反应过程和在一个催化剂提升器中激活催化剂的过程:

将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料中的第一部分通入到第一移动床反应器中与再生的催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第一产物流;积炭的催化剂流出第一移动床反应器底部;

用含芳烃物流与积炭的催化剂在催化剂提升器内接触并提升至第二移动床反应器顶部,生成混芳物流和激活催化剂;

将所述的含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物流中的第二部分通入到第二移动床反应器中与所述的激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第二产物流;积炭催化剂流出所述第二移动床反应器的底部,进入再生器烧焦再生,得到所述再生催化剂并循环回所述的第一移动床反应器;

将所述的富含丙烯的第一产物流、所述的富含丙烯的第二产物流和所述的混芳物流送入三相分离器进行分离,其中,水相作为污水物流回收,油相进入脱芳塔分离,气相进入脱乙烷塔;

所述的脱芳塔的塔顶的C₅和C₆烃物流部分作为产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱芳塔的塔底的含芳烃物流中,部分作为产品,余下部分作为所述的含芳烃物流的一部分;

所述的脱乙烷塔的塔顶物流中,部分作为燃料气产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱乙烷塔的塔底物流进入脱C₄塔;

所述的脱C₄塔的塔顶物流进入丙烯产物分离系统,所述的脱C₄塔的塔底物流,部分作为C₄烃产物,余下部分作为所述的返回烃的一部分。

3. 一种串级移动床的甲醇转化方法,包括在第一、第二、第三移动床反应器中进行的反应过程和在第一、第二催化剂提升器中激活催化剂的过程:

将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料中的第一部分通入到第一移动床反应器中与再生的催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第一产物流;积炭的催化剂流出第一移动床反应器底部,用含芳烃物流与积炭的催化剂在第一催化剂提升器内接触并提升至第二移动床反应器顶部,生成第一混芳物流和激活催化剂;

将所述的含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物流中的第二部分通入到第二移动床反应器中与所述的激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第二产物流;积炭的激活催化剂流出所述第二移动床反应器的底部,用含芳烃物流与积炭的催化剂在第二催化剂提升器内接触并提升至第三移动床反应器顶部,生成第二混芳物流和激活催化剂;

将所述的含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物流中的第三部分通入到第三移动床反应器中与所述的激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第三产物流;积炭的激活催化剂流出所述第三移动床反应器的底部,进入再生器烧焦再生,得到所述再生催化剂并循环回所述的第一移动床反应器;

将所述的富含丙烯的第一、第二、第三产物流和所述的第一、第二混芳物流送入三相分离器进行分离,其中,水相作为污水物流回收,油相进入脱芳塔分离,气相进入脱乙烷塔;

所述的脱芳塔的塔顶的C₅和C₆烃物流部分作为产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱芳塔的塔底的含芳烃物流中,部分作为产品,余下部分作为所述的含芳烃物流的一部分;

所述的脱乙烷塔的塔顶物流中,部分作为燃料气产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱乙烷塔的塔底物流进入脱C₄塔;

所述的脱C₄塔的塔顶物流进入丙烯产物分离系统,所述的脱C₄塔的塔底物流,部分作为C₄烃产物,余下部分作为所述的返回烃的一部分。

4. 一种串级移动床的甲醇转化方法,包括在第一、第二、第三、第四移动床反应器中进行的反应过程和在第一、第二、第三催化剂提升器中激活催化剂的过程:

将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料中的第一部分通入到第一移动床反应器中与再生的催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第一产物流;积炭的催化剂流出第一移动床反应器底部,用含芳烃物流与积炭的催化剂在第一催化剂提升器内接触并提升至第二移动床反应器顶部,生成第一混芳物流和激活催化剂;

将所述的含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物流中的第二部分通入到第二移动床反应器中与所述的激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第二产物流;积炭的激活催化剂流出所述第二移动床反应器的底部,用含芳烃物流与积炭的催化剂在第二催化剂提升器内接触并提升至第三移动床反应器顶部,生成第二混芳物流和激活催化剂;

将所述的含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物流中的第三部分通入到第三移动床反应器中与所述的激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第三产物流;积炭的激活催化剂流出所述第三移动床反应器的底部,用含芳烃物流与积炭的催化剂在第三催化剂提升器内接触并提升至第四移动床反应器顶部,生成第三混芳物流和激活催化剂;

将所述的含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物流中的第四部分通入到第四移动床反应器中与所述的激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第四产物流;积炭的激活催化剂流出所述第四移动床反应器的底部,进入再生器烧焦再生,得到所述再生催化剂并循环回所述的第一移动床反应器;

将所述的富含丙烯的第一、第二、第三和第四产物流和所述的第一、第二和第三混芳物流送入三相分离器进行分离,其中,水相作为污水物流回收,油相进入脱芳塔分离,气相进入脱乙烷塔;

所述的脱芳塔的塔顶的C₅和C₆烃物流部分作为产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱芳塔的塔底的含芳烃物流中,部分作为产品,余下部分作为所述的含芳烃物流的一部分;

所述的脱乙烷塔的塔顶物流中,部分作为燃料气产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱乙烷塔的塔底物流进入脱C₄塔;

所述的脱C₄塔的塔顶物流进入丙烯产物分离系统,所述的脱C₄塔的塔底物流,部分作为C₄烃产物,余下部分作为所述的返回烃的一部分。

5. 按照权利要求1-4之一的方法,其中,所述的催化剂为择形分子筛小球催化剂。

6. 按照权利要求5的方法,其中,所述的择形分子筛为孔径大于芳族化合物的临界直径的分子筛类多孔结晶材料。

7. 按照权利要求3的方法,其中,所述的择形分子筛选自ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、MCM-22、IM-5、MOR、Beta、SAPO-11、SAPO-5和SAPO-31中的一种或多种。

8. 按照权利要求6的方法,其中所述的择形分子筛为ZSM-5和/或ZSM-11。

9. 按照权利要求5的方法,其中,所述的择形分子筛小球催化剂直径为1.0~3.0mm。

10. 按照权利要求9的方法,其中,所述的择形分子筛小球催化剂为分子筛类多孔结晶材料与各种粘结剂或填充基质材料混合制备,所述粘结剂包括氧化硅、氧化铝、无定形硅铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁中的一种或多种混合物,所述填充基质材料包括粘土、硅藻土、凹凸棒土、水滑石中的一种或多种混合物。

11. 按照权利要求1的方法,其中,与积炭的催化剂在催化剂提升器中接触的含芳烃物流为含有不少于10重%芳烃含量的烃馏分。

12. 按照权利要求11的方法,其中,所说的含芳烃物质为含有不少于20重%芳烃含量的烃馏分

13. 按照权利要求11的方法,其中,所说的芳烃选自苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、四甲苯、

乙苯、甲乙苯和四氢萘中的一种或多种。

14. 按照权利要求11的方法,其中,所述的烃馏分选自石脑油重整油、FCC汽油馏分、焦化汽油馏分、加氢裂化石脑油、煤衍生得到的芳烃馏分、甲醇芳构化生成的馏分

15. 按照权利要求14的方法,其中,所述的烃馏分为MTP工艺中生成的C₇₊馏分。

16. 按照权利要求1-4之一的方法,其中,所述的含芳烃物流全部来自脱芳塔的塔底。

一种串级移动床的甲醇转化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及甲醇转化的方法和反应系统,更具体的说本发明涉及利用移动床将甲醇转化至丙烯的方法。

背景技术

[0002] 丙烯是仅次于乙烯的一种重要石油化工基本原料,主要来源于石油的催化裂解、石脑油的蒸汽裂解和丙烷(丁烷)脱氢等。近几年来,因丙烯下游产业的拉动,全球丙烯需求快速增长,丙烯资源供应紧张的趋势逐年加剧。

