

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



PCT



(10) 国际公布号

WO 2012/058901 A1

(43) 国际公布日
2012 年 5 月 10 日 (10.05.2012)

- (51) 国际专利分类号:
B01D 50/00 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01) B04C 5/26 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01) B01D 21/26 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/072708
- (22) 国际申请日: 2011 年 4 月 13 日 (13.04.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010533902.3 2010 年 11 月 5 日 (05.11.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 华东理工大学 (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 杨强 (YANG, Qiang) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。汪华林 (WANG, Hualin) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。李志明 (LI, Zhiming) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路

130 号, Shanghai 200237 (CN)。张艳红 (ZHANG, Yanhong) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。崔馨 (CUI, Xin) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。许德建 (XU, Dejian) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。吕文杰 (LV, Wenjie) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。徐效梅 (XU, Xiaomei) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

- (74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司 (SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC); 中国上海市桂平路 435 号, Shanghai 200233 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,

[见续页]

(54) Title: COMBINED METHOD AND DEVICE FOR CLEANING AND SEPARATING MTO REACTION GAS CONTAINING CATALYST MICROPOWDERS

(54) 发明名称: MTO 含催化剂微粉反应气组合净化分离的方法和装置

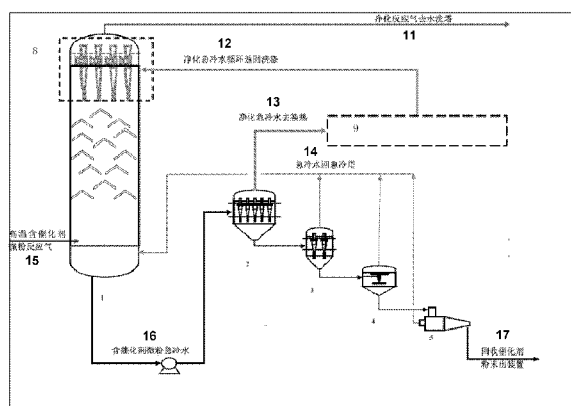


FIG. 1

- 11 CLEANED REACTION GAS TO SCRUBBER TOWER
12 CLEANED QUENCH WATER TO BE CIRCULATED BACK FOR WASHING
13 CLEANED QUENCH WATER FOR HEAT EXCHANGE
14 QUENCH WATER BACK TO QUENCH TOWER
15 HIGH TEMPERATURE REACTION GAS CONTAINING CATALYST MICROPOWDERS
16 QUENCH WATER CONTAINING CATALYST MICROPOWDERS
17 RECOVERING CATALYST POWDERS AND DISCHARGING IT FROM DEVICE

(57) Abstract: A combined method and device for cleaning and separating MTO reaction gas containing catalyst micropowders are provided. The method comprises: (a) washing the reaction gas containing catalyst micropowders to clean and cool it, and separating the mist foam and unwashed catalyst micropowders entrained in the washed reaction gas for recovery; (b) performing solid-liquid separation of the washing liquid containing the catalyst micropowders, with the separated clean washing liquid to be further heat exchanged and stripped for recycle; and (c) concentrating the separated washing liquid containing the catalyst micropowders, and finally centrifugal dewatering or drying it to recover the catalyst micropowders in solid state. The device comprises a scrubber tower (1), a gas-solid/liquid separator (8), a microcyclone clarifier (2), a heat exchanger and a stripper (9), a microcyclone concentrator (3), and a centrifugal dewaterer (5) or a dryer (7).

[见续页]



SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW。

HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL,
PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

提供了一种 MTO 含催化剂微粉反应气组合净化分离的方法和装置, 该方法包括: (a) 对 MTO 含催化剂微粉的反应气进行洗涤净化降温, 对洗涤后的反应气中夹带的雾沫以及未洗涤下的催化剂微粉进行分离回收; (b) 对含催化剂微粉的洗涤液进行固液分离, 分离后净化的洗涤液经后续换热、汽提处理后重复利用; 以及 (c) 将分离后含催化剂微粉的洗涤液再经浓缩处理, 最后采用离心脱水或干燥使催化剂微粉以固态形式回收。该装置包括洗涤塔(1)、气-固/液分离器(8)、微旋流澄清器(2)、换热和汽提装置(9)、微旋流浓缩器(3)、和离心脱水机(5)或干燥机(7)。

MTO 含催化剂微粉反应气组合净化分离的方法和装置

技术领域

本发明属于煤化工技术领域，涉及一种 MTO 含催化剂微粉反应气优化组合净化分离的方法。具体地说，本发明涉及对 MTO 含催化剂微粉反应气洗涤净化降温，对反应器出洗涤塔（急冷塔/水洗塔）夹带的雾沫及未洗涤下的催化剂微粉分离回收，对含催化剂洗涤液（急冷水/水洗水）净化循环、对洗涤液（急冷水/水洗水）中的催化剂微粉以固态颗粒进行回收的方法。本发明还涉及一种 MTO 含催化剂微粉反应气优化组合净化分离的装置。

背景技术

MTO (Methanol To Olefins)是指由甲醇制造低碳烯烃（乙烯、丙烯、丁烯等）的技术，主要原理是从煤出发经合成气生产甲醇，再由甲醇转化为低碳烯烃（主要成分为乙烯和丙烯），低碳烯烃是最重要的基本有机化工原料，市场需求旺盛。由于石油资源日益枯竭，原油价格居高不下，传统的低碳烯烃生产路线（裂解炼油所得轻烃和石脑油）将面临原料供应紧张的挑战。MTO 技术成功工业化将开辟一条崭新的现代煤化工技术路线，具有资源优势和经济优势，对能源发展具有重要的意义。MTO 反应部分包括反应器和再生器，产物净化部分包括急冷塔、水洗塔、碱洗塔和干燥塔，其余为产物分离部分。常用的反应器是流化床反应器，在反应器内反应物甲醇和烯烃产物均以气相存在，反应气夹带催化剂经反应器顶部三级或四级旋风分离器后去产品净化部分，因旋风分离器的分离局限性，反应器经旋风分离后还夹带少量颗粒粒径小于 $10\mu\text{m}$ 或者 $5\mu\text{m}$ 的催化剂微粉颗粒，必须在产物净化部分进行有效去除，而 MTO 催化剂相对比较贵重，也需要采取有效的手段进行回收。

US 6166282 公开了一种 MTO 流化床反应器，在反应器顶部安装有一组旋风分离器，以从产物排出流中分离催化剂固体颗粒，防止催化剂颗粒被夹带出反应器。虽然反应气流通过几个旋风分离装置，但是仍然会有催化剂颗粒随产物排出流一起离开反应器，在急冷塔和水洗塔内这些催化剂微粉分别随急冷水和水洗水与反应气体产物分离，随急冷水和水洗水进入水循环系统，从而造成下游设备的磨损、堵塞，缩短了装置的运转周期。

