

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 1/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03825740.8

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1309689C

[22] 申请日 2003.9.12 [21] 申请号 03825740.8
[30] 优先权
[32] 2002.11.27 [33] US [31] 10/306,317
[86] 国际申请 PCT/US2003/028655 2003.9.12
[87] 国际公布 WO2004/050589 英 2004.6.17
[85] 进入国家阶段日期 2005.6.30
[73] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯
[72] 发明人 C·F·范埃格蒙德
[56] 参考文献
US6403854B1 2002.6.11
US5302775A 1994.4.12
国内絮凝剂的制备与应用 钱军民等,精细
石油化工进展,第2卷第7期 2001
审查员 袁 营

[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 黄淑辉

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 1 页

[54] 发明名称

催化剂细粉的处理和处置方法

[57] 摘要

本发明涉及一种含氧化合物至烯烃转化反应器中产生的催化剂细粉的处理和/或处置方法。该方法利用絮凝剂改进了催化剂细粉与液体级分的分离方式。

1. 一种含氧化合物至烯烃转化反应器中产生的催化剂细粉的处置方法，包括以下步骤：

(a) 提供有一或多种烯烃产物的反应器流出物流，所述反应器流出物流夹带有催化剂细粉；

(b) 使所述反应器流出物流骤冷，产生液体级分和骤冷的流出物流，所述液体级分包含催化剂细粉，所述骤冷的流出物流包含所述一或多种烯烃产物；

(c) 将所述液体级分送入分离装置；

(d) 向所述液体级分中加入絮凝剂；和

(e) 从所述液体级分中分离出催化剂细粉和絮凝剂。

2. 权利要求1的方法，其中10%重量或更少的催化剂细粉的粒度大于40微米，基于反应器流出物流中催化剂细粉之总重。

3. 权利要求1和2之任一的方法，其中(e)分离步骤用2.5小时或更短的时间从所述液体级分中有效地分离出催化剂细粉和絮凝剂。

4. 上述权利要求之任一的方法，其中用液体级分总重的百分率表示的催化剂细粉重量为10%重量或更低。

5. 上述权利要求之任一的方法，其中所述含氧化合物来自使含甲烷源转化成含氧化合物的过程。

6. 一种聚合物产品的制备方法，包括：

(a) 从上述权利要求之任一的方法中获得一或多种烯烃产物；

(b) 使所述一或多种烯烃产物聚合，产生一或多种聚合物产品。

7. 权利要求1至6之任一的方法，其中所述分离装置为离心机。

8. 权利要求1的方法，其中所述分离装置为沉降装置且位于废水处理设施内。

9. 权利要求1的方法，其中所述分离装置是选自澄清器、沉降槽和沉降池的沉降装置。

10. 上述权利要求之任一的方法，其中反应器流出物流中5%重量或

更少的催化剂细粉的粒度大于 40 微米，基于反应器流出物流中催化剂细粉之总重。

11. 权利要求 10 的方法，其中反应器流出物流中 1%重量或更少的催化剂细粉的粒度大于 40 微米，基于反应器流出物流中催化剂细粉之总重。

12. 上述权利要求之任一的方法，其中所述絮凝剂为阳离子聚合物。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述絮凝剂是选自聚丙烯酰胺、氯化二烯丙基二甲基铵、表氯醇-胺和双氯胺-甲醛的阳离子聚合物。

14. 上述权利要求之任一的方法，其中所述液体级分中催化剂细粉的重量为 5%重量或更低，基于液体级分之总重。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述液体级分中催化剂细粉的重量为 2%重量或更低，基于液体级分之总重。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述液体级分中催化剂细粉的重量为 1%重量或更低，基于液体级分之总重。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述液体级分中催化剂细粉的重量为 10ppm 或更高，基于液体级分之总重。

18. 上述权利要求之任一的方法，其中使用絮凝剂实现有效分离所用时间为 2 小时或更短。

19. 权利要求 18 的方法，其中使用絮凝剂实现有效分离所用时间为 1.5 小时或更短。

20. 权利要求 19 的方法，其中使用絮凝剂实现有效分离所用时间为 1 小时或更短。

催化剂细粉的处理和处置方法

发明领域

本发明涉及使甲醇转化成烯烃产品的工艺中催化剂细粉的处理和处置。

发明背景

传统上通过催化或蒸汽裂化法由石油原料生产烯烃。这些裂化过程(尤其是蒸汽裂化)由各种烃类原料生产轻烯烃如乙烯和/或丙烯。乙烯和丙烯是生产塑料和其它化合物的许多过程中使用的重要石油化学产品。乙烯用于生产各种聚乙烯塑料和生产诸如氯乙烯、环氧乙烷、乙苯和乙醇等其它化学品。丙烯用于生产各种聚丙烯塑料和生产诸如丙烯腈和环氧丙烷等其它化学品。

石化工业知道含氧化合物尤其是醇可转化成轻烯烃已有一段时间。此过程称为含氧化合物至烯烃转化法。优选用于生产轻烯烃的含氧化合物是甲醇。使甲醇转化成烯烃的过程称为甲醇至烯烃转化法。

可用于生产含氧化合物特别是甲醇的技术很多,包括天然气、石油液、包括煤在内的碳质材料、回收塑料、城市废物或任何其它有机材料衍生的合成气的发酵或反应。最普通的甲醇生产方法是使天然气转化成合成气、然后使合成气转化成甲醇的两步法。

合成气的生产一般涉及使天然气(主要是甲醇)和氧源燃烧反应生成氢气、一氧化碳和/或二氧化碳。合成气生产方法是公知的,包括传统的蒸汽转化、自热转化或其组合。

然后使合成气转化成甲醇。具体的是使合成气的组分(即氢气、一氧化碳和/或二氧化碳)在甲醇反应器内在多相催化剂存在下催化反应。例如,一种方法中,在水冷管式甲醇反应器内用铜/锌氧化物催化剂生产甲醇。

然后在甲醇至烯烃转化法中使甲醇转化成烯烃。甲醇至烯烃的转化

反应是高度放热的而且大量的水。水占流出物流离开反应器时总重的多达一半。因而，必须通过在骤冷装置中冷凝除去水以分离烯烃产品。骤冷装置使流出物流冷却至水的冷凝温度。使产物骤冷在接近骤冷介质沸点的温度下回收大量的水。

