

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07C 1/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98106192.3

[43]公开日 1999年8月4日

[11]公开号 CN 1224705A

[22]申请日 98.1.27 [21]申请号 98106192.3

[71]申请人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

[72]发明人 T·L·默克 B·V·沃拉

H·R·尼尔森

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 从甲烷和/或乙烷制备轻烯烃的三步工艺

[57]摘要

通过结合蒸汽转化、氧化物制备和氧化物转化为烯烃,从烃气体流制备轻烯烃,其中粗甲醇流—在氧化物制备中得到,含甲醇、轻馏分和较重的醇—直接进入氧化转化区用于制备轻烯烃。还提供了协同作用,通过循环氧化转化区生成的副产物水作为提供给蒸汽转化区的水,提高了催化剂寿命,降低了水处理的 费用。优点是省去了耗费大的甲醇分离和纯化步骤,轻烯烃生产费用整体下降。一部分副产物水可与丙烯流结合提供用于汽油的高辛烷调和成分。此流程制备的丙烯和丁烯分馏物能被转化为高辛烷醚和其他高价值产品。

ISSN 1000-8-4274

权 利 要 求 书

1、一种从含甲烷和/或乙烷的烃气体原料流制备轻烯烃的方法，所述方法包括步骤：

a) 所述原料流与水流混合进入合成气制备区制备合成气流，所述合成气流进入碳氧化物转化区制备含甲醇、二甲醚和燃料油的粗氧化物流；

b) 在稀释剂存在下，至少一部分粗氧化物流进入有小孔非沸石催化剂的烯烃制备区制备轻烯烃流，轻烯烃流基本含每分子有 2-4 个碳原子的轻烯烃和水；和

c) 所述轻烯烃流进入分离区，提供联合的轻烯烃产品流和水副产物流，返回至少一部分水副产物流为步骤(a)提供至少一部分水蒸汽，提供至少一部分用于步骤(b)的稀释剂。

2、权利要求 1 的方法，其中所述的小孔非沸石催化剂含磷酸铝金属分子筛，基于无水基础，其经验化学组分用下式表示：



其中 EL 是选自硅、镁、锌、铁、钴、镍、锰、铬和其混合物的金属，x 是 EL 的摩尔分数并至少为 0.005，y 是 Al 的摩尔分数并至少为 0.01，z 是 P 的摩尔分数并至少为 0.01，并且 $x+y+z=1$ 。

3、权利要求 2 的方法，其中所述磷酸铝金属分子筛含有 SAPO 结构。

4、权利要求 3 的方法，其中所述的 SAPO 结构含 SAPO-34 结构。

5、权利要求 3 的方法，其中所述的 SAPO 结构含 SAPO-17 结构。

6、权利要求 1 的方法，其中所述的碳氧化物转化区含甲醇装置。

7、权利要求 6 的方法，其中所述的粗氧化物流含水。

8、权利要求 7 的方法，其中所述的水提供至少一部分在步骤(b)中使用的所述稀释剂。

9、一种从含甲烷和乙烷的烃气体原料流制备轻烯烃的方法，所述

方法包括步骤:

a) 所述原料流与第一水流混合进入合成气制备区制备合成气流, 所述合成气流进入氧化物形成区制备含至少一种甲醇或二甲醚的氧化物物流;

b) 在稀释剂存在下, 至少一部分粗氧化物流进入有小孔非沸石催化剂的烯烃制备区制备轻烯烃流, 轻烯烃流含每分子有 2-4 个碳原子的烯烃和第三水流; 和

c) 混合至少一部分所述第三水流和补充的水流而提供水混合物, 至少一部分水混合物进入所述的合成气制备区提供所述的水流和至少一部分用于(b)步骤的稀释剂。

10、权利要求 9 的方法, 还含有步骤:

d) 来自步骤(b)的所述轻烯烃进入第一分馏区, 提供甲烷流、乙烯产物流和 C_3^+ 流;

e) 所述 C_3^+ 流进入 C_3^+/C_4 分馏区, 提供粗丙烯流和 C_4^+ 流;

f) 一部分所述粗丙烯流和一部分所述第三水流进入第一醚化区形成含二异丙基醚和第一轻馏分的第一醚产物。

11、权利要求 10 的方法, 其中所述的粗丙烯流含 90-96%体积的丙烯。

12、权利要求 10 的方法, 还含有步骤:

g) C_4^+ 流进入丁烯分馏区, 提供基本无异丁烯和 C_5^+ 流的正丁烯流; 和

h) 所述正丁烯流进入超分馏区, 提供基本纯净的 1-丁烯流和混合的丁烯流, 排出 1-丁烯流。

13、权利要求 10 的方法, 还含有步骤:

g) 所述的 C_4^+ 流进入 C_4 分馏区, 提供混合的 C_4 流和 C_5^+ 流;

h) 至少一部分所述的混合的含正丁烯的 C_4 流进入丁烯异构化区异构化所述的正丁烯, 提供含异丁烯的异构化物流; 和

i) 将至少一部分所述的异构化物流与一部分所述的来自步骤(a)的氧化物产物流混合, 提供第二醚化原料, 所述的第二醚化原料进入第

二醚化区制备含甲基叔丁基醚的第二醚产物。





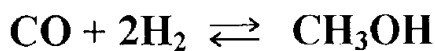
从甲烷和/或乙烷制备轻烯烃的三步工艺

本发明涉及一种从含有甲烷和/或乙烷的烃原料制备轻烯烃的联合三步工艺。

一般通过蒸汽或催化裂化工艺制备轻烯烃。由于石油原料受局限的可用性和高费用，从这类石油原料制备轻烯烃的费用不断地增长。轻烯烃是制备许多化学产品的原料。由于第三世界经济增长和发展迅速，对轻烯烃的需求将惊人地增长。

对用于轻烯烃制备的替代原料的研究已经发现，可使用氧化物，诸如醇类，更尤其是使用甲醇、乙醇和较高级醇或其衍生物。这些醇可通过发酵或从合成气制备。合成气可从天然气、石油液体和包括煤、再生塑料、市政废物或任何有机物的含碳的原料制备。因此，醇和醇的衍生物可为轻烯烃和其他相关烃类的制备提供非石油基础的路线。

一般在有多相催化剂的气相或液相中合成甲醇。进入甲醇设备的原料包括氢、一氧化碳和二氧化碳的混合物。在工业规模采用的合成反应如下：



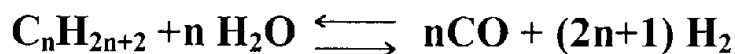
或



催化剂配方一般包括一氧化铜（60 - 70 %）、氧化锌（20 - 30 %）和氧化铝（5 - 15 %）。Methanol Production and Use, Wu-Hsun Cheng and Harold H. Kung 编辑, Marcel Dekker, Inc., New York, 1994, Chapter 3, p51-73, 提供了现有制备甲醇技术关于催化剂、反应