US 5744680A 公开了一种由氧化物制取轻烃的方法，其中含催化剂物流从湿法洗

涤步骤排出。US 6870072 也公开了利用湿法洗涤区移走产物排出流中的催化剂。该专利申请采用催化剂浓缩液排出装置的方法，既造成了洗涤液（急冷水/水洗水）的浪费，又未能有效回收催化剂微粉。

US 0234281 和 CN 1942558A 针对 MTO 急冷水，公开了一种采用一套串联或并
5 联组合运行的一个或多个固液旋风分离器或旋液分离器，催化剂经分离后回收使用。从反应器排出的产物流在反应器内已经经过几个气固旋风分离装置，因此 MTO 急冷水中催化剂颗粒的粒径非常小（一般不大于 5 微米），水洗水中的颗粒会更小（3 微米以下）。但常规的固液旋风或旋液分离器的有效捕捉粒径在 5-10 微米左右，只能去除因反应器顶旋风分离器失效或操作不稳定等非正常工作条件下跑损的催化剂，而对于
10 于装置平稳运行时旋风分离器的正常工作状态下很难去除 5 微米以下的固体颗粒，所以上述专利申请中的固液旋风或旋液分离器只能用作跑催化剂事故时使用，正常操作情况下不能起到预期效果。

上述专利申请都涉及控制反应气中夹带催化剂微粉或者夹带催化剂微粉反应气经洗涤后的洗涤液（急冷水/水洗水）进行净化的方法或装置。而本领域尚未开发出一种
15 种能经济、高效、操作简单且适于长周期运转的对夹带催化剂微粉反应气进行净化降温，对洗涤液（急冷水/水洗水）进行分离澄清再循环，对催化剂微粉以固态回收再利用的方法。

因此，本领域迫切需要开发出一种能经济、高效、操作简单且适于长周期运转的对夹带催化剂微粉反应气进行净化降温，对洗涤液（急冷水/水洗水）进行分离澄清再
20 循环，对催化剂微粉以固态回收再利用的方法。

发明内容

本发明提供了一种新的 MTO 含催化剂微粉反应气优化组合净化分离的方法与装置，从而克服了现有技术存在的缺陷。

25 一方面，本发明提供了一种 MTO 含催化剂微粉反应气优化组合净化分离的方法，该方法包括：

（a）对 MTO 含催化剂微粉的反应气进行洗涤净化降温，对洗涤后的反应气中夹带的雾沫以及未洗涤下的催化剂微粉进行分离回收；

（b）对含催化剂微粉的洗涤液进行固液分离，分离后净化的洗涤液经后续换
30 热、汽提处理后重复使用；以及

(c) 对含催化剂微粉的洗涤液进行固液分离，分离后含催化剂微粉的洗涤液再经浓缩处理，最终采用离心脱水或干燥使催化剂微粉以固态形式回收。

在一个优选的实施方式中，所述 MTO 含催化剂微粉反应气夹带的催化剂微粉颗粒含量为 1-500mg/m³，催化剂颗粒粒径为 0.1-30μm，催化剂骨架密度为 1.1~3 kg/m³。

在另一个优选的实施方式中，所述对 MTO 含催化剂微粉反应气进行洗涤净化降温采用雾化液滴喷淋洗涤或动力波洗涤的方法进行；所述对洗涤后的反应气中夹带的雾沫以及未洗涤下的催化剂微粉进行分离回收采用旋流管或者旋流板的方法进行。

在另一个优选的实施方式中，所述对含催化剂微粉的洗涤液进行固液分离采用微旋流分离或过滤分离进行，分离前洗涤液的固含量为 30-400mg/L，分离后洗涤液的固含量为 10-50mg/L。

在另一个优选的实施方式中，所述分离后净化的洗涤液经后续换热、汽提冷却去除甲醇后回用，所述分离后含催化剂微粉的洗涤液再经浓缩处理，其中，所述分离后含催化剂微粉的洗涤液占含催化剂微粉的洗涤液流量的 1-10 体积%。

在另一个优选的实施方式中，所述分离后含催化剂微粉的洗涤液经微旋流分离与重力沉降或微旋流分离与过滤、重力沉降耦合分离的方法进一步浓缩到固含量为 30-70 体积%。

在另一个优选的实施方式中，对所述固含量为 30-70 体积%的浓缩的分离后含催化剂微粉的洗涤液进行干燥或者离心脱水，其中，所述干燥采用喷浆造粒干燥或者蒸汽回转管干燥的方法，干燥后的催化剂回收，干燥后的气体去火炬或者冷凝后回收。

在另一个优选的实施方式中，对所述固含量为 30-70 体积%的浓缩的分离后含催化剂微粉的洗涤液进行干燥后的催化剂颗粒的含水量不大于 5 体积%，或者对所述固含量为 30-70 体积%的浓缩的分离后含催化剂微粉的洗涤液进行离心脱水后的催化剂颗粒的含水量不大于 10 体积%。

在另一个优选的实施方式中，该方法对所述 MTO 含催化剂微粉的催化剂颗粒去除率大于 99%，对分离后净化的洗涤液的循环使用率超过 98%，对分离后含催化剂微粉的洗涤液中的催化剂微粉的回收率大于 96%，系统操作能耗不大于 0.6MPa。

另一方面，本发明提供了一种 MTO 含催化剂微粉反应气优化组合净化分离的装置，该装置包括：

洗涤塔，用以对 MTO 含催化剂微粉的反应气进行洗涤净化降温；

气-固/液分离器，用以对洗涤后的反应气中夹带的雾沫以及未洗涤下的催化剂

5 微粉进行分离回收；

微旋流澄清器，用以对含催化剂微粉的洗涤液进行固液分离；

换热装置、汽提装置，用以对分离后净化的洗涤液进行后续换热、汽提处理；

微旋流浓缩器，用以对分离后含催化剂微粉的洗涤液进行浓缩处理；以及

离心脱水机或干燥机，用以使催化剂微粉以固态形式回收。

10

附图说明

图 1 是根据本发明一个实施方式的 MTO 含催化剂微粉反应气组合净化分离流程的示意图。

图 2 是根据本发明另一个实施方式的 MTO 含催化剂微粉反应气组合净化分离流
15 程的示意图。

图 3 是根据本发明再一个实施方式的 MTO 含催化剂微粉反应气组合净化分离流程的示意图。

图 4 是根据本发明再一个实施方式的 MTO 含催化剂微粉反应气组合净化分离流程的示意图。

20

具体实施方式

本本发明的发明人经过广泛而深入的研究后发现，针对 MTO 反应气净化操作过程中夹带的催化剂微粉颗粒粒径小（正常操作状态下为 1-10 μm ，事故状态下为 1-50 μm ），固体颗粒含量少，净化要求高（催化剂颗粒去除率要求不低于 98%）的特点，首先采用洗涤-旋流耦合分离方法对反应气中夹带的催化剂微粉进行分离，因反应气中夹带的
25 催化剂微粉为经催化三旋分离不下来的催化剂微粉，反应气气量大且温度高，不能用静电或者精密过滤的手段进行除尘（催化剂颗粒），因此必须用湿法洗涤的手段对催化剂微粉进行去除；而通过研究洗涤过程中，未洗涤下的催化剂颗粒在洗涤过程中会被液膜包覆的现象，进而启发了采用旋流气-液分离方法对反应气出洗涤塔（急冷塔/水洗塔）前夹带的雾滴及催化剂颗粒进行分离，进一步对反应气进行分离；其次，对
30

