



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103865563 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201410062713. 0

(22) 申请日 2014. 02. 24

(71) 申请人 中国海洋石油总公司

地址 100010 北京市东城区朝阳门北大街
25 号

申请人 中海油天津化工研究设计院
中海油能源发展股份有限公司

(72) 发明人 王银斌 于海斌 臧甲忠 郭春垒
舒畅 赵虹 成宏 南军 庄爱娟
汪洋

(51) Int. Cl.

C10G 3/00(2006. 01)

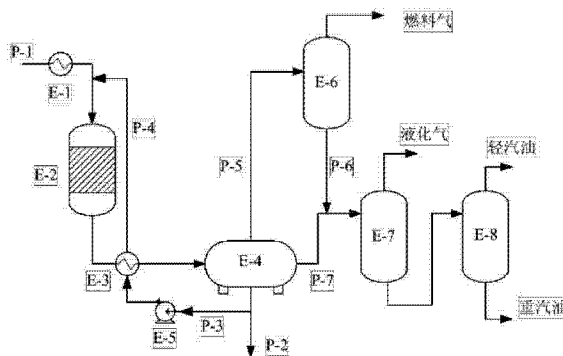
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种低能耗的甲醇合成汽油的方法

(57) 摘要

本发明为一种低能耗的甲醇合成汽油的方法,其特征在于:原料甲醇经换热后进入装填催化剂的合成油反应器,在 350 ~ 450 °C、0.5 ~ 2.0MPa、甲醇液时体积空速为 0.1 ~ 2.0h⁻¹条件下,转化生成水和以汽油组分为主的烃类,反应产物经冷却后,进行烃水分离,烃类进入后续冷却分离系统,液态水经高温泵送回合成油反应器,作为携带反应放热的介质。与现有的甲醇合成汽油的方法相比,本发明具有以下创新点和优势:(1)以水作为携带甲醇反应放热的介质,系统中无需配置循环气压缩机,因此可以大幅降低系统能耗;(2)循环回用可以实现产物水的初步净化,降低产物水的后续处理难度;(3)反应产物经换热冷却至 100 ~ 200 °C后即可实现烃水分离,因此可以大幅降低换热单元的负荷。



1. 一种低能耗的甲醇合成汽油的方法,其特征在于:

原料甲醇经换热后进入装填 HZSM-5 分子筛催化剂的合成油反应器,在 350 ~ 450℃、0.5 ~ 2.0MPa、甲醇液时体积空速为 0.1 ~ 2.0h⁻¹ 条件下,转化生成水和以汽油组分为主的烃类,反应产物经冷却至 100 ~ 200℃后,进行烃水分离,烃类进入后续冷却分离系统,液态水经高温泵送回合成油反应器,作为携带反应放热的介质,水与甲醇进料的液时体积比为 1 ~ 10;

工艺步骤包括:

1) 甲醇经换热后温度升至 330 ~ 400℃,进入装填 HZSM-5 分子筛催化剂的合成油反应器发生反应,反应产物经换热冷却后温度降至 100 ~ 200℃,进入烃水分离器,其中合成油反应的条件为温度 350 ~ 450℃、压力 0.5 ~ 2.0MPa、甲醇液时体积空速为 0.1 ~ 2.0h⁻¹,合成油反应器采用固定床、移动床或流化床;

2) 经烃水分离器得到的水相少部分进入污水处理系统,其余部分经高温泵送至换热器,提升温度至 330 ~ 400℃后水相进入合成油反应器;

3) 经烃水分离器得到的烃相经脱乙烷塔、脱丁烷塔、汽油分离塔分离后得到燃料气、液化气、轻汽油组分和重汽油组分。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:

原料甲醇经换热后进入装填 HZSM-5 分子筛催化剂的合成油反应器,在 360 ~ 420℃、0.8 ~ 1.8MPa、甲醇液时体积空速为 0.5 ~ 1.8h⁻¹ 条件下,转化生成水和以汽油组分为主的烃类,反应产物经冷却至 120 ~ 180℃后,进行烃水分离,烃类进入后续冷却分离系统,液态水经高温泵送回合成油反应器,作为携带反应放热的介质,水与甲醇进料的液时体积比为 2 ~ 6;

