

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101165018 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200610117344.6

(22) 申请日 2006.10.20

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
专利权人 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 谢在库 刘俊涛 钟思青 齐国祯

(74) 专利代理机构 上海浦东良风专利代理有限
责任公司 31113

代理人 张惠明

(51) Int. Cl.

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开 2005-232123 A, 2005.09.02, 说明书第 [0001]-[0039] 段.

US 6166282 A, 2000.12.26, 说明书第 1 栏第

1 段至第 12 栏第 1 段.

CN 1166478 A, 1997.12.03, 说明书第 1 页第 1 段至第 5 页最后 1 段、附图 1.

CN 1397537 A, 2003.02.19, 说明书第 1 页第 1 段至第 4 页实施例 6、附图 1.

CN 1683078 A, 2005.10.19, 说明书第 1 页第 1 段至第 5 页实施例 7.

CN 1356299 A, 2002.07.03, 权利要求 1-3、说明书第 1 页第 1 段至第 4 页实施例 5、说明书附图.

高晋生 等. 甲醇制低碳烯烃的原理和技术进展. 煤化工 4.2006, (4), 7-13.

高俊文, 张勇. 甲醇制烯烃催化剂和工艺的研究进展. 工业催化第 13 卷增刊. 2005, 第 13 卷增刊 226-231.

齐国祯 等. 甲醇制低碳烯烃 (MTO) 反应热力学研究. 石油与天然气化工 34 5. 2005, 34(5), 349-353, 1.

审查员 蒋世超

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

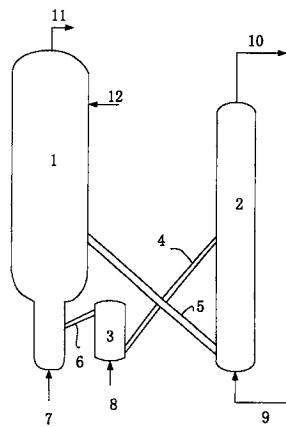
(54) 发明名称

乙烯和丙烯的生产方法

(57) 摘要

本发明涉及一种乙烯和丙烯的生产方法。主要解决以往技术中存在乙烯及丙烯选择性低, 收率低的技术问题。本发明通过采用以选自甲醇、二甲醚中的至少一种为原料, 以选自水、C₂~C₅ 醇或 C₄ 以上烃类中的至少一种为终止剂, 包括如下步骤 (a) 原料首先从第一流化床反应器底部进入, 终止剂从第一流化床反应器上部进入, 原料和终止剂与催化剂 I 接触反应生成含有乙烯、丙烯、碳四及其以上烃的流出物 I, 流出物 I 及未反应的物料从第一流化床反应器上部排出进入后续工段; (b) 第一流化床反应器中的待生催化剂 II 进入再生器内与来自再生器底部的再生气体接触再生, 再生烟气从再生器上部排出; (c) 来自再生器的已再生催化剂 III 进入第二流化床反应器, 与能使已再生催化剂 III 产生碳质沉积物的钝化剂接触; (d) 来自第二流化床反应器钝化后的催化

剂 IV 返回第一流化床反应器进行反应的技术方案, 较好地解决了该问题, 可用于增产乙烯和丙烯的工业生产中。



CN 101165018 B

1. 一种乙烯和丙烯的生产方法,包括以下步骤:

(a) 以选自甲醇、二甲醚中的至少一种为原料,以选自水、 $C_2 \sim C_5$ 醇或 C_4 以上烃类中的至少一种为终止剂,原料首先从第一流化床反应器底部进入,终止剂从第一流化床反应器上部进入,原料和终止剂与催化剂 I 接触反应生成含有乙烯、丙烯和碳四以上烃的流出物 I,流出物 I 及未反应的物料从第一流化床反应器上部排出进入后续工段;

(b) 第一流化床反应器中的待生催化剂 II 进入再生器内与来自再生器底部的再生气体接触再生,再生烟气从再生器上部排出;

(c) 来自再生器的已再生催化剂 III 进入第二流化床反应器,与能使已再生催化剂 III 产生碳质沉积物的钝化剂接触;

