



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112707776 A

(43)申请公布日 2021.04.27

(21)申请号 201911019003.9

C07C 11/06(2006.01)

(22)申请日 2019.10.24

(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上海石
油化工研究院

(72)发明人 李晓红 金永明 王莉 王艳学

(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372

代理人 吴大建 康志梅

(51)Int.Cl.

C07C 1/20(2006.01)

C07C 1/22(2006.01)

C07C 11/04(2006.01)

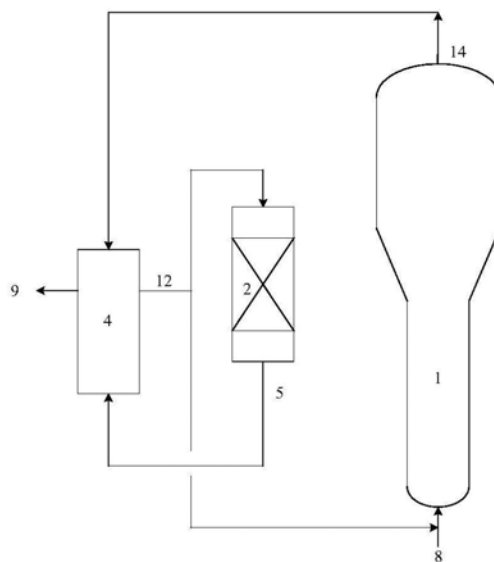
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

一种利用甲醇生产烯烃的装置及方法

(57)摘要

本发明提供一种利用甲醇生产烯烃的装置,包括:甲醇转化反应器、分离装置和还原反应器;其中,所述甲醇转化反应器的出料口与所述分离装置的第一进料口相连接,所述分离装置的第一出料口与所述还原反应器的进料口相连接,所述分离装置的第二出料口与所述甲醇转化反应器的进料口相连接,所述还原反应器的出料口与所述分离装置的第二进料口相连接。本发明所提供的装置实现了富含含氧化合物物流的有效利用,进而使得本发明所提供的利用甲醇生产烯烃的方法具有较高的选择性。



1. 一种利用甲醇生产烯烃的装置,包括:甲醇转化反应器、分离装置和还原反应器;

其中,所述甲醇转化反应器的出料口与所述分离装置的第一进料口相连接,所述分离装置的第一出料口与所述还原反应器的进料口相连接,所述分离装置的第二出料口与所述甲醇转化反应器的进料口相连接,所述还原反应器的出料口与所述分离装置的第二进料口相连接。

2. 一种利用甲醇生产烯烃的方法,包括:

a) 使包含甲醇的原料物流进入甲醇转化反应器发生甲醇制烯烃反应,从而生成包含烯烃的第一产物物流;

b) 使所述第一产物物流进入分离装置,经过分离得到富含烯烃的物流和富含含氧化合物物流;

c) 使所述富含烯烃的物流作为产品输出;以及

d) 使所述富含含氧化合物物流分为至少两部分,其中,一部分作为循环物流循环至所述甲醇转化反应器,另一部分作为待还原物流进入还原反应器发生还原反应,从而得到第二产物物流;

优选地,还包括:

e) 使所述第二产物物流进行气液分离后再返回至所述分离装置。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述富含含氧化合物物流中钠离子含量小于10ppm,优选小于5ppm,更优选小于2ppm;和/或所述富含含氧化合物物流的pH小于7,优选为小于6且大于1。

4. 根据权利要求2或3所述的方法,其特征在于,所述富含含氧化合物物流包括水和含氧化合物,所述含氧化合物包括甲醇和选自C₂-C₄醇、C₂-C₄醛、C₃-C₄酮和C₂-C₄羧酸中的至少一种化合物;优选地,所述含氧化合物包括甲醇和选自C₂-C₄醛和C₃-C₄酮中的至少一种化合物。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述富含含氧化合物物流中所述水的含量为30wt%~80wt%,所述含氧化合物的含量为20wt%~70wt%;优选地,所述含氧化合物中醛酮类化合物的含量为50wt%~99wt%。

6. 根据权利要求2-5中任一项所述的方法,其特征在于,所述循环物流占所述富含含氧化合物物流的10%~70%,所述待还原物流占所述富含含氧化合物物流的30%~90%。

7. 根据权利要求2-6中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤b)中,所述分离的方法包括汽提、水洗和吸附中的至少两种分离方式。

8. 根据权利要求2-7中任一项所述的方法,其特征在于,所述还原反应器内装填有催化剂,所述催化剂包括载体、活性组分以及负载在所述活性组分上的改性组分;所述载体选自氧化铝、氧化硅、拟薄水铝石、高岭土和硅藻土中的至少一种,所述活性组分选自ZSM-5分子筛、ZSM-11分子筛、ZSM-23分子筛中的至少一种,所述改性组分选自Ga、Mn、P、La、Ca、Mg和Ce中的至少一种。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,以所述催化剂的总质量为计算基准,所述改性组分的含量为0.01wt%~10wt%,所述活性组分的含量为30wt%~80wt%。