工艺步骤包括:

1) 甲醇经换热后温度升至 360 ~ 380℃,进入装填 HZSM-5 分子筛催化剂的合成油反应器发生反应,反应产物经换热冷却后温度降至 120 ~ 180℃,进入烃水分离器,其中合成油反应的条件为温度 360 ~ 420℃、压力 0.8 ~ 1.8MPa、甲醇液时体积空速为 0.5 ~ 1.8h⁻¹,合成油反应器可采用固定床、移动床或流化床;

2) 经烃水分离器得到的水相少部分进入污水处理系统,其余部分经高温泵送至换热器,提升温度至 360 ~ 380℃后水相进入合成油反应器;

3) 经烃水分离器得到的烃相经脱乙烷塔、脱丁烷塔、汽油分离塔分离后得到燃料气、液化气、轻汽油组分和重汽油组分。

一种低能耗的甲醇合成汽油的方法

技术领域

[0001] 本发明属于甲醇深加工技术领域,具体涉及的是一种以甲醇为原料在低能耗条件下合成汽油的方法。

背景技术

[0002] 甲醇合成汽油(MTG)技术是在 Mobil 公司开发的甲醇在 ZSM-5 分子筛上转化为芳烃的基础上发展而来的,通过该技术合成的汽油无硫、无氮,烯烃含量低,可以作为高品质汽油调和组分使用,该技术对于我国来说意义重大。因为在煤制油相关研究的带动下,国内煤基甲醇装置投资热度不断上涨,以致甲醇产能逐年增加,截止到 2012 年底,国内甲醇产能总计已达到 5200 万吨。然而,甲醇传统下游化工发展缓慢,造成甲醇闲置产能不断上升,截止 2012 年底,甲醇闲置产能已近 2100 万吨/年,产业开工率仅为 60%。所以,开发甲醇的深加工技术迫在眉睫。

[0003] 甲醇转化生成烃类是强放热的过程,在 400℃下每转化 1kg 甲醇将放热 1510 ~ 1740kJ,在绝热条件下温升可达 650℃。因此,MTG 实现工业化的主要工程问题是如何传递反应热。Mobil 公司为此曾先后开发了 MTG 固定床、流化床和列管式反应器 3 种工艺,但这 3 中工艺各存在优缺点,至今得到工业化应用的仅为固定床工艺。在固定床工艺中,为了控制合成油反应器的温升,需要配置大型循环气压缩机,以惰性的 C_{1~2} 烃类组分为介质,将大量的反应热带出,以致系统能耗较高。据统计,国内运行、在建的甲醇或二甲醚合成汽油装置产能总计约为 200 万吨/年,所采用的都是固定床工艺。

[0004] 在 US4404414 中 Mobil 公司提出将合成油反应器并联,而将用于控制反应温度的循环气依次通过各个反应器,以降低循环气的能耗,但系统仍需配置循环气压缩机。

[0005] CN1923366A 披露了一种一步法甲醇制汽油新工艺,甲醇经一段反应器直接生成汽油和液化气。该技术由山西煤化研究所研发,并已在云南煤化集团得到工业示范应用。与两段法工艺相比,一步法甲醇制汽油工艺流程短,投资低,从而使 MTG 的经济性获得提高,但仍存在循环气压缩机能耗高的不足。

发明内容

[0006] 本发明涉及一种低能耗的甲醇合成汽油的方法,其特征在于:

[0007] 原料甲醇经换热后进入装填 HZSM-5 分子筛催化剂的合成油反应器,在 350 ~ 450℃、0.5 ~ 2.0MPa、甲醇液时体积空速为 0.1 ~ 2.0h⁻¹ 条件下,转化生成水和以汽油组分为主的烃类,反应产物经冷却至 100 ~ 200℃后,进行烃水分离,烃类进入后续冷却分离系统,液态水经高温泵送回合成油反应器,作为携带反应放热的介质,水与甲醇进料的液时体积比为 1 ~ 10;

[0008] 工艺步骤包括:

[0009] 1) 甲醇经换热后温度升至 330 ~ 400℃,进入装填 HZSM-5 分子筛催化剂的合成油反应器发生反应,反应产物经换热冷却后温度降至 100 ~ 200℃,进入烃水分离器,其中

合成油反应的条件为温度 350 ~ 450℃、压力 0.5 ~ 2.0MPa、甲醇液时体积空速为 0.1 ~ 2.0h⁻¹，合成油反应器采用固定床、移动床或流化床；

[0010] 2) 经烃水分离器得到的水相少部分进入污水处理系统，其余部分经高温泵送至换热器，提升温度至 330 ~ 400℃后水相进入合成油反应器；

[0011] 3) 经烃水分离器得到的烃相经脱乙烷塔、脱丁烷塔、汽油分离塔分离后得到燃料气、液化气、轻汽油组分和重汽油组分。

[0012] 按照本发明所述的方法，其特征在于：

[0013] 原料甲醇经换热后进入装填 HZSM-5 分子筛催化剂的合成油反应器，在 360 ~ 420℃、0.8 ~ 1.8MPa、甲醇液时体积空速为 0.5 ~ 1.8h⁻¹ 条件下，转化生成水和以汽油组分为主的烃类，反应产物经冷却至 120 ~ 180℃后，进行烃水分离，烃类进入后续冷却分离系统，液态水经高温泵送回合成油反应器，作为携带反应放热的介质，水与甲醇进料的液时体积比为 2 ~ 6；

[0014] 工艺步骤包括：

[0015] 1) 甲醇经换热后温度升至 360 ~ 380℃，进入装填 HZSM-5 分子筛催化剂的合成油反应器发生反应，反应产物经换热冷却后温度降至 120 ~ 180℃，进入烃水分离器，其中合成油反应的条件为温度 360 ~ 420℃、压力 0.8 ~ 1.8MPa、甲醇液时体积空速为 0.5 ~ 1.8h⁻¹，合成油反应器可采用固定床、移动床或流化床；

[0016] 2) 经烃水分离器得到的水相少部分进入污水处理系统，其余部分经高温泵送至换热器，提升温度至 360 ~ 380℃后水相进入合成油反应器；

[0017] 3) 经烃水分离器得到的烃相经脱乙烷塔、脱丁烷塔、汽油分离塔分离后得到燃料气、液化气、轻汽油组分和重汽油组分。

[0018] 与现有的甲醇合成汽油的方法相比，本发明具有以下创新点和优势：(1) 以水作为携带甲醇反应放热的介质，系统中无需配置循环气压缩机，因此可以大幅降低系统能耗；(2) 循环回用可以实现产物水的初步净化，降低产物水的后续处理难度；(3) 反应产物经换热冷却至 100 ~ 200℃后即可实现烃水分离，因此可以大幅降低换热单元的负荷。

附图说明

[0019] 图 1 是本发明一种低能耗的甲醇合成汽油的方法的工艺流程示意图：其中：E-1、E-3 换热器，E-2 合成反应器，E-4 烃水分离器，E-5 高温泵，E-6 脱乙烷塔，E-7 脱丁烷塔，E-8 汽油分离塔。

[0020] 工艺过程包括：甲醇经 P-1 进入 E-1 换热后进入 E-2 合成油反应器，反应产物经 E-3 换热降温后进入 E-4 烃水分离器，分离为水相、液态烃和气态烃三相。水相部分经 P-2 进入污水处理系统，其余部分经 E-5 高温泵、E-3 换热器后返回合成油反应器。气态烃经 P-5 进入 E-6 脱乙烷塔，分离得到燃料气和 C₃⁺ 烃类，后者经 P-6 与来自烃水分离器的液态烃共同进入 E-7 脱丁烷塔，分离得到液化气和汽油组分，后者进入 E-8 汽油分离塔，分离得到轻汽油和重汽油。

具体实施方式

[0021] 以下通过实施例对本发明作进一步的说明，但并不因此而限制本发明的内容。

[0022] 实施例 1、

[0023] 将甲醇加热至 360℃，与 360℃的循环水共同进入装填 HZSM-5 分子筛催化剂的合成油反应器，在 360℃、0.8MPa 条件下，甲醇转化生成水和以汽油组分为主的烃类，反应产物经冷却至 120℃后，进行烃水分离，烃类进入后续冷却分离系统，液态水经高温泵送回合成油反应器，甲醇液时体积空速为 0.5h^{-1} ，水与甲醇进料的液时体积比为 6，产物收率情况如表 1 所示。