[0003] 我国煤资源丰富,煤制甲醇大型工业化技术日益成熟,随着由甲醇生产丙烯的MTP技术的工业化,为以清洁煤化工路线生产丙烯开辟了一条可行的途径。

[0004] 甲醇制丙烯(MTP)技术的工艺路线一般采用“两段法”反应工艺,即第一段甲醇制二甲醚(MTD)反应器将甲醇部分转化为二甲醚(DME),第一段反应产物与稀释剂混合后进入第二段MTP反应器进行合成烃类反应,第二段反应产物经过分离、压缩、精制得到合格产品。还有的“一步法”MTP工艺中,甲醇直接与稀释剂混合后进入MTP反应器进行合成烃类反应,反应产物经过分离、压缩、精制得到合格产品。

[0005] 美国专利申请US2003/0139635A1公开了从甲醇生产丙烯的方法。甲醇先经由第一反应器部分转化为二甲醚,然后通过装填Pentasil型择形沸石催化剂的第二固定床反应器生成含丙烯的产物。该催化剂具有 $300\sim 600\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积, $0.3\sim 0.8\text{mL}/\text{g}$ 的孔容,小于380ppm的碱金属含量和均少于0.1%的ZnO和CdO含量。其中部分一反出口物料与蒸汽直接进入第二反应器,部分分离出丙烯后的中间产物循环回炼至第二反应器。第二反应器的反应温度为 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 。

[0006] 还有一些技术采用甲醇与石油烃类共进料的方式来调变产物轻烯烃的产物分布和选择性。中国专利申请99806355.X提出将含甲醇和/或二甲醚与芳族化合物共进料,在 α 值小于10的沸石催化剂作用下,反应温度 $350\sim 480^\circ\text{C}$ 和甲醇和/二甲醚的分压超过70kPa的条件下,控制甲醇和/或二甲醚的转化率小于90%,得到轻烯烃产品,特别是提高进料芳烃比例可提高对乙烯的选择性。芳族共进料包括芳烃含量大于10%(重)的有机进料,包括但不限于苯、甲苯、二甲苯、 C_9+ 重整料、轻质重整产品、全馏程重整产品或任何直馏馏分、焦化汽油馏分、FCC石脑油和煤衍生的芳烃,也可包括甲醇进料自身芳构化反应生成的馏分。甲醇和/或二甲醚与芳族进料的摩尔比一般大于5:1,避免芳族化合物的浓度过高导致过度结焦、分离体积和循环流量增加和产物选择性附加值减少。

[0007] 中国专利申请200710180086.0提出甲醇制丙烯装置中将自产的 C_7+ 芳烃物料回炼至与含氧化合物物料共进料含氧化合物制烯烃反应器来实现同时生产芳族化合物和轻烯烃。

[0008] 中国专利申请201010607910.8公开了采用改性ZSM-5分子筛催化剂催化甲醇耦合石脑油催化裂解反应的方法。该方法用含钨和磷的ZSM-5分子筛催化剂,反应温度 $550\sim 670^\circ\text{C}$,甲醇和石脑油同时通过催化剂床层,其中甲醇与石脑油质量比为0.05-0.8,总进料空速

为 $1.0\text{--}5\text{h}^{-1}$ 的反应条件下接触反应。

[0009] 中国专利申请201310512646.3公开了甲醇或二甲醚制芳烃的方法,在反应温度 $350\text{--}650^\circ\text{C}$ 、压力 $0.1\text{--}2.0\text{MPa}$ 条件下,甲醇或二甲醚与干气、富气、液化气、直馏汽油、轻石脑油中的一种或多种混合与催化剂接触反应。

[0010] 美国专利申请US6680418B2公开了甲醇和/或二甲醚和至少10% (重)的多甲基苯共进料与多孔结晶材料催化剂接触生产轻烯烃的工艺。反应温度 $250\text{--}500^\circ\text{C}$,甲醇和/或二甲醚分压 $35\text{--}1725\text{kPa}$ 。

[0011] 这些甲醇生产烯烃的固定床工艺中,催化剂运转初期可使甲醇转化率接近100%,但随运转时间延长,催化剂表面积炭造成甲醇转化率与烯烃选择性逐渐下降。典型MTP工艺中,择形催化剂的一般单程寿命平均约667h左右,总使用寿命约8000h [广州化工,2013,41(17):192]。MTP反应是一个典型的酸催化反应,反应中生成的烯烃非常活泼,容易进一步缩合生成积炭,造成催化剂表面酸性中心的覆盖和孔道堵塞,使催化剂活性和选择性逐渐下降。因此,MTP催化剂运转周期相对较短,需要频繁再生。为保证生产连续进行,MTP反应器通常选用两开一备。

[0012] 移动床技术可使催化剂连续反应再生到研究人员的重视。CN101023047B公开了一种使用移动床技术和醚化步骤将醇类含氧化物转化为丙烯的方法。该工艺方法在第一反应区使用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂将甲醇首先转化为二甲醚,然后在第二反应区采用移动床反应器、ZSM-5或SAPO-34分子筛催化剂,将第一反应区的流出混合物、部分副产物水、乙烯、部分 C_4+ 烯烃组成的返回烃转化为富含丙烯的产物,此反应区内催化剂停留时间短于300h。

[0013] CN101367701A公开了一种使用移动床技术将含氧化合物转化为丙烯的方法,采用两段反应区,将含氧化合物原料在第一段反应区生成产物,再将产物中的 C_5 以上组分通入第二反应区进行再生催化剂预积炭,再将第二反应区预积炭的催化剂循环用于第一反应区反应,最后将催化剂通入再生器。

[0014] CN102344328A公开了一种使用移动床技术将甲醇转化为丙烯的半连续方法,包括:将分子筛催化剂与稀释剂混合后通入第一反应区,甲醇原料通入第一反应区与分子筛催化剂接触反应,产生第一股物流;第一股物流通入第二反应区与分子筛催化剂接触反应,产生第二股物流;第二股物流甲醇原料换热后,经脱水和脱氧化物后进行分离,得到第二反应区返回料、第二反应区出料和第三反应区进料,第二反应区返回料并入第一股物流;第三反应区进料通入第三反应区与分子筛催化剂接触产生第三股物流;分子筛催化剂采用催化剂收集器,定期输送到再生装置中再生后,间歇地并入分子筛催化剂中循环。

[0015] CN102942435A公开了一种使用移动床技术将甲醇转化为丙烯的反应工艺,包括以下步骤:(1)将甲醇原料与返回烃混合加热后一起通入到预反应区与再生催化剂接触进行醚化反应,生成一次产物流;(2)将一次产物流与稀释剂换热后通入主反应区与一次积炭的催化剂进行制烯烃反应,从反应器出口得到富含丙烯的二次产物流;(3)将二次产物流送去分离区,经脱水及脱氧化物后,得到产物丙烯以及其它副产物,将其它副产物中的乙烯、部分 C_4 烯烃、 C_4 烷烃、 C_5 烃、 C_6 烃合并之后作为返回烃返回至预反应区。

[0016] 这种利用连续反应-再生的工艺方法涉及催化剂在反应区之间及反应再生区输送,需要特别的气提装置,这需要很大的输送动力,能耗过高;此外,采用甲醇转化生成的工艺水作为返回稀释剂增加能耗以及工艺水含有杂质使催化剂中毒的技术缺陷。

发明内容

[0017] 本发明的目的是提供一种有别于现有技术的利用移动床进行反应的甲醇转化方法。

[0018] 本发明提供的串级移动床的甲醇转化方法,包括在n个移动床反应器中的反应过程和n-1个催化剂提升器中激活催化剂的过程, $n \geq 2$;

[0019] 将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料分为n部分,其中的第一部分通入到第一移动床反应器中与再生催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第一产物流;积炭的催化剂流出第一移动床反应器底部;

[0020] 用含芳烃物流的复活剂与积炭的催化剂在第一催化剂提升器内接触并提升至第二移动床反应器顶部,生成第一混芳物流和激活催化剂;