器、一般生产操作条件的总结。在此引用上述参考作为参考。

甲醇一般用已知的合成回路制备，包括合成气的生成。尽管合成气可从煤的气化和部分氧化制备，但工业上重要的路线是用天然气的蒸汽转化。蒸汽转化装置一般是一个大工艺炉，其中在催化剂填充的管外直接用火加热，提供进行下列反应所需的热量：



其中 n 是每分子烃的碳原子数。已知一种结合了转化的方法使用了串联的一级和二级转化来制备合成气。在二级转化器中，引入几乎纯净的氧气(99.5⁺%)燃烧过量的氢气，生成几乎是化学计算量的合成气，其化学计算量的比例 R 的值接近一致：

H_2 的摩尔数

$$R = \frac{\quad}{\quad}$$

$2 \times \text{CO}$ 的摩尔数 + $3 \times \text{CO}_2$ 的摩尔数

上述 Methanol Production and Use, Section 3.3.3 和 3.3.4, p 84-93 描述了从天然气制备合成气，在此引用作为参考。

甲醇合成回路和联合的纯化甲醇产品的蒸馏装置的设计一般基于可靠性、可操作性和投资费用的考虑。作为合成部分的产品粗甲醇含有在甲醇可作为商业使用前一般必须除去的水和杂质。通常将粗甲醇在包括一个顶柱的多层柱中处理除去轻馏分，诸如醚类、酮类和醛类，以及溶解的气体，诸如氢气、甲烷、一氧化碳和氮气。在精炼区的最终分离很困难，需要在一个或多个柱中的大量的蒸馏级。需要大量能量分离和纯化甲醇。特别困难的是分离乙醇/甲醇达到少于 10ppm 乙醇的纯度。沸点较高的醇类从接近精制区底部的一点提取，同时水从柱底部除去。上述 Methanol Production and Use, Section 3.4.6, p 111-113 总结了分馏方案，在此引用作为参考。

已知分子筛可促进氧化物转化为烃混合物，诸如用微孔晶状沸石和非沸石催化剂，特别是硅铝磷酸盐(SAPO)。许多专利描述了适合这些催化剂各种类型的这种工艺：例如，见 US-A-3,928,483; US-A-

4,025,575;US-A-4,252,479;US-A-4,496,786;US-A-4,547,616;US-A-4,677,243;US-A-4,843,183;US-A-4,499,314;US-A-4,447,669;US-A-5,095,163;US-A-5,126,308;US-A-4,973,792;和 US-A-4,861,938。

氧化的转化过程通常可在一种或多种稀释剂存在下进行，基于进入反应区（或催化剂）的所有原料和稀释剂成份的总摩尔数，稀释剂可以 1 - 99 摩尔百分比的量存在于氧化原料中。稀释剂包括——但不限于——氧、氮、氩、一氧化碳、二氧化碳、氢气、水、链烷烃、炔类（诸如甲烷等）、芳族化合物或其混合物。US-A-4,861,938 和 US-A-4,677,242 特别强调使用稀释剂与原料一起进入反应区，保持充分的催化剂对轻烯烃产物、特别是乙烯制备的选择性。

WO-A-93/13013 涉及一种用于制备硅-铝-磷酸盐催化剂的改进的方法，其对由于结焦产生的钝化更稳定。该专利公开了在一段时间后，所有这类用于将甲醇转化为烯烃（MTO）的催化剂失去了将甲醇转化为炔类的活化能力，主要因为微孔晶状结构结焦；即，被填塞孔结构的低挥发性含碳化合物填充。可用常规方法除去含碳化合物，诸如在空气中燃烧。

US-A-4,076,761 涉及一种用于从合成气制备 LPG 和汽油的工艺，其中合成气从矿物燃料产生。合成气通过第一反应区，其中合成气被催化转化为甲醇和二甲醚的混合物，该混合物随后在一个含晶状硅酸铝沸石催化剂的分离反应区转化为一种产品，该产品分为高辛烷汽油馏分、轻烃气体馏分和富氢气体馏分，富氢气体馏分循环到矿物燃料转化为合成气。

US-A-5,130,101 和 US-A-5,041,690 公开了一种工艺，用于甲醇或其他醇转化为高辛烷汽油组分，其中该方法包括将含 2 - 20 % 水的粗含水醇原料通过一个萃取区。在萃取区里，用含 C_4^+ 异烯烃的液体萃取剂萃取该原料，生成含足量甲醇、基本不含水（水会反应生成叔烷基醚，诸如 MTBE）的萃取物流。贫甲醇的含水残液在催化反应区转化为烯属炔类。从催化反应区得到的丙烯与水反应生成二异丙基醚。从催化

反应区得到的异丁烯和异戊烯可回收并作为液体萃取剂循环。

我们寻求在从甲醇制备轻烯烃中通过利用在一氧化碳转化为甲醇和相关氧化中生成的副产物降低能量和投资费用的方法。

我们发现通过将甲醇设备和氧化转化过程联合可达到投资费用和能量的显著节约和附加的烯烃产率。本发明涉及一种工艺，用于将在甲醇设备中生成的粗甲醇不除去水或杂质就送入由甲醇制备烯烃（MTO）工艺。在甲醇中的杂醇油一般包括较高级醇类，一般作为在甲醇设备中的燃料燃烧，而在本发明中则通过氧化转化工艺用于轻烯烃的附加生成。这样进行后发现可提高乙烯、丙烯和丁烯产率，显著节约投资和操作费用，而不需要复杂昂贵的用于制备高纯度甲醇的蒸馏组。另外，伴随一氧化碳转化设备——诸如甲醇设备——的一个问题是生成氧化物的反应是高放热的，并且制备经常在非常大的设备中以世界规模的生产率——接近约 7000-10000 公吨/天在单独的生产设备中进行。因此，促进还原反应的一氧化碳转化催化剂被置于薄壁管中，使得催化剂的替换很昂贵，由于设备停车替换催化剂的时间损失严重。通过将粗甲醇直接引入本发明的氧化转化单元，由于碳氧化物转化催化剂失去其对甲醇的选择性，由于催化剂老化而有利于诸如二甲醚、燃料油和较重的醇类的其他氧化，一氧化碳催化剂的使用寿命可被延长，超过用于从氧化转化区制备烯烃通常限制的范围，该氧化转化区将其他氧化物转化为轻烯烃。通过连接上述操作提供的协和作用从而显著节约了水处理设备、催化剂和操作费用。

在一个实施方案中，本发明是用于从含甲烷和/或乙烷的烃气原料流制备轻烯烃的方法。该方法包括使原料流与水蒸汽混合通过一个合成气制备区由蒸汽转化反应制备合成气气流。该合成气气流直接进入一个氧化转化区生成含甲醇、二甲醚和较重的氧化物的粗甲醇流。至少一部分粗甲醇气流在稀释剂存在下经过含小孔非沸石催化剂的烯烃生成区制备轻烯烃流。来自轻烯烃制备区的流出液主要由每分子 2-4 个碳原子的轻烯烃和水副产物组成。回收水副产物流，循环其中至少一部