10. 根据权利要求2-9中任一项所述的方法,其特征在于,所述还原反应条件包括:温度为250℃~600℃,压力为0MPa~0.3MPa,所述富含含氧化合物物流的质量空速为0.2h⁻¹~

3.0h⁻¹。

一种利用甲醇生产烯烃的装置及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工技术领域,具体涉及一种利用甲醇生产烯烃的装置及方法。

背景技术

[0002] 传统烯烃制造方法是将石油原料裂化成烯烃。通过催化裂化、蒸汽裂化或这两种方法的一些组合进行石油原料的裂化。制成的烯烃通常是轻烯烃,如乙烯和丙烯。乙烯和丙烯的轻烯烃产品有很大市场。由于来自原油的石油原料面临越来越高的价格,提供乙烯和丙烯的其它来源是有利的。

[0003] 甲醇,作为化工原料,采用SAPO-34、ZSM-5催化剂,反应可得到乙烯、丙烯、芳烃和汽油产品。由煤或天然气制甲醇的工艺十分成熟,在我国由于煤炭资源丰富,甲醇价格便宜。甲醇催化转化制乙烯、丙烯、芳烃和汽油受到越来越多的重视,相关技术研究和专利非常多。

[0004] 无论甲醇催化转化的目的产物是什么,不可避免会副产酮、醛、醚等含氧化合物。在现有技术中,这部分含氧化合物一般作为危废处理,近年来,处理成本越来越高。如何有效利用这部分含氧化合物,变废为宝,减少原料的碳基损失,逐渐成为甲醇催化转化过程急需解决的一个难题。

[0005] 现有甲醇制烯烃(MTO)技术中,将这部分含氧化合物和未转化的甲醇直接返回MTO反应器。然而,该路线存在含氧化合物转化率的问题。

[0006] CN105745012公开了一种再循环的含氧化物在MTO中提高的转化方法,有两个流化床反应器,其中分离单元得到的富含氧化物物料流在第二反应器和一部分经再生的催化剂料流反应。该方法中,在第二反应器中,采用再生的催化剂,其实质上仍是使未反应的甲醇进一步发生MTO反应,与上述将含氧化合物和未转化的甲醇直接返回MTO反应器的技术在本质上并无不同。另外,该方法因装置设有两个反应器,流程复杂。

[0007] 综上所述,目前亟需开发一种新的MTO工艺,以提高副产物富含氧化物物料的利用率。

发明内容

[0008] 鉴于上述现有技术中存在的富含含氧化物物料利用率低的问题,本发明的目的在于提供一种利用甲醇生产烯烃的装置及方法,实现了富含含氧化物物料的有效利用,进而使得本发明所提供的利用甲醇生产烯烃的方法具有较高的选择性。

[0009] 本发明一方面提供一种利用甲醇生产烯烃的装置,包括:甲醇转化反应器、分离装置和还原反应器;

[0010] 其中,所述甲醇转化反应器的出料口与所述分离装置的第一进料口相连接,所述分离装置的第一出料口与所述还原反应器的进料口相连接,所述分离装置的第二出料口与所述甲醇转化反应器的进料口相连接,所述还原反应器的出料口与所述分离装置的第二进料口相连接。

[0011] 根据本发明,还原反应器为固定床反应器。

[0012] 根据本发明,甲醇转化反应器是用于实现甲醇转化为烯烃的反应,还原反应器主要是用于实现醛酮类化合物转化为烯烃的反应。

[0013] 本发明再一方面提供一种利用甲醇生产烯烃的方法,包括:

[0014] a) 使包含甲醇的原料物流进入甲醇转化反应器发生甲醇制烯烃反应,从而生成包含烯烃的第一产物物流;

[0015] b) 使所述第一产物物流进入分离装置,经过分离得到富含烯烃的物流和富含含氧化合物物流;

[0016] c) 使所述富含烯烃的物流作为产品输出;以及

[0017] d) 使所述富含含氧化合物物流分为至少两部分,其中,一部分作为循环物流循环至所述甲醇转化反应器,另一部分作为待还原物流进入还原反应器发生还原反应,从而得到第二产物物流。

[0018] 根据本发明,在本发明中,术语“烯烃”包括乙烯和/或丙烯。

[0019] 根据本发明,所述还原反应是指富含含氧化合物物流中的醇类化合物、醛类化合物、酮类化合物和羧酸类化合物在催化剂的作用下,先发生羟醛缩合反应实现碳链增长,再裂解得到乙烯、丙烯、碳四烃等轻烃。

[0020] 根据本发明,MTO反应可在本领域公知的条件下进行,只要能够实现本发明的发明目的即可。

[0021] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述方法还包括:

[0022] e) 使所述第二产物物流进行气液分离后再返回至所述分离装置。

[0023] 根据本发明,使所述第二产物物流进行气液分离后得到气体物流和液体物流,气体物流和液体物流均返回至分离装置。

[0024] 根据本发明,气体物流和液体物流返回至分离装置的不同位置。

[0025] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述富含含氧化合物物流中钠离子含量小于10ppm,优选小于5ppm,更优选小于2ppm;和/或所述富含含氧化合物物流的pH小于7,优选为小于6且大于1。

[0026] 根据本发明,将富含含氧化合物物流中钠离子含量和pH值限定在上述范围内有利于保护催化剂。

[0027] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述富含含氧化合物物流包括水和含氧化合物,所述含氧化合物包括甲醇和选自C₂-C₄醇、C₂-C₄醛、C₃-C₄酮和C₂-C₄羧酸中的至少一种化合物。

[0028] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述含氧化合物包括甲醇和选自C₂-C₄醛和C₃-C₄酮中的至少一种化合物。

[0029] 根据本发明,C₂-C₄醇优选为乙醇、丙醇和丁醇。C₂-C₄醛优选为乙醛、丙醛和丁醛。C₃-C₄酮优选为丙酮和丁酮。C₂-C₄羧酸优选为甲酸、乙酸和丙酸。

[0030] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述富含含氧化合物物流中所述水的含量为30wt%~80wt%,所述含氧化合物的含量为20wt%~70wt%;优选地,所述含氧化合物中醛酮类化合物的含量为50wt%~99wt%。

[0031] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述循环物流占所述富含含氧化合物物流的10%~70%,所述待还原物流占所述富含含氧化合物物流的30%~90%。

[0032] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述还原反应器内装填有催化剂,所述催化剂包括载体、活性组分以及负载在所述活性组分上的改性组分;所述载体选自氧化铝、氧化硅、拟薄水铝石、高岭土和硅藻土中的至少一种,所述活性组分选自ZSM-5分子筛、ZSM-11分子筛、ZSM-23分子筛中的至少一种,所述改性组分选自Ga、Mn、P、La、Ca、Mg和Ce中的至少一种。

[0033] 在本发明的一些优选的实施方式中,在步骤b)中,所述分离的方法包括汽提、水洗和吸附中的至少两种分离方式。

[0034] 在本发明的一些优选的实施方式中,以所述催化剂的总质量为计算基准,所述改性组分的含量为0.01wt%~10wt%,所述活性组分的含量为30wt%~80wt%。

[0035] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述还原反应条件包括:温度为250℃~600℃,压力为0MPa~0.3MPa,所述富含含氧化合物物流的质量空速为0.2h⁻¹~3.0h⁻¹。

[0036] 根据本发明,反应压力指表压。

[0037] 本发明所提供的MTO生产装置,能够获得较高的含氧化合物转化率,并能够获得较高的乙烯、丙烯和碳四烃的总选择性。

附图说明

[0038] 图1是本发明实施例1的生产装置示意图。

[0039] 附图标记说明:1为甲醇转化反应器;2为还原反应器;4为分离装置;5为第二产物物流;8为包括甲醇的原料物流;9为富含烯烃的物流;12为富含含氧化合物物流;14为第一产物物流。

具体实施方式

[0040] 以下通过实施例对本发明进行详细说明,但本发明的保护范围并不限于下述说明。

[0041] 在本发明中:

[0042] 含氧化合物转化率 = $(m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$,其中,m₁是指富含含氧化合物物流12中含氧化合物的质量,m₂是指第二产物物流5中含氧化合物的质量。

[0043] 第二产物物流5中乙烯+丙烯+碳四烃选择性 = $m_3 / m_4 \times 100\%$,其中,m₃是指乙烯和丙烯和碳四烃的总质量,m₄是指第二产物物流5中烃类的总质量。

[0044] 在本发明中,碳四烃是指碳原子数为四的烷烃和烯烃。

[0045] 在本发明中,“富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性”是指,与富含含氧化合物物流12不进入还原反应器2而直接排放相比,使富含含氧化合物物流12进行实施例中的相关步骤所增加的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性。

[0046] 实施例1

[0047] 实施例1采用的生产装置如图1所示,该装置包括:甲醇转化反应器1、分离装置4和还原反应器2;

[0048] 其中,甲醇转化反应器1的出料口与分离装置4的第一进料口相连接,分离装置4的第一出料口与还原反应器3的进料口相连接,分离装置4的第二出料口与甲醇转化反应器1的进料口相连接,还原反应器3的出料口与分离装置4的第二进料口相连接。

[0049] 利用上述装置制备烯烃的方法包括：

[0050] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生甲醇制烯烃反应，从而生成包含烯烃的第一产物物流14；