[0021] 将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料分为n部分中的第二部分通入到第二移动床反应器中与激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第二产物流;积炭的激活催化剂流出第二移动床反应器的底部;

[0022] 用含芳烃物流的复活剂与积炭的激活催化剂在第二催化剂提升器内接触并提升至第二移动床反应器顶部,生成第二混芳物流和激活催化剂;直至,

[0023] 将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料分为n部分中的第n-1部分通入到第n-1个移动床反应器中与激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第n-1产物流;用含芳烃物流的复活剂与积炭的激活催化剂在第n-1催化剂提升器内接触并提升至第n-1移动床反应器顶部,生成第n-1混芳物流和激活催化剂;

[0024] 将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料分为n部分中的第n部分通入到第n个移动床反应器中与激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第n产物流;积炭的激活催化剂流出第n个移动床反应器的底部并进入再生器进行烧焦再生,得到所述再生催化剂并循环回第一移动床反应器;

[0025] 将所述的富含丙烯的第一至第n产物流、所述的第一至第n-1混芳物流送入三相分离器进行分离,其中,水相作为污水物流回收,油相进入脱芳塔分离,气相进入脱乙烷塔;

[0026] 所述的脱芳塔的塔顶的C₅和C₆烃物流部分作为产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱芳塔的塔底的含芳烃物流中,部分作为产品,余下部分作为上述的含芳烃物流的至少一部分;

[0027] 所述的脱乙烷塔的塔顶物流中,部分作为燃料气产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱乙烷塔的塔底物流进入脱C₄塔;

[0028] 所述的脱C₄塔的塔顶物流进入丙烯产物分离系统,所述的脱C₄塔的塔底物流,部分作为C₄烃产物,余下部分作为所述的返回烃的一部分。

[0029] 本发明的方法,采用连续的反应再生循环,利用含芳烃物流对积炭催化剂的处理可以保持催化剂活性稳定,单位催化剂下处理更多的含甲醇的反应原料,产物组成稳定,丙烯选择性提高;不采用工艺水作为稀释剂返回含氧化合物转化反应器从而避免增加能耗和催化剂中毒,使得装置操作稳定,而且节约能耗。

附图说明

- [0030] 图1为本发明具有两级串级移动床反应器的甲醇制丙烯方法的示意图。
- [0031] 图2为本发明具有三级串级移动床反应器的甲醇制丙烯方法的示意图。
- [0032] 图3为本发明具有四级串级移动床反应器的甲醇制丙烯方法的示意图。

具体实施方式

[0033] 本发明提供的串级移动床的甲醇转化方法,包括在n个移动床反应器中的反应过程和和在n-1个催化剂提升器中激活催化剂的过程, $n \geq 2$ 。

[0034] 本发明提供的方法,其过程至少在包括了n个移动床反应器、n-1个催化剂提升器中进行。所述的n优选为2、3、4或5。例如,n为2时,是“2个移动床反应器、1个催化剂提升器”的组合;n为3时,是“3个移动床反应器、2个催化剂提升器”的组合;n为4时,是“4个移动床反应器、3个催化剂提升器”的组合,等等。

[0035] 本发明的含氧化合物物料可以包括甲醇、二甲醚或含有甲醇与二甲醚的混合物。

[0036] 本发明在所述的移动床甲醇制丙烯反应器中使用含有择形分子筛的小球催化剂,将含氧化合物和返回烃转化为富含丙烯的烃类产物。所用的反应条件为,反应温度为300~550℃,反应压力0.01~1.0MPa,含氧化合物进料质量空速0.01~100h⁻¹,返回烃与含氧化合物的质量比为0~10.0,催化剂在反应器内的停留时间为1~1000h。优选反应温度450~500℃,反应压力0.05~0.3MPa,含氧化合物进料质量空速0.1~10h⁻¹,返回烃与含氧化合物的质量比为0.2~2.0,催化剂在反应器内的停留时间为50~500h。

[0037] 所述的择形分子筛小球催化剂包括孔径大于芳族化合物的临界直径的分子筛类多孔结晶材料,这类材料可以催化甲醇气相脱水反应生成乙烯、丙烯等烃类产物。这类择形分子筛包括但不限于ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、MCM-22、IM-5、MOR、Beta、SAPO-11、SAPO-5、SAPO-31等,优选ZSM-5和ZSM-11。

[0038] 所述的择形分子筛小球催化剂可以是上述分子筛类多孔结晶材料与各种粘结剂或填充基质材料混合制备成直径1.0~3.0mm直径小球,以满足移动床MTP反应器装填的需要。所述粘结剂包括氧化硅、氧化铝、无定形硅铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁中一种或多种混合物。所述填充基质材料包括粘土、硅藻土、凹凸棒土、水滑石等一种或多种混合物。

[0039] 本发明的方法中,催化剂提升器的作用之一在于利用含芳烃馏分与积炭催化剂接触,含芳烃馏分在催化剂表面发生歧化等反应,调变了催化剂表面的活性中间物的组成,从而在进入后续串级的移动床反应器后,甲醇转化率以及丙烯选择性得以大幅提高。催化剂提升器的另一作用在于将积炭催化剂从移动床反应器底部提升到移动床顶部以上高度,以满足次级MTP反应器中催化剂的移动。本发明催化剂提升器内反应温度为250~550℃,反应压力0.05~1MPa,含芳烃馏分质量空速0.01~10h⁻¹,接触时间0.01~100h;优选反应温度350~500℃,反应压力0.1~0.5MPa,含芳烃馏分质量空速0.03~3h⁻¹,接触时间0.1~50h。

[0040] 本发明的方法中,所述的再生器是从催化剂上除去含碳物质,是在足够的温度和氧浓度下使催化剂上的炭燃烧从而脱除。其采用的条件为本领域研究人员所熟知的技术条件。

[0041] 本发明的方法中,所述的移动床反应器混合进料中的返回烃包括含氧化合物转化后产生的C₂-、C₄、C₅和C₆产物,但是不包括含氧化合物转化产生的或外加的水。这是由于水的汽化循环耗能大,而且循环水中有可能含有有害杂质使催化剂永久中毒,更重要的是本

发明中催化剂提升器中的反应提高了催化剂的活性和选择性,从而可以避免使用水蒸气稀释剂仍能获得高丙烯收率。

[0042] 本发明的方法,当n为2时,本发明方法在包括两个移动床和一个催化剂提升器中进行。

[0043] 一种串级移动床的甲醇转化方法,包括在第一、第二移动床反应器中进行的反应过程和在一个催化剂提升器中激活催化剂的过程:

[0044] 将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料中的第一部分通入到第一移动床反应器中与再生的催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第一产物流;积炭的催化剂流出第一移动床反应器底部;

[0045] 用含芳烃物流与积炭的催化剂在催化剂提升器内接触并提升至第二移动床反应器顶部,生成混芳物流和激活催化剂;

[0046] 将所述的含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混物流中的第二部分通入到第二移动床反应器中与所述的激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第二产物流;积炭催化剂流出所述第二移动床反应器的底部,进入再生器烧焦再生,得到所述再生催化剂并循环回所述的第一移动床反应器;

[0047] 将所述的富含丙烯的第一产物流、所述的富含丙烯的第二产物流和所述的混芳物流送入三相分离器进行分离,其中,水相作为污水物流回收,油相进入脱芳塔分离,气相进入脱乙烷塔;

[0048] 所述的脱芳塔的塔顶的C₅和C₆烃物流部分作为产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱芳塔的塔底的含芳烃物流中,部分作为产品,余下部分作为所述的含芳烃物流的一部分;

[0049] 所述的脱乙烷塔的塔顶物流中,部分作为燃料气产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱乙烷塔的塔底物流进入脱C₄塔;