分，提供至少一部分用于蒸汽转化步骤中的水和至少一部分用于烯烃制备区的稀释剂。

附图 1 是说明现有工艺过程的工艺流程示意图。

附图 2 是说明本发明的粗甲醇通过氧化转化区的工艺流程示意图。

附图 3 是说明石油化学复合物与水循环的结合的本发明工艺的示意图。

烃气体原料流是指含有诸如从天然气、煤、页岩油、渣油或其混合物制备的甲烷和/或乙烷的气流。然后，烃气体原料流是含甲烷和/或乙烷的轻链烷烃气流。烃气体原料流进入合成气装置，在该装置中与水反应，其中用常规方法除去杂质，诸如硫化物、氯化物、颗粒物质量和可冷凝的物质，提供减少污染物的、含所需摩尔比的氢气与碳氧化物（一氧化碳加二氧化碳）的合成气气流。本文使用的碳氧化物是指二氧化碳和/或一氧化碳。合成气指在合成气装置中由蒸汽转化反应器从衍生于天然气或石油或煤残余物部分氧化所得的烃气体制备的氢气和碳氧化物的混合物。通常，氧化物的制备——主要是甲醇——是作为三个工艺步骤和一个实用部分的结合来进行的。该三个工艺步骤是：合成气制备、甲醇合成和甲醇蒸馏。在合成气制备步骤中，在转化成合成气之前，纯化烃原料，除去硫和可能的催化剂抑制剂。向合成气的转化一般在高温含镍的催化剂存在下进行，生成含氢气、一氧化碳和二氧化碳混合物的合成气。一般，制备合成气的压力范围是 20-75 巴（2-75 mPa），合成气进行转化的温度范围是 700-1100 °C。合成气所含氢气和碳氧化物的摩尔比的范围是 2-3，更典型的氢气对碳氧化物的摩尔比范围是 2.0-2.3。随后，合成气被加压到甲醇合成的压力。在甲醇合成步骤，加压的合成气转化为甲醇、水和较少量的副产物。

合成气的制备，还称为转化，可以单独的步骤进行，其中所有的耗能的转化反应在一个单独的管式蒸汽转化器中完成。该单步骤转化导致氢气剩余和显著的热剩余的发生。在一个优选的另一方法中，合成

气的制备可以二步骤转化工艺进行，其中在管式蒸汽转化器中的第一转化与有氧燃烧的第二转化步骤联合，生成氢气不足的合成气。用这种联合，能将合成气成分调节到最适合于甲醇合成的成分。作为另一方法，自热的蒸汽转化——其中独立的、有氧燃烧的转化器制备氢气不足的合成气，之后在其下游除去二氧化碳，恢复需要的氢气对碳氧化物的比例——得到简化的、投资费用较低的工艺方案。如果有有氧燃烧步骤，燃烧器的设计是一个关键的部分。燃烧器混合烃和氧气，通过在火焰中燃烧，向烃的转化提供热。

从合成气到诸如甲醇的氧化物的反应是一个放热反应，在多相催化剂存在下低温和高压有利于该反应。该制备甲醇的反应表现出体积减少。如 US-A-3,326,956 中公开的，低压甲醇合成基于氧化铜-氧化锌-氧化铝催化剂，一般在额定的压力 5-10MPa 和约 150-450 °C 的温度范围在各种催化剂存在下进行，催化剂包括 CuO/ZnO/Al₂O₃、CuO/ZnO/Cr₂O₃、ZnO/Cr₂O₃，含一种或多种选自 Fe、Co、Ni、Ru、Os、Pt 和 Pd 的金属。用于甲醇和二甲醚的制备的基于 ZnO 的催化剂是优选的。低压、铜基甲醇合成催化剂可从市场获得，诸如从供应厂商 BASF、英国的 ICI Ltd. 以及 Haldor-Topsoe。作为存在于粗产物气流中的甲醇，从铜基催化剂生成甲醇的产率一般超过转化的 CO+CO₂ 的 99.5%。水是合成气转化为氧化物的副产物。Helge Holm-Larsen 在 Switzerland 的 Geneva 于 1994 年 11 月 30 日-12 月 1 日在 1994 World Methanol Conference 上发表的标题为“Selection of Technology for Large Methanol Plants”论文回顾了甲醇制备的发展过程，并且表明进一步降低甲醇制备中的消耗将会导致非常大型的、能接近 10000 公吨/天的设备的建造。在上述方法中制备的甲醇和其他氧化物在此进一步是指一种氧化物原料。

根据本结合发明的氧化转化步骤，一种氧化物原料通过将氧化物原料与预选的催化剂接触而被催化转化为含脂族部分的烃类，诸如——但不限于——甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烯和有限量的其他较高级脂族。该氧化物原料包含含有脂族部分的烃类，诸如——但不

限于——醇类、卤化物、硫醇类、硫化物、胺类、醚类和羰基化合物或其混合物。脂族部分优选含约 1-10 个碳原子，更优选 1-4 个碳原子。代表性的氧化物包括——但不限于——甲醇、异丙醇、正丙醇、乙醇、燃料酒精、二甲基醚、二乙基醚、甲硫醇、二甲硫、甲胺、乙硫醇、乙基氯、甲醛、二甲基酮、乙酸、正烷基胺、正烷基卤化物和正烷基硫化物或其混合物，烷基有 1-10 个碳原子。在一个优选的实施方案中，使用粗甲醇作为氧化物原料。正如在此使用和描述的，将来自碳氧化物转化区的流出液称为术语“粗甲醇”或“粗氧化物原料”，指含甲醇、乙醇、水、轻馏分和燃料油的物流。轻馏分包括醚类、酮类、醛类和溶解的诸如氢气、甲烷、碳氧化物和氮气的气体。燃料油包括高级烃类，诸如链烷烃和高级醇类。在本发明中使用的和在此描述的粗氧化物原料仅指作为原料使用的有机物质。进入氧化转化反应区的所有进料可含有附加的化合物，诸如稀释剂。

需要稀释剂保持氧化转化催化剂的选择性以制备轻烯烃，特别是乙烯和丙烯。作为稀释剂使用的蒸汽对设备费用和热效率有一定的益处。在蒸汽和液体水之间的相转化可用来促进在原料和反应器流出物之间的热转移，从产物中分离稀释剂需要简单的水冷凝就能将水从烃中分离。公开了 1mol 原料对 4mol 水的比例。

本结合发明的氧化转化步骤优选在蒸汽相进行，从而粗氧化物原料在反应区与非沸石分子筛催化剂在有效的工艺条件下接触制备烃类，所述的条件为与制备每分子有 2-4 个碳原子的烯烃相关的有效的温度、压力、重时空速（WHSV）和任意的有效量的稀释剂。优选氧化转化区制备的烯烃主要由乙烯、丙烯和丁烯组成，优选至少 90% 在烯烃产物中的烯烃由乙烯、丙烯和丁烯组成。影响氧化转化过程一段时间足以制备需要的轻烯烃产品。通常，制备所需烯烃产品采用的停留时间可从数秒变化到数小时。将容易地了解，通过反应温度、所选的分子筛、WHSV、相（液体或蒸汽）和所选的工艺装置特性将停留时间确定在足够的程度。粗氧化物原料流速影响烯烃制备。提高原料流速就提高了 WHSV（表达为催化剂床重量除以每小时原料的重量），