含氧化合物至烯烃的转化反应（包括甲醇至烯烃的转化反应）使用催化剂，优选分子筛催化剂。特殊粒度的催化剂粒子循环通过反应器系统并被粒度分离器或旋风分离器留住。催化剂的此粒子称为催化剂粒子。催化剂粒子与反应器系统的装置直接接触时破裂成更小的粒子。通过粒度分离器或旋风分离器的较小粒子称为催化剂细粉。通过旋风分离器后，催化剂细粉被带入流出物流中。通常，粒度分离器留住粒度大于40微米的催化剂粒子。在骤冷装置内从流出物流中除去催化剂粒子。催化剂细粉悬浮在骤冷装置的塔底流出物中。希望在处置或再利用塔底流出物之前从骤冷装置的塔底流出物中分离出催化剂细粉。本发明改进该水的再利用价值。本发明改进骤冷装置塔底流出物的催化剂细粉和水组分的处置。

US6 121 504 描述一种用于含氧化合物至烯烃转化过程的骤冷装置及骤冷装置的使用方法。该方法从流出物流以及某些含氧化合物原料如甲醇中除去水。

US6 403 854 描述一种用于含氧化合物转化过程的两级固体洗涤和骤冷，其中通过第一级骤冷从流出物流中除去催化剂细粉。在第二级骤冷中从流出物流中除去水和甲醇。第一级骤冷的塔底流出物作为废水流或引出物流（drag stream）取出而送入水处理区。

希望通过使骤冷装置的塔底流出物中催化剂细粉与水分离有效地澄清骤冷装置塔底流出物中的水。本发明满足这些和其它需要。

发明概述

本发明涉及一种含氧化合物至烯烃转化反应器中产生的催化剂细粉的处置方法。该方法利用絮凝剂改进了催化剂细粉与骤冷塔底流出物的液体级分或产品-水的分离方式。本发明方法是通过除去悬浮的催化剂细粉澄清来自骤冷塔底流出物的液体级分的理想而且有效的途径。

本发明一实施方案的方法包括提供有一或多种烯烃产物的反应器流出物流的步骤。该反应器流出物流夹带有催化剂细粉。使该反应器流出物流骤冷产生液体级分和骤冷的流出物流，其中所述液体级分包含催化剂细粉。所述骤冷的流出物流包含一或多种烯烃产物。该方法还包括将所述液体级分送入分离装置。向所述液体级分中加入絮凝剂。然后从所述液体级分中分离出催化剂细粉。

另一实施方案中，有一种含氧化合物至烯烃转化反应器中产生的催化剂细粉的处置方法。该方法包括几个步骤，包括提供有一或多种烯烃产品的反应器流出物流。该反应器流出物流夹带有催化剂细粉。特别地，10%重量或更少的催化剂细粉粒度大于40微米，基于反应器流出物流中催化剂细粉之总重。使该反应器流出物流骤冷产生液体级分和骤冷的流出物流。所述液体级分包含催化剂细粉。所述骤冷的流出物流包含所述一或多种烯烃产品的大多数。将所述液体级分送入沉降装置，其中使催化剂细粉在2小时或更短时间内沉降。

另一实施方案中，有一种含氧化合物至烯烃转化反应器中产生的催化剂细粉的处置方法。该方法提供有一或多种烯烃产品的反应器流出物流。该反应器流出物流夹带有催化剂细粉。使该反应器流出物流骤冷产生液体级分和骤冷的流出物流。所述液体级分包含催化剂细粉。所述骤冷的流出物流包含一或多种烯烃产品。该方法还包括用絮凝剂使所述液体级分中的催化剂细粉与水分离。催化剂细粉的重量与絮凝剂的重量之比低于给定絮凝剂导致剂量过多的量。

附图简述

图1示出根据本发明一实施方案的含氧化合物至烯烃转化设备的全过程。

图2示出含氧化合物至烯烃转化设备之一实施方案中固体与水分离的工艺。

发明详述

前言和概述

本发明是一种含氧化合物至烯烃转化过程中催化剂细粉的处理和

处置方法。为有助于理解本发明，结合图 1 描述由含氧化合物原料流生产和使用一或多种烯烃产品的工艺步骤简述。含氧化合物至烯烃转化反应器 10 使含氧化合物原料流转化成烯烃产品。含氧化合物至烯烃转化反应器 10 的输出气流定义为流出物流。所述反应器流出物流尤其是从其离开反应器 10 时至其被骤冷 12 时的输出气流。骤冷步骤 12 使流出物流冷却而从流出物流中除去水和催化剂细粉。本发明涉及骤冷步骤 12 中催化剂细粉的处理。所述骤冷步骤中包括可选地压缩流出物流。

然后骤冷的流出物流经洗涤和干燥步骤 14 产生干燥的流出物流。洗涤骤冷的流出物流除去流出物流中的酸组分如 CO_2 。干燥除去骤冷的流出物流中的饱和水。可选地，所述洗涤和干燥步骤包括除去附加含氧化合物的工艺步骤。

然后干燥的流出物流经过烯烃产品回收步骤 16。尤其是为特殊应用以可接受的纯度等级回收轻烯烃即乙烯和丙烯。然后回收的烯烃产品用于各种产品应用 18。例如，所述烯烃用于聚合过程生产聚烯烃产品。本发明是对由含氧化合物原料流生产烯烃的工艺的改革。因此，下面论述本发明包括由含氧化合物原料流生产和使用烯烃的各步骤的详述。

含氧化合物至烯烃的转化反应

如图 2 所示，含氧化合物原料流沿管线 20 供入含氧化合物至烯烃转化反应器 22 产生反应器流出物流 24。含氧化合物至烯烃转化反应器 22 采用催化剂，特别是由分子筛催化剂组合物制成的分子筛催化剂。分子筛催化剂适用于包含一或多种含脂族基团化合物的原料流的转化。所述一或多种含脂族基团化合物包括醇、胺、羰基化合物（例如醛、酮和羧酸）、醚、卤化物、硫醇、和硫醚等、及其混合物。所述含脂族基团化合物的脂族部分通常含有 1 至约 50 个碳原子、优选 1 至 20 个碳原子、更优选 1 至 10 个碳原子、最优选 1 至 4 个碳原子。

含脂族基团化合物的非限制性实例包括：醇如甲醇和乙醇，烷基硫醇如甲硫醇和乙硫醇，烷基硫醚如甲硫醚，烷基胺如甲胺，烷基醚如二甲醚、二乙醚和甲乙醚，烷基卤如甲基氯和乙基氯，烷基酮如二甲酮，甲醛，和各种酸如乙酸。

本发明方法一优选实施方案中，所述原料流是含氧化合物原料流。特别地，含氧化合物原料流是包含一或多种含至少一个氧原子的有机化合物的原料流。本发明最优选的实施方案中，所述含氧化合物原料流中的含氧化合物是一或多种醇，优选其中所述醇的脂族部分有 1 至 20 个碳原子、优选 1 至 10 个碳原子、最优选 1 至 4 个碳原子的脂族醇。适用于含氧化合物原料流的醇包括低级直链和支链脂族醇及其不饱和对应物。