(d) 来自第二流化床反应器钝化后的催化剂 IV 返回第一流化床反应器进行反应;

其中,催化剂选自 SAPO-34 分子筛和 ZSM-5 分子筛中的至少一种或其复合分子筛。

2. 根据权利要求 1 所述乙烯和丙烯的生产方法,其特征在于第一流化床反应器的反应温度为 $200 \sim 600^\circ\text{C}$,反应压力为 $0.01 \sim 1.5\text{MPa}$,接触时间为 $0.1 \sim 20$ 秒,催化剂与原料重量比为 $0.1 \sim 50$ 。

3. 根据权利要求 2 所述乙烯和丙烯的生产方法,其特征在于第一流化床反应器反应温度为 $300 \sim 550^\circ\text{C}$,反应压力为 $0.05 \sim 1.0\text{MPa}$,接触时间为 $0.2 \sim 10$ 秒,催化剂与原料重量比为 $0.2 \sim 10$ 。

4. 根据权利要求 1 所述乙烯和丙烯的生产方法,其特征在于第二流化床反应器反应温度为 $100 \sim 650^\circ\text{C}$,反应压力为 $0.01 \sim 1.0\text{MPa}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述乙烯和丙烯的生产方法,其特征在于第一流化床反应器选自鼓泡流化床、湍动流化床、快速流化床或提升管反应器。

6. 根据权利要求 5 所述乙烯和丙烯的生产方法,其特征在于第一流化床反应器选自快速流化床。

7. 根据权利要求 1 所述乙烯和丙烯的生产方法,其特征在于第二流化床反应器中催化剂上碳质沉积物重量含量为 $2 \sim 12\%$ 。

8. 根据权利要求 1 所述乙烯和丙烯的生产方法,其特征在于原料与终止剂的重量比为 $5 \sim 1000 : 1$,终止剂进料温度为 $10 \sim 200^\circ\text{C}$ 。

乙烯和丙烯的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种乙烯和丙烯的生产方法,特别是关于一种采用一个再生催化剂钝化处理系统及反应产物终止技术对再生催化剂进行钝化处理及反应产物终止反应,实现含氧化合物如甲醇或二甲醚催化高效转化为乙烯和丙烯的方法。

背景技术

[0002] 石油化工是国民经济中重要的支柱产业,为工业、农业、交通和国防等部门提供大量化工原料,是国民经济中关联和带动性较强的产业部门之一。而丙烯与乙烯则是构成现代石油化工最为重要的两大基础原料。

[0003] 乙烯的大宗下游产品主要有聚乙烯、环氧乙烷、乙二醇、聚氯乙烯、苯乙烯、醋酸乙烯等。乙烯产量的大小是衡量一个国家石化工业乃至国民经济发达程度的标志。丙烯主要用于生产聚丙烯、异丙苯、羰基醇、丙烯腈、环氧丙烷、丙烯酸、异丙醇等,其中聚丙烯占世界丙烯需求的一半以上。目前,世界上67%的丙烯来自蒸汽裂解生产乙烯的副产品,30%来自炼油厂催化裂化(FCC)生产汽、柴油的副产品,少量(约3%)由丙烷脱氢和乙烯-丁烯易位反应得到。预计未来乙烯及丙烯需求增长速度快于供应。

[0004] 鉴于乙烯及丙烯的需求增长率较高,而传统的生产模式呈现“供不应求”的紧张状况,因此补充乙烯及丙烯需求需要借助于其他各种增产乙烯丙烯技术。

[0005] 一直以来,煤或天然气制合成气、合成气制甲醇和烯烃分离技术已经具有规模化成熟经验,但是由甲醇到烯烃的过程是合成气到烯烃这个工业链条的断点和难点,而该关键技术的解决可以由非石油资源生产基本有机原料乙烯、丙烯提供一条新的原料路线。尤其是近些年来,乙烯及丙烯的需求持续走高,而石油资源日趋匮乏的情况下。如何开辟出一条非石油资源生产丙烯的煤化工新路线,对于极大地缓解我国石油供应紧张的局面,促进我国重化工的跨越式发展和原料路线的结构性调整,具有重要的战略意义和社会、经济效益。