并且，相对于流出物产物，增加了烯烃产物的形成。但是，相对于链烷烃产物烯烃产物的增加被氧化物转化为烃类的减少所抵消。

氧化转化步骤在很宽的压力范围有效地进行，包括自生的压力。在 0.001 大气压 (0.1kPa) -1000 大气压 (101.3mPa) 之间的压力，轻烯烃产物的生成会受到影响，尽管无须在所有的压力都达到最佳的产量。优选的压力是约 0.01 大气压 (0.1kPa)-100 大气压 (10.13mPa) 范围。更优选压力范围在 1-10 大气压 (101.3kPa-1.013mPa) 之间。在此所指的用于氧化转化过程的压力不将惰性稀释剂计算在内，如果存在，是指相关于氧化物化合物和/或其混合物的原料的分压。在所述范围之外的压力也不被排除在本发明范围之外，尽管其没有包括在本发明理想的实施方案中。在压力范围的较低和较高处以及超出了范围的压力，对轻烯烃产品的选择性、转化和/或速率可能不会最佳，尽管诸如乙烯的轻烯烃还是会生成。

在该氧化转化步骤中可采用的温度可在宽的范围内变化，至少部分地取决于所选择的分子筛催化剂。通常，可在 200 °C (392°F) -700 °C (1292°F) 之间的有效温度进行该过程。在所述范围之外的温度不被排除，尽管其不在本发明理想的实施方案中。在温度范围较低处，因此通常反应速率较低，所需的轻烯烃产物的生成会显著减缓。在温度范围较高处和超过范围的温度，氧化转化过程可能达不到最佳的轻烯烃产品产量。尽管这些原因，在不在此范围的温度还是会发生反应，至少一部分原料会转化为所需的轻烯烃。

用于氧化转化步骤的特别的催化剂的选择取决于所需的特定的氧化转化，但在本发明的一个优选的方面，即粗氧化物物流转化为轻烯烃的方面，优选催化剂有相应的小孔。优选的小孔的催化剂定义为有至少一部分孔、优选大部分孔的平均有效直径特征是吸附容量（通过标准 McBain-Bakr 重量吸附法、使用给定的被吸附物分子测定）表现为氧气的吸附（平均动力学直径约 0.346nm）和可忽略的异丁烷的吸附（平均动力学直径约 0.5nm）。更优选的平均有效直径的特征是氙的

吸附（平均动力学直径约 0.4nm）和可忽略的异丁烷的吸附。最优选平均有效直径的特征是正己烷的吸附（平均动力学直径约 0.43nm）和可忽略的异丁烷的吸附。给定的被吸附物的可忽略的吸附是少于 3%wt 的催化剂的吸附，并且，基于催化剂的重量，被吸附物的吸附超过被吸附物的 3%wt。用于本发明的催化剂有平均有效直径小于 5 埃的孔。优选的催化剂的孔的平均有效直径的测定使用 John Wiley & Sons 在 D. W. Breck, ZEOLITE MOLECULAR SIEVES, New York (1974) 描述的测定方法，引用其全文作为参考。术语有效直径用来描述非正规孔是不规则的形状，例如椭圆，因而孔的大小用可被吸附的分子表征，而不是用实际的尺寸。优选小孔催化剂是非沸石的并有基本一致的孔结构，例如基本一致的尺寸和形状的孔。

非沸石分子筛包括的分子筛具有适当的有效的孔尺寸，并包含经验化学组合物，基于无水基础，用经验式表示为：



其中 EL 是选自硅、镁、锌、铁、钴、镍、锰、铬和其混合物的金属，x 是 EL 的摩尔分数并至少为 0.005，y 是 Al 的摩尔分数并至少为 0.01，z 是 P 的摩尔分数并至少为 0.01，并且 $x + y + z = 1$ 。当 EL 是金属混合物时，x 代表金属混合物比例的总量。优选金属 (EL) 是硅、镁和钴，硅是尤其优选的。

各种 ELAPO 的制备在本领域中是公知的，可在 US-A-5,191,141(ELAPO); US-A-4,554,143(FeAPO); US-A-4,440,871(SAPO); US-A-4,853,197(MAPO, MnAPO, ZnAPO, CoAPO); US-A-4,793,984(CAPO); US-A-4,752,651 和 US-A-4,310,440 中找到，所有都引用作为参考。通常，从含有 EL、铝、磷和模板剂的反应源的反应混合物用水热结晶合成 ELAPO 分子筛。EL 的反应源是金属盐，诸如氯化物和硝酸盐。当 EL 是硅时，优选的反应源是烟化、胶态或沉降的二氧化硅。优选的铝和磷的反应源是假勃姆石氧化铝和磷酸。优选的模板剂是胺类和季铵化合物。特别优选

的模板剂是氢氧化四乙铵 (TEAOH)。将反应混合物置于一个密封的压力容器中，容器中任意地衬有惰性塑料材料，诸如聚四氟乙烯，优选在自生压力、在 50-250 °C 的温度、优选 100-200 °C 的温度加热足够的时间，制备 ELAPO 分子筛的晶体。一般时间在 2-720 小时变化，优选 4-440 小时。所需的产品用任何常规方法回收，诸如离心或过滤。人们知道 ELAPO 分子筛的颗粒尺寸可通过高速搅拌反应混合物（见实施例）和使用氢氧化四乙基铵 (TEAOH) 作为模板剂降低。优选 ELAPO 分子筛的组成是至少 50% 的颗粒的颗粒尺寸小于 0.1 μ m 并且不多于 10% 的 ELAPO 颗粒的颗粒尺寸大于 2.0 μ m。用上述方法合成的 ELAPO 一般在其孔内含一些有机的模板剂。为使 ELAPO 成为活性催化剂，必须除去在孔内的模板剂，在含氧气的大气中、在 200-700 °C 加热 ELAPO 粉末直到模板剂被除去，通常需几小时。本发明的一个优选的实施方案是金属 (EL) 含量变化为 0.005-0.05 摩尔分数。如果 EL 多于一种金属，那么所有金属的总浓度为 0.005-0.05 摩尔分数。尤其优选的一个实施方案是 EL 为硅（通常指 SAPO）。可用于本发明的 SAPO 是在 US-A-4,440,871; US-A-5,126,308 和 US-A-5,191,141 中描述的任何的分子筛。在 '871 专利中描述的特殊s的结晶学结构 SAPO-34，即，结构型-34 是优选的。SAPO-34 结构的特征是其吸附氩但不吸附异丁烷，表明其具有 4.2 埃的孔。另一种 SAPO，SAPO-17，如 '871 专利的实施例 25 和 26 所例举的，也是优选的。SAPO-17 结构的特征是其吸附氧气、己烷和水，但不吸附异丁烷，表明其具有大于 4.3 埃但小于 5.0 埃的孔。