[0051] b) 使第一产物物流14进入分离装置4，经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12，其中，富含含氧化合物物流12中钠离子含量为1.0ppm，pH为5.7，含氧化合物的含量为20wt%，水的含量为80wt%，含氧化合物包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙醛、丙醛、丁醛、丙酮、丁酮、甲酸、乙酸、丙酸，含氧化合物中醛酮类化合物的含量为99wt%；

[0052] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出；以及

[0053] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分，其中，20%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1，80%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应，从而得到第二产物物流5，其中，还原反应器2(装填有还原催化剂，还原催化剂以氧化铝为载体，以ZSM-5分子筛为活性组分，以P为改性组分，分子筛占催化剂总质量的70%，改性组分占催化剂总质量的1.5%)为固定床反应器，反应温度450℃，反应表压为0.15MPa，富含含氧化合物物流12的质量空速 1h^{-1} ；

[0054] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0055] 结果表明，含氧化合物的转化率为78.0%，第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为75.1%，富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为1.1%。

[0056] 实施例2

[0057] 采用实施例1中的装置。

[0058] 本实施中制备烯烃的方法包括：

[0059] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应，从而生成第一产物物流14；

[0060] b) 使第一产物物流14进入分离装置4，经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12，其中，富含含氧化合物物流12中钠离子含量为4.99ppm，pH为6.4，含氧化合物的含量为70wt%，水的含量为30wt%，含氧化合物包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙醛、丙醛、丁醛、丙酮、丁酮、甲酸、乙酸，含氧化合物中醛酮类化合物的含量为50wt%；

[0061] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出；以及

[0062] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分，其中，20%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1，80%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应，从而得到第二产物物流5，其中，还原反应器2(装填有还原催化剂，还原催化剂以氧化铝为载体，以ZSM-5分子筛为活性组分，以P为改性组分，分子筛占催化剂总质量的70%，改性组分占催化剂总质量的1.5%)为固定床反应器，反应温度450℃，反应表压为0.15MPa，富含含氧化合物物流12的质量空速 1h^{-1} ；

[0063] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0064] 结果表明，含氧化合物的转化率为83.8%，第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为87.2%，富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为

1.4%。

[0065] 实施例3

[0066] 采用实施例1中的装置。

[0067] 本实施中制备烯烃的方法包括：

[0068] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应，从而生成第一产物物流14；

[0069] b) 使第一产物物流14进入分离装置4，经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12，其中，富含含氧化合物物流12中钠离子含量为9.99ppm，pH为6.9，含氧化合物的含量为30wt%，水的含量为70wt%，含氧化合物包括甲醇、乙醇、丙醇、乙醛、丙醛、丁醛、丙酮、丁酮、甲酸、乙酸，含氧化合物中醛酮类化合物的含量为90wt%；

[0070] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出；以及

[0071] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分，其中，20%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1，80%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应，从而得到第二产物物流5，其中，还原反应器2(装填有还原催化剂，还原催化剂以氧化铝为载体，以ZSM-5分子筛为活性组分，以P为改性组分，分子筛占催化剂总质量的70%，改性组分占催化剂总质量的1.5%)为固定床反应器，反应温度250℃，反应表压为0MPa，富含含氧化合物物流12的质量空速 0.2h^{-1} ；

[0072] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0073] 结果表明，含氧化合物的转化率为86.2%，第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为85.3%，富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为1.8%。

[0074] 实施例4

[0075] 采用实施例1中的装置。

[0076] 本实施中制备烯烃的方法包括：

[0077] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应，从而生成第一产物物流14；

[0078] b) 使第一产物物流14进入分离装置4，经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12，其中，富含含氧化合物物流12中钠离子含量为1.99ppm，pH为5.8，含氧化合物的含量为30wt%，水的含量为70wt%，含氧化合物包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙醛、丙醛、丙酮、丁酮、甲酸、乙酸，含氧化合物中醛酮类化合物的含量为90wt%；

[0079] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出；以及

[0080] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分，其中，20%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1，80%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应，从而得到第二产物物流5，其中，还原反应器2(装填有还原催化剂，还原催化剂以氧化铝为载体，以ZSM-5分子筛为活性组分，以P为改性组分，分子筛占催化剂总质量的70%，改性组分占催化剂总质量的1.5%)为固定床反应器，反应温度600℃，反应表压为0.3MPa，富含含氧化合物物流12的质量空速 3h^{-1} ；

[0081] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0082] 结果表明，含氧化合物的转化率为89.0%，第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃

的选择性为83.7%，富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为1.7%。

[0083] 实施例5

[0084] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件，富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0085] 其余步骤或条件包括：

[0086] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应，从而生成第一产物物流14；

[0087] b) 使第一产物物流14进入分离装置4，经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12，其中，富含含氧化合物物流12中钠离子含量为0.6ppm，pH为5.8；

