



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104672044 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201310643077. 6

(22) 申请日 2013. 12. 03

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 刘中民 叶茂 张涛 何长青
王贤高 赵银峰

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 吴胜周

(51) Int. Cl.

C07C 11/02(2006. 01)

C07C 4/06(2006. 01)

C07C 1/20(2006. 01)

B01J 8/24(2006. 01)

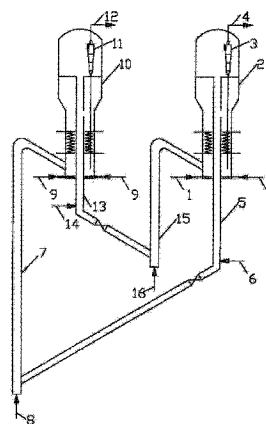
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

一种含氧化合物制低碳烯烃的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种提高含氧化合物制低碳烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法。更具体地,本发明提供一种含氧化合物制低碳烯烃的方法,以包含 k 个二级预积碳区 ($k \geq 1$)、 n 个二级反应区的多级密相流化床为反应器 ($n \geq 1$) 和包含 m 个二级再生区 ($m \geq 2$) 的多级密相流化床再生器为主体设备,通过将分离段所得碳四以上的烃回炼,或者在反应区添加石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或煤油的方法,主要解决现有技术中催化剂积碳量、碳含量均匀性难以控制,低碳烯烃收率较低的问题。



1. 一种含氧化合物制低碳烯烃的方法,包括以下步骤:

a) 将碳四以上的烃从 k 个预积碳区进料支线并行通入密相流化床反应器中的 k 个二级预积碳区,与再生完全和 / 或新鲜的催化剂接触,转化为包含低碳烯烃产品的物流,同时,形成预积碳催化剂;其中所述催化剂依序串行通过第 1 个至第 k 个二级预积碳区,碳含量逐渐增加;其中所述密相流化床反应器由物料流动控制器分隔为预积碳区和反应区;其中所述密相流化床反应器的预积碳区由物料流动控制器分隔为 k 个二级预积碳区,第 1 个至第 k 个二级预积碳区依序相联;

b) 将含有含氧化合物的原料从 n 个反应区进料支线并行通入密相流化床反应器中的 n 个二级反应区,与所述预积碳催化剂接触,生成包含低碳烯烃产品的物流和待生催化剂;其中所述从第 k 个二级预积碳区流入的预积碳催化剂依序串行通过第 1 个至第 n 个二级反应区,碳含量逐渐增加;其中所述密相流化床反应器的反应区由物料流动控制器分隔为 n 个二级反应区,第 1 个至第 n 个二级反应区依序相联,第 1 个二级反应区连接于第 k 个二级预积碳区的下游;

c) 将由所述预积碳区和反应区流出的所述包含低碳烯烃产品的物流与其所携带的待生催化剂分离;分离出的待生催化剂进入第 n 个二级反应区;所述包含低碳烯烃产品的物流进入产品分离工段,经分离、提纯得到低碳烯烃产品,分离工段所得的碳四以上的烃副产品返回至所述密相流化床反应器中的预积碳区;

d) 由第 n 个二级反应区流出的待生催化剂经过汽提、提升进入密相流化床再生器再生;所述待生催化剂依序串行通过第 1 个至第 m 个二级再生区;再生介质从 m 个再生区进料支线并行通入第 1 个至第 m 个二级再生区,所述待生催化剂与所述再生介质接触,碳含量逐渐下降,完成再生后的催化剂随后经汽提、提升返回第 1 个二级预积碳区;其中所述密相流化床再生器由物料流动控制器分隔为 m 个二级再生区,第 1 个至第 n 个二级再生区依序相联;

其中, $k \geq 1, n \geq 1, m \geq 2$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于, $4 \geq k \geq 2, 8 \geq n \geq 3, 8 \geq m \geq 3$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在所述密相流化床反应器中,物料流动控制器中气体表观线速度小于等于催化剂的最小流化速度。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在所述密相流化床再生器中,物料流动控制器中气体表观线速度小于等于催化剂的最小流化速度。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述催化剂含有 SAPO-34 分子筛。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述密相流化床反应器的反应条件为:所述预积碳区和反应区的气体表观线速度为 0.1-1.5m/s,所述预积碳区的反应温度为 500-650℃,所述反应区的温度为 400-550℃,所述密相流化床反应器的床层密度为 200-1200kg/m³。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述密相流化床反应器中第 1 个二级预积碳区至第 n 个二级反应区内的催化剂平均积炭量依次递增,第 k 个二级预积碳区内的催化剂平均积炭量为 0.5-3wt%,第 n 个二级反应区内的催化剂平均积炭量为 7-10wt%。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述密相流化床再生区的反应条件为:气体表观线速度为 0.1-1.5m/s,反应温度为 500-700℃,床层密度为 200-1200kg/m³。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述密相流化床再生区第 1 个至第 m 个二级再生区内催化剂平均积炭量依次递减,第 1 个二级再生区内的催化剂平均积炭量为 2-10wt%,第 m 个二级再生区内的催化剂平均积炭量为 0-0.1wt%。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述含氧化合物为甲醇和 / 或二甲醚;所述低碳烯烃为乙烯、丙烯或丁烯中的任意一种或任意几种的混合物;所述碳四以上的烃为石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或煤油中的任意一种或任意几种的混合物;所述再生介质为空气、贫氧空气或水蒸气中的任意一种或任意几种的混合物。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 d) 中完成再生后的催化剂随后经汽提、提升返回密相流化床的第 1 个二级预积碳区,所述提升过程中的提升气采用水蒸气、碳四以上的烃、石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或煤油中的任意一种或任意几种的混合物。

一种含氧化合物制低碳烯烃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制低碳烯烃的工艺方法,其具有提高的低碳烯烃收率。

背景技术

[0002] 低碳烯烃,即乙烯和丙烯,是两种重要的基础化工原料,其需求量在不断增加。一般地,乙烯、丙烯是通过石油路线来生产,但由于石油资源有限的供应量及较高的价格,由石油资源生产乙烯、丙烯的成本不断增加。近年来,人们开始大力发展替代原料转化制乙烯、丙烯的技术。甲醇转化制烯烃(MTO)的工艺受到越来越多的重视,已实现百万吨级的生产规模。随着世界经济的发展,低碳烯烃,特别是丙烯,需求量与日俱增,析迈公司(CMAI)分析称,在2016年前,乙烯需求量将以年均4.3%的速度增长,丙烯需求量将以年均4.4%的速度增长。由于我国经济的高速增长,我国乙烯和丙烯的需求量的年增长率均超过世界平均水平。

[0003] 20世纪80年代初,UCC公司成功开发出了SAPO系列分子筛,其中SAPO-34分子筛催化剂在用于MTO反应时表现出优异的催化性能,具有很高的低碳烯烃选择性,而且活性很高,但催化剂在使用一段时间后由于积碳而失去活性。SAPO-34分子筛催化剂在使用过程中存在明显的诱导期,在诱导期内,烯烃的选择性较低,烷烃的选择性较高,随着反应时间的增加,低碳烯烃选择性逐渐上升,诱导期过后,催化剂在一定时间内保持高的选择性和高的活性,随着时间的继续延长,催化剂的活性迅速下降。