用于氧化转化区的分子筛催化剂优选被渗合进较大的固体颗粒中，其中催化剂以有效促进所需烃转化的量存在。在一方面，固体颗粒包括催化有效量的催化剂和至少一种基质材料，优选选自粘合剂、填充材料和其混合物，以为固体颗粒提供所需的性质，例如所需的催化稀释度、机械强度等。这类基质材料经常在一定程度上是多孔性的，可对促进所需的烃转化有效或无效。该基质材料可促进原料的转化，并经常提供降低的对所需产品或产品相关于催化剂的选择性。填料和

粘合剂包括例如合成的和天然物质，诸如金属氧化物、粘土、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钽、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-氧化钛、二氧化硅-氧化铝-氧化钽、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、磷酸铝、其混合物和类似物。如果催化剂组合物中包括基质材料，例如粘合剂和/或填充材料，基于组合物总重量，优选含有 1-99%wt、更优选 5-90%wt、尤其更优选 10-80%wt 的非沸石和/或沸石分子筛。含催化剂和基质材料的较大固体颗粒的制备是常规的和本领域公知的，无须在此详细描述。

在氧化转化反应期间，一种含碳的物质，即焦炭沉积在催化剂上。该含碳的沉积物质有效地减少了在催化剂上的活化位点的数量，从而影响转化的程度。在转化过程中，一部分结焦的催化剂从反应区排出并再生，除去至少一部分含碳的物质。优选用氧化再生从催化剂上除去含碳的物质，其中从反应器排出的催化剂在足够的温度和氧气浓度下与含氧气的气体接触，从催化剂上将所需量的含碳物质除去。

根据特定的催化剂和转化，可希望基本除去含碳物质，例如含碳物质达到少于 1%wt，或只部分地再生催化剂，例如含 2-30%wt 碳。优选再生的催化剂含至多 20% 碳，更优选含至多 10% 碳。另外，在再生期间，随着从催化剂除去金属物质，可有硫的氧化和一定程度的氯化物的氧化。另外再生条件可根据使用的催化剂和在再生前存在于催化剂上的污染物类型变化。

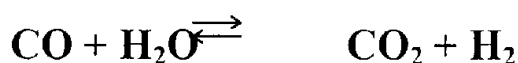
除了氧化转化步骤、燃除碳或再生步骤。在再生的催化剂上进行的另外的处理步骤可使用诸如后继的再生催化剂的硫化以稍微调和其活性。这种调和，如果不是全部地、也是基本上降低了如果催化剂不被硫化而存在的起始高活性，从而防止了生产中的高速率降解。

当合成气制备区使用第一蒸汽转化将烃原料转化为碳氧化物/氢气混合物时，反应需要大量处理过的水。在本发明的工艺中，合成气制备区所需水的大部分、优选基本全部由在氧化转化区或 MTO 区生成的水提供。基于甲醇到轻烯烃的转化，合成气制备区水的需求比从 MTO

区生成的水稍微少一些。因此，直接将 MTO 区的副产物水输送到合成气制备区而不进一步处理除去烃类或氧化物使投资费用和操作费用显著节约。当上述合成气制备区使用第一转化和第二转化时，其中使用氧气，转化区的总需水量降低了。在这个操作中，用于第一转化阶段的所有的水可由在 MTO 区生成的水提供。另外，来自 MTO 区的过量的水可引入醚化区，通过用来自 MTO 区的一部分过量的水醚化丙烯制备二异丙基醚（DIPE）。由于 DIPE 过程不需要高纯度的丙烯原料，可省去在 MTO 分馏区的脱乙烷塔。

以下参考说明工艺不同方面的附图描述本发明的工艺。这些工艺流程图已被简化，省略了许多工艺设备的必要部分，包括一些热交换器、工艺控制系统、泵、分馏系统等。

参考表示现有工艺流程的附图 1，含甲烷和/或乙烷的烃气体原料流 10 和水流 8 经过合成气制备区 12，产生合成气流 14。合成气制备区 12 或合成气装置按常规操作，反应温度在范围 800-950 °C，压力在范围 10-30 巴（1-3mPa），水对碳的摩尔比在范围 2.0-3.5。在合成气制备区 12，用常规方法除去杂质，诸如硫化物、氮化合物、颗粒物质和可凝物，制备的合成气流 14 污染物降低，所含氢气对碳氧化物（一氧化碳加二氧化碳）的摩尔比在 2-3 范围、更典型的是氢气对碳氧化物的摩尔比在 2.0-2.3。任意地（未表示），使用铜/锌或氧化铬催化剂、用常规方法进行，该比例可根据一氧化碳转移反应变化：



合成气流从合成气装置经管线 14 排出。合成气流 14 进入碳氧化物转化区 16。在碳氧化物转化区 16 中，合成气进行转化，形成碳氧化物的还原产物，诸如醇类，反应条件包括范围在 150-450 °C（300-850°F）的反应器温度，在 1-1000 大气压（0.1-101.3mPa）的压力范围和使用各种催化剂。用于制备甲醇和二甲醚的基于 ZnO 的催化剂是优选的。含

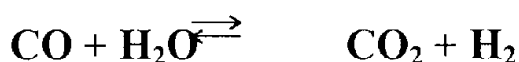
甲醇、二甲醚、燃料油和水粗氧化物流从碳氧化物转化区 16 经管线 18 排出。燃料油包括较重的醇类。粗氧化物流进入在 60kPa 操作的拔顶塔 20 除去第一轻馏分流 22，其含有溶解的气体，诸如氢气、甲烷、碳氧化物和氮气，还有轻馏分，诸如醚类、酮类和醛类。从拔顶塔 20 除去的顶塔的底物 24 进入精制塔 26。在精制塔 26 中，第二轻馏分流 28 从精制塔 26 的顶部排出并与第一轻馏分流 22 合并形成合并的清除流 30。该合并的清除流一般用作燃料。精制塔 26 在大气压（101.3 kPa）操作，进一步将甲醇与水和燃料油分离，得到高纯度的甲醇流 32、燃料油流 38 和第二水流 40。至少一部分高纯度的甲醇流 32 经管线 32 进入氧化转化区 34 制备流出物流 36，流出物流 36 含有每分子具有 2-4 个碳原子的轻烯烃和水。氧化转化区保持在 350-525 °C 的反应温度和约 1-5 大气压的压力。氧化转化反应区含有分子筛催化剂，优选含有金属磷酸铝催化剂，诸如 SAPO，用于至少一部分氧化物产物流转化为 C₂-C₄ 烯烃。在管线 32 的氧化物产物流在诸如蒸汽或其他惰性物质的稀释剂的存在下被引入氧化转化反应区 34，氧化转化反应区 34 装有分子筛催化剂流化床。用常规方法将流出物流 36 分离为烯烃产物，包括乙烯、丙烯和丁烯（未表示）。