[0088] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出；以及

[0089] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分，其中，10%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1，90%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应，从而得到第二产物物流5，其中，还原反应器2(装填有还原催化剂，还原催化剂以氧化铝和氧化硅为载体(氧化铝和氧化硅的重量比为9.5:0.5)，以ZSM-5分子筛为活性组分，分子筛占催化剂总质量的80%)为固定床反应器；

[0090] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0091] 结果表明，含氧化合物的转化率为88.9%，第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为86.5%，富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为2.0%。

[0092] 实施例6

[0093] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件，富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0094] 其余步骤或条件包括：

[0095] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应，从而生成第一产物物流14；

[0096] b) 使第一产物物流14进入分离装置4，经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12，其中，富含含氧化合物物流12中钠离子含量为1.3ppm，pH为6.2；

[0097] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出；以及

[0098] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分，其中，30%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1，70%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应，从而得到第二产物物流5，其中，还原反应器2(装填有还原催化剂，还原催化剂以氧化铝和氧化硅为载体(氧化铝和氧化硅的重量比为8:2)，以ZSM-5分子筛为活性组分，分子筛占催化剂总质量的30%，以P、La为改性组分，La占催化剂总质量的0.5%，P占催化剂总质量的1%)为固定床反应器；

[0099] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0100] 结果表明，含氧化合物的转化率为90.5%，第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为87.4%，富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为2.7%。

[0101] 实施例7

[0102] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件,富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0103] 其余步骤或条件包括:

[0104] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应,从而生成第一产物物流14;

[0105] b) 使第一产物物流14进入分离装置4,经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12,其中,富含含氧化合物物流12中钠离子含量为0.9ppm,pH为3.9;

[0106] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出;以及

[0107] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分,其中,10%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1,90%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应,从而得到第二产物物流5,其中,还原反应器2(装填有还原催化剂,还原催化剂以氧化铝为载体,以ZSM-5分子筛为活性组分,分子筛占催化剂总质量的60%,以Mn和P为改性组分,Mn占催化剂总质量的0.8%,P占催化剂总质量的1.2%)为固定床反应器;

[0108] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0109] 结果表明,含氧化合物的转化率为77.4%,第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为86.2%,富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为1.3%。

[0110] 实施例8

[0111] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件,富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0112] 其余步骤或条件包括:

[0113] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应,从而生成第一产物物流14;

[0114] b) 使第一产物物流14进入分离装置4,经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12,其中,富含含氧化合物物流12中钠离子含量为0.7ppm,pH为5.7;

[0115] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出;以及

[0116] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分,其中,10%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1,90%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应,从而得到第二产物物流5,其中,还原反应器2(装填有还原催化剂,还原催化剂以拟薄水铝石和高岭土为载体(拟薄水铝石和高岭土的质量比为8:2),以ZSM-23分子筛为活性组分,分子筛占催化剂总质量的70%,以P为改性组分,P占催化剂总质量的1.5%)为固定床反应器;

[0117] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0118] 结果表明,含氧化合物的转化率为74.5%,第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为83.7%,富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为1.2%。

[0119] 实施例9

[0120] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件,富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0121] 其余步骤或条件包括：

[0122] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应，从而生成第一产物物流14；

[0123] b) 使第一产物物流14进入分离装置4，经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12，其中，富含含氧化合物物流12中钠离子含量为0.3ppm，pH为4.6；

[0124] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出；以及

[0125] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分，其中，10%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1，90%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应，从而得到第二产物物流5，其中，还原反应器2(装填有还原催化剂，还原催化剂以氧化铝和硅藻土为载体(氧化铝和硅藻土的质量比为5:5)，以ZSM-11分子筛为活性组分，分子筛占催化剂总质量的50%，以Ga和P为改性组分，Ga占催化剂总质量的1.1%，P占催化剂总质量的0.9%)为固定床反应器；

[0126] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0127] 结果表明，含氧化合物的转化率为78.9%，第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为84.1%，富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为1.6%。

[0128] 实施例10

[0129] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件，富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0130] 其余步骤或条件包括：

[0131] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应，从而生成第一产物物流14；

[0132] b) 使第一产物物流14进入分离装置4，经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12，其中，富含含氧化合物物流12中钠离子含量为1.8ppm，pH为6.5；

[0133] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出；以及

[0134] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分，其中，10%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1，90%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应，从而得到第二产物物流5，其中，还原反应器2(装填有还原催化剂，还原催化剂以氧化铝为载体，以ZSM-5分子筛为活性组分，分子筛占催化剂总质量的80%，以P、La、Mg为改性组分，P占催化剂总质量的3.3%，La占催化剂总质量的2.4%，Mg占催化剂总质量的4.3%，)为固定床反应器；

[0135] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0136] 结果表明，含氧化合物的转化率为82.4%，第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为82.9%，富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为1.8%。