[0050] 所述的脱C₄塔的塔顶物流进入丙烯产物分离系统,所述的脱C₄塔的塔底物流,部分作为C₄烃产物,余下部分作为所述的返回烃的一部分。

[0051] 图1为本发明具有两级串级移动床反应器的甲醇制丙烯方法的示意图,说明包括在第一、第二移动床反应器中进行的反应过程和在一个催化剂提升器中激活催化剂的过程在内的本发明方法。为了简化本发明的描述,除非对理解本发明有必要的设备,图中没有包括加热器、换热器、冷却器、阀、控制装置以及本领域技术人员所熟知的常规装置的图示。

[0052] 图1中,经过预热的含氧化合物物料10与来自本系统后续分离系统的三股物料混合,其中包括出自脱乙烷塔17的C₂-物流174、出自脱C₄塔18的C₄物流184和出自脱芳塔19的C₅C₆物流194,得到混合进料并加热后,该混合进料的一部分物流111中进入第一移动床反应器11与含有择形分子筛的小球催化剂接触,含氧化合物转化为富含丙烯的第一产物流112自第一移动床反应器11的顶部流出,来自再生器13再生后的小球催化剂物料113自第一移动床反应器11顶部进入,与物流111接触后表面积炭,自第一移动床反应器11的底部流出成积炭催化剂114,该积炭催化剂114在催化剂提升器21中经由脱芳塔19流出的含芳烃物流196接触提升,催化剂提升器21出口的第一混芳产物流212与第一产物流112混合,催化剂提升器21出口的激活催化剂123自第二移动床反应器12顶部进入,与混合进料分出的另一部分进料物流121接触反应,将含氧化合物转化为富含丙烯的第二产物流122自反应器12的顶

部流出,此第二产物流122与第一产物流112、第一混芳产物流212混合成混合产物流151,第二移动床反应器底部流出的积炭催化剂124进入再生器13与含氧气流接触烧焦,烧焦后的再生催化剂113循环进入第一移动床反应器11顶部。混合产物流151进入三相分离器15分离成水相、油相和气相,其中,水相产物流153流出作为污水回收;油相产物流191经由脱芳塔19进行分离,上部C₅C₆馏分物流192,部分作为C₅C₆产物流195,其余作为C₅C₆返回烃物流194与含氧化合物物料10混合;脱芳塔19底部含芳烃物流193,部分作为产物芳烃物流197,其余含芳烃物流196作为提升器21的催化剂提升介质与积炭催化剂接触对催化剂激活;三相分离器15出口的气相产物流152经由压缩机16升压得到升压物流171,进入脱乙烷塔17分离,塔顶流出C₂-燃料气物流172,部分作为燃料气产物173,其余作为C₂-返回烃物流174与含氧化合物物料10混合;脱乙烷塔17塔底物流181进入C₄分离塔18,塔顶富含丙烯产物流183进入丙烯分离系统,塔底C₄物流182部分作为C₄产物流185,其余作为C₄返回烃物流184与含氧化合物物料10混合。

[0053] 本发明方法,当n为3时,本发明方法在包括三个移动床和两个催化剂提升器中进行。

[0054] 一种串级移动床的甲醇转化方法,包括在第一、第二、第三移动床反应器中进行的反应过程和在第一、第二催化剂提升器中激活催化剂的过程:

[0055] 将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料中的第一部分通入到第一移动床反应器中与再生的催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第一产物流;积炭的催化剂流出第一移动床反应器底部,用含芳烃物流与积炭的催化剂在第一催化剂提升器内接触并提升至第二移动床反应器顶部,生成第一混芳物流和激活催化剂;

[0056] 将所述的含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物流中的第二部分通入到第二移动床反应器中与所述的激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第二产物流;积炭的激活催化剂流出所述第二移动床反应器的底部,用含芳烃物流与积炭的催化剂在第二催化剂提升器内接触并提升至第三移动床反应器顶部,生成第二混芳物流和激活催化剂;

[0057] 将所述的含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物流中的第三部分通入到第三移动床反应器中与所述的激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第三产物流;积炭的激活催化剂流出所述第三移动床反应器的底部,进入再生器烧焦再生,得到所述再生催化剂并循环回所述的第一移动床反应器;

[0058] 将所述的富含丙烯的第一、第二、第三产物流和所述的第一、第二混芳物流送入三相分离器进行分离,其中,水相作为污水物流回收,油相进入脱芳塔分离,气相进入脱乙烷塔;

[0059] 所述的脱芳塔的塔顶的C₅和C₆烃物流部分作为产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱芳塔的塔底的含芳烃物流中,部分作为产品,余下部分作为所述的含芳烃物流的一部分;

[0060] 所述的脱乙烷塔的塔顶物流中,部分作为燃料气产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱乙烷塔的塔底物流进入脱C₄塔;

[0061] 所述的脱C₄塔的塔顶物流进入丙烯产物分离系统,所述的脱C₄塔的塔底物流,部分作为C₄烃产物,余下部分作为所述的返回烃的一部分。

[0062] 图2为本发明具有三级串级移动床反应器的甲醇制丙烯方法的示意图,说明包括

在第一、第二、第三移动床反应器中进行的反应过程和在第一、第二催化剂提升器中激活催化剂的过程在内的本发明方法。为了简化本发明的描述,除非对理解本发明有必要的设备,图中没有包括加热器、换热器、冷却器、阀、控制装置以及本领域技术人员所熟知的常规装置的图示。

[0063] 图2中,经过预热的含氧化合物物料10与来自本发明后续分离系统的三股物料的返回烃混合,其中包括出自脱乙烷塔17的C₂-物流174、来自脱C₄塔18的C₄物流184和出自脱芳塔19的C₅C₆物流194,得到混合进料并加热后,该混合进料的一部分物流111进入第一移动床反应器11与含有择形分子筛的小球催化剂接触,含氧化合物转化为富含丙烯的第一产物流112自第一移动床反应器11的顶部流出,再生后的小球催化剂物料113自第一移动床反应器11顶部进入,与进料物流111接触后表面积炭,自反应器11的底部流出成积炭催化剂114,该积炭催化剂114在催化剂提升器21中经由脱芳塔19流出的含芳烃物流196接触提升对积炭的催化剂进行激活,第一催化剂提升器21出口的第一混芳产物流212与第一产物流112混合,催化剂提升器21出口的激活催化剂物流123自第二移动床反应器12顶部进入,与混合进料的另一部分物流121接触反应,将含氧化合物转化为富含丙烯的第二产物流122自第二移动床反应器12的顶部流出,此第二产物流122与第一产物流112、第一混芳产物流212混合,第二移动床反应器底部流出的积炭催化剂124,该积炭催化剂124在第二催化剂提升器22中经由脱芳塔19流出的含芳烃物流198接触提升,提升器22出口的第二混芳产物流222与第一产物流112、第一混芳产物流212和第二产物流122混合,第二提升器22出口的激活催化剂物流133自第三移动床反应器13顶部进入,与混合进料分出的另一部分进料物流131接触反应,将含氧化合物转化为富含丙烯的第三产物流132自第三移动床反应器13的顶部流出,此第三产物流132与第一产物流112、第一混芳产物流212、第二产物流122和第二混芳产物流222混合成混合产物流151,第三移动床反应器底部流出的积炭催化剂134进入再生器23与含氧气流接触烧焦,烧焦后的再生催化剂物流113循环进入第一移动床反应器11顶部;混合产物流151进入三相分离器15分离成水相、油相和气相;其中,水相产物流153流出作为污水回收,油相产物流191经由脱芳塔19进行分离,上部C₅C₆馏分物流192,部分作为C₅C₆产物流195,其余作为C₅C₆返回烃物流194与含氧化合物物料10混合;脱芳塔19底部含芳烃物流193,部分作为产物芳烃物流197,部分含芳烃物流196作为第一催化剂提升器21的催化剂提升介质与积炭催化剂接触,其余含芳烃物流198作为第二催化剂提升器22的催化剂提升介质与积炭催化剂接触;三相分离器15出口的气相产物流152经由压缩机16升压得到升压物流171,进入脱乙烷塔17分离,塔顶流出C₂-燃料气物流172,部分作为燃料气产物173,其余作为C₂-返回烃物流174与含氧化合物物料10混合;脱乙烷塔17塔底物流181进入C₄分离塔18,塔顶富含丙烯产物流183进入丙烯分离系统,塔底C₄物流182部分作为C₄产物流185,其余作为C₄返回烃物流184与含氧化合物物料10混合。