含氧化合物的非限制性实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、甲乙醚、二甲醚、二乙醚、二异丙醚、甲醛、碳酸二甲酯、二甲酮、乙酸、及其混合物。

最优选的实施方案中，含氧化合物原料流包含选自甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚或其组合之一或多种的含氧化合物，更优选甲醇和二甲醚，最优选甲醇。

一实施方案中，所述含氧化合物原料流是由烃原料、优选烃气原料、更优选甲烷和/或乙烷生产含氧化合物尤其是醇的联合工艺中产生的。该工艺的第一步是将气态烃原料(优选与水流混合)通入合成气生产区产生合成气流。合成气的生产是公知的，典型的合成气温度在约 700 至约 1200℃ 的范围内，合成气压力在约 2 至约 100MPa 的范围内。合成气流由天然气、石油液、和碳质原料如煤、再循环塑料、城市废物或任何其它有机材料生产，优选通过天然气的蒸汽转化生产合成气流。

一般使多相催化剂(通常是铜基催化剂)与合成气流(通常是二氧化碳和一氧化碳和氢气)接触产生醇(优选甲醇)，通常与水混合。一实施方案中，合成气流在约 150 至约 450℃ 范围内的合成温度和约 5 至约 10MPa 范围内的合成压力下通过碳氧化物转化区产生包含含氧化合物的物流。

此包含含氧化合物的物流或粗甲醇通常包含醇类产物和各种其它组分如醚(特别是二甲醚)、酮、醛、溶解气(如氢气、甲烷、碳氧化物和氮气)、和杂醇油。优选实施方案中使包含含氧化合物的物流(粗甲醇)通过公知的提纯工艺、蒸馏、分离和分馏，产生纯化的包含含氧化合物

的物流，例如 A 和 AA 级工业甲醇。一实施方案中用此纯化的包含含氧化合物的物流作为含氧化合物原料流。由烃生产含氧化合物原料流并用其生产烯烃的方法的非限制性实例描述在 EP-B-0 933 345 中，引入本文供参考。

上述各种原料流优选含氧化合物原料流主要转化成一或多种烯烃。由所述原料流生产的烯烃或烯烃单体通常有 2 至 30 个碳原子、优选 2 至 8 个碳原子、更优选 2 至 6 个碳原子、还更优选 2 至 4 个碳原子、最优选乙烯和/或丙烯。

烯烃单体的非限制性实例包括乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 和癸烯-1，优选乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 及其异构体。其它烯烃单体包括不饱和单体、有 4 至 18 个碳原子的二烯烃、共轭或非共轭二烯、多烯烃、乙烯基单体和环烯烃。

最优选的实施方案中，在分子筛催化剂组合物存在下使所述原料流（优选含氧化合物原料流）转化成有 2 至 6 个碳原子、优选 2 至 4 个碳原子的烯烃。最优选地，由优选包含醇、最优选甲醇的含氧化合物原料流转化成优选的一种或多种烯烃即通常称为轻烯烃的乙烯和/或丙烯。

最优选的含氧化合物至烯烃转化法是甲醇至烯烃转化法。在甲醇至烯烃转化法中，包含甲醇的原料流在甲醇至烯烃转化催化剂或催化剂组合物存在下转化成烯烃。一实施方案中，所述甲醇至烯烃转化催化剂或催化剂组合物是分子筛催化剂组合物。

所述含氧化合物原料流转化法之一实施方案中，产生的烯烃量基于产生烃的总重大于 50%重量、优选大于 60%重量、更优选大于 70%重量、最优选大于 75%重量。

如上所述，含氧化合物至烯烃转化法采用分子筛催化剂或分子筛催化剂组合物。所述分子筛催化剂组合物有分子筛和粘合剂和/或基体材料。所述分子筛催化剂按本领域普通技术人员已知的技术制备。

分子筛包括 AEI、AFT、APC、ATN、ATT、ATV、AWW、BIK、CAS、CHA、CHI、DAC、DDR、EDI、ERI、GOO、KFI、LEV、LOV、LTA、MON、PAU、PHI、

RHO、ROG、THO、AFO、AEL、EUO、HEU、FER、MEL、MFI、MTW、MTT、TON、EMT、FAU、ANA、BEA、CFI、CLO、DON、GIS、LTL、MER、MOR、MWW 和 SOD 及其取代形式；和大孔分子筛。优选所述分子筛是沸石或沸石型分子筛。或者，优选的分子筛是铝磷酸盐 (ALPO) 分子筛和/或硅铝磷酸盐 (SAPO) 分子筛和取代的 (优选金属取代的) ALPO 和/或 SAPO 分子筛，包括一种分子筛组合体内有两或多种不同晶体结构相的共生材料分子筛。

可单独或组合使用的粘合剂包括各种类型的水合氧化铝、氧化硅、和/或其它无机氧化物溶胶。一实施方案中，所述粘合剂是氧化铝溶胶，包括购自 Nalco Chemical Co., Naperville, Illinois 的 Nalco 8676 和购自 The PQ Corporation, Valley Forge, Pennsylvania 的 Nyacol。

基体材料包括以下之一或多种：稀土金属、金属氧化物包括氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钪、氧化铍、石英、氧化硅或溶胶，及其混合物例如氧化硅-氧化镁、氧化硅-氧化锆、氧化硅-氧化钛、氧化硅-氧化铝和氧化硅-氧化铝-氧化钪。一实施方案中，基体材料是天然粘土如蒙脱土和高岭土族粘土。这些天然粘土包括变膨润土 (sabbentonites) 和称为例如 Dixie、McNamee、Georgia 和 Florida 粘土的那些高岭土。其它基体材料的非限制性实例包括：多水高岭土、高岭石、地开石、珍珠陶土或蠕陶土。

用分子筛催化剂组合物提高含氧化合物转化成优选烃产品如乙烯和/或丙烯的选择性的方法描述在 US6 137 022 (线速度) 和 2000 年 12 月 14 日公开的 W000/74848 (甲醇摄入指数至少 0.13) 中，均引入本文供参考。

一实施方案中，所述原料流 (优选含氧化合物原料流) 包含一或多种稀释剂，通常用于降低原料流中活性成分的浓度，一般对原料流中的活性成分或分子筛催化剂组合物是非反应性的。稀释剂的非限制性实例包括氮气、氩气、氦气、一氧化碳、二氧化碳、水、基本上非反应性的烷属烃 (尤其是链烷烃如甲烷、乙烷和丙烷)、基本上非反应性的芳族化合物、及其混合物。最优选的稀释剂是水和氮气，特别优选水。