[0137] 实施例11

[0138] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件，富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0139] 其余步骤或条件包括：

[0140] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应，从而生成第一产

物物流14;

[0141] b) 使第一产物物流14进入分离装置4,经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12,其中,富含含氧化合物物流12中钠离子含量为1.6ppm,pH为6.1;

[0142] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出;以及

[0143] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分,其中,10%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1,90%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应,从而得到第二产物物流5,其中,还原反应器2(装填有还原催化剂,还原催化剂以氧化铝、氧化硅和硅藻土为载体(氧化铝、氧化硅和硅藻土的质量比为8:1.5:0.5),以ZSM-5分子筛为活性组分,分子筛占催化剂总质量的60%,以为Ca、P为改性组分,Ca占催化剂总质量的1.0%,P占催化剂总质量1.5%)为固定床反应器;

[0144] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0145] 结果表明,含氧化合物的转化率为79.8%,第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为87.6%,富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为1.5%。

[0146] 实施例12

[0147] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件,富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0148] 其余步骤或条件包括:

[0149] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应,从而生成第一产物物流14;

[0150] b) 使第一产物物流14进入分离装置4,经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12,其中,富含含氧化合物物流12中钠离子含量为0.9ppm,pH为3.9;

[0151] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出;以及

[0152] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分,其中,10%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1,90%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应,从而得到第二产物物流5,其中,还原反应器2(装填有还原催化剂,还原催化剂以拟薄水铝石和氧化硅为载体(拟薄水铝石和氧化硅的质量比为7:3),以ZSM-5分子筛为活性组分,分子筛占催化剂总质量的60%,以为Ce为改性组分,Ce占催化剂总质量的0.3%)为固定床反应器;

[0153] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0154] 结果表明,含氧化合物的转化率为84.5%,第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为78.9%,富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为1.4%。

[0155] 对比例1

[0156] 采用实施例1中的装置,富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0157] 其余步骤或条件包括:

[0158] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应,从而生成第一产物物流14;

[0159] b) 使第一产物物流14进入分离装置4,经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12,其中,富含含氧化合物物流12中钠离子含量为1.0ppm,pH为5.7;

[0160] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出;以及

[0161] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分,其中,20%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1,80%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应,从而得到第二产物物流5,其中,还原反应器2(装填有还原催化剂,还原催化剂以氧化铝为载体,以ZSM-5分子筛为活性组分,以P为改性组分,分子筛占催化剂总质量的70%,改性组分占催化剂总质量的1.5%)为固定床反应器,反应温度240℃,反应表压为0MPa,富含含氧化合物物流12的质量空速 0.18h^{-1} ;

[0162] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0163] 结果表明,含氧化合物的转化率为33.7%,第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为26.4%,富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为0.2%。

[0164] 对比例2

[0165] 采用实施例1中的装置,富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0166] 其余步骤或条件包括:

[0167] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应,从而生成第一产物物流14;

[0168] b) 使第一产物物流14进入分离装置4,经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12,其中,富含含氧化合物物流12中钠离子含量为4.99ppm,pH为6.4;

[0169] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出;以及

[0170] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分,其中,20%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1,80%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应,从而得到第二产物物流5,其中,还原反应器2(装填有还原催化剂,还原催化剂以氧化铝为载体,以ZSM-5分子筛为活性组分,以P为改性组分,分子筛占催化剂总质量的70%,改性组分占催化剂总质量的1.5%)为固定床反应器,反应温度620℃,反应表压为0.32MPa,富含含氧化合物物流12的质量空速 3.5h^{-1} ;

[0171] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0172] 结果表明,含氧化合物的转化率为74.2%,第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为57.0%,富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为0.4%。

[0173] 对比例3

[0174] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件,富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0175] 其余步骤或条件包括:

[0176] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应,从而生成第一产物物流14;

[0177] b) 使第一产物物流14进入分离装置4,经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12,其中,富含含氧化合物物流12中钠离子含量为4.99ppm,pH为6.4;

[0178] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出;以及

[0179] d) 使富含含氧化合物物流12全部经过加热后进入还原反应器2发生还原反应,从而得到第二产物物流5,其中,还原反应器2(装填有还原催化剂,还原催化剂以氧化铝为载体,以ZSM-5分子筛为活性组分,以P为改性组分,分子筛占催化剂总质量的70%,改性组分占催化剂总质量的1.5%)为固定床反应器,反应温度620℃,反应表压为0.32MPa,富含含氧化合物物流12的质量空速 3.5h^{-1} ;

[0180] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0181] 结果表明,含氧化合物的转化率为61.8%,第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为59.4%,富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为0.7%。

[0182] 对比例4

[0183] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件,富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0184] 其余步骤或条件包括:

[0185] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应,从而生成第一产物物流14;

[0186] b) 使第一产物物流14进入分离装置4,经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12,其中,富含含氧化合物物流12中钠离子含量为1.99ppm,pH为5.8;