洗涤液（急冷水/水洗水）进行净化处理过程，研究了对洗涤液（急冷水/水洗水）这种操作通量大，固体颗粒粒径小（1-10 μm ），大多颗粒粒径小于 5 μm 的固液体系特点，最有效、价廉的方法是采用旋流分离器；但是由于常规的旋流、旋液分离器的分割粒径大于 5 微米，在正常工况下很难去除 5 微米以下的固体颗粒，而分离精度为 1-2 μm 的高精密反冲洗过滤器又存在造价高，且占地面积大，易堵塞等问题，在该工况下使用效果不理想，而微旋流分离器具有旋流分离装置适用性广泛、结构简单、适应性强、易维护、可靠性高等优点，而且和普通的旋流分离装置相比，分离效率要高很多（ d_{75} 小于 3 微米）；和高速离心分离器、精密反冲洗过滤器相比有投资成本低，易维护，操作成本低等优势，故采用微旋流分离技术对洗涤液（急冷水/水洗水）进行净化分离的方法，使净化洗涤液（急冷水/水洗水）循环使用；再次，根据经济、高效且操作简单的要求，采用微旋流浓缩加重力沉降耦合分离方法对催化剂浓缩液进行浓缩，最终采用干燥或者离心分离对催化剂浓缩液进行脱水处理，实现催化剂颗粒以固态回收的方法。基于上述发现，本发明得以完成。

在本发明的第一方面，提供了一种对 MTO 含催化剂微粉反应气净化分离，对洗涤液（急冷水/水洗水）净化、催化剂微粉回收的方法，该方法包括：

对 MTO 含催化剂微粉反应气进行洗涤净化、降温，对洗涤后的反应气出洗涤塔（急冷塔/水洗塔）前夹带的雾沫及未洗涤下的催化剂微粉进行分离回收，以对含催化剂微粉的反应气进行净化；

对洗涤后含催化剂的洗涤液（急冷水/水洗水）进行密闭固液分离，以去除洗涤液（急冷水/水洗水）中的催化剂颗粒；

对固液分离后的净化洗涤液（急冷水/水洗水）去后续装置处理后进行循环利用，保障后续换热及汽提装置连续稳定运行；

对固液分离后的含催化剂浓缩液进行进一步的浓缩，以得到浓度更高的催化剂浆液；

对经进一步浓缩后的催化剂浆液去干燥或者离心脱水处理，以使催化剂微粉以固态形式回收；

对经干燥产生的反应气去火炬燃烧或者经冷凝器冷凝回收；

对经离心脱水过程产生的净化洗涤液（急冷水/水洗水）送往洗涤塔（急冷塔/水洗塔）进行回用。

较佳地，所述 MTO 反应气夹带的催化剂微粉颗粒含量为 1-500 mg/m^3 ，催化

剂颗粒粒径为 0.1-30 μm ，催化剂骨架密度为 1.1-3 kg/m^3 。

较佳地，所述的反应气净化洗涤可采用雾化液滴洗涤或者动力波洗涤进行。

较佳地，所述对洗涤后的反应气出洗涤塔（急冷塔/水洗塔）前夹带的雾沫及未洗涤下的催化剂微粉可采用旋流气-固/液分离器或者旋流板气-液分离器进行分离回收。在分离过程中，由于固体颗粒是以液膜包覆形式，对 3 微米以下的微细催化剂颗粒也能有效去除，分离过程能耗不大于 0.005MPa。

较佳地，所述对 MTO 反应气夹带的催化剂微粉颗粒进行洗涤、塔顶旋流分离后，催化剂颗粒去除率不低于 99%。

较佳地，对含催化剂微粉的全部或部分洗涤液（急冷水/水洗水）首先进行澄清处理，该澄清过程的固液分离可采用微旋流分离的方法进行。

较佳地，对含催化剂微粉的全部或部分洗涤液（急冷水/水洗水）澄清过程的固液分离也可直接采用高精密过滤器进行直接过滤分离。

较佳地，澄清处理前洗涤液（急冷水/水洗水）的固含量为 30-400 mg/L ，澄清处理后洗涤液（急冷水/水洗水）的固含量为 10-50 mg/L ，该分离过程能耗不大于 0.2MPa。

较佳地，所述含催化剂微粉的全部洗涤液（急冷水/水洗水）进行了微旋流或精密过滤分离，净化后的洗涤液（急冷水/水洗水）去后续换热、汽提等装置后返回循环使用。

较佳地，所述含催化剂微粉的部分洗涤液（急冷水/水洗水）进行了微旋流或精密过滤分离，净化后的洗涤液（急冷水/水洗水）返回急冷塔底液相上部达到平衡浓度后去后续换热、汽提等装置后返回循环使用。

较佳地，所述澄清过程产生的含催化剂的固相浓缩液进入后续分离浓缩装置进一步处理，该固相浓缩液占澄清处理洗涤液（急冷水/水洗水）流量的 1-10 体积%。

较佳地，所述含催化剂的固相浓缩液可采用微旋流分离与重力沉降耦合分离方法进行进一步浓缩。

较佳地，所述含催化剂的固相浓缩液也可采用微旋流分离与过滤、重力沉降耦合分离方法进行进一步浓缩。

较佳地，所述催化剂的固相浓缩液进行进一步浓缩后得到固含量为 30-70 体积%的催化剂浆液，其中，分离过程产生的澄清液返回洗涤塔（急冷塔/水洗塔）底部，该分离过程能耗不大于 0.25MPa。