[0004] US6166282中公布了一种甲醇转化为低碳烯烃的技术和反应器,采用快速流化床反应器,气相在气速较低的密相反应区反应完成后,上升到内径急速变小的快分区后,采用特殊的气固分离设备初步分离出大部分的夹带催化剂。由于反应后产物气与催化剂快速分离,有效的防止了二次反应的发生。经模拟计算,与传统的鼓泡流化床反应器相比,该快速流化床反应器内径及催化剂所需藏量均大大减少。但该方法中低碳烯烃碳基收率一般均在77%左右,存在低碳烯烃收率较低的问题。

[0005] CN101402538B公布了一种提高低碳烯烃收率的方法,该方法采用在甲醇转化为低碳烯烃的第一反应区上部设置一个第二反应区,且该第二反应区直径大于第一反应区,以增加第一反应区出口的产品气体在第二反应区内的停留时间,使得未反应的甲醇、生成的二甲醚和碳四以上的烃继续反应,达到提高低碳烯烃收率的目的,该方法虽然可以在一定程度上提高低碳烯烃的收率,但是由于第一反应区出来的催化剂已经带有较多的积碳,而碳四以上的烃裂解需要较高的催化剂活性,因此该方法中第二反应区内的碳四以上的烃转化效率仍然偏低,从而导致低碳烯烃收率偏低。

[0006] CN102276406A公布了一种增产丙烯的生产方法。该技术设置三个反应区,第一快速床反应区用于甲醇转化至烯烃,提升管反应区和第二快速床反应区串联用于转化乙烯、碳四以上的烃和未反应的甲醇或二甲醚。此专利中碳四以上的烃等物质在提升管反应区和第二快速床反应区中的停留时间较短,转化效率偏低,从而导致丙烯收率偏低。

[0007] CN102875289A公布了一种内部布置提升管反应器的流化床反应装置,用于提高低

碳烯烃的产率。第一原料进入流化床反应区,与催化剂接触,生成包括低碳烯烃的产品,同时形成待生催化剂;待生催化剂一部分进入再生器再生,形成再生催化剂,一部分进入出口端位于反应区内部的提升管,与第二原料接触,将待生催化剂提升至反应区内;再生催化剂返回流化床反应器反应区。此专利所披露的反应装置无汽提部分,待生催化剂将会携带部分产品气体进入再生器,与氧气发生燃烧,降低低碳烯烃的产量。

[0008] CN102875296A 公布的甲醇制烯烃技术设置了快速床、下行床和提升管三个反应区。催化剂在再生器、快速床、提升管和下行床之间循环,流向十分复杂、流量分配和控制十分困难,催化剂的活性变化较大。

[0009] 本领域所公知的,低碳烯烃的选择性和催化剂上的积碳量密切相关,要保证高的低碳烯烃选择性,SAPO-34 催化剂上需要一定数量的积碳。目前 MTO 工艺所采用的主要反应器为流化床,而流化床接近于全混流反应器,催化剂积碳分布很宽,不利于提高低碳烯烃的选择性。MTO 工艺的剂醇比很小,生焦率较低,要实现较大的、容易控制的催化剂循环量,就需要在再生区中将催化剂上的积碳量、碳含量均匀性控制在一定水平,进而达到控制反应区内催化剂上的积碳量、碳含量均匀性的目的。因此,控制反应区内的催化剂积碳量和碳含量均匀性于某一水平是 MTO 工艺中的关键技术。

[0010] 另外,在甲醇制备低碳烯烃的过程中,不可避免的会产生碳四以上的烃等副产物,并且碳四以上的烃的碳基选择性一般在 10wt% 左右。若将这些副产物进一步转化为目的产物,将会提高低碳烯烃的收率和工艺经济性。我们的研究已表明不含碳的 SAPO-34 分子筛催化剂用于碳四以上的烃转化制低碳烯烃具有很好的效果,并且可以实现在 SAPO-34 分子筛催化剂上预积碳,提高其低碳烯烃选择性。低碳烯烃对反应温度等工艺参数也十分敏感,例如再生催化剂的温度一般高于 550℃,远高于反应区的温度,再生催化剂入口处局部超温将降低析碳烯烃的选择性。

[0011] 催化剂积碳分布不均、碳含量难以控制、反应温度波动大等均不利于提高低碳烯烃的收率,为解决上述问题,一些研究者提出了在流化床内设置上下两个反应区、两个流化床串联、流化床和提升管、下行床串联等技术,取得了一定的有益效果,但也同时增加 MTO 工艺的复杂性、控制难度增加。本发明提出了通过在密相流化床中设置内构件形成多个二级反应区(再生区)的方案来提高低碳烯烃的收率。

发明内容

[0012] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的低碳烯烃收率不高的问题,目的在于提供一种新的提高低碳烯烃收率的方法。该方法用于低碳烯烃的生产中,具有催化剂积碳均匀性好、低碳烯烃收率较高、低碳烯烃生产工艺经济性较好的优点。

[0013] 为实现上述目的,本发明提供一种含氧化合物制低碳烯烃的方法,包括以下步骤:

[0014] a) 将碳四以上的烃从 k 个预积碳区进料支线并行通入密相流化床反应器中的 k 个二级预积碳区,与再生完全和 / 或新鲜的催化剂接触,转化为包含低碳烯烃产品的物流,同时形成预积碳催化剂;其中所述催化剂依序串行通过第 1 个至第 k 个二级预积碳区,碳含量逐渐增加;其中所述密相流化床反应器由物料流动控制器分隔为预积碳区和反应区;其中所述密相流化床反应器的预积碳区由物料流动控制器分隔为 k 个二级预积碳区,第 1 个至

第 k 个二级预积碳区依序相联；

[0015] b) 将含有含氧化合物的原料从 n 个反应区进料支线并行通入密相流化床反应器中的 n 个二级反应区,与上述预积碳催化剂接触,生成包含低碳烯烃产品的物流和待生催化剂;其中所述从第 k 个二级预积碳区流入的预积碳催化剂依序串行通过第 1 个至第 n 个二级反应区,碳含量逐渐增加;其中所述密相流化床反应器的反应区由物料流动控制器分隔为 n 个二级反应区,第 1 个至第 n 个二级反应区依序相联,第 1 个二级反应区连接于第 k 个二级预积碳区的下游;

[0016] c) 将由上述预积碳区和反应区流出的所述包含低碳烯烃产品的物流与其携带的待生催化剂分离;分离出的待生催化剂进入第 n 个二级反应区;所述包含低碳烯烃产品的物流进入产品分离工段,经分离、提纯得到低碳烯烃产品,分离工段所得的碳四以上的烃副产品返回至上述密相流化床反应器中的预积碳区;

[0017] d) 由第 n 个二级反应区流出的待生催化剂经过汽提、提升进入密相流化床再生器再生;所述待生催化剂依序串行通过第 1 个至第 m 个二级再生区;再生介质从 m 个再生区进料支线并行通入第 1 个至第 m 个二级再生区,所述待生催化剂与上述再生介质接触,碳含量逐渐下降,完成再生后的催化剂随后经汽提、提升返回第 1 个二级预积碳区;其中所述密相流化床再生器由物料流动控制器分隔为 m 个二级再生区,第 1 个至第 n 个二级再生区依序相联;

[0018] 其中, $k \geq 1, n \geq 1, m \geq 2$ 。更优选地, $4 \geq k \geq 2, 8 \geq n \geq 3, 8 \geq m \geq 3$ 。