[0006] 文献CN1166478A,公开一种由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃的方法,该方法以磷酸铝分子筛为催化剂,采用上行式密相床循环流化式工艺方法,在优选的反应温度 $500 \sim 570^{\circ}\text{C}$,空速 $2 \sim 6 \text{ 小时}^{-1}$ 及 $0.01 \sim 0.05\text{MPa}$ 条件下,使甲醇或二甲醚裂解制取乙烯、丙烯等低碳烯烃。该方法目的产物的选择性低的技术缺点。

[0007] 文献CN1356299A,公开了一种由甲醇或二甲醚生产低碳烯烃的工艺方法及其系统。该工艺采用磷酸硅铝分子筛(SAPO-34)作为催化剂,利用气固并流下行式流化床超短接触反应器,催化剂与原料在气固并流下行式流化床超短接触反应器中接触、反应物流方向为下行;催化剂及反应产物出反应器后进入设置在该反应器下部的气固快速分离器进行快速分离;分离出的催化剂进入再生器中烧碳再生,催化剂在系统中连续再生,反应循环进行。该工艺二甲醚或甲醇的转化率大于98%。但该方法同样存在乙烯丙烯选择性低的技术缺点。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是以往文献技术中存在目的产品乙烯丙烯收率低及选择性低的问题,提供一种新的乙烯和丙烯的生产方法。该方法具有目的产品乙烯丙烯收率高,选择性好的优点。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种乙烯、丙烯的生产方法,包括以下步骤:(a)以选自甲醇、二甲醚中的至少一种为原料,以选自水、 $C_2 \sim C_5$ 醇或 C_4 以上烃类中的至少一种为终止剂,原料首先从第一流化床反应器底部进入,终止剂从第一流化床反应器上部进入,原料和终止剂与催化剂 I 接触反应生成含有乙烯、丙烯和碳四以上烃的流出物 I,流出物 I 及未反应的物料从第一流化床反应器上部排出进入后续工段;(b)第一流化床反应器中的待生催化剂 II 进入再生器内与来自再生器底部的再生气体接触再生,再生烟气从再生器上部排出;(c)来自再生器的已再生催化剂 III 进入第二流化床反应器,与能使已再生催化剂 III 产生碳质沉积物的钝化剂接触;(d)来自第二流化床反应器钝化后的催化剂 IV 返回第一流化床反应器进行反应;其中,催化剂选自 SAPO-34 分子筛和 ZSM-5 分子筛中的至少一种或其复合分子筛。

[0010] 上述技术方案中第一流化床反应器的反应温度为 $200 \sim 600^\circ\text{C}$,反应压力为 $0.01 \sim 1.5\text{MPa}$,接触时间为 $0.1 \sim 20$ 秒,催化剂与原料重量比为 $0.1 \sim 50$ 。第一流化床反应器反应温度优选范围为 $300 \sim 550^\circ\text{C}$,反应压力优选范围为 $0.05 \sim 1.0\text{MPa}$,接触时间优选范围为 $0.2 \sim 10$ 秒,催化剂与原料重量比优选范围为 $0.2 \sim 10$ 。第二流化床反应器反应温度为 $100 \sim 650^\circ\text{C}$,反应压力为 $0.01 \sim 1.0\text{MPa}$ 。第一流化床反应器选自鼓泡流化床、湍动流化床、快速流化床或提升管反应器。第一流化床反应器优选方案选自快速流化床。第二流化床反应器中催化剂上碳质沉积物重量含量为 $2 \sim 12\%$ 。