稀释剂 (水) 以液体或蒸气形式或其组合形式使用。稀释剂直接加入

进入反应器的原料流中或直接加入反应器 22 中，或与分子筛催化剂组合物一起加入。一实施方案中，原料流中稀释剂的量在约 1 至约 99%(摩尔)、优选约 1 至 80%(摩尔)、更优选约 5 至约 50%(摩尔)、最优选约 5 至约 25%(摩尔)稀释剂的范围内，基于原料流的活性组分加原料流中稀释剂的总摩尔数。

一实施方案中，直接或间接地向所述原料流(优选含氧化合物原料流)中加入其它烃，包括烯烃、烷属烃、芳烃(参见例如 US4 677 242，添加芳烃)或其混合物，优选丙烯、丁烯、戊烯、和其它有 4 或更多碳原子的烃、或其混合物。

在分子筛催化剂组合物存在下使原料流(尤其是含氧化合物原料流)转化的过程在反应器 22 中进行，其中所述过程为固定床法或流化床法，优选连续流化床法，最优选连续高速流化床法。

所述反应过程可在各种催化反应器如有偶联在一起的紧密床或固定床区和/或快速流化床反应区的杂混型反应器、循环流化床反应器、和提升管反应器等中进行。适用的常规反应器类型描述在例如 US4 076 796、US6 287 522(双提升管)、和 Fluidization Engineering, D. Kunii and O. Levenspiel, Robert E. Krieger Publishing Company, New York, New York 1977 中，均引入本文供参考。

优选的含氧化合物至烯烃转化反应器 22 是提升管反应器。提升管反应器一般性描述在 Riser Reactor, Fluidization and Fluid-Particle Systems, p48-59, F.A. Zenz and D.F. Othmer, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960 和 US6 166 282(快速流化床反应器)和 2000 年 5 月 4 日申请的 USSN 09/564 613(多提升管反应器)中，均引入本文供参考。

优选实施方案中，流化床法或快速流化床法包括反应器、再生器、和回收系统。

反应器 22 或反应器系统优选是有在一或多个提升管反应器内的第一反应区和在至少一个分离容器(优选包括一或多个旋风分离器)内的第二反应区的流化床反应器系统。一实施方案中，所述一或多个提升管

反应器和分离容器装在一个反应器容器内。原料流(优选含氧化合物原料流)(可选地与一或多种稀释剂一起)供入一或多个其中加入沸石、沸石型分子筛催化剂、硅铝磷酸盐催化剂组合物或其焦化型式的提升管反应器中。一实施方案中,在加入提升管反应器之前使所述分子筛催化剂组合物或其焦化型式与液体或气体或其组合接触。优选所述液体为水或甲醇,所述气体为惰性气体如氮气。

一实施方案中,原料流(优选含氧化合物原料流)以蒸气或液体形式供入反应器中。蒸气形式的原料流称为原料气流。液体形式的原料流称为原料液流。与原料气流分开或一起供入反应器系统的原料液流的量在0.1至约85%重量、优选约1至约75%重量、更优选约1至约10%重量的范围内,基于包括其中所含任何稀释剂的原料流之总重。所述原料液流和气流优选是类似组成的,或者包含不同比例的相同或不同的原料流组合物及不同比例的相同或不同的稀释剂组合物。

进入反应器系统的原料流(优选含氧化合物原料流)优选在第一反应区内部分或全部转化成流出物流,与焦化的分子筛催化剂组合物一起进入分离容器。优选实施方案中,分离容器内的粒度分离器设计成使催化剂粒子与分离区内包含一或多种烯烃的流出物流分离并使催化剂粒子与流出物流中夹带的催化剂细粉分离。旋风分离器是优选的粒度分离器。旋风分离器一般留住催化剂粒子但不留住催化剂细粉。

分离容器内的重力效应也使催化剂粒子与流出物流分离。使催化剂粒子与流出物流分离的其它方法包括利用挡板、帽罩(cap)、和肘管等。

一实施方案中,所述流出物流离开反应器22时包含乙烯和丙烯、C4+烯烃、甲烷、C2+烷属烃、水、未反应的含氧化合物原料流、和含氧烃。另一实施方案中,所述反应器流出物流包含约30至约70%重量水、优选约35至约70%重量水、更优选约40至约65%重量水,表示为反应器流出物流总重的百分率。根据本发明的另一方面,所述反应器流出物流中夹带有催化剂细粉。反应器流出物流中催化剂(包括催化剂细粉)的重量用反应器流出物流加上所夹带催化剂的重量的百分率表示占约5%

重量或更少、优选约 2%重量或更少、更优选约 1%重量或更少、甚至更优选约 0.5%重量或更少。另一实施方案中，催化剂（包括催化剂细粉）的重量用反应器流出物流加上所夹带催化剂的重量的百分率表示占约 0.00005 至约 0.5%重量、优选约 0.0001 至约 0.1%重量。其中用液体级分总重的百分率表示的催化剂细粉重量为 10%重量或更低。

另一实施方案中，反应器流出物流中催化剂细粉的约 10%重量或更少、优选约 5%重量或更少、最优选约 1%重量或更少的粒度大于 40 微米，基于反应器流出物流中催化剂细粉之总重。

分离系统之一实施方案中，分离系统包括分离容器，分离容器的下部通常是汽提区。在汽提区使焦化的分子筛催化剂组合物与气体（优选蒸汽、甲烷、二氧化碳、一氧化碳、氢气或惰性气体如氩气之一或组合，优选蒸汽）接触从焦化的分子筛催化剂组合物中回收被吸附的烃，然后将催化剂组合物引入再生系统。另一实施方案中，所述汽提区在与分离容器分开的容器中，所述气体以 1 至约 20 000 hr^{-1} （基于气体的体积/焦化分子筛催化剂组合物的体积）的气时空塔速度（GHSV）优选在约 250 至约 750 $^{\circ}\text{C}$ 、优选约 350 至 650 $^{\circ}\text{C}$ 的升温下通过焦化的分子筛催化剂组合物。

所述转化过程尤其是反应器系统内所采用的转化温度在约 200 至约 1000 $^{\circ}\text{C}$ 、优选约 250 至约 800 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选约 250 至约 750 $^{\circ}\text{C}$ 、还更优选约 300 至约 650 $^{\circ}\text{C}$ 、甚至还更优选约 350 至约 600 $^{\circ}\text{C}$ 、最优选约 350 至约 550 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

所述转化过程尤其是反应器系统内所采用的转化压力在包括自生压力的宽范围内改变。所述转化压力基于除其中的任何稀释剂之外含氧化合物原料流中含氧化合物的分压。所述过程所采用的转化压力通常在约 0.1kPaa 至约 5MPaa、优选约 5 kPaa 至约 1MPaa、最优选约 20 kPaa 至约 500kPaa 的范围内。