[0019] 在一个优选实施方式中,在上述密相流化床反应器中,物料流动控制器中气体表观线速度小于等于催化剂的最小流化速度。

[0020] 在一个优选实施方式中,在上述密相流化床再生器中,物料流动控制器中气体表观线速度小于等于催化剂的最小流化速度。

[0021] 在一个优选实施方式中,所述催化剂含有 SAPO-34 分子筛。

[0022] 在一个优选实施方式中,所述密相流化床反应器的反应条件为:所述预积碳区和反应区的气体表观线速度为 0.1-1.5m/s,所述预积碳区的反应温度为 500-650℃,所述反应区的反应温度为 400-550℃,所述密相流化床反应器的床层密度为 200-1200kg/m³。

[0023] 在一个优选实施方式中,所述密相流化床反应器中第 1 个二级预积碳区至第 n 个二级反应区内催化剂平均积炭量依次递增,第 k 个二级预积碳区内的催化剂平均积炭量为 0.5-3wt%,第 n 个二级反应区内的催化剂平均积炭量为 7-10wt%。

[0024] 在一个优选实施方式中,所述密相流化床再生区的反应条件为:气体表观线速度为 0.1-1.5m/s,反应温度为 500-700℃,床层密度为 200-1200kg/m³。

[0025] 在一个优选实施方式中,所述密相流化床再生区第 1 个至第 m 个二级再生区内的催化剂平均积炭量依次递减,第 1 个二级再生区内的催化剂平均积炭量为 2-10wt%,第 m 个二级再生区内的催化剂平均积炭量为 0-0.1wt%。

[0026] 在一个优选实施方式中,所述含氧化合物为甲醇和 / 或二甲醚;所述低碳烯烃为乙烯、丙烯或丁烯中的任意一种或任意几种的混合物;所述碳四以上的烃为石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或煤油中的任意一种或任意几种的混合物;所述再生介质为空气、贫氧空气或水蒸气中的任意一种或任意几种的混合物。

[0027] 在一个优选实施方式中,步骤 d) 中完成再生后的催化剂随后经汽提、提升返回密

相流化床的第 1 个二级预积碳区,所述提升过程中的提升气采用水蒸气、碳四以上的烃、石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或煤油中的任意一种或任意几种的混合物。

[0028] 采用本发明的所述方法,即有效提高了目的产物低碳烯烃的收率,又优化了能量分配与利用。

附图说明

[0029] 图 1 为本发明所述方法的流程示意图;

[0030] 图 2 为本发明所述包含 2 个二级预积碳区和 2 个二级反应区的密相流化床的结构示意图,其中 A-A 剖面图中的箭头是二级预积碳区和二级反应区间的催化剂流动方向;

[0031] 图 3 为本发明所述包含 4 个二级再生区的密相流化床的结构示意图,其中 B-B 剖面图中的箭头是二级再生区间的催化剂流动方向;

[0032] 图 4 为本发明所述汽提器的结构示意图;

[0033] 图 5 为本发明所述物料流动控制器的结构示意图。

[0034] 附图中的附图标记说明如下:

[0035] 1- 反应器进料管线;1-1 第 1 个二级预积碳区进料支线;1-2 第 2 个二级预积碳区进料支线;1-3 第 1 个二级反应区进料支线;1-4 第 2 个二级反应区进料支线;2- 密相流化床反应器;2-1 第 1 个二级预积碳区;2-2 第 2 个二级预积碳区;2-3 第 1 个二级反应区;2-4 第 2 个二级反应区;3- 旋风分离器;4- 产品物料管线;5- 汽提器;6- 水蒸气管线;7- 提升管;8- 提升气管线;9- 再生器进料管线;9-1 第 1 个二级再生区进料支线;9-2 第 2 个二级再生区进料支线;9-3 第 3 个二级再生区进料支线;9-4 第 4 个二级再生区进料支线;10- 密相流化床再生器;10-1 第 1 个二级再生区;10-2 第 2 个二级再生区;10-3 第 3 个二级再生区;10-4 第 4 个二级再生区;11- 旋风分离器;12- 废气管线;13- 汽提器;14- 水蒸气管线;15- 提升管;16- 提升气管线;17- 物料流动控制器;18- 物料溢流口;19- 隔板;20- 孔口;21- 物料下行流动管;22- 底部挡板;23- 取热部件。

具体实施方式

[0036] 为了提高含氧化合物制低碳烯烃工艺中的低碳烯烃收率,本发明提供的方法主要包括以下步骤:

[0037] a) 将碳四以上的烃从 k 个预积碳区进料支线并行通入密相流化床反应器中的 k 个二级预积碳区,与再生完全和 / 或新鲜的催化剂接触,转化为包含低碳烯烃产品的物流,同时,形成预积碳催化剂;其中所述催化剂依序串行通过第 1 个至第 k 个二级预积碳区,碳含量逐渐增加;其中所述密相流化床反应器由物料流动控制器分隔为预积碳区和反应区;其中所述密相流化床反应器的预积碳区由物料流动控制器分隔为 k 个二级预积碳区,第 1 个至第 k 个二级预积碳区依序相联;

[0038] b) 将含有含氧化合物的原料从 n 个反应区进料支线并行通入密相流化床反应器中的 n 个二级反应区,与所述预积碳催化剂接触,生成包含低碳烯烃产品的物流和待生催化剂;其中所述从第 k 个二级预积碳区流入的预积碳催化剂依序串行通过第 1 个至第 n 个二级反应区,碳含量逐渐增加;其中所述密相流化床反应器的反应区由物料流动控制器分隔为 n 个二级反应区,第 1 个至第 n 个二级反应区依序相联,第 1 个二级反应区连接于第 k

个二级预积碳区的下游；

[0039] c) 将由预积碳区和反应区流出的所述包含低碳烯烃产品的物流与其携带的待生催化剂分离；分离出的待生催化剂进入第 n 个二级反应区；所述包含低碳烯烃产品的物流进入产品分离工段，经分离、提纯得到低碳烯烃产品，分离工段所得的碳四以上的烃副产品返回至所述密相流化床反应器中的预积碳区；

[0040] d) 由第 n 个二级反应区流出的待生催化剂经过汽提、提升进入密相流化床再生器再生；所述待生催化剂依序串行通过第 1 个至第 m 个二级再生区；再生介质从 m 个再生区进料支线并行通入第 1 个至第 m 个二级再生区，所述待生催化剂与所述再生介质接触，碳含量逐渐下降，完成再生后的催化剂随后经汽提、提升返回第 1 个二级预积碳区；其中所述密相流化床再生器由物料流动控制器分隔为 m 个二级再生区，第 1 个至第 n 个二级再生区依序相联；

[0041] 优选地，步骤 d) 中完成再生后的催化剂随后经汽提、提升返回密相流化床的第 1 个二级预积碳区，所述汽提过程中的提升气可采用水蒸气、碳四以上的烃、石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或煤油中的任意一种或任意几种的混合物。

[0042] 优选地， $k \geq 1$ ， $n \geq 1$ ， $m \geq 2$ 。优选地， $4 \geq k \geq 2$ ， $8 \geq n \geq 3$ ， $8 \geq m \geq 3$ 。

[0043] 优选地，密相流化床反应器中，物料流动控制器中气体表观线速度小于等于催化剂的最小流化速度。

[0044] 优选地，密相流化床再生器中，物料流动控制器中气体表观线速度小于等于催化剂的最小流化速度。

[0045] 优选地，所述催化剂含有 SAPO-34 分子筛。

[0046] 优选地，所述密相流化床反应器的反应条件为：预积碳区和反应区的气体表观线速度为 0.1-1.5m/s，预积碳区的反应温度为 500-650℃，反应区的反应温度为 400-550℃，床层密度为 200-1200kg/m³。优选地，所述密相流化床反应器中第 1 个二级预积碳区至第 n 个二级反应区内的催化剂平均积炭量依次递增，第 k 个二级预积碳区内的催化剂平均积炭量为 0.5-3wt%，第 n 个二级反应区内的催化剂平均积炭量为 7-10wt%。