较佳地，对所述 30-70 体积%的催化剂浆液进行进一步脱水处理，以使催化剂以固相状态回收。

较佳地，所述脱水过程可采用喷浆造粒干燥或者蒸汽回转管干燥的方法进行脱水，干燥处理后的催化剂颗粒含水不大于 5%。

5 较佳地，所述干燥脱水过程产生的气体可直接去火炬燃烧处理。

较佳地，所述干燥脱水过程产生的气体也可通过冷凝器冷凝后返回洗涤塔（急冷塔/水洗塔）回用。

较佳地，所述脱水过程也可采用离心脱水，脱水后催化剂颗粒的含水量不大于 10 体积%。

10 较佳地，所述离心脱水产生的净化洗涤液（急冷水/水洗水）返回洗涤塔（急冷塔/水洗塔）循环使用。

较佳地，所述通过微旋流分离、精密过滤分离、重力沉降、干燥脱水或离心脱水等组合分离过程后，洗涤液（急冷水/水洗水）中催化剂微粉回收率大于 96%，系统操作能耗不大于 0.6MPa。

15 具体地，本发明的对 MTO 含催化剂微粉反应气净化分离，对洗涤液（急冷水/水洗水）净化、催化剂微粉脱水回收的方法包括：

首先，对 MTO 含催化剂微粉反应气进行雾化液滴或者动力涤洗涤净化、降温，其中反应气中夹带的催化剂颗粒含量为 $1-500\text{mg/m}^3$ ，催化剂颗粒粒径为 $0.1-10\mu\text{m}$ ，催化剂骨架密度为 $2.1-2.5\text{ kg/m}^3$ ；再对洗涤后的反应气出洗涤塔（急冷塔/水洗塔）
20 前夹带的雾沫及未洗涤下的催化剂微粉进行分离回收，以上过程对反应气中夹带的催化剂微粉颗粒的去除效率不低于 99%；

其次，对进入洗涤液（急冷水/水洗水）的催化剂进行净化分离，防止洗涤液（急冷水/水洗水）夹带催化剂微粉进入后续换热、汽提等装置堵塞设备，进而影响整个系统的长周期运行，该过程采用微旋流分离方法对 35%的循环洗涤液（急冷水/水洗水）
25 进行净化分离（其中循环洗涤液（急冷水/水洗水）的固含量约 $200-300\text{ mg/L}$ ，澄清净化后的洗涤液（急冷水/水洗水）为 $20-30\text{ mg/L}$ ，分离过程能耗不大于 0.2MPa），澄清净化液返回洗涤塔（急冷塔/水洗塔）液相空间的上部，然后由泵打到后续换热、汽提装置处理后返回循环使用（其中洗涤液（急冷水/水洗水）在整个循环系统中的平衡浓度约为 $210-230\text{mg/L}$ ）；

30 最后，对进入洗涤液（急冷水/水洗水）的催化剂进行分离回收，起到防止微细

固体颗粒物扩散带来的环境问题，且回收了资源，该过程首先采用微旋流浓缩-重力沉降耦合分离方法对微旋流澄清过程中产生的催化剂浓缩液进一步浓缩到固含量为30-70%的状态，最后通过离心机将该催化剂浓缩浆液进行脱水处理，脱水后催化剂颗粒（含水不大于10%）以固态形式进行回收，脱水过程产生的澄清洗涤液（急冷水/水洗水）返回洗涤塔（急冷塔/水洗塔）进行回用。

较佳地，所述MTO含催化剂微粉反应气通过湿法洗涤加旋流脱液处理后，进行了所述微旋流分离后，反应气中夹带的催化剂微粉颗粒的去除效率不低于99%，旋流分离过程能耗不大于0.005MPa。

较佳地，所述对洗涤液（急冷水/水洗水）净化微旋流分离过程，催化剂微粉去除率不低于90%，分离精度为1-2 μ m。

较佳地，所述占洗涤液（急冷水/水洗水）循环量35%的含催化剂洗涤液（急冷水/水洗水）进行微旋流分离后最终循环洗涤液（急冷水/水洗水）的固含量不大于250mg/L，洗涤液（急冷水/水洗水）循环使用率不低于98%。

以下参看附图。

图1是根据本发明一个实施方式的MTO含催化剂微粉反应气组合净化分离流程的示意图。该流程是对全部的洗涤液（急冷水/水洗水）进行微旋流分离净化。如图1所示，MTO高温含催化剂微粉反应气由洗涤塔（急冷塔/水洗塔）1底部进入，从洗涤塔（急冷塔/水洗塔）顶自上而下多层喷淋雾滴与自下而上的反应气逆向接触，在该段完成对反应气降温和洗涤去除反应气中催化剂微粒的过程，接着再通过塔顶安装的旋流气-固/液分离器8对反应气出洗涤塔（急冷塔/水洗塔）前夹带的雾沫及未洗涤下的催化剂微粉进行分离回收，以上两过程完成了对反应气净化，催化剂微粉进入洗涤液（急冷水/水洗水）中；全部的循环洗涤液（急冷水/水洗水）由循环泵打入微旋流澄清器2进行微旋流分离，经净化分离后的洗涤液（急冷水/水洗水）去后续换热、汽提装置9处理后再返回洗涤塔（急冷塔/水洗塔）循环使用；微旋流净化分离过程分离出的含催化剂浓缩液进入微旋流浓缩器3、沉降浓缩罐4进行进一步的浓缩，该过程产生的澄清液返回洗涤塔（急冷塔/水洗塔）回用；进一步浓缩后的催化剂浆液送往离心脱水机5进行脱水，脱水后的催化剂微粉以固态回收，脱水产生的澄清液返回急冷塔回用，如此循环处理。

图2是根据本发明另一个实施方式的MTO含催化剂微粉反应气组合净化分离流

程的示意图。如图 2 所示, 该流程与图 1 所示的流程不同的是, 离心脱水机 5 由喷浆造粒干燥机 7 取代, 经微旋流浓缩器 3、沉降浓缩罐 4 进一步浓缩后的催化剂浆液送往喷浆造粒干燥机干燥, 经干燥处理后的催化剂微粉回收, 干燥过程产生的废气送往冷凝器 6 冷凝后返回急冷塔回用或者将该废气直接送往火炬燃烧处理。

- 5 该流程将只需部分对洗涤液(急冷水/水洗水)进行固液微旋流分离, 一部分急冷水从洗涤塔(急冷塔/水洗塔)底部抽出后直接循环使用。

图 3 是根据本发明再一个实施方式的 MTO 含催化剂微粉反应气组合净化分离流程的示意图。如图 3 所示, 该流程与图 1 所示的流程不同的是, 部分(约 35%)的循环洗涤液(急冷水/水洗水)由泵打入微旋流澄清器 2 进行处理, 澄清后的洗涤液(急冷水/水洗水)返回急冷塔液相空间的上部, 然后再送往后续换热、汽提装置处理后返回洗涤塔(急冷塔/水洗塔)循环使用。该流程的特点是洗涤液(急冷水/水洗水)中催化剂微粉始终保持一个较低的平衡浓度, 保障后续设备的连续运转周期, 循环洗涤液(急冷水/水洗水)处理量小, 起到节能降耗的作用。