[0064] 本发明方法,当n为4时,本发明方法在包括四个移动床和三个催化剂提升器中进行。

[0065] 一种串级移动床的甲醇转化方法,包括在第一、第二、第三、第四移动床反应器中进行的反应过程和在第一、第二、第三催化剂提升器中激活催化剂的过程:

[0066] 将含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物料中的第一部分通入到第一移动床反应器中与再生的催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第一产物流;积炭的催化剂

流出第一移动床反应器底部,用含芳烃物流与积炭的催化剂在第一催化剂提升器内接触并提升至第二移动床反应器顶部,生成第一混芳物流和激活催化剂;

[0067] 将所述的含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物流中的第二部分通入到第二移动床反应器中与所述的激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第二产物流;积炭的激活催化剂流出所述第二移动床反应器的底部,用含芳烃物流与积炭的催化剂在第二催化剂提升器内接触并提升至第三移动床反应器顶部,生成第二混芳物流和激活催化剂;

[0068] 将所述的含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物流中的第三部分通入到第三移动床反应器中与所述的激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第三产物流;积炭的激活催化剂流出所述第三移动床反应器的底部,用含芳烃物流与积炭的催化剂在第三催化剂提升器内接触并提升至第四移动床反应器顶部,生成第三混芳物流和激活催化剂;

[0069] 将所述的含有甲醇的含氧化合物原料与返回烃的混合物流中的第四部分通入到第四移动床反应器中与所述的激活催化剂进行接触反应,生成富含丙烯的第四产物流;积炭的激活催化剂流出所述第四移动床反应器的底部,进入再生器烧焦再生,得到所述再生催化剂并循环回所述的第一移动床反应器;

[0070] 将所述的富含丙烯的第一、第二、第三和第四产物流和所述的第一、第二和第三混芳物流送入三相分离器进行分离,其中,水相作为污水物流回收,油相进入脱芳塔分离,气相进入脱乙烷塔;

[0071] 所述的脱芳塔的塔顶的C₅和C₆烃物流部分作为产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱芳塔的塔底的含芳烃物流中,部分作为产品,余下部分作为所述的含芳烃物流的一部分;

[0072] 所述的脱乙烷塔的塔顶物流中,部分作为燃料气产品,余下部分作为所述的返回烃的一部分;所述的脱乙烷塔的塔底物流进入脱C₄塔;

[0073] 所述的脱C₄塔的塔顶物流进入丙烯产物分离系统,所述的脱C₄塔的塔底物流,部分作为C₄烃产物,余下部分作为所述的返回烃的一部分。

[0074] 图3为本发明具有四级串级移动床反应器的甲醇制丙烯方法的示意图,说明包括在第一、第二、第三、第四移动床反应器中进行的反应过程和在第一、第二、第三催化剂提升器中激活催化剂的过程在内的本发明方法。为了简化本发明的描述,除非对理解本发明有必要的设备,图中没有包括加热器、换热器、冷却器、阀、控制装置以及本领域技术人员所熟知的常规装置的图示。

[0075] 图3中,经过预热的含氧化合物物料10与来自本方法后续分离系统的三股物料的返回烃混合,其中包括出自脱乙烷塔17的C₂-物流174、来自脱C₄塔18的C₄物流184和来自脱芳塔19的C₅C₆物流194,得到混合进料并加热后,该混合进料的一部分物流111中进入第一移动床反应器11与含有择形分子筛的小球催化剂接触,含氧化合物转化为富含丙烯的第一产物流112自反应器11的顶部流出,再生后的小球催化剂物料113自第一移动床反应器11顶部进入,与物流111接触后表面积炭,自第一移动床反应器11的底部流出成积炭催化剂114,该积炭催化剂114在第一催化剂提升器21中经由脱芳塔19流出的含芳烃物流196接触提升,第一催化剂提升器21出口的第一混芳产物流212与第一产物流112混合,第一催化剂提升器21出口的激活催化剂物流123自第二移动床反应器12顶部进入,与混合进料分出的另一部分进料物流121接触反应,将含氧化合物转化为富含丙烯的第二产物流122自第二移动床反应

器12的顶部流出,此第二产物流122与第一产物流112、第一混芳产物流212混合,第二移动床反应器底部流出的积炭催化剂物流124在第二催化剂提升器22中经由脱芳塔19流出的含芳烃物流198接触激活提升,第二催化剂提升器22出口的第二混芳产物流222与第一产物流112、第一混芳产物流212和第二产物流122混合,第二催化剂提升器22出口的激活催化剂物流133自第三移动床反应器13顶部进入,与混合进料分出的另一部分进料物流131接触反应,含氧化合物转化为富含丙烯的第三产物流132自反应器13的顶部流出,此第三产物流132与第一产物流112、第一混芳产物流212、第二产物流122和第二混芳产物流222混合,第三移动床反应器底部流出的积炭催化剂134在第三催化剂提升器23中经由脱芳塔19流出的含芳烃物流199接触激活提升,第三催化剂提升器23出口的第三混芳产物流232与第一产物流112、第一混芳产物流212、第二产物流122、第二混芳产物流222和第三产物流132混合,第三催化剂提升器23出口的激活催化剂143自第四移动床反应器14顶部进入,与混合进料分出的另一部分进料物流141接触反应,含氧化合物转化为富含丙烯的第四产物流142自第四移动床反应器14的顶部流出,此第四产物流142与第一产物流112、第一混芳产物流212、第二产物流122、第二混芳产物流222、第三产物流132和第三混芳产物流232混合成混合产物流151,第四移动床反应器底部流出的积炭催化剂144,进入再生器23与含氧气流接触烧焦,烧焦后的再生催化剂113循环进入第一移动床反应器11顶部;混合产物流151进入三相分离器15分离成水相、油相和气相,其中,水相产物流153流出作为污水回收;油相产物流191经由脱芳塔19进行分离,上部C₅C₆馏分物流192,部分作为C₅C₆产物流195,其余作为C₅C₆返回烃物流194与含氧化合物物料10混合;脱芳塔19底部含芳烃物流193,部分作为产物芳烃物流197,部分含芳烃物流196作为第一催化剂提升器21的催化剂提升介质与积炭催化剂接触,部分含芳烃物流198作为第二催化剂提升器22的催化剂提升介质与积炭催化剂接触,其余含芳烃物流199作为第三催化剂提升器23的催化剂提升介质与积炭催化剂接触;三相分离器15出口的气相产物流152经由压缩机16升压得到升压物流171,进入脱乙烷塔17分离,塔顶流出C₂-燃料气物流172,部分作为燃料气产物173,其余作为C₂-返回烃物流174与含氧化合物物料10混合;脱乙烷塔17塔底物流181进入C₄分离塔18,塔顶富含丙烯产物流183进入丙烯分离系统,塔底C₄物流182部分作为C₄产物流185,其余作为C₄返回烃物流184与含氧化合物物料10混合。