[0187] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出;以及

[0188] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分,其中,20%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1,80%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应,从而得到第二产物物流5,其中,还原反应器2(装填有还原催化剂,还原催化剂以氧化铝为载体,以ZSM-5分子筛为活性组分,以P为改性组分,分子筛占催化剂总质量的25%,改性组分占催化剂总质量的11%)为固定床反应器;

[0189] e) 使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0190] 结果表明,含氧化合物的转化率为58.4%,第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为66.1%,富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为0.6%。

[0191] 对比例5

[0192] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件,富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0193] 其余步骤或条件包括:

[0194] a) 使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应,从而生成第一产物物流14;

[0195] b) 使第一产物物流14进入分离装置4,经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12,其中,富含含氧化合物物流12中钠离子含量为1.4ppm,pH为6.2;

[0196] c) 使富含烯烃的物流9作为产品输出;以及

[0197] d) 使富含含氧化合物物流12分为两部分,其中,20%作为循环物流循环至甲醇转

化反应器1,80%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应,从而得到第二产物物流5,其中,还原反应器2(装填有还原催化剂,还原催化剂以氧化铝为载体,以SAPO-34分子筛为活性组分,以P为改性组分,分子筛占催化剂总质量的70%,改性组分占催化剂总质量的1.5%)为固定床反应器;

[0198] e)使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0199] 结果表明,含氧化合物的转化率为58.2%,第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为64.9%,富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为0.4%。

[0200] 对比例6

[0201] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件,富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0202] 其余步骤或条件包括:

[0203] a)使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应,从而生成第一产物物流14;

[0204] b)使第一产物物流14进入分离装置4,经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12,其中,富含含氧化合物物流12中钠离子含量为0.8ppm,pH为5.9;

[0205] c)使富含烯烃的物流9作为产品输出;以及

[0206] d)使富含含氧化合物物流12分为两部分,其中,20%作为循环物流循环至甲醇转化反应器1,80%作为待还原物流经过加热后进入还原反应器2发生还原反应,从而得到第二产物物流5,其中,还原反应器2(装填有还原催化剂,还原催化剂以氧化硅为载体,以ZSM-5分子筛为活性组分,以P为改性组分,分子筛占催化剂总质量的70%,改性组分占催化剂总质量的1.5%)为固定床反应器;

[0207] e)使第二产物物流5有选择地进行气液分离后分别返回至分离装置的不同位置。

[0208] 结果表明,含氧化合物的转化率为63.9%,第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为63.2%,富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为0.8%。

[0209] 对比例7

[0210] 采用实施例1中的装置和还原反应器2的反应条件,富含含氧化合物物流12的组成和实施例3一致。

[0211] 其余步骤或条件包括:

[0212] a)使包含甲醇的原料物流8进入甲醇转化反应器1发生MTO反应,从而生成第一产物物流14;

[0213] b)使第一产物物流14进入分离装置4,经过汽提和水洗分离得到富含烯烃的物流9和富含含氧化合物物流12,其中,富含含氧化合物物流12中钠离子含量为4.99ppm,pH为6.4;

[0214] c)使富含烯烃的物流9作为产品输出;以及

[0215] d)使富含含氧化合物物流12全部循环至甲醇转化反应器1。

[0216] 结果表明,含氧化合物的转化率为48.9%,第二产物物流5中乙烯、丙烯和碳四烃的选择性为43.7%,富含含氧化合物物流12增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性为

0.4%。

[0217] 为方便对比,将实施例1-6中的反应条件及实验结果列于下表1中,将实施例7-12中的反应条件及实验结果列于下表2中,将对比例1-7中的反应条件及实验结果列于下表3中。

[0218] 表1

		1	2	3	4	5	6
含氧化合物的含量 (wt%)		20	70	30	30	30	30
水的含量 (wt%)		80	30	70	70	70	70
醛酮类化合物的含量 (wt%)		99	50	90	90	90	90
还原 反应 器(2)	反应温度 (°C)	450	450	250	600	450	450
	质量空速 (h ⁻¹)	1	1	0.2	3	1	1
	反应表压 (MPa)	0.15	0.15	0	0.3	0.15	0.15
还原 催化 剂	活性组分	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5
	活性组分的含量 (wt%)	70	70	70	70	80	30
	改性组分	P	P	P	P	-	La/P
	改性组分的含量 (wt%)	1.5	1.5	1.5	1.5	0	La:0.5 P:1
	载体	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝:氧 化硅 =9.5:0.5	氧化铝:氧 化硅=8:2
钠离子含量 (ppm)		1.0	4.99	9.99	1.99	0.6	1.3
PH 值		5.7	6.4	6.99	5.8	4.3	6.2
待还原物流占富含含氧化合物物流的比例 (%)		80	80	80	80	90	30
循环物流占富含含氧化合物物流的比例 (%)		20	20	20	20	10	70
含氧化合物转化率 (%)		78.0	83.8	86.2	89.0	88.9	90.5
乙烯+丙烯+碳四烃选择性 (%)		75.1	87.2	85.3	83.7	86.5	87.4
增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性 (%)		1.1	1.4	1.8	1.7	2.0	2.7