[0011] 大量研究表明,对于含氧化合物如甲醇或二甲醚催化转化过程中,催化剂如 SAPO-34 中适量焦炭的存在对提高乙烯丙烯的选择性有利,而催化剂中适量焦炭的控制单靠再生系统的烧焦速率及烧焦程度的控制以及通过新鲜催化剂与失活催化剂的混合调变不仅是十分困难的,同时效果并不十分理想;另一方面,甲醇及二甲醚的催化反应生成乙烯和丙烯的过程是多个并行串连反应耦合在一起的复杂反应网络,一次反应的产物可以进行二次反应,降低乙烯丙烯的收率。基于以上分析,本发明的乙烯和丙烯的生产方法,其反应器系统中在再生催化剂进入反应器之前,先经过钝化处理反应器,通过与钝化剂接触使催化剂的活性保持在较高的水平,然后经钝化的催化剂再进入第一流化床反应器进行反应。另外,考虑到甲醇或二甲醚催化转化过程是快速反应过程,且一次反应的产物可以继续反应降低乙烯丙烯目的产物,为此本技术发明中第一流化床反应器选自快速流化床或提升管反应器,尤其推荐采用快速流化床反应器,同时在流化床反应器的上端注入或喷入终止剂及时终止反应,减少了二次反应的发生,提高了乙烯丙烯的有效选择性及收率。

[0012] 采用本发明的技术方案,以 SAPO-34 分子筛为催化剂,甲醇或二甲醚为原料,乙醇为终止剂,第一流化床反应器反应条件为:反应温度 $300 \sim 550^\circ\text{C}$,压力 $0.05 \sim 1.0\text{MPa}$,接触时间 $0.2 \sim 10$ 秒,催化剂与原料重量比为 $0.2 \sim 10$ 。第二流化床反应器反应条件为:反应温度 $100 \sim 550^\circ\text{C}$,压力 $0.01 \sim 1.0\text{MPa}$,接触时间 $0.1 \sim 15$ 秒条件下,乙烯及丙烯双烯收率可大于 80% ,原料转化率可达到 100% ,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0013] 图 1 为本发明用于含氧化合物生产乙烯和丙烯的装置示意图。

[0014] 图 1 中 1 是流化床反应器 I, 2 是再生器, 3 是流化床反应器 II, 4 是再生斜管 a, 5 是待生斜管, 6 是再生斜管 b, 7 是原料入口, 8 是钝化剂入口, 9 是再生器入口, 10 是再生烟气, 11 是反应混合物出口; 12 是终止剂引入口。

[0015] 图 1 中含氧化合物原料由入口装置 7 从下部进入流化床反应器 II 接触反应, 终止剂通过流化床反应器 I 上部的终止剂引入口 12 注入或喷入, 在流化床反应器 I 上部与反应混合气及催化剂的混合物作用, 终止二次反应。反应混合物经旋风分离器分离后, 气体产物经流化床反应器 I 顶部的反应混合物出口 11 引入后续处理工段。在流化床反应器 I 中的待生催化剂经待生斜管 5 进入再生器 2, 再生器 2 内的再生好的催化剂经再生斜管 a 进入流化床反应器 II, 钝化剂经钝化剂入口 8 进入流化床反应器 II 与待生催化剂接触, 使催化剂产生碳质沉积物 (焦炭), 经钝化后的催化剂再经流化床反应器 I 的再生斜管 b 返回流化床反应器 I 接触反应, 该过程连续进行。

[0016] 接触反应, 该过程连续进行。

[0017] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述, 但不仅限于本实施例。

具体实施方式

[0018] 【实施例 1】

[0019] 试验采用附图 1 所示装置, 以 SAPO-34 为催化剂, 甲醇为原料, 乙醇为终止剂, 丁烯 -2 为钝化剂, 原料与终止剂的重量比为 20 : 1, 终止剂进料入口温度 30℃, 第一流化床反应器反应条件为: 反应温度 470℃, 反应压力 0.05MPa, 接触时间 7 秒, 催化剂与甲醇重量比为 1。第二流化床反应器反应条件为: 反应温度 450℃, 压力 0.06MPa, 控制第二流化床反应器催化剂积碳量为 3%, 其反应结果为: 乙烯收率 50%, 丙烯收率 34%。