[0076] 下面通过实施例对本发明提供的方法作进一步说明,但并不因此而限制本发明。

[0077] 对比例

[0078] 本对比例说明在小型常压固定床微反装置上模拟一个移动床反应器进行甲醇制丙烯反应的实验结果。

[0079] 常压固定床微反评价装置由进样系统、反应器、产品收集系统和温控系统组成。反应器中催化剂装填量为5克,催化剂在反应评价预热升温时用高纯氮吹扫至反应温度,甲醇原料用微量计量泵注入到反应器中,反应器出口产品冷却后进行气液产品分离,气相产品经湿式流量计计量并进行色谱分析,液相产品收集后进行色谱分析;评价反应完成后,将反应器吹扫降温,卸出积炭催化剂在马弗炉中焙烧再生。所用甲醇为分析纯。模拟提升器操作处理时将甲醇原料换成含芳烃原料进料与积炭催化剂反应,反应完成后,切换回甲醇进料进行甲醇制丙烯反应。分段统计运转时间与甲醇实际处理量(克甲醇/克催化剂),计算平均丙烯/乙烯(P/E)质量比与丙烯碳基收率。

[0080] 按照式(1)计算甲醇转化率、式(2)计算丙烯碳基产率:

[0081] 甲醇转化率 = (进料甲醇质量 - 产物中甲醇质量) / 进料甲醇量 × 100% …… (1)

[0082] 丙烯碳基产率 = 丙烯中碳的质量 / 进料甲醇中碳的质量 × 100% …… (2)

[0083] 所用MTP催化剂为ZSM-5分子筛催化剂(含80%商品牌号ZRP-5分子筛,湖南建长石化股分有限公司生产,余下为氧化硅,采用滚动成型法以硅溶胶为粘结剂成型为1~1.2mm小球)。催化剂筛分20-40目,首先在温度480℃、常压、100%水蒸汽进料质量空速2h⁻¹下处理12h。

[0084] 模拟第一移动床MTP反应,评价试验,反应压力为常压,控制MTP反应器管芯温度为480±5℃。按照甲醇进料质量空速1h⁻¹,累计运行144h,甲醇转化率从初始100%降至95.03%,停止运行。视为MTP催化剂已经积炭失活,应移出移动床反应器进行烧焦再生。甲醇处理量138克甲醇/克催化剂,平均丙烯/乙烯(P/E)质量比7.76、丙烯碳基收率39.54%。

[0085] 实施例1

[0086] 本实施例说明在小型常压固定床微反装置上模拟两个移动床反应器进行甲醇制丙烯反应的实验结果。

[0087] 所用小型常压固定床微反装置和MTP催化剂同对比例1。催化剂筛分20-40目,首先在温度480℃、常压、100%水蒸汽进料质量空速2h⁻¹下处理12h。

[0088] 模拟第一移动床MTP反应,评价试验,反应压力为常压,控制MTP反应器管芯温度为480±5℃。按照甲醇进料质量空速0.96h⁻¹,累计运行144h,甲醇转化率从初始100%降至95.03%,停止运行。视为MTP催化剂已经积炭失活,应移出移动床反应器。甲醇处理量138克甲醇/克催化剂,平均丙烯/乙烯(P/E)质量比7.76、丙烯碳基收率39.54%。

[0089] 模拟催化剂提升器反应,用甲苯(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司)模拟含芳烃物料进行评价试验,反应压力为常压,控制MTP反应器管芯温度为470±5℃。切换至甲苯进料质量空速1h⁻¹,累计运行14h,停止运行。

[0090] 模拟第二移动床MTP反应评价试验,反应压力为常压,控制MTP反应器管芯温度为480±5℃。按照甲醇进料质量空速0.91h⁻¹,累计运行96h,甲醇转化率从初始100%降至94.53%,停止运行。视为MTP催化剂已经积炭失活,应移出移动床反应器送烧焦再生。甲醇处理量87克甲醇/克催化剂,平均P/E质量比9.37、丙烯碳基收率42.34%。连续两个模拟移动床反应合计,甲醇处理量225克甲醇/克催化剂,平均P/E质量比8.38、丙烯碳基收率40.62%。

[0091] 实施例2

[0092] 本实施例说明在小型常压固定床微反装置上模拟三个移动床反应器进行甲醇制丙烯反应的实验结果。

[0093] 接实施例1评价,模拟催化剂提升器反应,用甲苯模拟含芳烃物料进行评价试验,反应压力为常压,控制MTP反应器管芯温度为475±5℃。切换至甲苯进料质量空速0.5h⁻¹,累计运行16h,停止运行。

[0094] 模拟第三移动床MTP反应评价试验,反应压力为常压,控制MTP反应器管芯温度为480±5℃。按照甲醇进料质量空速0.85h⁻¹,累计运行82h,甲醇转化率从初始100%降至93.54%,停止运行。视为MTP催化剂已经积炭失活,应移出移动床反应器送烧焦再生。甲醇处理量70克甲醇/克催化剂,平均P/E质量比9.33、丙烯碳基收率42.55%。

[0095] 连续三个模拟移动床反应合计,甲醇处理量295克甲醇/克催化剂,平均P/E质量比8.61、丙烯碳基收率41.08%。

[0096] 实施例3

[0097] 本实施例说明在小型常压固定床微反装置上模拟四个移动床反应器进行甲醇制丙烯反应的实验结果。

[0098] 接实施例2评价,模拟催化剂提升器反应。采用甲醇制汽油(MTG)工艺得到的汽油(实验室MTG评价留存,含33.9%重的芳烃,12.69%重的烯烃,其他为烷烃和环烷烃)作为复活剂,控制MTP催化剂床层温度为 $470 \pm 5^\circ\text{C}$,空速 0.5h^{-1} ,常压反应16h。

[0099] 模拟第四移动床MTP反应评价试验,反应压力为常压,控制MTP反应器管芯温度为 $480 \pm 5^\circ\text{C}$ 。按照甲醇进料质量空速 0.8h^{-1} ,累计运行72h,甲醇转化率从初始100%降至93.4%,停止运行。视为MTP催化剂已经积炭失活,应移出移动床反应器送烧焦再生。甲醇处理量58克甲醇/克催化剂,平均P/E质量比9.1、丙烯碳基收率42.12%。

[0100] 连续四个模拟移动床反应合计,甲醇处理量353克甲醇/克催化剂,平均P/E质量比8.69、丙烯碳基收率41.25%。

[0101] 实施例4

[0102] 本实施例说明在连续反应再生操作的中型装置两个移动床上进行甲醇制丙烯的实验结果。

[0103] 使用实施例1中组成相同的小球催化剂,筛分1.6~1.8mm颗粒进行评价。第一移动床甲醇制丙烯反应器,入口温度为 450°C ,反应压力0.15MPa,含氧化合物进料质量空速 1.0h^{-1} , C_2- 、 C_4 烃、 C_5C_6 烃总返回烃与含氧化合物进料的质量比为0.9,催化剂在反应器内的停留时间为100h。

[0104] 提升器的操作条件如下,反应温度为 460°C ,反应压力0.17MPa,含芳烃馏分质量空速 0.5h^{-1} ,接触时间8h。

[0105] 第二移动床甲醇制丙烯反应器,入口温度为 455°C ,反应压力0.15MPa,含氧化合物进料质量空速 0.9h^{-1} , C_2- 、 C_4 烃、 C_5C_6 烃总返回烃与含氧化合物进料的质量比为0.9,催化剂在反应器内的停留时间为80h。

[0106] 再生器操作条件为,氧含量为3%体积的混合氮气入口温度为 435°C ,再生压力0.4MPa,混合氮气进料GHSV为 1000h^{-1} 。

[0107] 从装置中收集产物,从水相中分析甲醇含量,计算得甲醇的转化率为99.6%,并得到以干基计的烃类产物收率百分含量为,丙烯73.55%,液化气8.23%, C_5+ 汽油15.4%, C_2- 燃料气2.82%。

[0108] 实施例5

[0109] 本实施例说明在连续反应再生操作的中型装置三个移动床上进行甲醇制丙烯的实验结果。

[0110] 使用实施例1中组成相同的小球催化剂,筛分1.6~1.8mm颗粒进行评价。第一移动床甲醇制丙烯反应器,入口温度为 450°C ,反应压力0.13MPa,含氧化合物进料质量空速 1.0h^{-1} , C_2- 、 C_4 烃、 C_5C_6 烃总返回烃与含氧化合物进料的质量比为0.9,催化剂在反应器内的停留时间为96h。