[0047] 优选地，所述密相流化床再生区的反应条件为：气体表观线速度为 0.1-1.5m/s，反应温度为 500-700℃，床层密度为 200-1200kg/m³。

[0048] 优选地，所述密相流化床再生区第 1 个至第 m 个二级再生区内的催化剂平均积炭量依次递减，第 1 个二级再生区内的催化剂平均积炭量为 2-10wt%，第 m 个二级再生区内的催化剂平均积炭量为 0-0.1wt%。

[0049] 优选地，所述含氧化合物为甲醇和 / 或二甲醚；所述低碳烯烃为乙烯、丙烯或丁烯中的任意一种或任意几种的混合物；所述碳四的烃也可以来自石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或煤油中的任意一种或任意几种的混合物。

[0050] 本发明提供的技术方案还涉及：

[0051] (1) 提供一种密相流化床反应器，包括预积碳区、反应区、气固分离区、汽提区，预积碳区和反应区由物料流动控制器隔开，预积碳区由物料流动控制器分隔为 k 个二级预积碳区， $k \geq 1$ ，反应区由物料流动控制器分隔为 n 个二级反应区， $n \geq 1$ ，各个二级预积碳区和二级反应区均可独立进料；

[0052] (2) 提供一种密相流化床再生器，包括再生区、气固分离区、汽提区，再生区由物料

流动控制器分隔为 m 个二级再生区, $m \geq 2$, 各个二级再生区均可独立进料。

[0053] 优选地, 碳四以上的烃等并行进入密相流化床反应器中的 k 个二级预积碳区, 与完全再生的催化剂接触, 转化为包括低碳烯烃产品的物流, 同时, 催化剂依序串行通过第 1 个至第 k 个二级预积碳区, 积碳量达到一定值, 形成预积碳催化剂, 预积碳催化剂进入反应区;

[0054] 优选地, 含有含氧化合物的原料并行进入密相流化床反应器中的第 n 个二级反应区, 与预积碳催化剂接触, 生成包括低碳烯烃产品的物流和待生催化剂, 同时, 预积碳催化剂依序串行通过第 1 个至第 n 个二级反应区, 碳含量逐渐增加;

[0055] 优选地, 由第 n 个二级反应区流出的待生催化剂经过汽提、提升进入密相流化床再生器再生, 待生催化剂依序串行通过第 1 个至第 m 个二级再生区, 与再生介质接触, 碳含量逐渐下降至接近于零, 随后经汽提、提升返回第 1 个二级预积碳区;

[0056] 优选地, 所述低碳烯烃产品物流与夹带的待生催化剂分离后进入分离工段, 分离出的待生催化剂进入第 n 个二级反应区;

[0057] 优选地, 分离工段所得的碳四以上的烃副产品返回至密相流化床反应器中的预积碳区。

[0058] 在一个优选的实施方案中, 本发明所述的提高含氧化合物制低碳烯烃技术的低碳烯烃收率的流程示意图如图 1 所示。将碳四以上的烃从预积碳区进料支线 (1-1, 1-2) 并行通入密相流化床反应器 (2) 中的二级预积碳区 (2-1, 2-2), 与包括 SAPO-34 分子筛的催化剂接触, 生成气相产品物流和预积碳催化剂; 将含有含氧化合物的原料从反应区进料支线 (1-3, 1-4) 并行通入密相流化床反应器 (2) 中的二级反应区 (2-3, 2-4), 与预积碳催化剂接触, 生成气相产品物流和待生催化剂; 预积碳区和反应区的气相产品物流和夹带的催化剂进入旋风分离器 (3), 气相产品物流经旋风分离器的出口、产品物料管线 (4) 进入后续分离工段, 夹带的催化剂经旋风分离器的料腿进入第 2 个二级反应区 (2-4); 来自密相流化床再生器 (10) 的再生催化剂经过汽提器 (13)、提升管 (15) 进入密相流化床反应器 (2), 其中汽提器 (13) 底部连接水蒸气管线 (14), 提升管 (15) 底部连接提升气管线 (16), 再生催化剂在密相流化床反应器 (2) 中依序串行经过第 1 个二级预积碳区至第 2 个二级反应区 (2-1, ……, 2-4), 积碳后形成待生催化剂; 将再生介质从再生器进料管线 (9) 及其支线 (9-1, ……, 9-4) 并行通入密相流化床再生器 (10) 中的二级再生区 (10-1, ……, 10-4), 与待生催化剂接触, 烧炭后生成尾气和再生催化剂, 尾气和夹带的再生催化剂进入旋风分离器 (11), 尾气经旋风分离器的出口、废气管线 (12) 进入尾气处理工段, 处理后排放, 夹带的再生催化剂经旋风分离器的料腿进入第 4 个二级再生区 (10-4); 来自密相流化床反应器 (2) 的待生催化剂经过汽提器 (5)、提升管 (7) 进入密相流化床再生器 (10), 其中汽提器 (5) 底部连接水蒸气管线 (6), 提升管 (7) 底部连接提升气管线 (8), 待生催化剂在密相流化床再生器 (10) 中依序串行经过第 1 个至第 4 个二级再生区 (10-1, ……, 10-4), 烧炭后形成再生催化剂。提升管 (7) 中的提升气可采用水蒸气、碳四以上的烃、石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或煤油中的任意一种或任意几种的混合物。

[0059] 在一个具体的实施方案中, 本发明的反应器包括 2 个二级预积碳区和 2 个二级反应区的密相流化床反应器的结构示意图如图 2 所示。3 个物料流动控制器 (17) 和一个挡板竖直设置, 分隔出 2 个二级预积碳区和 2 个二级反应区, 催化剂依序串行通过第 1 个二级预

积碳区、第 2 个二级预积碳区、第 1 个二级反应区、第 2 个二级反应区，然后进入汽提器。

[0060] 在一个具体的实施方案中，本发明的反应器包括 4 个二级再生区的密相流化床再生器的结构示意图如图 3 所示。3 个物料流动控制器 (17) 和一个挡板垂直设置，将再生区分隔为 4 个二级再生区，催化剂依序串行通过第 1 个至第 4 个二级再生区，然后进入汽提器。

[0061] 在一个具体的实施方案中，本发明所述的汽提器的结构示意图如图 4 所示。汽提器上部管壁上开口作为第 n 个二级反应区（或第 m 个二级再生区）与汽提器之间的物料溢流口 (18)。

[0062] 在一个具体实施方案中，本发明的物料流动控制器的结构示意图如图 5 所示。物料流动控制器 (17) 由隔板 (19)、孔口 (20)、物料下行流动管 (21)、底部挡板 (22) 和取热部件 (23) 组成。催化剂由下行流动管上方进入物料下行流动管，其中气体表观线速度小于等于最小流化速度，物料下行流动管内的催化剂处于密相堆积状态，形成物料流动推动力，推动催化剂经过孔口流入其后的二级预积碳区（或反应区、或再生区）。取热部件可采用盘管结构，固定于隔板之上。