重时空速（WHSV）特别是在反应区内分子筛催化剂组合物存在下使含氧化合物原料流转化的过程中定义为每小时加入反应区的除任何稀释剂之外含氧化合物原料流之总重/反应区内分子筛催化剂组合物中分子筛的重量。WHSV 保持在足以使催化剂组合物在反应器 22 内保持流

化状态的水平。

WHSV 通常在约 1 至约 5000 hr^{-1} 、优选约 2 至约 3000 hr^{-1} 、更优选约 5 至约 1500 hr^{-1} 、最优选约 10 至约 1000 hr^{-1} 的范围内。一优选实施方案中，WHSV 大于 20 hr^{-1} ，优选用于使包含甲醇和二甲醚的含氧化合物原料流转化的 WHSV 在约 20 至约 300 hr^{-1} 的范围内。

反应器系统内含氧化合物原料流包括稀释剂和反应产物的空塔气速 (SGV) 优选足以使所述反应器中反应区内的分子筛催化剂组合物物流化。所述过程中、特别是反应器系统内、更特别是提升管反应器内的 SGV 为至少 0.1 米/秒 (m/s)、优选大于 0.5 m/s、更优选大于 1 m/s、甚至更优选大于 2 m/s、甚至还更优选大于 3 m/s、最优选大于 4 m/s。参见例如 2000 年 11 月 8 日申请的 USSN 09/708 753，引入本文供参考。

用硅铝磷酸盐分子筛催化剂组合物使含氧化合物转化成烯烃的方法之一优选实施方案中，所述过程在至少 20 hr^{-1} 的 WHSV 和小于 0.016、优选小于或等于 0.01 的温度校准的归一化甲烷选择性 (TCNMS) 下操作。参见例如 US5 952 538，引入本文供参考。

用分子筛催化剂组合物使含氧化合物如甲醇转化成一或多种烯烃的其它方法描述在 2001 年 4 月 5 日公开的 W001/23500 (在至少 1.0 的平均催化剂原料暴露下减少丙烷) 中，引入本文供参考。

用某些分子筛催化剂组合物使含氧化合物转化成烯烃的过程导致碳质沉积物或“焦炭”在催化剂上积累。参考描述本发明一实施方案的图 2，焦化的分子筛催化剂或焦化的催化剂从反应器 22 的分离容器中排出，优选通过一或多个旋风分离器。焦化的催化剂沿管线 23 移动而引入再生器 21。在再生器 21 内，焦化的催化剂与再生介质 (优选含氧气体) 在通用的再生温度、压力和停留时间条件下接触。

再生介质的非限制性实例包括氧气、 O_3 、 SO_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_5 、空气、用氮气或二氧化碳、氧气和水稀释的空气 (US6 245 703)、一氧化碳和/或氢气之一或多种。再生条件是能从焦化的催化剂组合物中烧掉焦炭的条件，优选达到基于进入再生系统的焦化分子筛催化剂组合物之总重低于 0.5% 重量的水平。从再生器中排出的焦化分子筛催化剂组合

物构成再生分子筛催化剂组合物。

再生温度在约 200 至约 1500℃、优选约 300 至约 1000℃、更优选约 450 至约 750℃、最优选约 550 至 700℃的范围内。再生压力在约 15psia(103kPaa)至约 500psia(3448kPaa)、优选约 20psia(138kPaa)至约 250psia(1724kPaa)、更优选约 25psia(172kPaa)至约 150psia(1034kPaa)、最优选约 30psia(207kPaa)至约 60psia(414kPaa)的范围内。

催化剂包括分子筛催化剂在再生器 21 内的优选停留时间在约 1 分钟至几小时、最优选约 1 分钟至 100 分钟的范围内，所述气体中氧气的优选体积在约 0.01 至约 5%(摩尔)的范围内，基于气体的总体积。

一实施方案中，直接或间接地(例如与焦化催化剂一起)向再生器 21 中加入再生促进剂(通常是含金属如铂和钨等的化合物)。另一实施方案中，将新鲜的分子筛催化剂加入装有氧气和水再生介质的再生器中，如 US6 245 703 中所述，引入本文供参考。

继续参考图 2，催化剂包括催化剂粒子在再生器 21 内燃烧产生烟道气和再生催化剂，包括再生催化剂粒子和再生催化剂细粉。烟道气定义为再生器 21 的气态输出物。通过粒度分离器如旋风分离器使烟道气与再生催化剂粒子分离。旋风分离器留住催化剂粒子但允许烟道气沿管线 50 离开再生器 21。此外，再生催化剂细粉被携带在烟道气中离开再生器 21。

一旦烟道气和催化剂细粉沿管线 50 离开再生器 21，可选地在换热器(未示出)中使之冷却。从烟道气中除去再生催化剂细粉。一实施方案中，在涤气器 52 中除去再生催化剂细粉。涤气介质例如锅炉给水、骤冷水或淡水等含水组合物沿管线 53 供入涤气器 52 中。涤气介质与烟道气中的再生催化剂细粉接触而将再生催化剂细粉从烟道气洗入涤气器塔底流出物中，沿管线 56 输送。可按后面所述本发明原理在沉降装置内处理涤气器塔底流出物。

焦炭的燃烧是放热反应，一实施方案中，通过本领域的各种技术控制再生系统内温度，包括向再生器中供应冷却气，以间歇、连续或半连

续方式或其组合方式操作。一种优选技术涉及将再生催化剂从再生系统中取出并使再生催化剂通过催化剂冷却器形成冷却的再生催化剂。一实施方案中，催化剂冷却器是位于再生系统内部或外部的换热器。

一实施方案中，使冷却的再生催化剂返回再生器连续循环，或者(参见2000年6月6日申请的USSN 09/587 766)使冷却的再生催化剂的一部分返回再生容器连续循环，使冷却的再生催化剂的另一部分返回提升管反应器(直接或间接地)，或者使再生催化剂或冷却的再生催化剂的一部分与流出物流中的副产物接触(2000年8月24日公开的W000/49106)，均引入本文供参考。另一实施方案中，再生催化剂与醇(优选乙醇、1-丙醇、1-丁醇或其混合物)接触后引入反应器系统中，如2001年2月16日申请的USSN 09/785 122中所述，引入本文供参考。

再生系统的其它操作方法公开在US6 290 916中(控制湿度)，均引入本文供参考。

再生催化剂粒子从再生器21中排出而沿管线25返回反应器22中。另一实施方案中，从再生系统中排出的再生催化剂粒子直接返回提升管反应器中，可选地在通过催化剂冷却器之后返回。一实施方案中，用载气如惰性气体、原料气流、或蒸汽等半连续或连续地促进再生催化剂输入反应器22或反应器系统、优选一或多个提升管反应器中。