[0220] 表2

		7	8	9	10	11	12
含氧化合物的含量 (wt%)		30	30	30	30	30	30
水的含量 (wt%)		70	70	70	70	70	70
醛酮类化合物的含量 (wt%)		90	90	90	90	90	90
还原 反应 器(2)	反应温度 (°C)	450	450	450	450	450	450
	质量空速 (h ⁻¹)	1	1	1	1	1	1
	反应表压 (MPa)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
还原 催化 剂	活性组分	ZSM-5	ZSM-23	ZSM-11	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5/ZSM-11=7:3
	活性组分的含量 (wt%)	70	70	50	80	60	60
	改性组分	Mn/P	P	Ga/P	Mg/La/P	Ca/P	Ce
	改性组分的含量 (wt%)	Mn:0.8% P:1.2%	1.5	Ga:1.1% P:0.9%	La:1.1% P:0.9% Mg:4.3%	Ca:1.0% P:1.5%	0.3
	载体	氧化铝	拟薄水铝石:高岭土=8:2	氧化铝:硅藻土=5:5	氧化铝	氧化铝:硅藻土:氧化硅=8:1.5:0.5	拟薄水铝石:氧化硅=7:3
钠离子含量 (ppm)		0.9	0.7	0.3	1.8	1.6	1.4
PH 值		3.9	5.7	4.6	6.5	6.1	5.3
待还原物流占富含含氧化合物物流的比例 (%)		90	90	90	90	90	90
循环物流占富含含氧化合物物流的比例 (%)		10	10	10	10	10	10
含氧化合物转化率 (%)		77.4	74.5	78.9	82.4	79.8	84.5
乙烯+丙烯+碳四烃选择性 (%)		86.2	83.7	84.1	82.9	87.6	78.9
增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性 (%)		1.3	1.2	1.6	1.8	1.5	1.4

[0221]

[0222] 表3

[0223]

		1	2	3	4	5	6	7
含氧化合物的含量 (wt%)		30	30	30	30	30	30	30
水的含量 (wt%)		70	70	70	70	70	70	70
醛酮类化合物的含量 (wt%)		90	90	90	90	90	90	90
还原 反应 器(2)	反应温度 (°C)	240	620	450	450	450	450	450
	质量空速 (h ⁻¹)	0.18	3.5	1	1	1	1	1
	反应表压 (MPa)	0	0.32	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
还原 催化 剂	活性组分	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	SAPO-34	ZSM-5	ZSM-5
	活性组分的含量 (wt%)	70	70	70	25	70	70	70
	改性组分	P	P	-	P	P	P	P
	改性组分的含量 (wt%)	1.5	1.5	-	11	1.5	1.5	1.5
	载体	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化硅	氧化硅
钠离子含量 (ppm)		1.0	4.99	12	1.99	1.4	0.8	4.99
PH 值		5.7	6.4	7.5	5.8	6.2	5.9	6.4
待还原物流占富含含氧化合物物流的比例 (%)		80	80	100	80	80	80	80
循环物流占富含含氧化合物物流的比例 (%)		20	20	0	20	20	20	20
含氧化合物转化率 (%)		33.7	74.2	61.8	58.4	58.2	63.9	48.9
乙烯+丙烯+碳四选择性 (%)		26.4	57.0	59.4	66.1	64.9	63.2	43.7
增产的乙烯和丙烯和碳四烃的总选择性 (%)		0.2	0.4	0.7	0.6	0.4	0.8	0.4

[0224] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

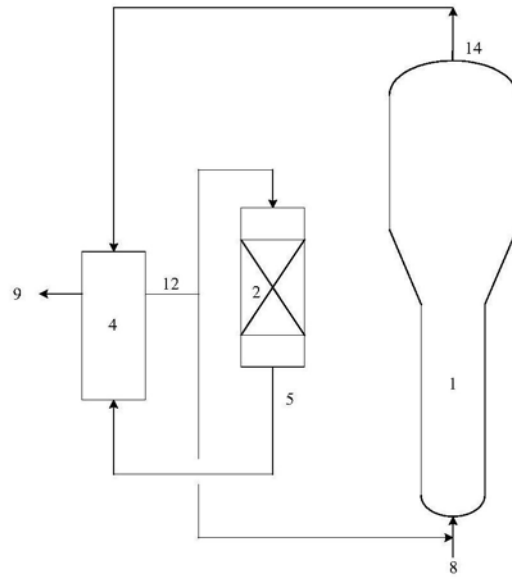


图1