[0063] 优选地，所述密相流化床反应器中预积碳区和反应区内气体表观线速度为 0.1-1.5m/s；所述密相流化床再生区内气体表观线速度为 0.1-1.5m/s；所述物料流动控制器内气体表观线速度小于等于催化剂的最小流化速度；所述催化剂包括 SAPO-34 分子筛；所述预积碳区底部设有 k 个进料口，进料包括碳四以上的烃、石脑油、汽油等；所述反应区底部设有 n 个进料口，进料包括甲醇、二甲醚等；所述汽提区的汽提介质包含水蒸气；所述再生区底部设有再生介质入口，再生介质包括空气、贫氧空气、水蒸气等；所述预积碳区的反应温度为 500-650℃，反应区的反应温度为 400-550℃，预积碳区和反应区床层密度为 200-1200kg/m³，第 1 个二级预积碳区至第 n 个二级反应区内催化剂平均积炭量依次递增，第 k 个二级预积碳区的平均积炭量为 0.5-3wt%，第 n 个二级反应区的平均积炭量为 7-10wt%；所述再生区的反应温度为 500-700℃，床层密度为 200-1200kg/m³，第 1 个至第 m 个二级再生区内催化剂平均积炭量依次递减，第 1 个二级再生区的平均积炭量为 2-10wt%，第 m 个二级再生区的平均积炭量为 0-0.1wt%。

[0064] 优选地，本发明也可采用石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或 / 和煤油替代碳四以上的烃作为密相流化床反应器中预积碳区的原料，这些烃类同样具有降低再生催化剂温度、在再生催化剂上预积碳的作用。

[0065] 优选地，提升管 (15) 中的提升气可采用水蒸气、碳四以上的烃、石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或 / 和煤油。采用本发明的方法，可以达到控制催化剂积碳量、改善碳含量均匀性以及提高低碳烯烃收率的目的，具有较大的技术优势，可用于低碳烯烃的工业生产中。

[0066] 本发明能产生的有益效果包括：(1) 密相流化床具有较高的床层密度，催化剂速度较低、磨损低；(2) 物料流动控制器中的物料下行流动管中的气速小于等于催化剂的最小流化速度，催化剂处于密相堆积状态，形成了催化剂的单向密相输送流，避免了相邻二级反应区（或相邻二级再生区）之间的催化剂返混，停留时间分布窄；(3) 物料流动控制器中的取热部件具有控制反应区温度的作用；(4) 物料流动控制器将密相流化床反应器分割出预积碳区和反应区，并将预积碳区分割为 k 个二级预积碳区，将反应区分隔为 n 个二级反应

区,催化剂依次串行通过第 1 个二级预积碳区至第 n 个二级反应区,停留时间分布窄,预积碳催化剂和待生催化剂碳含量的均匀性大幅度提高;(5) 活性高、温度高的再生催化剂返回到第 1 个二级预积碳区,有利于碳四以上的烃向低碳烯烃的转化,反应后,再生催化剂上的积碳量达到一定值,其在 MTO 反应中的低碳烯烃选择性也同时提高;(6) 预积碳区内发生的碳四以上的烃转化为低碳烯烃的反应为吸热反应,降低了再生催化剂的温度、减轻了反应区的取热负荷、有效利用了热量、同时避免了高温催化剂和含氧化合物的接触;(7) 物料流动控制器将再生区分隔为 m 个二级再生区,待生催化剂依次通过第 1 个至第 m 个二级再生区,停留时间分布窄,烧炭后所得的再生催化剂上的积碳量接近于零;(8) k 个二级预积碳区、n 个二级反应区和 m 个二级再生区均可独立进料,操作灵活性强;(9) 实现了较为精确的控制再生催化剂和待生催化剂的碳含量,并且碳含量分布较为均匀,提高了低碳烯烃的选择性,并可根据需求调控碳含量来优化丙烯 / 乙烯的比率;(10) 因催化剂的碳含量分布较为均匀,反应区所需的催化剂藏量降低;(11) 多个二级预积碳区、反应区、再生区的结构便于实现反应器的大型化。

[0067] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,本发明的典型但非限制性的实施例如下:

[0068] 实施例 1

[0069] 密相流化床反应器内设置 1 个二级预积碳区和 3 个二级反应区,密相流化床再生器内设置 4 个二级再生区。碳四以上的烃等进入密相流化床反应器中的第 1 个二级预积碳区,与完全再生的催化剂接触,转化为包括低碳烯烃的产品,同时,催化剂上积碳量达到一定值,形成预积碳催化剂,预积碳催化剂进入反应区;含有含氧化合物的原料并行进入密相流化床反应器中的第 1 个至第 3 个二级反应区,同时预积碳催化剂依序串行通过第 1 个至第 3 个二级反应区,含有含氧化合物的原料与预积碳催化剂接触,生成包括低碳烯烃的产品和失活的待生催化剂;包括低碳烯烃的气相产品物流和夹带的待生催化剂进入旋风分离器,气相产品物流经旋风分离器的出口进入后续分离工段,夹带的待生催化剂经旋风分离器的料腿进入第 3 个二级反应区;待生催化剂由第 3 个二级反应区经过汽提器、提升管进入密相流化床再生器,并依序串行经过第 1 个至第 4 个二级再生区,与再生介质接触,反应后形成再生催化剂;再生催化剂经过汽提器、提升管再进入密相流化床反应器,并依序串行经过第 1 个二级预积碳区、第 1 个二级反应区至第 4 个二级反应区;分离工段所得的碳四以上的烃副产品返回至密相流化床反应器中的第 1 个二级预积碳区;提升管 15 中的提升气采用碳四以上的烃。密相流化床反应器反应条件为:第 1 个二级预积碳区温度为 500℃,第 1 个至第 3 个二级反应区温度为 400℃,气相线速度为 0.3m/s,床层密度为 1000kg/m³,第 1 个二级预积碳区的平均积炭量为 1wt%,第 1 个二级反应区的平均积炭量为 5wt%,第 2 个二级反应区的平均积炭量为 8wt%,第 3 个二级反应区的平均积炭量为 10wt%;密相流化床再生器反应条件为:反应温度为 550℃,气相线速度为 0.3m/s,床层密度为 1000kg/m³,第 1 个二级再生区的平均积炭量为 5wt%,第 2 个二级再生区的平均积炭量为 2wt%,第 3 个二级再生区的平均积炭量为 0.5wt%,第 4 个二级再生区的平均积炭量为 0.02wt%。反应产品采用在线气相色谱分析,低碳烯烃碳基收率为 91.9wt%。

[0070] 实施例 2

[0071] 密相流化床反应器内设置 1 个二级预积碳区和 2 个二级反应区,密相流化床再生

器内设置 2 个二级再生区。碳四以上飞烃等进入密相流化床反应器中的第 1 个二级预积碳区,与完全再生的催化剂接触,转化为包括低碳烯烃的产品,同时,催化剂上积碳量达到一定值,形成预积碳催化剂,预积碳催化剂进入反应区;含有含氧化合物的原料并行进入密相流化床反应器中的第 1 个至第 2 个二级反应区,同时预积碳催化剂依序串行通过第 1 个至第 2 个二级反应区,含有含氧化合物的原料与预积碳催化剂接触,生成包括低碳烯烃的产品和失活的待生催化剂;包括低碳烯烃的气相产品物流和夹带的待生催化剂进入旋风分离器,气相产品物流经旋风分离器的出口进入后续分离工段,夹带的待生催化剂经旋风分离器的料腿进入第 2 个二级反应区;待生催化剂由第 2 个二级反应区经过汽提器、提升管进入密相流化床再生器,并依序串行经过第 1 个至第 2 个二级再生区,与再生介质接触,反应后形成再生催化剂;再生催化剂经过汽提器、提升管再进入密相流化床反应器,并依序串行经过第 1 个二级预积碳区、第 1 个二级反应区和第 2 个二级反应区;分离工段所得的碳四以上的烃副产品返回至密相流化床反应器中的第 1 个二级预积碳区;提升管 15 中的提升气采用汽油。密相流化床反应器反应条件为:第 1 个二级预积碳区温度为 550℃,第 1 个至第 2 个二级反应区温度为 450℃,气相线速度为 0.5m/s,床层密度为 900kg/m³,第 1 个二级预积碳区的平均积炭量为 2wt%,第 1 个二级反应区的平均积炭量为 6wt%,第 2 个二级反应区的平均积炭量为 8wt%;密相流化床再生器反应条件为:反应温度为 600℃,气相线速度为 0.7m/s,床层密度为 700kg/m³,第 1 个二级再生区的平均积炭量为 3wt%,第 2 个二级再生区的平均积炭量为 0.1wt%。反应产品采用在线气相色谱分析,低碳烯烃碳基收率为 91.2wt%。