一实施方案中，通过控制再生催化剂或冷却的再生催化剂从再生系统输入反应器系统的流量使反应区内催化剂组合物上保持最佳焦炭含量。Michael Louge, Experimental Techniques, Circulating Fluidized Beds, Grace, Avidan and Knowlton, eds., Blackie, 1997(336-337)中描述了很多控制催化剂流量的技术，引入本文供参考。这称为完全再生模式。另一实施方案中，通过控制流入再生器的含氧气体流速使反应区内分子筛催化剂上保持最佳焦炭含量。这称为部分再生模式。

在所述过程的某一时刻从转化过程中取出催化剂组合物并测定其碳含量来测量焦炭含量或催化剂上碳质沉积物的含量。

一优选实施方案中，反应区内催化剂包含在约1至50%重量、优选

约 2 至 30%重量、更优选约 2 至 20%重量、最优选约 2 至约 10%重量范围内的焦炭或碳质沉积物,基于催化剂混合物之总重。参见例如 US6 023 005, 引入本文供参考。公认反应区内的催化剂由再生催化剂和有不同碳质沉积物含量的催化剂的混合物组成。因此测量的碳质沉积物含量代表个别催化剂粒子的平均含量。

如前面所述,反应器流出物流通过粒度分离器离开反应器 22 而沿管线 24 行进。反应器流出物流可选地通过换热器系统 26。根据一种实施方案,换热器系统 26 包括一或多个换热器、优选二至四个换热器、最优选二或三个换热器。可选地,换热器系统 26 使流出物流冷却产生冷却的流出物流。冷却的流出物流沿管线 28 从换热器系统 26 中排出。冷却的反应器流出物流被送入骤冷装置 30 中。

骤冷、压缩、和催化剂细粉与骤冷塔底流出物的分离

产物骤冷

含氧化合物至烯烃转化过程生成大量的水作为副产物。此外,大量的催化剂被携带在流出物流中。其中可通过骤冷装置 30 从反应器流出物流中除去水和催化剂细粉。“骤冷装置”是通过形成足量的液相与反应器流出物流的接触使反应器流出物流中的至少一部分物质冷凝从而除去反应器流出物流的一部分的装置。含氧化合物至烯烃产物流中骤冷装置之一例见 US6 121 504(直接产物骤冷)。与反应器流出物流接触而导致冷凝的液体物质称为“骤冷介质”。

在骤冷装置 30 中,通过与液态的骤冷介质接触(通常称为“直接接触传热”的一种形式)使反应器流出物流的至少一部分迅速冷凝。在骤冷装置 30 内骤冷时,反应器流出物流的至少一部分保持气态。反应器流出物流的一部分冷凝形成液体级分,一实施方案中它作为第一液流从骤冷装置中排出。气态的反应器流出物流部分与该液体级分分离。

在骤冷条件下处于气态的反应器流出物流部分通常包括轻烯烃、二甲醚、甲烷、CO、CO₂、乙烷、丙烷、及在骤冷装置 30 操作过程中未冷凝的任何水和未反应的含氧化合物原料流。在骤冷条件下处于液态的反应器流出物流中的化合物通常包括水、部分未反应的含氧化合物原料流

(通常为甲醇)、和一小部分含氧化合物转化副产物例如重烃(C5+)。此外,骤冷介质与反应器流出物流中的催化剂细粉接触而将催化剂细粉洗入液体级分中。因此,所述液体级分包含催化剂细粉。

根据本发明一实施方案,用骤冷塔作为骤冷装置。在骤冷塔内,反应器流出物流与液态的骤冷介质密切接触(即直接暴露于共同容积内,未被前面针对换热器所述壁隔开)。骤冷介质在低于骤冷塔内最低压力下骤冷介质的泡点温度和流出物流的露点温度的温度下引入骤冷塔中。骤冷介质的输入量足以使反应器流出物流迅速降至低于其露点温度从而使大部分反应器流出物流迅速冷凝。

一实施方案中,骤冷介质的温度低于骤冷装置内最低压力下骤冷介质的露点温度和反应器流出物流的水露点温度,使反应器流出物流中存在的大部分水冷凝。根据一种使用方法,骤冷介质在高于引入反应器流出物流的一或多个位置引入骤冷装置中,从而骤冷介质将在骤冷塔内降落而与在通过塔上升的反应器流出物流或包括烯烃在内的其气态部分接触。

骤冷塔通常包括促进骤冷介质与反应器流出物流或其部分密切接触的内构件,包括液体分布器和接触装置如挡板、塔板或结构填料。与液体骤冷介质密切接触促使催化剂细粉脱离反应器流出物流、进入自由流动的稀释剂液相而远离至少一部分气态烯烃。骤冷塔通常还包括其它元件例如用于使骤冷介质冷却再循环至骤冷塔中的换热器。

一种特殊实施方案中,所述骤冷介质是水。另一实施方案中,所述骤冷介质是从骤冷装置 30 中回收并冷却(从而再引入骤冷塔)的一部分水,其包含至少一部分从气态流出物流中分离出的催化剂细粉而称为回收的骤冷介质。回收的骤冷介质沿管线 29 取出。在换热器 31 内使回收的骤冷介质冷却而返回骤冷装置 30 中。可选地沿管线 33 供应附加的骤冷介质。

根据一种实施方案,所述骤冷在这样的条件下操作:使冷却的工艺气体再进入骤冷装置 30,在其中使流出水冷凝,使酸中和而且排除一些重质含氧化合物(C2-C4+醛、酮、醚&醇)。

如前面所述，骤冷介质沿管线 33 供入骤冷装置 30。骤冷介质与反应器流出物流接触而使反应器流出物流的温度迅速降至反应器流出物流的露点以下使所述流出物流冷凝而形成液体级分。所述液体级分包括骤冷装置 30 底部的液体组分以及骤冷装置底部的任何催化剂细粉。根据一种实施方案，液体级分中催化剂细粉的重量为约 5%重量或更低、优选约 2%重量或更低、更优选约 1%重量或更低，基于液体级分之总重。根据一种实施方案，液体级分中催化剂细粉的重量为约 10ppm 或更高，基于液体级分之总重。

参考图 2，液体级分沿管线 34 从骤冷装置 30 中排出形成第一液流。所述第一液流沿管线 34 输送至沉降槽 36 中。沉降槽是一种分离装置。分离装置是靠固体和液体的相对密度使固体与液体分离的任何装置。分离装置的例子包括沉降装置和离心分离器如离心机。一种分离装置是沉降装置，并且优选该沉降装置位于废水处理设施内。沉降装置定义为利用重力使固体颗粒与液体分离的装置。根据一种实施方案，所述沉降装置选自澄清器、沉降槽和沉降池。如前面所述，所述第一液流输送至沉降槽 36 中。另一实施方案中，再生催化剂细粉和来自涤气器 52 的涤气介质沿管线 56 送入沉降槽 36 中。或者，用管线 34 使再生催化剂细粉与涤气介质结合。再生催化剂细粉和涤气介质在管线 34 或沉降装置 36 内与第一液流结合时，结合液流称为第一液流。