参考说明本发明工艺的附图 2，烃气体原料 50 进入合成气制备区 54，与水循环流 71 制备合成气流 56。合成气制备区 54 按照上述相应于附图 1 合成气制备区 12 的方法操作。合成气流 56 进入上述相应于附图 1 碳氧化物转化区 16 的碳氧化物转化区 58，制备粗氧化物或粗甲醇流 60。至少一部分粗甲醇流 60 经管线 64 进入氧化物转化区 66。氧化转化区 66 按照上述相应于附图 1 氧化转化区 34 的方法操作，含水和具有每分子 2-4 个碳原子的轻烯烃的流出物流 68 从氧化转化区 66 排出进入分离区 70，在分离区 70 中用常规方法将轻烯烃分离成副产物水流 75、乙烯产物 72、丙烯产物 74 和丁烯产物 76。至少一部分副产物水流回到合成气制备区 54，提供一部分水循环流 71，而一部分作为排放物流 71' 排出，防止在工艺过程中杂质的积累。排放物流 71' 以非常低的流速进入常规水处理（未表示）。因此，通过将至少一部

分粗甲醇流 60 引入烯烃合成区 66 和循环至少一部分副产物水，通过减少或省去除去粗甲醇中轻馏分、燃料油和水分的分馏可基本达到投资费用和操作费用的显著节约。所剩部分的粗甲醇流 60 可经管线 60 和 62 进入常规的粗甲醇分馏区 78，分馏区 78 包括相应于附图 1 所述的拔顶塔和精馏塔，提供用作燃料的清除流 80、高纯度甲醇流 82、燃料油流 84 和水流 86。任何存在于氧化转化区的诸如醚类、酮类和醛类的轻馏分将反应制备附加量的烯烃，诸如制备乙烯。诸如 CO₂ 和甲烷的轻气体的存在提供了氧化转化区所需的附加稀释剂，提高了氧化转化催化剂对制备轻烯烃产品的选择性。粗甲醇中含较重的醇的燃料油在烯烃制备区 66 中反应，形成附加的乙烯、丙烯和丁烯，进一步提高所需产品的产率。在粗甲醇中的水作为用于烯烃制备反应的稀释剂并消除了对分离处理和增加对烯烃制备区补水的需要。

在碳氧化物转化区 58 的操作中，当反应进行时，产率和对甲醇的选择性由于与醚类和燃料油制备增加相关的催化剂老化会下降。

参考附图 3，含甲烷和乙烷的烃气体原料 110 与水流 113 混合，混合物经管线 112 进入合成气制备区 200，制备合成气流 114。合成气制备区 200 或合成气设备在 800-950 °C 的反应温度、10-30 巴 (1-3mPa) 的压力、2.0-3.5 的水对碳摩尔比按常规操作。在合成气制备区 200 中，用常规方法除去诸如硫化物、氮化合物、颗粒物质和可凝物的杂质，提供污染物减少的合成气流 114，该合成气流 114 所含氢气和碳氧化物 (一氧化碳和二氧化碳) 的摩尔比范围为 2-3、更典型地是 2.0-2.3。任意地 (未表示)，使用铜/锌氧化物或铬催化剂、用常规方法进行，该比例可根据一氧化碳转移反应变化：



合成气流从合成气装置经管线 114 和 114' 排出。合成气流 114 进入碳氧化物转化区 202。区 200 优选含有用于制备甲醇和二甲醚的基于 ZnO

的催化剂。从碳氧化物转化区 202 在管线 116 排出含甲醇和/或二甲醚的氧化物流。至少一部分氧化物产物流 116 经管线 116 和 118 进入烯烃合成区 204，制备流出物流 122，该流出物流含每分子具有 2-4 个碳原子的轻烯烃和水。氧气转化反应区保持在 350-525 °C 范围的反应器温度和 1-5 大气压 (0.1-0.5mPa) 范围的压力。氧化转化反应区含金属磷酸铝催化剂，诸如 SAPO 催化剂，用于将至少一部分氧化物产物流转化为 C₂-C₄ 烯烃。在 118 管线里的氧化物产物流在诸如蒸汽或其他惰性物质的稀释剂存在下被引入反应区，反应区装有分子筛催化剂流化床。流出物流 122 进入水分离区 205，从水相分离烃相，从而制备含烯烃的轻烃流 128 和第二水流 124。至少一部分在管线 124 中的第二水流进入管线 127，在那里与在管线 125 里的补充水流混合，形成在管线 113 里的水流。这样，至少一部分第二水流 124 和补充水流 125 提供了水混合物，其进入合成气制备区 200，提供水流 113。轻烃流 128 进入脱甲烷区 206，提供可用作燃料的甲烷流 132 和 C₂⁺流 130。C₂⁺流 130 进入乙烯分馏区 208，生成在管线 134 里的乙烯产品流和在管线 144 中的净塔底物流或 C₃⁺流。C₃⁺流 144 进入 C₃/C₄ 分馏区 212，其中烃类分离为管线 138 里的含丙烯、丙烷和乙烷的粗丙烯流和在管线 148 里的含丁烯的 C₄⁺流。一部分粗丙烯流可作为粗丙烯产品在管线 138' 中排出。优选粗丙烯流含至少约 90% 体积的丙烯，更优选粗丙烯流含大于 95% 体积的丙烯，最优选粗丙烯流含 92-96% 体积的丙烯。一部分粗丙烯流 138 进入第一醚化区 210 制备二异丙基醚 DIPE。在第一醚化区 210 中，一部分第二水流 126 与粗丙烯流 138 在树脂催化剂存在下反应制备含二异丙基醚的第一醚产物 142 和含乙烷和丙烷的第一轻馏分流 140。第一醚产物从管线 142 里排出用于汽油配料和主要含饱和物的第一轻馏分流在管线 140 中排出。第一轻馏分流 140 可用作全套设备的燃料或作为液化石油气出售。当需要将粗丙烯流 138 中的部分丙烯以高纯度回收时，一部分粗丙烯流 138' 进入丙烯分馏区 (未表示) 制备高纯度的丙烯流和含丙烯和丙烷的净塔顶流。净塔顶流回到第一醚化区 210，将所剩的丙烯转化为第一醚产物 DIPE。

C_4^+ 流 148 从 C_3/C_4 分馏区 212 排出，进入丁烯分馏区 214。在丁烯分馏区 214 中，从 C_5 和较重的烃 150 中分离出丁烯。主要的丁烯流 152 和 C_5 和较重的流 150 从丁烯分馏区 214 排出。根据在烯烃制备区 204 的催化剂的选择性，主要的丁烯流 152 将含有至少一些异丁烯和其他丁烯的异构体，包括 1-丁烯、2-顺-丁烯和 2-反-丁烯。主要的丁烯流 152 经管线 152 和 155 进入丁烯分离区 222，得到 1-丁烯流 174 和第二丁烯流 172。1-丁烯流 174 作为 1-丁烯产品流 174 排出，尽管在图中未表示，其可用作与乙烯的共聚物，制备线性低密度聚乙烯。优选 1-丁烯流含大于 97mol% 的 1-丁烯，最优选 1-丁烯产品含 99.5mol% 的 1-丁烯。当 1-丁烯流 174 含大于 40mol% 异丁烯时，可聚合 1-丁烯流制备聚异丁烯流（未表示）。