[0020] 【实施例 2】

[0021] 试验采用附图 1 所示装置, 以 SAPO-34 为催化剂, 甲醇为原料, 水为终止剂, 甲醇为钝化剂, 原料与终止剂的重量比为 50 : 1, 终止剂进料入口温度 30℃, 第一流化床反应器反应条件为: 反应温度 450℃, 反应压力 0.01MPa, 接触时间 3 秒, 催化剂与甲醇重量比为 0.7。第二流化床反应器反应条件为: 反应温度 480℃, 压力 0.02MPa, 控制第二流化床反应器催化剂积碳量为 2%, 其反应结果为: 乙烯收率 47%, 丙烯收率 30%。

[0022] 【实施例 3】

[0023] 试验采用附图 1 所示装置, 以 SAPO-34 为催化剂, 二甲醚为原料, 甲基叔丁基醚为终止剂, 石脑油为钝化剂, 原料与终止剂的重量比为 30 : 1, 终止剂进料入口温度 30℃, 第一流化床反应器反应条件为: 反应温度 570℃, 反应压力 0.8MPa, 接触时间 10 秒, 催化剂与二甲醚重量比为 1.2。第二流化床反应器反应条件为: 反应温度 580℃, 压力 0.8MPa, 控制第二流化床反应器催化剂积碳量为 10%, 其反应结果为: 乙烯收率 41%, 丙烯收率 25%。

[0024] 【实施例 4】

[0025] 试验采用附图 1 所示装置, 以 SAPO-34 为催化剂, 二甲醚为原料, 乙基叔丁基醚为终止剂, 碳四烯烃及碳五烯烃各 50% 的混合烃类为钝化剂, 原料与终止剂的重量比为 100 : 1, 终止剂进料入口温度 30℃, 第一流化床反应器反应条件为: 反应温度 520℃, 反应

压力 1.2MPa, 接触时间 15 秒, 催化剂与二甲醚重量比为 7。第二流化床反应器反应条件为: 反应温度 400℃, 压力 1.5MPa, 控制第二流化床反应器催化剂积碳量为 4%, 其反应结果为: 乙烯收率 46%, 丙烯收率 30%。

[0026] 【实施例 5】

[0027] 试验采用附图 1 所示装置, 以 SAPO-34 为催化剂, 甲醇与二甲醚为原料, 其中甲醇与二甲醚的重量比为 1 : 1, 丙醇为终止剂, 丁烯-2(83%) 及正丁烷(17%) 混合烃类为钝化剂, 原料与终止剂的重量比为 80 : 1, 终止剂进料入口温度 50℃, 第一流化床反应器反应条件为: 反应温度 550℃, 反应压力 0.2MPa, 接触时间 5 秒, 催化剂与原料重量比为 0.5。第二流化床反应器反应条件为: 反应温度 500℃, 压力 0.3MPa, 控制第二流化床反应器催化剂积碳量为 8%, 其反应结果为: 乙烯收率 52%, 丙烯收率 33%。

[0028] 【实施例 6】

[0029] 试验采用附图 1 所示装置, 以 ZSM-5 及 SAPO-34 复合分子筛为催化剂, 催化剂中 ZSM-5 占 10%, SAPO-34 占 80%, 甲醇与二甲醚为原料, 其中甲醇与二甲醚的重量比为 2 : 1, FCC 粗汽油为终止剂, 丁烯-2(83%) 及正丁烷(17%) 混合烃类为钝化剂, 原料与终止剂的重量比为 15 : 1, 终止剂进料入口温度 150℃, 第一流化床反应器反应条件为: 反应温度 500℃, 反应压力 0.2MPa, 接触时间 8 秒, 催化剂与原料重量比为 1。第二流化床反应器反应条件为: 反应温度 500℃, 压力 0.3MPa, 控制第二流化床反应器催化剂积碳量为 6%, 其反应结果为: 乙烯收率 33%, 丙烯收率 40%。