催化剂细粉沉降至沉降槽 36 底部从第一液流中分离出催化剂细粉形成浓缩的催化剂细粉和第一液体部分。所述第一液体部分是在沉降槽 36 内使催化剂细粉沉降所得液体级分。浓缩的催化剂细粉沿管线 40 排出。

为帮助有效地从第一液流中除去催化剂细粉，沿管线 38 加入絮凝剂。絮凝剂定义为加入液体和固体混合物中使固体和液体的密度差增大从而改善沉降过程的物质。絮凝剂增强催化剂细粉至沉降槽 36 底部的沉降。根据一种实施方案，使用絮凝剂的情况下实现有效分离所用时间为约 2.5 小时或更短、优选约 2.0 小时或更短、更优选约 1.5 小时或更短、最优选约 1.0 小时或更短。本文所用有效分离属于液/固混合物中

液体部分与固体部分的分离。从固/液混合物中分离出包含所述固/液混合物中存在的约 1%重量或更少固体的液体部分时发生有效分离。

根据一种实施方案，因沉降作用所述第一液体部分有比第一液流中催化剂细粉浓度更低的催化剂细粉浓度。一实施方案中，所述絮凝剂是阳离子聚合物。优选所述絮凝剂是选自聚丙烯酰胺、氯化二烯丙基二甲基铵、表氯醇-胺、和双氰胺(dicandiamide)-甲醛的阳离子聚合物。

根据一种实施方案，催化剂细粉的重量与絮凝剂的重量之比低于给定絮凝剂导致剂量过量的量。加入比使固体粒子沉降所需量更多的絮凝剂时发生剂量过量。通常通过活化的淤泥或水流中存在的絮凝剂测量剂量过量。

第一液体部分从沉降装置中排出形成第二液流。根据一种实施方案，所述第二液流中催化剂细粉含量明显低于第一液流。另一实施方案中，第二液体部分中催化剂细粉的含量明显低于第一液体部分中催化剂细粉的含量。根据另一实施方案，所述第二液流基本上不含催化剂细粉。根据另一实施方案，所述第二液流是澄清的。

一实施方案中，第二液流沿管线 42 送入沉降池 44 中。催化剂细粉沉降至沉降池 44 底部从第二液流中分离出催化剂细粉形成浓缩的催化剂细粉和第二液体部分。所述第二液体部分是在沉降池 44 内使催化剂细粉沉降所得液体级分。

为帮助有效地从第二液流中除去催化剂细粉，沿管线 46 加入絮凝剂。絮凝剂增强催化剂细粉至沉降池底部的沉降。根据一种实施方案，使用絮凝剂的情况下实现有效分离所用时间为约 2.5 小时或更短、优选约 2.0 小时或更短、更优选约 1.5 小时或更短、最优选约 1.0 小时或更短。一实施方案中，所述絮凝剂是阳离子聚合物。优选所述絮凝剂是选自聚丙烯酰胺、氯化二烯丙基二甲基铵、表氯醇-胺、和双氰胺-甲醛的阳离子聚合物。

因沉降作用所述第二液体部分有比第二液流中催化剂细粉浓度更低的催化剂细粉浓度。第二液体部分从沉降装置中排出形成第三液流。根据一种实施方案，所述第三液流是澄清的。第三液流沿管线 48 流动，

在那里对所述水进一步处理以再利用或安全地释放至环境中。

如前面所述,使反应器流出物流骤冷除去反应器流出物流中的催化剂细粉和水而产生骤冷的流出物流。如下所述通过洗去酸性气体和另外的其它含氧化合物并干燥除去水进一步处理所述骤冷的流出物流。

产物洗涤和干燥

根据一种实施方案,使第一级分与酸气吸收剂或吸附剂接触利用酸气洗涤从骤冷的流出物流中除去第一级分中的酸性气体。此吸收剂或吸附剂的例子包括胺、碳酸钾、苛性物、氧化铝、分子筛、和膜,特别是由聚砜、聚酰亚胺、聚酰胺、玻璃态聚合物和醋酸纤维素形成的膜。包含胺和苛性化合物的溶液是优选的,更优选苛性化合物。

适用于本发明一实施方案的胺水溶液包含适用于吸收酸性气体的任何胺类化合物。例子包括链烷醇胺如三乙醇胺(TEA);甲基二乙醇胺(MDEA);二乙醇胺(DEA);单乙醇胺(MEA);二异丙醇胺(DIPA);和羟氨乙基醚(DGA)。有效浓度可在约0.5至约8mol/L水溶液的范围。

可在胺水溶液中加入哌嗪和/或单乙基乙醇胺(MMEA)以增强其吸收能力。本发明一实施方案中,这些添加剂以约0.04至约2mol/L水溶液的浓度包含在所述水溶液中。

可用于本发明的苛性化合物是能从烯烃物流中除去酸性气体的碱性化合物。此碱性化合物的非限制性实例包括氢氧化钠和氢氧化钾。

酸气处理后,希望利用水洗除去骤冷的流出物流中另外夹带的物质。可采用常规设备。但希望进一步从骤冷的流出物流中除去附加的水。

本发明还包括可选的干燥实施方案。该实施方案中,可利用固体或液体干燥系统从骤冷的流出物流中除去水和/或附加的含氧烃。

在固体干燥系统中,使已可选地经过酸气处理和水洗的骤冷流出物流与固体吸附剂接触进一步除去水和含氧烃至极低水平。该吸附过程通常在一或多个包含适合的固体吸附剂的固定床中进行。

吸附适用于脱除水和含氧烃至极低浓度并脱除用其它处理系统通常不能除去的含氧烃。优选地,作为本发明一部分的吸附系统有多个吸附床。多床允许连续分离而不需停止所述过程使固体吸附剂再生。作为

非限制性实例，三床系统通常有一个床在线、一个床离线再生、第三个床备用。

吸附床中所用的特定的一种或多种吸附剂固体取决于被除去的污染物的类型。用于除去水和各种极性有机化合物如含氧烃和吸收液的固体吸附剂的非限制性实例包括氧化铝、氧化硅、3A 分子筛、4A 分子筛、和铝硅酸盐。一实施方案中，用包含这些分子筛的混合物的床或有不同吸附剂固体的多床除去水以及各种含氧烃。

本发明一实施方案中，一或多个吸附床串联或并联排列。串联排列之一实例中，第一床用于除去最小和极性最大的分子，这些分子最易除去。后续床串联用于除去较大而且极性较小的含氧物质。一种排列的具体实例是先用 3A 分子筛选择性地除去水。该床后面是包含一或多个低选择性吸附剂如更大孔的分子筛例如 13X 和/或高表面积活性氧化铝如 Selexorb CD (Alcoa 的商品名) 的一或多个床。