[0111] 第一提升器的操作条件如下,反应温度为 460°C ,反应压力0.16MPa,含芳烃馏分质

量空速 0.5h^{-1} ,接触时间8h。

[0112] 第二移动床甲醇制丙烯反应器,入口温度为 455°C ,反应压力 0.13MPa ,含氧化合物进料质量空速 0.9h^{-1} , C_2- 、 C_4 烃、 C_5C_6 烃总返回烃与含氧化合物进料的质量比为 0.9 ,催化剂在反应器内的停留时间为72h。

[0113] 第二提升器的操作条件如下,反应温度为 460°C ,反应压力 0.16MPa ,含芳烃馏分质量空速 1.0h^{-1} ,接触时间4h。

[0114] 第三移动床甲醇制丙烯反应器,入口温度为 460°C ,反应压力 0.13MPa ,含氧化合物进料质量空速 0.85h^{-1} , C_2- 、 C_4 烃、 C_5C_6 烃总返回烃与含氧化合物进料的质量比为 0.9 ,催化剂在反应器内的停留时间为48h。

[0115] 再生器操作条件为,氧含量为 3% 体积的混合氮气入口温度为 435°C ,再生压力 0.4MPa ,混合氮气进料GHSV为 1000h^{-1} 。

[0116] 从装置中收集产物,从水相中分析甲醇含量,计算得甲醇的转化率为 99.7% ,并得到以干基计的烃类产物收率百分含量为,丙烯 74.45% ,液化气 8.53% , C_5+ 汽油 13.8% , C_2- 燃料气 3.22% 。

[0117] 实施例6

[0118] 本实施例说明在连续反应再生操作的中型装置四个移动床上进行甲醇制丙烯的实验结果。

[0119] 使用实施例1中组成相同的小球催化剂,筛分 $1.6\sim 1.8\text{mm}$ 颗粒进行评价。第一移动床甲醇制丙烯反应器,入口温度为 455°C ,反应压力 0.18MPa ,含氧化合物进料质量空速 1.0h^{-1} , C_2- 、 C_4 烃、 C_5C_6 烃总返回烃与含氧化合物进料的质量比为 1.2 ,催化剂在反应器内的停留时间为72h。

[0120] 提升器的操作条件如下,反应温度为 470°C ,反应压力 0.2MPa ,含芳烃馏分质量空速 0.5h^{-1} ,接触时间16h。

[0121] 第二移动床甲醇制丙烯反应器,入口温度为 458°C ,反应压力 0.18MPa ,含氧化合物进料质量空速 0.9h^{-1} , C_2- 、 C_4 烃、 C_5C_6 烃总返回烃与含氧化合物进料的质量比为 1.2 ,催化剂在反应器内的停留时间为60h。

[0122] 第二提升器的操作条件如下,反应温度为 460°C ,反应压力 0.22MPa ,含芳烃馏分质量空速 1.0h^{-1} ,接触时间8h。

[0123] 第三移动床甲醇制丙烯反应器,入口温度为 460°C ,反应压力 0.18MPa ,含氧化合物进料质量空速 0.85h^{-1} , C_2- 、 C_4 烃、 C_5C_6 烃总返回烃与含氧化合物进料的质量比为 1.2 ,催化剂在反应器内的停留时间为48h。

[0124] 第三提升器的操作条件如下,反应温度为 470°C ,反应压力 0.2MPa ,含芳烃馏分质量空速 1.5h^{-1} ,接触时间6h。

[0125] 第四移动床甲醇制丙烯反应器,入口温度为 460°C ,反应压力 0.18MPa ,含氧化合物进料质量空速 0.85h^{-1} , C_2- 、 C_4 烃、 C_5C_6 烃总返回烃与含氧化合物进料的质量比为 1.2 ,催化剂在反应器内的停留时间为36h。

[0126] 再生器操作条件为,氧含量为 3% 体积的混合氮气入口温度为 445°C ,再生压力 0.4MPa ,混合氮气进料GHSV为 1500h^{-1} 。