图 4 是根据本发明再一个实施方式的 MTO 含催化剂微粉反应气组合净化分离流程的示意图。如图 4 所示, 该流程与图 2 所示的流程不同的是, 部分(约 35%)的循环洗涤液(急冷水/水洗水)由泵打入微旋流澄清器 2 进行处理, 澄清后的洗涤液(急冷水/水洗水)返回急冷塔液相空间的上部, 然后再送往后续换热、汽提装置处理后返回洗涤塔(急冷塔/水洗塔)循环使用, 与流程 3 的方法相同, 后续浓缩脱水采用流程 2 的方法。

20 由于洗涤塔(急冷塔/水洗塔)内溶液部分进行旋流分离外排后, 始终有部分固体颗粒会排出装置, 整个装置循环洗涤液(急冷水/水洗水)含固量会保持在一个平衡浓度, 只要满足循环使用的要求即可。这样可以减少洗涤液(急冷水/水洗水)微旋流分离器的处理量, 降低了分离的能耗。

25 由于急冷水一般为水采用雾化喷淋洗涤降温, 所以采取对部分急冷液进行微旋流分离分离既可以保证循环洗涤液(急冷水/水洗水)的固含量保持在一个合理的平衡浓度, 又可以减少分离能耗和减少占地面积。因此, 对 MTO 含催化剂微粉反应气组合净化分离来说图 3 为最优流程。

本发明的方法和装置的主要优点在于:

30 本发明首先通过逆流洗涤与旋流脱液耦合方法对 MTO 含催化剂微粉反应气进行

降温净化，其中利用了微细催化剂颗粒被雾化液滴包覆的特点，有效提高了催化剂颗粒的去除率；其次采用微旋流分离方法对循环洗涤液（急冷水/水洗水）进行分离净化，提高了洗涤液（急冷水/水洗水）循环使用效率，延长了装置的使用周期；最后采用分级分步浓缩与脱水耦合的思路对催化剂微粉进行有效回收，回收了资源，减少了投资和
5 维护成本并降低了能耗。本发明对 MTO 含催化剂微粉反应气采用洗涤降温与旋流气-固（液）耦合处理工艺，对洗涤液（急冷水/水洗水）采用一次澄清二次浓缩最后干燥或离心脱水回收催化剂的耦合处理工艺，可有效去除 MTO 反应气中夹带的催化剂，且采用密闭处理的方法，消除了洗涤液（急冷水/水洗水）中甲醇的危害，保证洗涤液（急冷水/水洗水）的连续循环，有效回收催化剂微粉，保障后续换热及
10 汽提装置连续稳定运行。本发明操作简单、能耗低且资源回收率高，适用于处理包括 MTO 反应气及其塔夹带微细固体颗粒烟气、反应气净化分离过程。

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权
15 利要求书所限定的范围。

权 利 要 求

1. 一种 MTO 含催化剂微粉反应气优化组合净化分离的方法，该方法包括：

5 (a) 对 MTO 含催化剂微粉的反应气进行洗涤净化降温，对洗涤后的反应气中夹带的雾沫以及未洗涤下的催化剂微粉进行分离回收；

(b) 对含催化剂微粉的洗涤液进行固液分离，分离后净化的洗涤液经后续换热、汽提处理后重复使用；以及

(c) 对含催化剂微粉的洗涤液进行固液分离，分离后含催化剂微粉的洗涤液再经浓缩处理，最终采用离心脱水或干燥使催化剂微粉以固态形式回收。

10 2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述 MTO 含催化剂微粉反应气夹带的催化剂微粉颗粒含量为 $1\text{-}500\text{mg/m}^3$ ，催化剂颗粒粒径为 $0.1\text{-}30\mu\text{m}$ ，催化剂骨架密度为 $1.1\text{-}3\text{ kg/m}^3$ 。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述对 MTO 含催化剂微粉反应气进行洗涤净化降温采用雾化液滴喷淋洗涤或动力波洗涤的方法进行；所述对洗涤后
15 的反应气中夹带的雾沫以及未洗涤下的催化剂微粉进行分离回收采用旋流管或者旋流板的方法进行。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述对含催化剂微粉的洗涤液进行固液分离采用微旋流分离或过滤分离进行，分离前洗涤液的固含量为 $30\text{-}400\text{mg/L}$ ，分离后洗涤液的固含量为 $10\text{-}50\text{mg/L}$ 。

20 5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述分离后净化的洗涤液经后续换热、汽提冷却去除甲醇后回用，所述分离后含催化剂微粉的洗涤液再经浓缩处理，其中，所述分离后含催化剂微粉的洗涤液占含催化剂微粉的洗涤液流量的 $1\text{-}10$ 体积%。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述分离后含催化剂微粉的洗涤
25 液经微旋流分离与重力沉降或微旋流分离与过滤、重力沉降耦合分离的方法进一步浓缩到固含量为 $30\text{-}70$ 体积%。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于，对所述固含量为 $30\text{-}70$ 体积%的浓缩的分离后含催化剂微粉的洗涤液进行干燥或者离心脱水，其中，所述干燥采用喷浆造粒干燥或者蒸汽回转管干燥的方法，干燥后的催化剂回收，干燥后的气体去火

炬或者冷凝后回收。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，对所述固含量为 30-70 体积%的浓缩的分离后含催化剂微粉的洗涤液进行干燥后的催化剂颗粒的含水量不大于 5 体积%，或者对所述固含量为 30-70 体积%的浓缩的分离后含催化剂微粉的洗涤液进行离心脱水后的催化剂颗粒的含水量不大于 10 体积%。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，该方法对所述 MTO 含催化剂微粉的催化剂颗粒去除率大于 99%，对分离后净化的洗涤液的循环使用率超过 98%，对分离后含催化剂微粉的洗涤液中的催化剂微粉的回收率大于 96%，系统操作能耗不大于 0.6MPa。

10. 一种 MTO 含催化剂微粉反应气优化组合净化分离的装置，该装置包括：
洗涤塔，用以对 MTO 含催化剂微粉的反应气进行洗涤净化降温；
气-固/液分离器，用以对洗涤后的反应气中夹带的雾沫以及未洗涤下的催化剂微粉进行分离回收；
微旋流澄清器，用以对含催化剂微粉的洗涤液进行固液分离；
15 换热装置、汽提装置，用以对分离后净化的洗涤液进行后续换热、汽提处理；
微旋流浓缩器，用以对分离后含催化剂微粉的洗涤液进行浓缩处理；以及
离心脱水机或干燥机，用以使催化剂微粉以固态形式回收。