[0024] 实施例 2、

[0025] 将甲醇加热至 370℃，与 370℃的循环水共同进入装填 HZSM-5 分子筛催化剂的合成油反应器，在 400℃、1.2MPa 条件下，甲醇转化生成水和以汽油组分为主的烃类，反应产物经冷却至 150℃后，进行烃水分离，烃类进入后续冷却分离系统，液态水经高温泵送回合成油反应器，甲醇液时体积空速为 1.0h^{-1} ，水与甲醇进料的液时体积比为 4，产物收率情况如表 1 所示。

[0026] 实施例 3、

[0027] 将甲醇加热至 380℃，与 380℃的循环水共同进入装填 HZSM-5 分子筛催化剂的合成油反应器，在 420℃、1.8MPa 条件下，甲醇转化生成水和以汽油组分为主的烃类，反应产物经冷却至 180℃后，进行烃水分离，烃类进入后续冷却分离系统，液态水经高温泵送回合成油反应器，甲醇液时体积空速为 1.8h^{-1} ，水与甲醇进料的液时体积比为 2，产物收率情况如表 1 所示。

[0028] 表 1 甲醇合成汽油产物收率情况

[0029]

实施例	燃料气 /%	液化气 /%	轻汽油 /%	重汽油 /%	水 /%	总计 /%
1	2.5	10.1	30.2	1.0	56.2	100.0
2	0.8	7.8	33.1	2.1	56.2	100.0
3	1.4	8.5	31.4	2.5	56.2	100.0

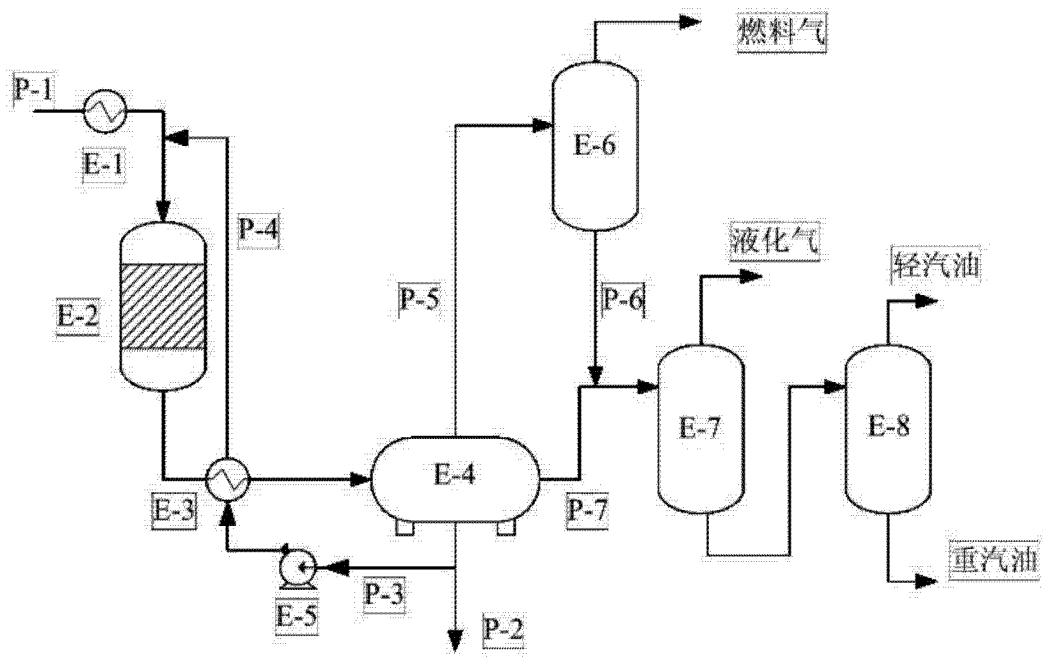


图 1