[0072] 实施例 3

[0073] 密相流化床反应器内设置 1 个二级预积碳区和 5 个二级反应区,密相流化床再生器内设置 5 个二级再生区。石脑油和碳四以上的烃混合后进入密相流化床反应器中的第 1 个二级预积碳区,与完全再生的催化剂接触,转化为包括低碳烯烃的产品,同时,催化剂上积碳量达到一定值,形成预积碳催化剂,预积碳催化剂进入反应区;含有含氧化合物的原料并行进入密相流化床反应器中的第 1 个至第 5 个二级反应区,同时预积碳催化剂依序串行通过第 1 个至第 5 个二级反应区,含有含氧化合物的原料与预积碳催化剂接触,生成包括低碳烯烃的产品和失活的待生催化剂;包括低碳烯烃的气相产品物流和夹带的待生催化剂进入旋风分离器,气相产品物流经旋风分离器的出口进入后续分离工段,夹带的待生催化剂经旋风分离器的料腿进入第 5 个二级反应区;待生催化剂由第 5 个二级反应区经过汽提器、提升管进入密相流化床再生器,并依序串行经过第 1 个至第 5 个二级再生区,与再生介质接触,反应后形成再生催化剂;再生催化剂经过汽提器、提升管再进入密相流化床反应器,并依序串行经过第 1 个二级预积碳区、第 1 个二级反应区至第 5 个二级反应区;分离工段所得的碳四以上的烃副产品返回至密相流化床反应器中的第 1 个二级预积碳区;提升管 15 中的提升气采用碳四以上的烃。密相流化床反应器反应条件为:第 1 个二级预积碳区温度为 650℃,第 1 个至第 5 个二级反应区温度为 550℃,气相线速度为 0.7m/s,床层密度为 700kg/m³,第 1 个二级预积碳区的平均积炭量为 0.5wt%,第 1 个二级反应区的平均积炭量为 2.5wt%,第 2 个二级反应区的平均积炭量为 4wt%,第 3 个二级反应区的平均积炭量为 5wt%,第 4 个二级反应区的平均积炭量为 6wt%,第 5 个二级反应区的平均积炭量为 7wt%;密相流化床再生器反应条件为:反应温度为 700℃,气相线速度为 1.0m/s,床层密度为 500kg/m³,第 1 个二级再生区的平均积炭量为 5wt%,第 2 个二级再生区的平均积炭量

为 3wt%，第 3 个二级再生区的平均积炭量为 1.5wt%，第 4 个二级再生区的平均积炭量为 0.05wt%，第 5 个二级再生区的平均积炭量为 0.01wt%。反应产品采用在线气相色谱分析，低碳烯烃碳基收率为 92.5wt%。

[0074] 实施例 4

[0075] 密相流化床反应器内设置 2 个二级预积碳区和 4 个二级反应区，密相流化床再生器内设置 4 个二级再生区。碳四以上的烃并行通入密相流化床反应器中的第 1 个二级预积碳区和第 2 个二级预积碳区，与完全再生的催化剂接触，转化为包括低碳烯烃的产品，同时，催化剂串行通过第 1 个二级预积碳区和第 2 个二级预积碳区，积碳量达到一定值，形成预积碳催化剂，预积碳催化剂进入反应区；含有含氧化合物的原料并行进入密相流化床反应器中的第 1 个至第 4 个二级反应区，同时预积碳催化剂依序串行通过第 1 个至第 4 个二级反应区，含有含氧化合物的原料与预积碳催化剂接触，生成包括低碳烯烃的产品和失活的待生催化剂；包括低碳烯烃的气相产品物流和夹带的待生催化剂进入旋风分离器，气相产品物流经旋风分离器的出口进入后续分离工段，夹带的待生催化剂经旋风分离器的料腿进入第 4 个二级反应区；待生催化剂由第 4 个二级反应区经过汽提器、提升管进入密相流化床再生器，并依序串行经过第 1 个至第 4 个二级再生区，与再生介质接触，反应后形成再生催化剂；再生催化剂经过汽提器、提升管再进入密相流化床反应器，并依序串行经过第 1 个二级预积碳区、第 2 个二级预积碳区、第 1 个二级反应区至第 4 个二级反应区；分离工段所得的碳四以上的烃副产品返回至密相流化床反应器中的第 1 个二级预积碳区和第 2 个二级预积碳区；提升管 15 中的提升气采用碳四以上的烃。密相流化床反应器反应条件为：第 1 个二级预积碳区和第 2 个二级预积碳区温度为 650℃，第 1 个至第 4 个二级反应区温度为 500℃，气相线速度为 1.0m/s，床层密度为 500kg/m³，第 1 个二级预积碳区的平均积炭量为 1.5wt%，第 2 个二级预积碳区的平均积炭量为 3.0wt%，第 1 个二级反应区的平均积炭量为 4.5wt%，第 2 个二级反应区的平均积炭量为 6.0wt%，第 3 个二级反应区的平均积炭量为 7.0wt%，第 4 个二级反应区的平均积炭量为 8.0wt%；密相流化床再生器反应条件为：反应温度为 700℃，气相线速度为 1.0m/s，床层密度为 500kg/m³，第 1 个二级再生区的平均积炭量为 5.5wt%，第 2 个二级再生区的平均积炭量为 3wt%，第 3 个二级再生区的平均积炭量为 1.2wt%，第 4 个二级再生区的平均积炭量为 0.02wt%。反应产品采用在线气相色谱分析，低碳烯烃碳基收率为 93.2wt%。

[0076] 实施例 5

[0077] 密相流化床反应器内设置 2 个二级预积碳区和 2 个二级反应区，密相流化床再生器内设置 4 个二级再生区。碳四以上的烃并行通入密相流化床反应器中的第 1 个二级预积碳区和第 2 个二级预积碳区，与完全再生的催化剂接触，转化为包括低碳烯烃的产品，同时，催化剂串行通过第 1 个二级预积碳区和第 2 个二级预积碳区，积碳量达到一定值，形成预积碳催化剂，预积碳催化剂进入反应区；含有含氧化合物的原料并行进入密相流化床反应器中的第 1 个至第 2 个二级反应区，同时预积碳催化剂依序串行通过第 1 个至第 2 个二级反应区，含有含氧化合物的原料与预积碳催化剂接触，生成包括低碳烯烃的产品和失活的待生催化剂；包括低碳烯烃的气相产品物流和夹带的待生催化剂进入旋风分离器，气相产品物流经旋风分离器的出口进入后续分离工段，夹带的待生催化剂经旋风分离器的料腿进入第 2 个二级反应区；待生催化剂由第 2 个二级反应区经过汽提器、提升管进入密相流