[0127] 从装置中收集产物,从水相中分析甲醇含量,计算得甲醇的转化率为 99.8% ,并得

到以干基计的烃类产物收率百分含量为,丙烯71.25%,液化气8.43%,C₅+汽油17.2%,C₂-燃料气3.12%。

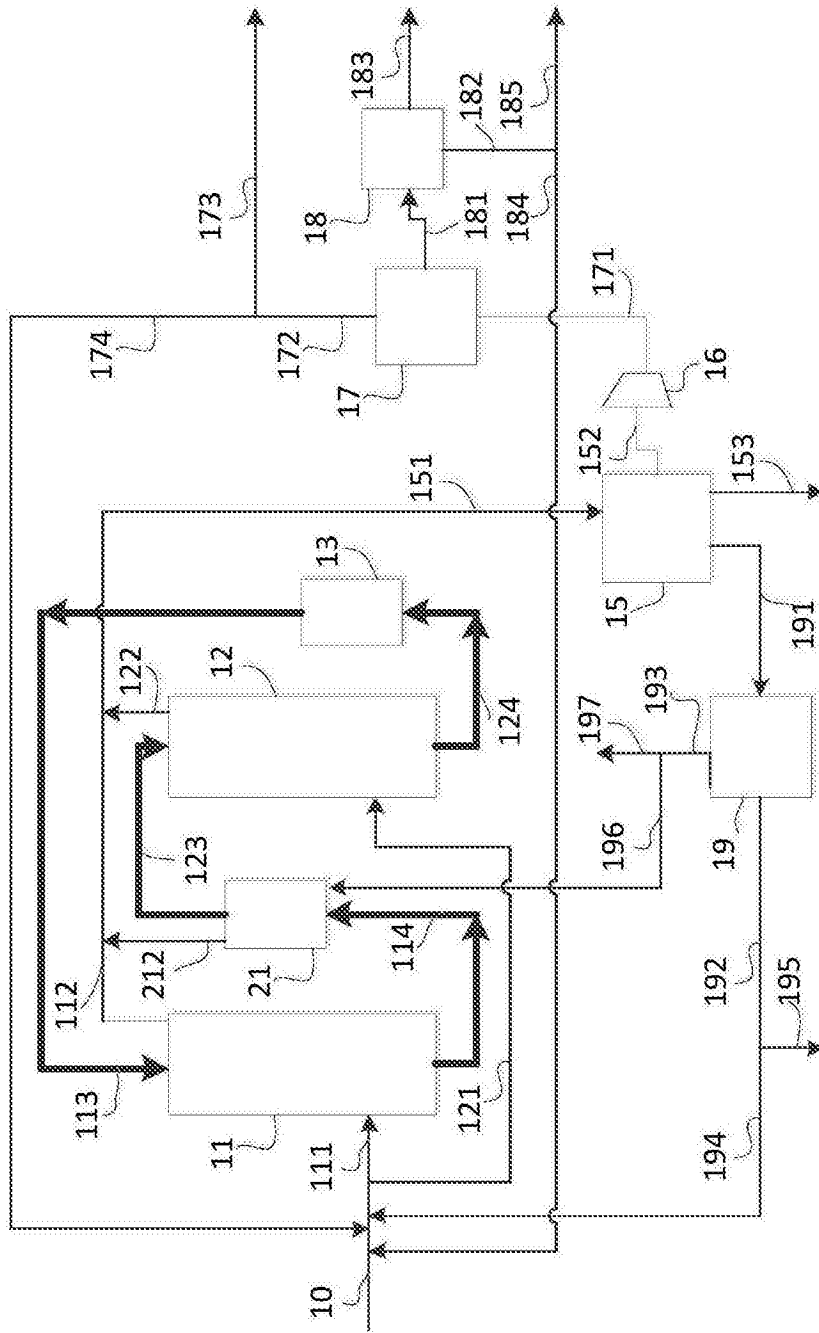


图1

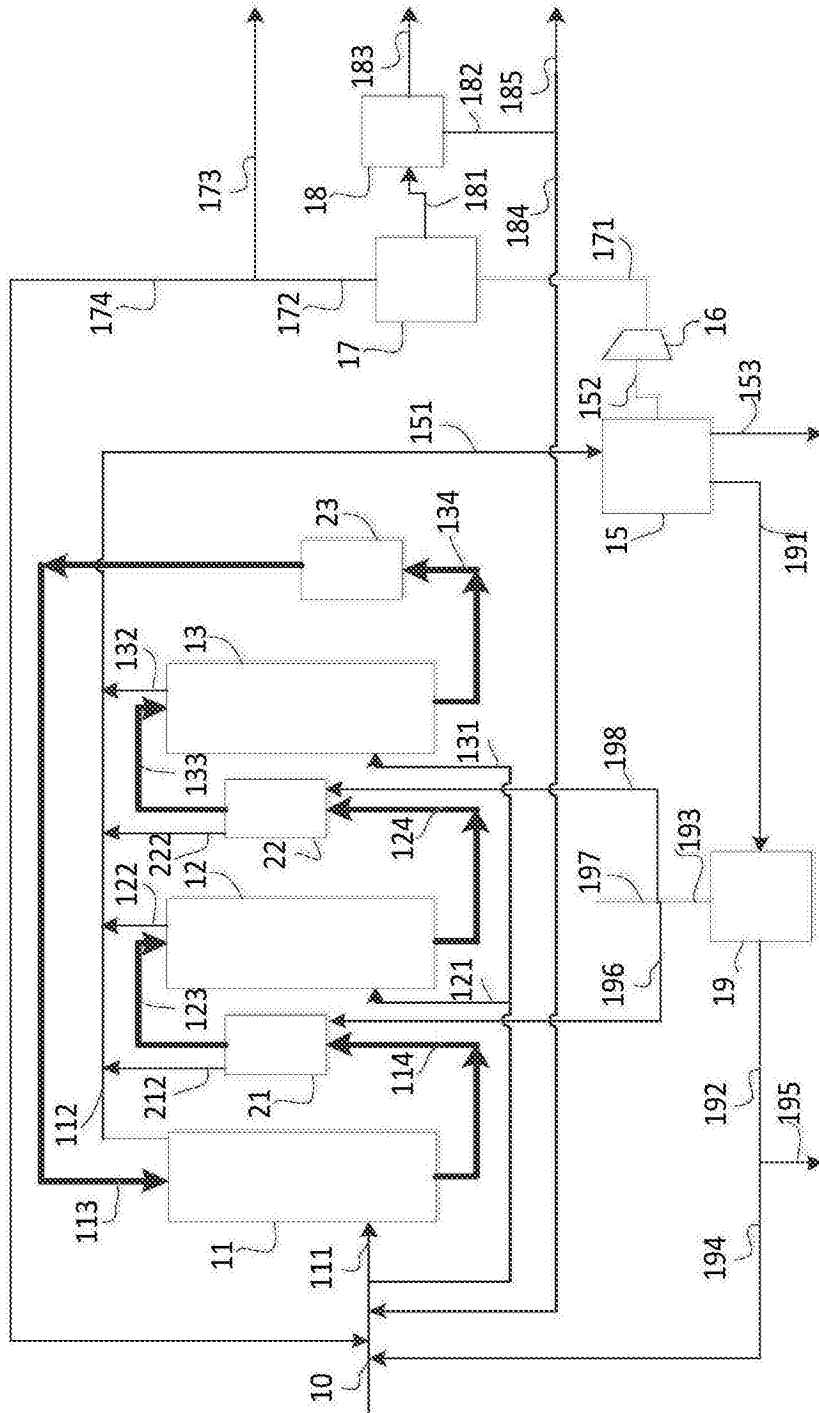


图2

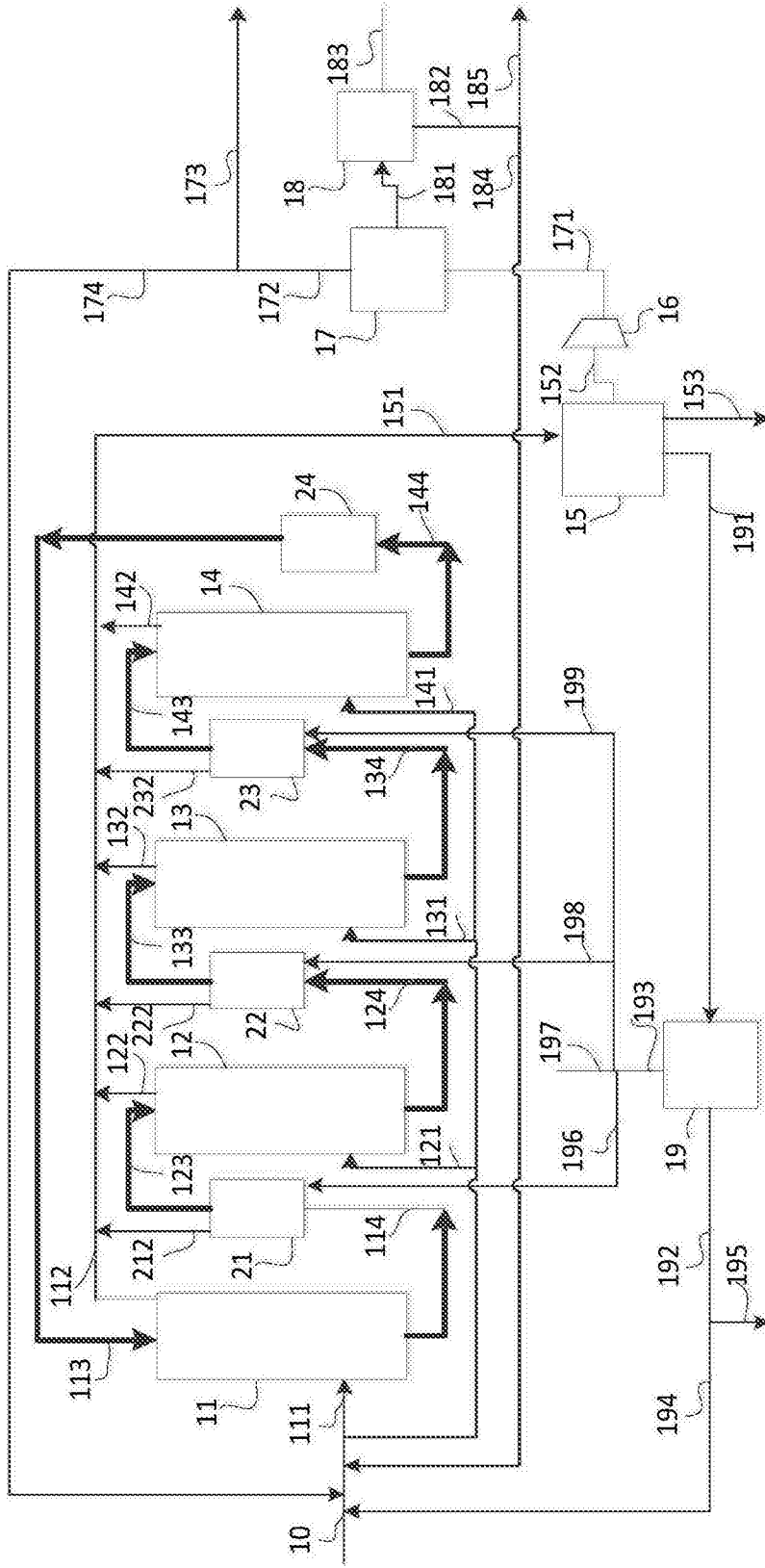


图3