说明书附图

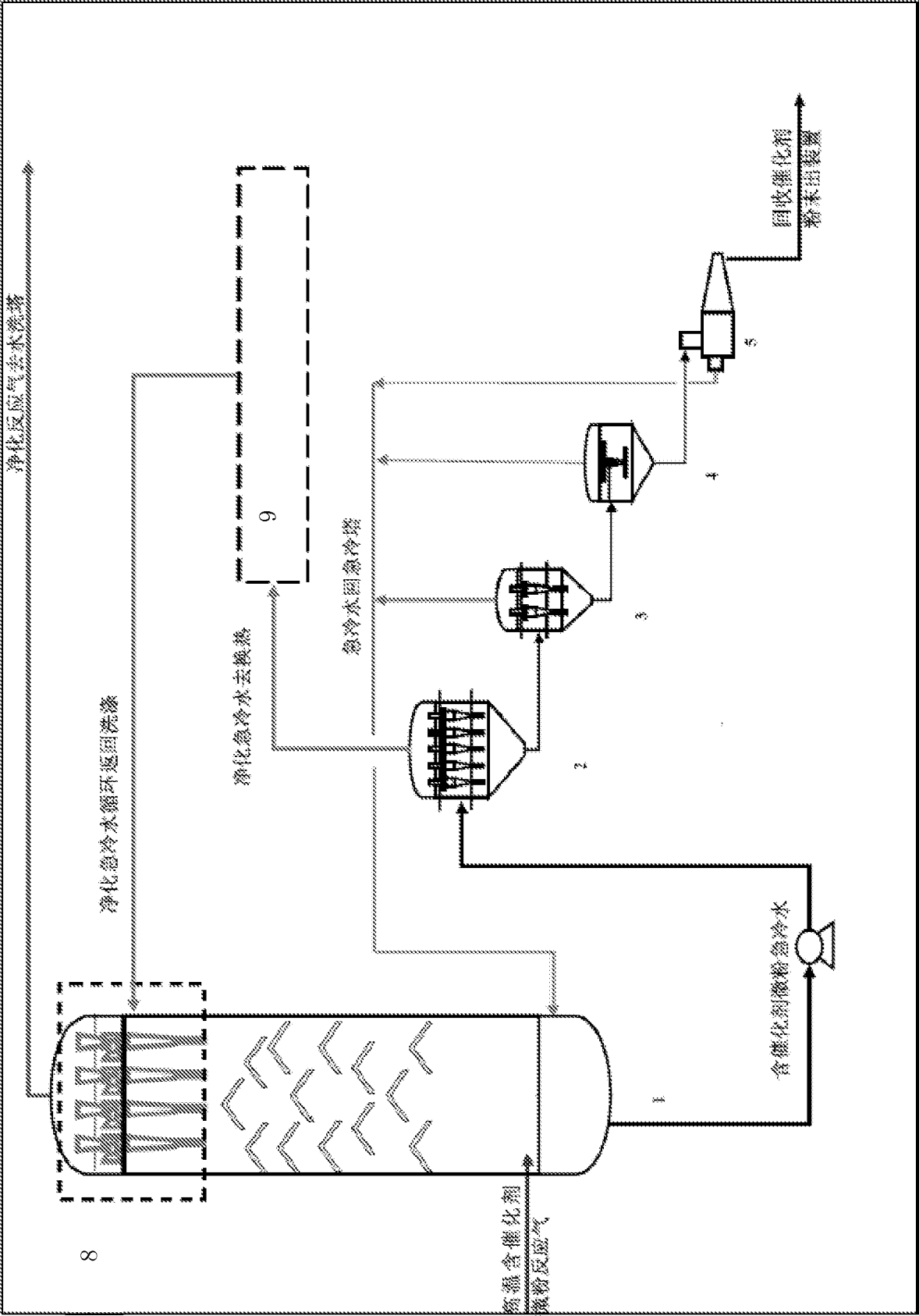


图 1

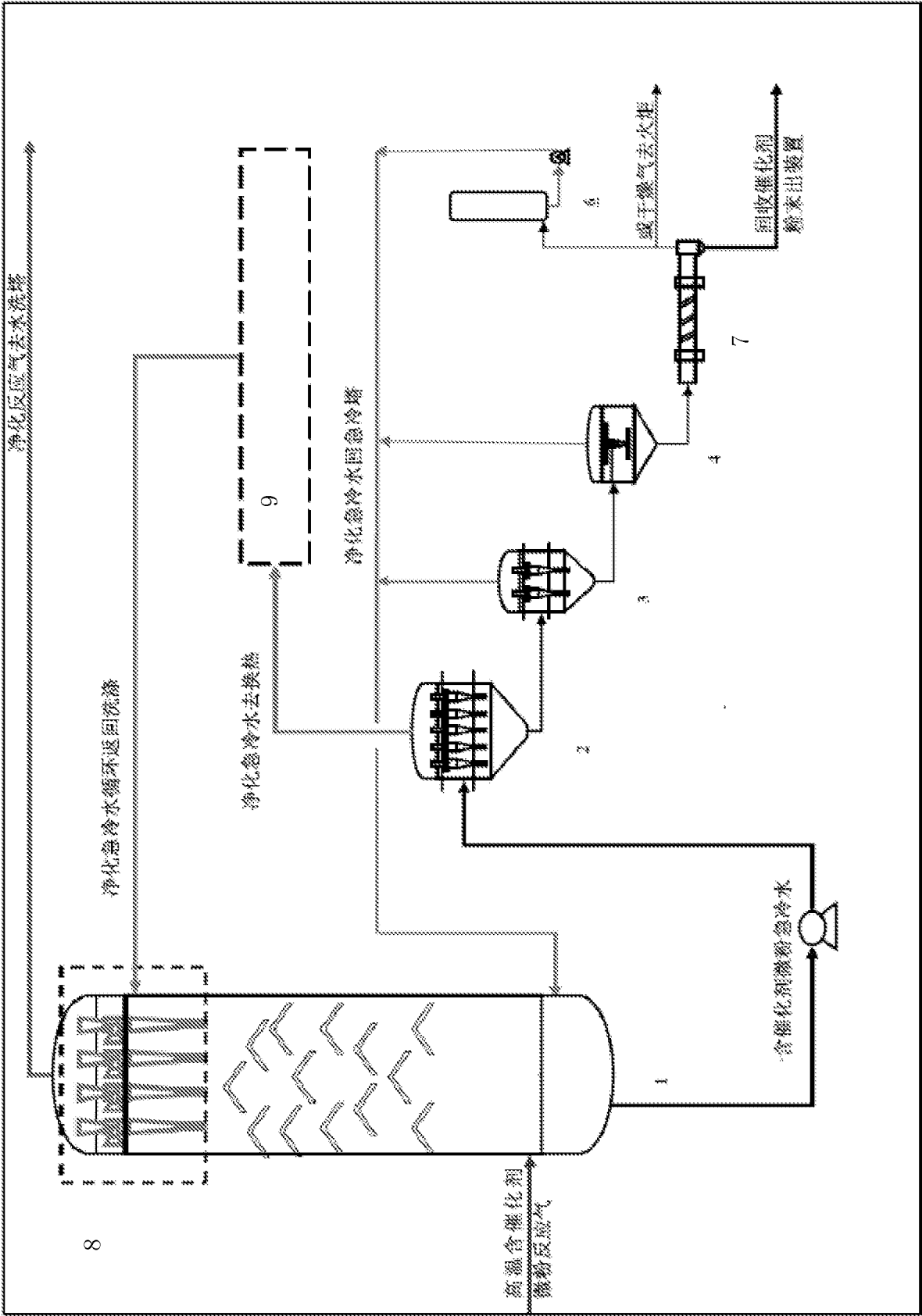


图 2

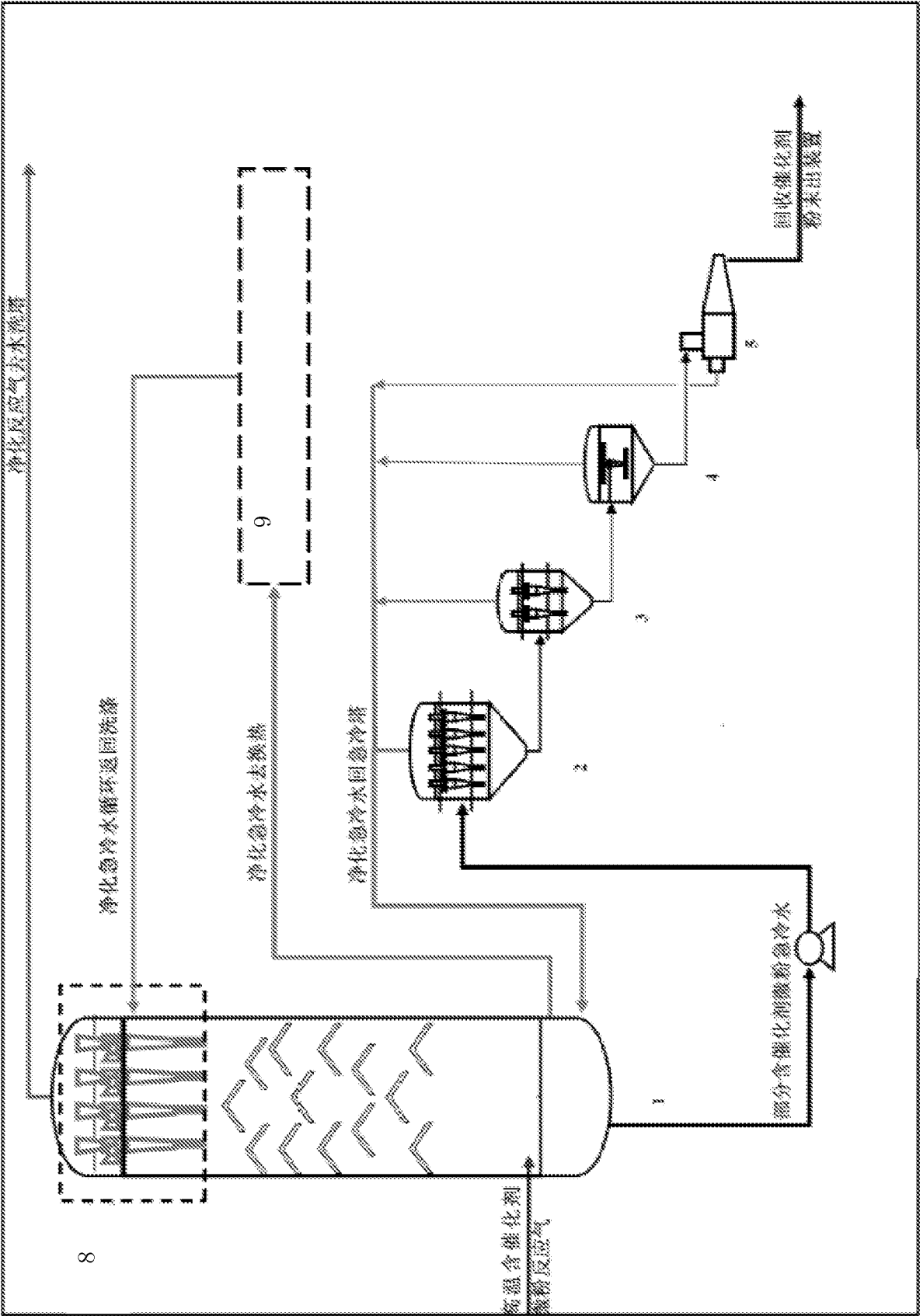


图 3

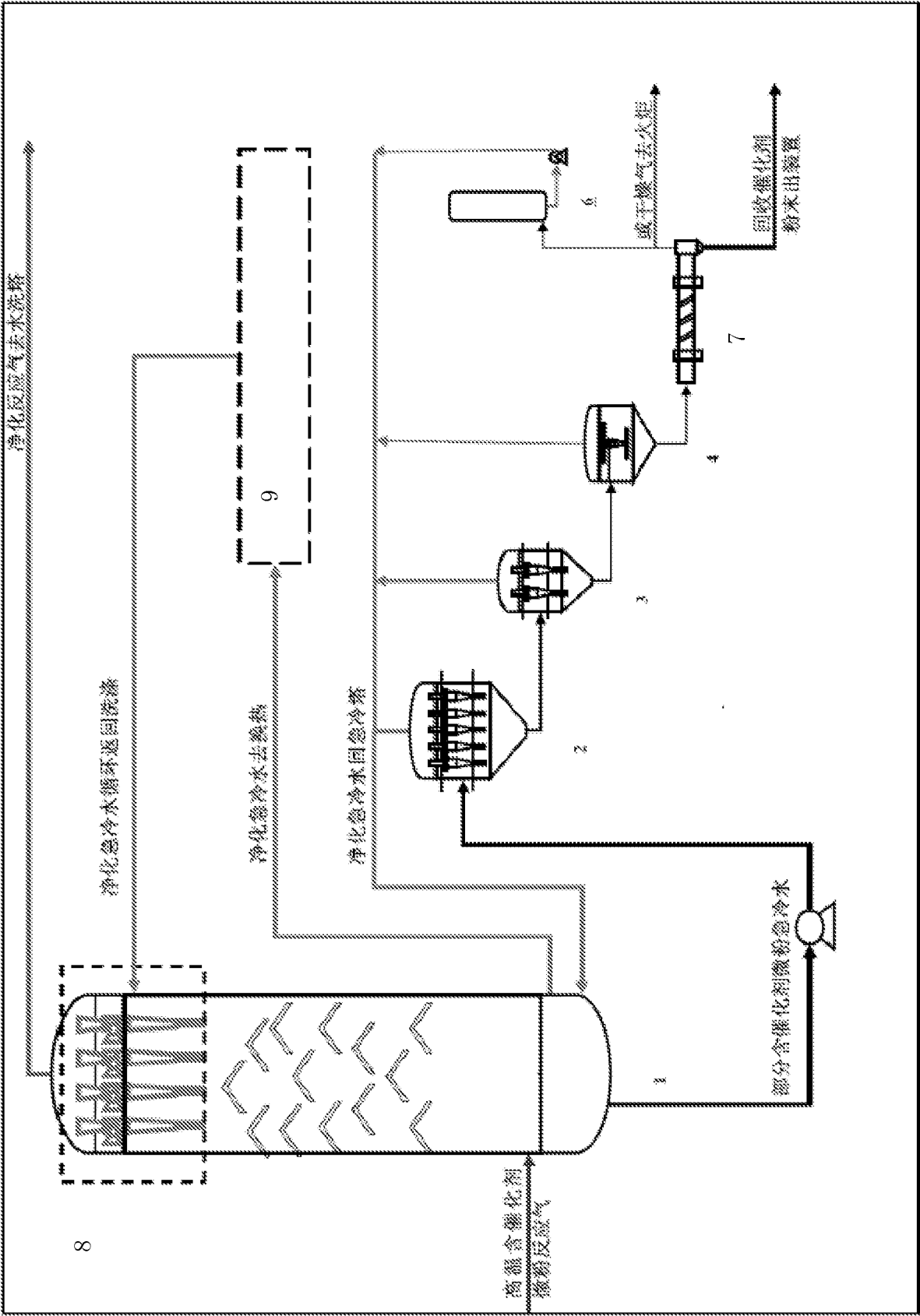


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/072708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01D; C07C; C10G; B04C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: OTO, MTO, oxygenate, methanol, olefin?, catalyst, separation, recovery, clean+, condensation, concentration, +cyclone?, +swirl+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN101352620A (SHANGHAI HUACHANG ENVIRONMENT FRIENDLY EQUIP DEV CO LTD) 28 Jan. 2009 (28.01.2009) claims 1-8, paragraph 4 on page 6 to paragraph 1 on page 7 of the description, figure 1	1-10
X	CN101352621A (UNIV EAST CHINA SCI & TECHNOLOGY) 28 Jan. 2009 (28.01.2009) claims 1-10, paragraph 6 on page 6 to paragraph 5 on page 8, figures 1-3	1-10
A	CN101384685A (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC) 11 Mar. 2009(11.03.2009) the whole document	1-10
A	WO2008076620A1 (UOP LLC et al.) 26 Jun. 2008(26.06.2008) the whole document	1-10
A	WO2008082951A1 (UOP LLC et al.) 10 Jul. 2008(10.07.2008) the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&”document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 Jul. 2011 (20.07.2011)Date of mailing of the international search report
18 Aug. 2011 (18.08.2011)Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451Authorized officer
GUO, Yanhua