化床再生器,并依序串行经过第 1 个至第 4 个二级再生区,与再生介质接触,反应后形成再生催化剂;再生催化剂经过汽提器、提升管再进入密相流化床反应器,并依序串行经过第 1 个二级预积碳区、第 2 个二级预积碳区、第 1 个二级反应区、第 2 个二级反应区;分离工段所得的碳四以上的烃副产品返回至密相流化床反应器中的第 1 个二级预积碳区和第 2 个二级预积碳区;提升管 15 中的提升气采用碳四以上的烃。密相流化床反应器反应条件为:第 1 个二级预积碳区和第 2 个二级预积碳区温度为 650℃,第 1 个至第 2 个二级反应区温度为 500℃,气相线速度为 1.0m/s,床层密度为 500kg/m³,第 1 个二级预积碳区的平均积炭量为 1.5wt%,第 2 个二级预积碳区的平均积炭量为 3.0wt%,第 1 个二级反应区的平均积炭量为 6.0wt%,第 2 个二级反应区的平均积炭量为 8.5wt%;密相流化床再生器反应条件为:反应温度为 700℃,气相线速度为 1.0m/s,床层密度为 500kg/m³,第 1 个二级再生区的平均积炭量为 5.8wt%,第 2 个二级再生区的平均积炭量为 3wt%,第 3 个二级再生区的平均积炭量为 1.1wt%,第 4 个二级再生区的平均积炭量为 0.02wt%。反应产品采用在线气相色谱分析,低碳烯烃碳基收率为 92.8wt%。

[0078] 以上已对本发明进行了详细描述,但本发明并不局限于本文所描述具体实施方式。本领域技术人员理解,在不背离本发明范围的情况下,可以作出其他更改和变形。本发明的范围由所附权利要求限定。