在另一个方案中，含正丁烯的第二丁烯流 172 进入二聚区 216，形成二聚流 162，使在管线 162 和 164 中的二聚流进入氢化区 218，氢化一部分二聚流 162，制备含有用于调和汽油的高辛烷值的 C_8 烷基化物 176。当需要用 C_8 二聚物制备壬醇 180 时，一部分 C_8 二聚物从二聚区 216 排出，经管线 162 和 163 进入水合区 226，其中二聚物在常规的羰基化条件下、在作为合成气流 114 一部分排出的合成气 165 存在下反应制备壬醇流 180。在含过渡金属 VIII 族羰基化物——诸如 $Co_2(CO)_8$ 和 $RhH(CO)(PPh_3)_3$ ——的羰基化催化剂存在下、在温度范围为 50-250 $^{\circ}C$ 、氢气对一氧化碳的摩尔比范围为 1:1-100:1、总压力范围 1-300 大气压（0.1-30.39mPa）条件下进行羰基化反应。在 US-A-5,087,763 和 US-A-4,219,684 及 Yasushi Matsui 等人标题为

“Hydroformylation of Olefins Using Rodium Complex”, Bulletin of the Japan Petroleum Institute, Vol. 19, No. 1, May 1977, p. 62-67 的文章中公开了用于羰基化反应的操作条件和催化剂组分。壬醇作为制备聚乙烯和聚丙烯聚合物的增塑剂使用。

在另一个方案流程图中，第一丁烯流 152 经管线 154 和 154' 进入异构化区 220，制备含异丁烯的异构体流 156 和第三轻馏分流 158。异构体流 156 经管线 156 和 156' 进入第二醚化区 224，来自碳氧化物转

化 202 的氧化物产品流 116 的一部分经管线 116 和 120 进入第二醚化区 224 并在那里与异构体流 156' 反应制备高辛烷值的第二醚流 170 和未反应的 C₄ 流 160。至少一部分在管线 160 的未反应的 C₄ 流可经管线 160 回到异构化区 220 进一步转化。一部分未反应的 C₄ 流 160 作为清除流从管线 160' 排出，作为燃料使用或调和到汽油中。

尽管在图中未表示，一部分在管线 174 中分馏区 222 提供的 1-丁烯可与一部分在管线 134 中的乙烯产品流在聚乙烯区聚合制备线性低密度聚乙烯产品。

实施例 I (比较)

根据附图 1 从天然气制备轻烯烃中所示的常规的碳氧化物转化分离线路图，约 173 MKg/小时的天然气流和约 242 MKg/小时的水流用常规方法转化为甲醇，使用单步骤初级转化制备合成气，随后将合成气转化为甲醇并将粗甲醇分离为高纯度的甲醇。表 1 以 Kg/小时为单位总结了这两个转化单元所有物料平衡。参考表 1，一部分未反应的含氢气的天然气作为清除流 (3) 排出，提供用于转化器的燃料气。制备约 289MKg/小时的纯甲醇 (8)。在用于制备纯甲醇的常规方法中，第一次分馏粗甲醇 (4) 除去含二氧化碳和二甲醚的轻清除流 (5)，第二次分馏将诸如异丙醇的重质醇作为重清除流 (6) 除去，第三次分馏除去废水流 (7)。高纯度的甲醇产品 (8) 进入烯烃制备区，或 MTO 转化区。在氧化转化区，高纯度的甲醇转化为轻烯烃和水。表 2 表示高纯度甲醇转化为轻烯烃的物料平衡。用碱洗处理反应器流出物，除去夹带的催化剂 (未表示)，冷却碱洗过的流出物，闪蒸除去水。从 288MKg/小时纯甲醇向反应器投料，与 62.4MKg/小时的乙烯、38.8MKg/小时的丙烯和约 15.2MKg/小时的丁烯一起生成 235MKg/小时过量的水。

实施例 II

根据附图 2 描述的本发明的方法，将与实施例 I 相同量的天然气流

50 和水 52 装入合成气装置 54。在合成气装置中制备的合成气 56 进入甲醇装置 58，合成气转化成粗甲醇 60。制备的粗甲醇 60 的量在表 3 中表示。相对于实施例 I 较少的清除流 (AA) 在转化器进料时被除去。存在于氧化转化进料中的额外量的 H_2-C_1 和 CO_2 对氧化转化反应无害，实际上是作为稀释剂。留在粗甲醇中的 DME 转化为轻烯烃。含轻馏分、水和燃料油的粗甲醇 (AB) 进入氧化转化区 66，制备表 3 所示的反应器流出物。实施例 I 制备的表 2 所示的反应器流出物 (3) 与从粗甲醇制备的表 3 所示的反应器流出物 (AC) 比较，可见乙烯的产量提高了约 0.7wt%。在表 3 的 AH-AL 栏表示了所有轻烯烃的制备。另外，在氧化转化区不需水的形成，由于省去了水的分离和省去了在氧化转化区生成的水的处理设备，显著降低了甲醇设备的操作费用。

实施例 III

在表 4 中表示了如实施例 II 所述从粗甲醇额外制备的轻烯烃相对于实施例 I 制备的轻烯烃的量的值。尽管从粗甲醇制备的乙烯的总量是约 0.7%wt，但在当前市场额外制备的乙烯的价值是约 2000000 美元/年。从粗甲醇制备的额外丙烯、烯烃和丁烯的量的总价值约 3000000 美元/年，还有来自省去甲醇纯化步骤的节约。

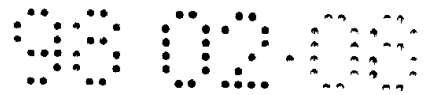


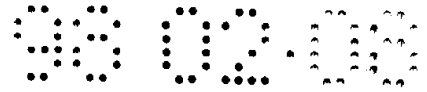
表 1

天然气到甲醇的常规蒸汽转换工艺

千克/小时

组分	1	2	3	4	5	6	7	8
	纯净进料	生成水	去 FG 的 清除物	粗甲醇	轻清 除物	重清 除物	废水	高纯甲 醇
CH ₄	135797		21840	113	113			
CO ₂	2945		6570	1790	1790			
CO	91		3670					
H ₂	407		17536					
C ₂ H ₈	20866							
C ₃ ⁺	13254							
DME			136	136	136			
重醇				136		136		
CH ₃ O			2266	288517	22	22	68	288404
H ₂ O	00	242278	226	72701	00	0	72475	226
总量	173360	242478	52244	363394	2061	158	72543	288630

表 2



甲醇到烯烃(MTO)

物料平衡

高纯度甲醇, 千克/小时

组分	A	B	C	D	E	F	G
去 Rx 的 CH ₃ OH		生成的水	Rx.EFF	H ₂ -C ₁	结焦	水	碱洗
H ₂ -C ₁			3258	3250			
CO ₂			622				622
C ₂ =			63041	309			
C ₂ H ₆			631	1			
C ₃ =			39085				
C ₃ H ₈			686				
C ₄ ⁺			15130				
H ₂ O	226	72500	234358			234359	
CH ₃ OH	288404		537			537	
DME							
重醇							
结焦	000		3782		3782		
总量	288630	72500	361130	3560	3782	234896	622