[0030] 【实施例 7】

[0031] 试验采用附图 1 所示装置, 以 ZSM-5 及 SAPO-34 复合分子筛为催化剂, 催化剂中 ZSM-5 占 5%, SAPO-34 占 80%, 甲醇与二甲醚为原料, 其中甲醇与二甲醚的重量比为 5 : 1, 重柴油为终止剂, 丁烯-2(83%) 及正丁烷(17%) 混合烃类为钝化剂, 原料与终止剂的重量比为 50 : 1, 终止剂进料入口温度 40℃, 第一流化床反应器反应条件为: 反应温度 510℃, 反应压力 0.4MPa, 接触时间 5 秒, 催化剂与原料重量比为 0.8。第二流化床反应器反应条件为: 反应温度 600℃, 压力 0.5MPa, 控制第二流化床反应器催化剂积碳量为 8%, 其反应结果为: 乙烯收率 40%, 丙烯收率 35%。

[0032] 【比较例 1】

[0033] 试验采用附图 1 所示装置, 依据实施例 1 的条件及催化剂, 只是装置中不加入终止剂, 其反应产物中, 乙烯收率为 45%, 丙烯收率为 30%。

[0034] 【比较例 2】

[0035] 试验采用附图 1 所示装置, 依据实施例 1 的条件及催化剂, 只是装置中不加第二流化床反应器, 再生后催化剂积碳量为 0.5%, 其反应产物中, 乙烯收率为 47%, 丙烯收率为 32%。

[0036] 【比较例 3】

[0037] 试验采用附图 1 所示装置, 依据实施例 1 的条件及催化剂, 只是装置中不加第二流化床反应器, 且装置中不加入终止剂, 再生后催化剂积碳量为 0.5%, 其反应产物中, 乙烯收率为 42%, 丙烯收率为 29%。

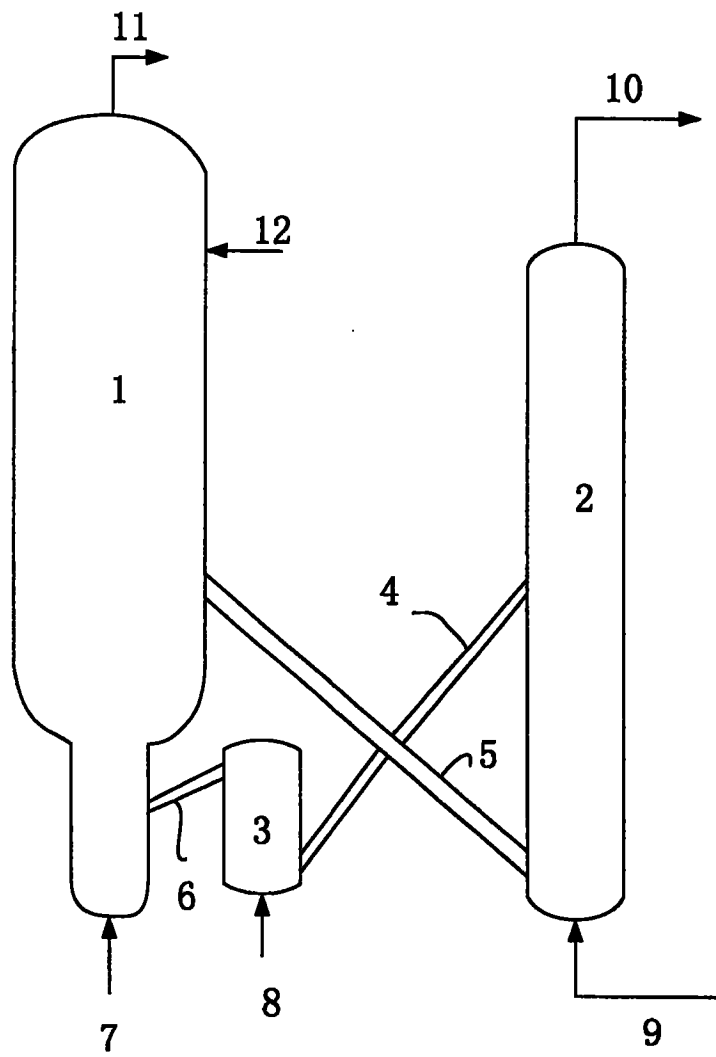


图 1