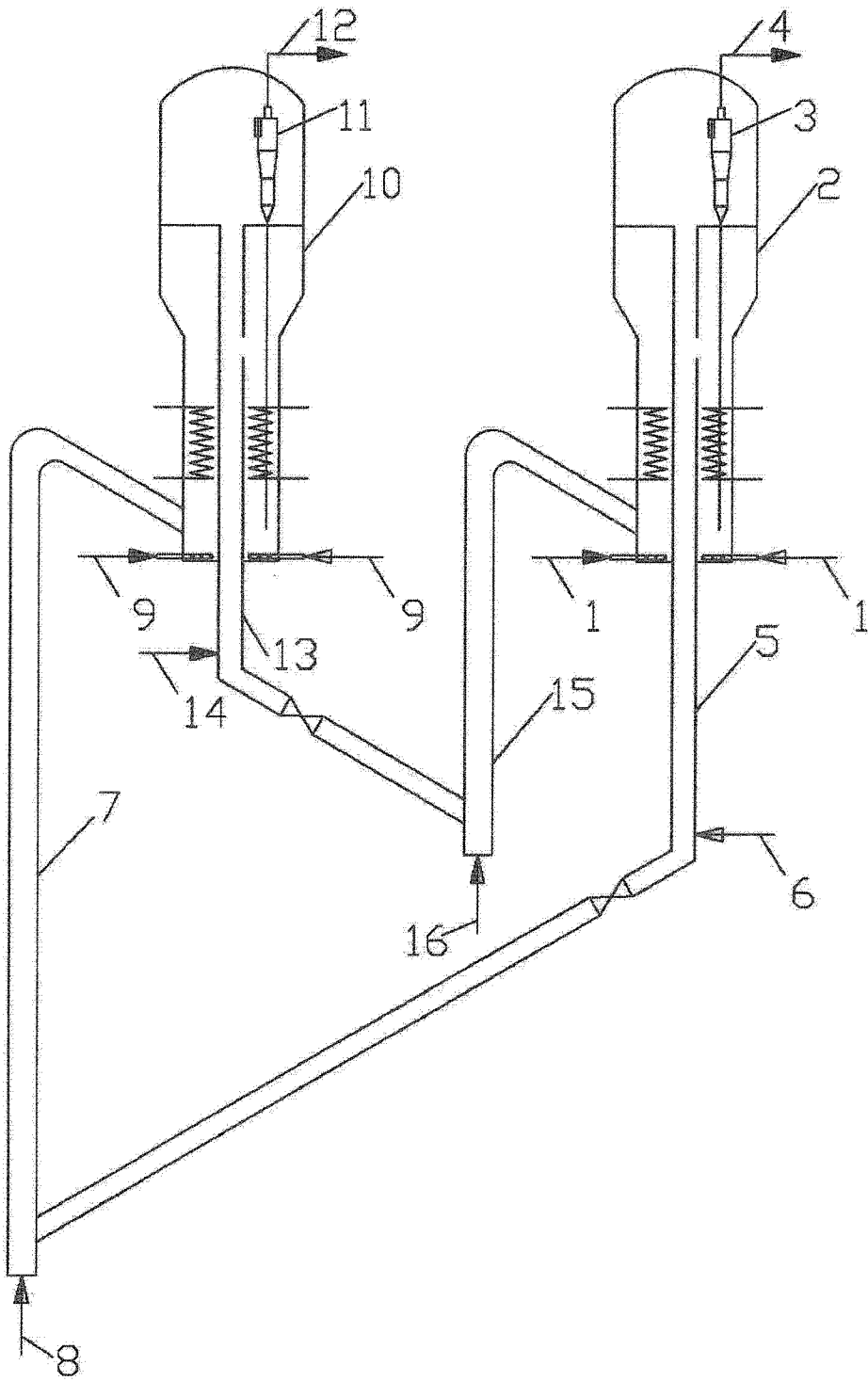


图 1

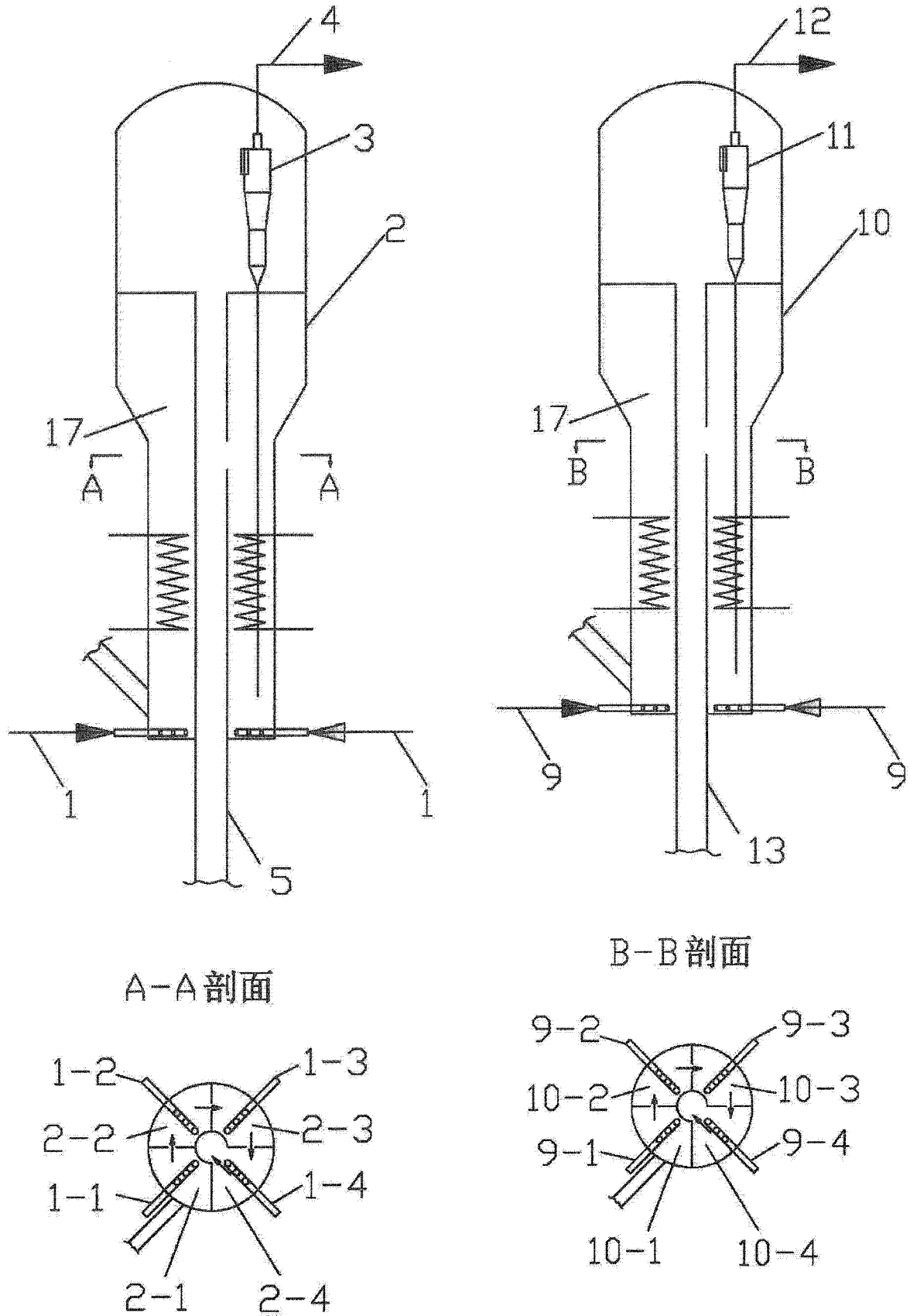
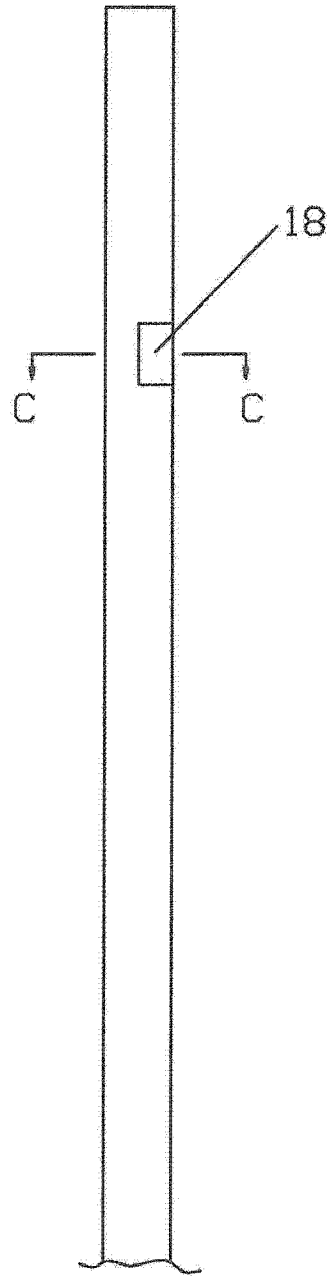


图 2

图 3



C-C 剖面



图 4

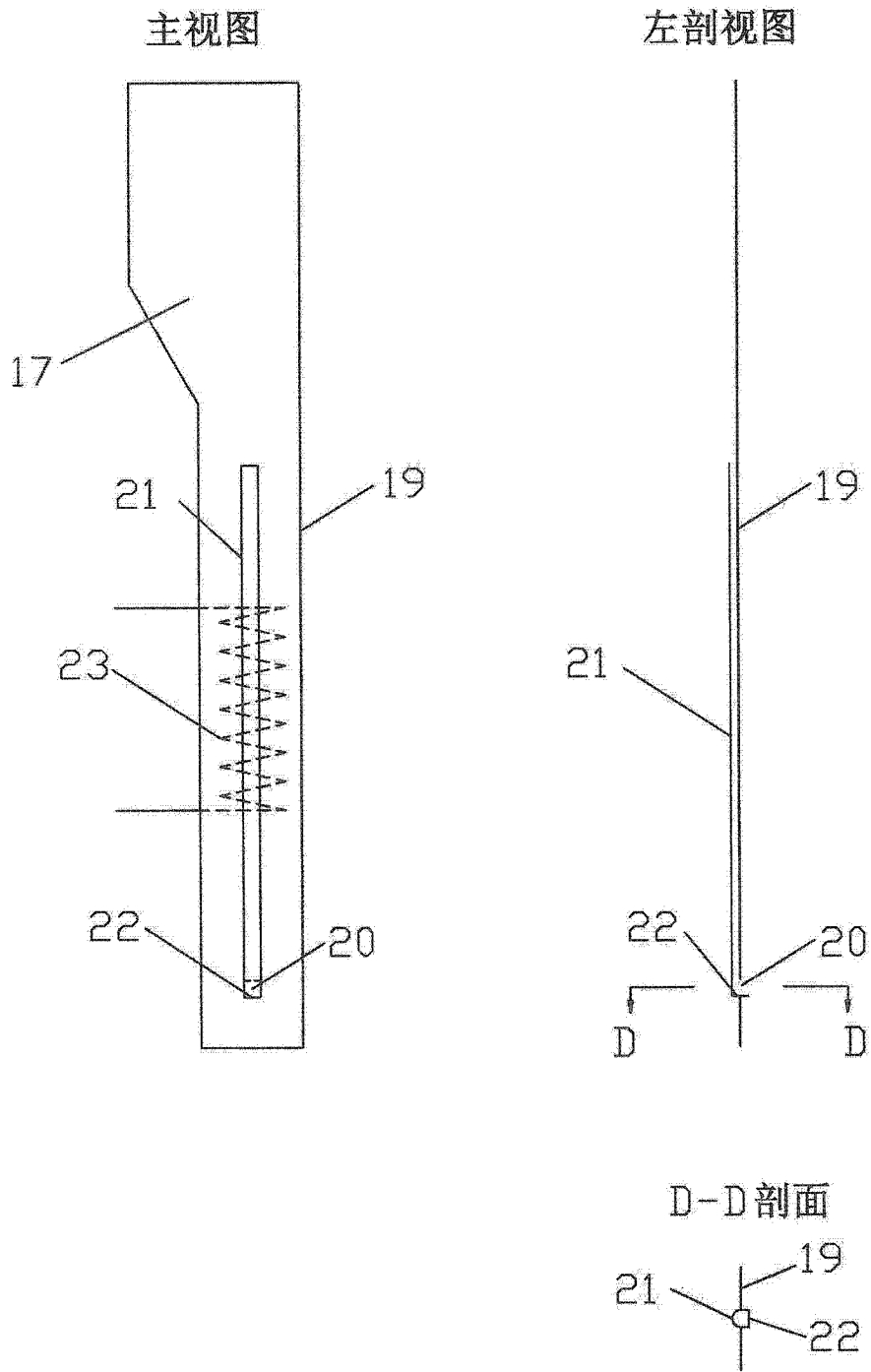


图 5