Telephone No. (86-10)62084842

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/072708

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101352620A	28.01.2009	none	
CN101352621A	28.01.2009	US2010059456A1	11.03.2010
		EP2163310A2	17.03.2010
CN101384685A	11.03.2009	US2007197845A1	23.08.2007
		WO2007097831A2	30.08.2007
		WO2007097831A3	18.10.2007
		US7816575B2	19.10.2010
WO2008076620A1	26.06.2008	US2008146434A1	19.06.2008
		INDELNP200901967E	12.06.2009
		CN101563306A	21.10.2009
		RU2412146C1	20.02.2011
		US7935650B2	03.05.2011
WO2008082951A1	10.07.2008	US2008161616A1	03.07.2008
		CN101568614A	28.10.2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/072708

Continuation of: the second sheet **A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B01D 50/00 (2006.01) i

C07C 1/20 (2006.01) i

C07C 11/02 (2006.01) i

C10G 3/00 (2006.01) i

B04C 5/26 (2006.01) i

B01D 21/26 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/072708

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01D; C07C; C10G; B04C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: OTO, MTO, 氧化物, 氧化产物, 甲醇, 烯烃, 催化剂, 分离, 回收, 浓缩, 微旋流, oxygenate, methanol, olefin?, catalyst, separation, recovery, clean+, condensation, concentration, +cyclone?, +swirl+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN101352620A (上海华畅环保设备发展有限公司) 28.1 月 2009 (28.01.2009) 权利要求 1-8, 说明书第 6 页第 4 段至第 7 页第 1 段, 图 1	1-10
X	CN101352621A (华东理工大学) 28.1 月 2009 (28.01.2009) 权利要求 1-10, 说明书第 6 页第 6 段至第 8 页第 5 段, 图 1-3	1-10