	H	I	J	K	L
组分	C ₂ =产品	C ₃ =产品	C ₂ SAT	C ₃ SAT	C ₄ ⁺ 产品
CH ₄	8				
C ₂ =	62384	10	324		
C ₂ H ₆	8	13	610		
C ₃ =		38700	153	154	78
C ₃ H ₈		91	16	547	31
C ₄ ⁺				63	15067
总量	62400	38814	1103	764	15176

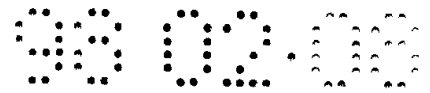


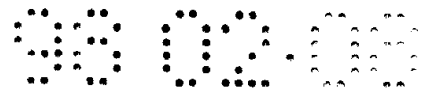
表 3

粗甲醇到烯烃(MTO)

物料平衡

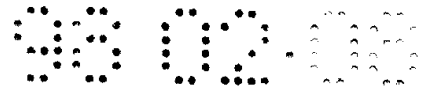
粗甲醇, 千克/小时

	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG
组分	去 FG 的 清除物	粗甲醇	Rx.EFF	H ₂ -C ₁	结焦	水	碱洗
H ₂ -C ₁	21540	413	3678	3670			
CO ₂	6170	2190	2820				2820
C ₂ =			63471	311			
C ₂ H ₆			640	1			
C ₃ =			39293				
C ₃ H ₈			690				
C ₄ ⁺			15213				
H ₂ O	201	72726	235226			235226	
CH ₃ O	1066	289717	537			537	
DME	76	196					
重醇		136					
结焦	000		3810		3810		
总量	29053	365378	365378	3982	3810	235763	2820



	AH	AI	AJ	AK	AL
组分	C ₂ =产品	C ₃ =产品	C ₂ SAT	C ₃ SAT	C ₄ ⁺ 产品
CH ₄	8				
C ₂ =	62826	10	324		
C ₂ H ₆	8	13	618		
C ₃ =		38908	153	154	78
C ₃ H ₈		91	16	552	31
C ₄ ⁺				63	15150
总量	62842	39022	1111	769	15259

表 4



粗甲醇到烯烃(MTO)

额外产品价值

粗甲醇, 基于年度

产品	制备 Kg/小时	制备 MTA	产品价格 \$/MT	额外价值 MMS/年
乙烯	442	3536	600	2.12
丙烯	208	1664	500	0.83
丁烯	83	664	150	0.10
总计	733	5864		3.05

实施例 IV



根据附图 3，流 138' 是相应于 $C_3=$ 产品、 C_2 饱和产物和 C_3 饱和产物（如表 2 中 H、I 和 J 栏所述）的混合物的粗丙烯流。这相当于粗丙烯产物的产量和组分。粗丙烯产物含 95% 体积的丙烯，可不进行额外的工艺作为化学级丙烯使用。

实施例 V

如实施例 I 所示， C_4^+ 产品流（表 2 的 L 栏）有如下组分：

C_4^+ 产品， Kg/小时	
C_3H_6	78
C_3H_8	31
i- C_4H_8	380
1-n C_4H_8	3120
2-n C_4H_8	8440
C_4 -饱和产物	120
C_5^+	3007
总量	15176

根据附图 3，这是流 155 的组分，其进入丁烯分离区 222 制备纯度约 90%wt 的 1-丁烯流 174。

实施例 VI

另外对于实施例 I，当表 2（I 栏）的丙烯流如附图 3 所示进入第一醚化区 210 时，可制备 46.8MKg/小时的二异丙基醚（DIPE）。

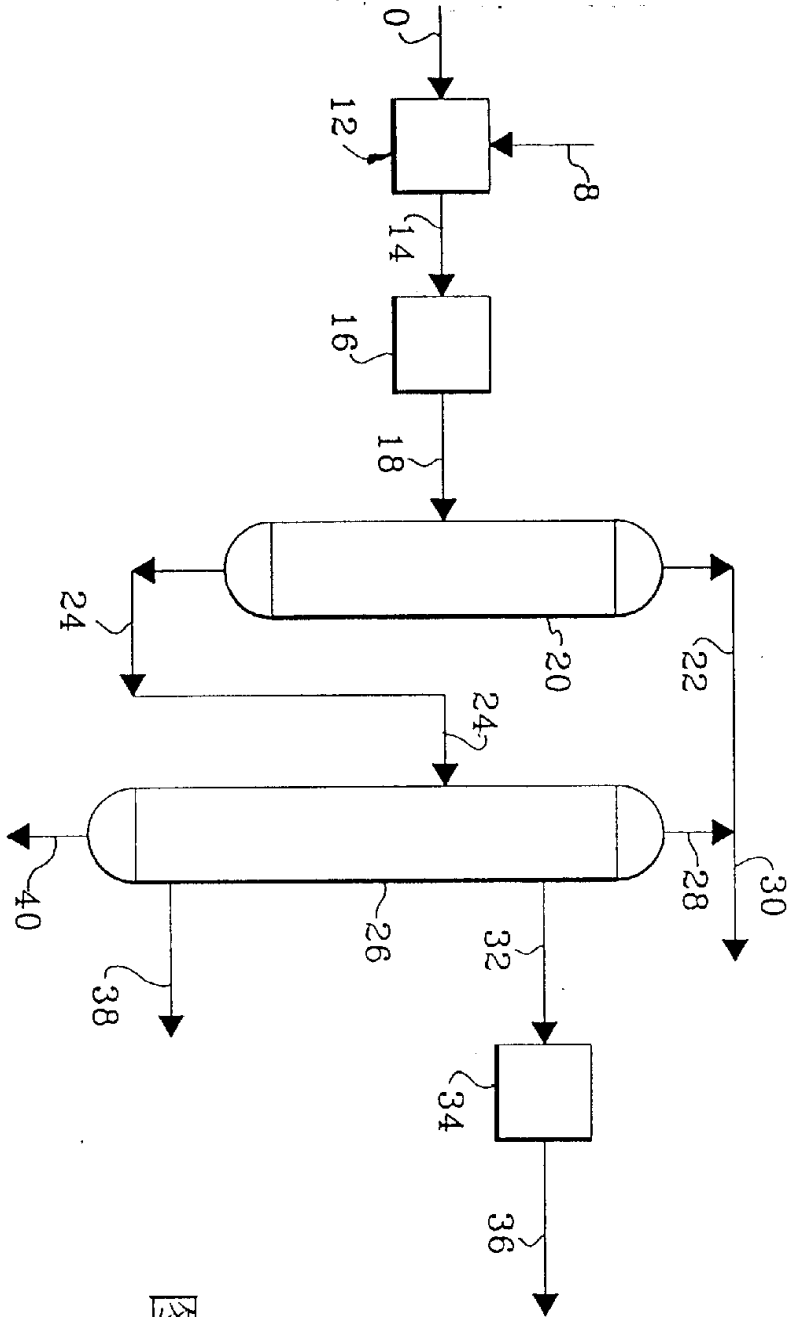


图 1