A	CN101384685A (埃克森美孚化学专利公司) 11.3 月 2009(11.03.2009) 全文	1-10
A	WO2008076620A1 (UOP LLC 等) 26.6 月 2008(26.06.2008) 全文	1-10
A	WO2008082951A1 (UOP LLC 等) 10.7 月 2008(10.07.2008) 全文	1-10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇
引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引
用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了
理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的
发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件
结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,
要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
20.7 月 2011(20.07.2011)

国际检索报告邮寄日期
18.8 月 2011 (18.08.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员

郭彦华
电话号码: (86-10) **62084842**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/072708

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101352620A	28.01.2009	无	
CN101352621A	28.01.2009	US2010059456A1	11.03.2010
		EP2163310A2	17.03.2010
CN101384685A	11.03.2009	US2007197845A1	23.08.2007
		WO2007097831A2	30.08.2007
		WO2007097831A3	18.10.2007
		US7816575B2	19.10.2010
WO2008076620A1	26.06.2008	US2008146434A1	19.06.2008
		INDELNP200901967E	12.06.2009
		CN101563306A	21.10.2009
		RU2412146C1	20.02.2011
		US7935650B2	03.05.2011
WO2008082951A1	10.07.2008	US2008161616A1	03.07.2008
		CN101568614A	28.10.2009

续：第 2 页 A. 主题的分类

B01D 50/00 (2006.01) i

C07C 1/20 (2006.01) i

C07C 11/02 (2006.01) i

C10G 3/00 (2006.01) i

B04C 5/26 (2006.01) i

B01D 21/26 (2006.01) i