另一实施方案中，第一床是能选择性地除去水和甲醇的 3.6A 分子筛。该床后面是一或多个如上所述 13X 或活性氧化铝床。

吸附床可在环境温度或所需升温下以向上或向下流动方式操作。吸附剂材料的再生可通过常规方法进行包括在升温下用干燥的惰性气流如氮气流处理。

在液体干燥系统中，用水吸收剂从骤冷的流出物流中除去水。水吸收剂可以是能从烯烃物流中除去水的任何液体。优选所述水吸收剂是多元醇或醇如乙醇或甲醇。

来自吸附床的烯烃优选包含低于约 100wppm 水、更优选低于约 10wppm 水、最优选低于 1wppm 水。优选离开吸附床的气流中存在低于约 10wppm 二甲醚、更优选低于约 5wppm、最优选低于约 1wppm。酸洗和干燥步骤产生干燥的烯烃物流。

产品回收

所述干燥的烯烃物流或烯烃产物流进一步处理以分离和提纯流出物流中的组分特别是乙烯和丙烯。有很多公知的回收系统、技术和序列适用于分离和提纯所述干燥流出物流中的烯烃。回收系统一般包括各种

分离、分馏和/或蒸馏塔、柱、分流器、或装置序列、反应系统和其它相关设备例如各种冷凝器、换热器、制冷系统或冷却序列、压缩机、分离鼓或罐、和泵等中的一种或多种或其结合。

回收系统中所用设备的非限制性实例包括脱甲烷塔(优选高温脱甲烷塔)、脱乙烷塔、脱丙烷塔、洗涤塔(通常称为碱洗塔)、吸收器、吸附器、膜、乙烯(C2)分流器、丙烯(C3)分流器、和丁烯(C4)分流器等之一或多种。

适用于主要回收烯烃优选重要的或轻质的烯烃如乙烯、丙烯和/或丁烯的各种回收系统描述在 US5 960 643(第二富乙烯物流)、US5 019 143、5 452 581 和 5 082 481(膜分离)、US5 672 197(与压力有关的吸附剂)、US6 069 288(除氢)、US5 904 880(回收的甲醇一步转化成氢气和二氧化碳)、US5 927 063(回收的甲醇送入气轮机发电厂)、和 US6 121 504(直接产物骤冷)、US6 121 503(无超精馏的情况下获得高纯烯烃)、和 US6 293 998(变压 (pressure swing) 吸附) 中, 均引入本文供参考。

通常伴随着大多数回收系统是附加产品、副产物和/或污染物与优选的重要产品的一起产生或累积。通常使优选的重要产品(轻烯烃如乙烯和丙烯)纯化用于派生的生产过程如聚合过程。因而, 回收系统的最优选实施方案中, 所述回收系统还包括净化系统。例如, 使尤其在含氧化合物至烯烃转化过程中产生的轻烯烃通过净化系统除去少量的副产物或污染物。

污染物和副产物的非限制性实例通常包括极性化合物如水、醇、羧酸、醚、碳氧化物、氨和其它氮化合物、腈、磷和氯化物。其它污染物或副产物包括氢气和烃如乙炔、甲基乙炔、丙二烯、丁二烯和丁炔。

包括净化系统例如烯烃净化系统的其它回收系统描述在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Volume 9, John Wiley & Sons, 1996, p249-271, 894-899 中, 引入本文供参考。净化系统还描述在例如 US6 271 428(二烯烃物流的净化)、US6 293 999(丙烯与丙烷分离)、和 2000 年 10 月 20 日申请的 USSN09/689 363(用水合催化剂清除气流), 均引入本文供参考。

在使一或多种含氧化合物转化成有 2 或 3 个碳原子的烯烃中,通常生成或产生一定量的烃、特别是烯烃、尤其是有 4 或更多碳原子的烯烃、和其它副产物。本发明回收系统中包括使反应器排出的流出物流中所含产物转化或使因使用的回收系统所产生的那些产物转化的反应系统。

一实施方案中,使烯烃产物流通过回收系统产生包含一或多种烃的物流、特别是包含 3 或更多碳原子(C3+)烃的物流。该实施方案中,使含 C3+烃的物流通过第一分馏区产生粗 C3 烃和含 C4+烃的物流,使含 C4+烃的物流通过第二分馏区产生粗 C4 烃和含 C5+烃的物流。所述 4 或更多碳数的烃包括丁烯如丁烯-1 和丁烯-2、丁二烯、饱和丁烷、和异丁烷。

转化过程特别是含氧化合物至烯烃转化过程中排出的流出物流通常有少量的有 4 或更多碳原子的烃。有 4 或更多碳原子的烃的量通常在少于 30%重量、优选少于 25%重量、更优选少于 20%重量、最优选少于 15%重量,基于含氧化合物至烯烃转化过程排出的流出物流之总重(除水之外)。特别是在利用分子筛催化剂组合物使含氧化合物转化成烯烃的转化过程中,所得流出物流通常包含大量的乙烯和/或丙烯和少量的 C4 及更高碳数的产物和其它副产物(除水之外)。

上述任一过程(优选转化过程)产生的优选轻烯烃是包含 CX 烯烃的高纯度重要烯烃产品,其中 x 为 2 至 4 的数,其含量大于 80%重量、优选大于 90%重量、更优选大于 95%重量、最优选不低于约 99%重量,基于烯烃总重。烯烃的纯度优选是使所述烯烃可用于下述一或多种应用的等级。

烯烃产品的应用

适用于回收系统之后的公知反应系统主要取较低价值的产品使之转变成较高价值的产品。例如,用 C4 烃(丁烯-1 和丁烯-2)生产有 8 至 13 个碳原子的醇和其它特殊化学品,用异丁烯生产汽油添加剂甲基叔丁基醚,在选择氢化装置中使丁二烯转化成丁烯-1 和丁烯-2,丁烷适合作燃料。

取较低价值产品使之转变成较高价值产品的反应系统的非限制性实例包括 US5 955 640(使 C4 产品转化成丁烯-1)、US4 774 375(使异

丁烷和丁烯-2 烷基化形成烷基化汽油)、US6 049 017(使正丁烯二聚)、US4 287 369 和 5 763 678(用二氧化碳和氢气使高级烯烃羰基化或醛化制备羰基化合物)、US4 542 252(多级绝热过程)、US5 634 354(烯烃-氢气回收)、和 Cosyns, J. et al., Process for Upgrading C3, C4 and C5 Olefinic Streams, Pet. & Coal, Vol. 37, No. 4(1995)(使丙烯、丁烯和戊烯二聚或低聚), 均引入本文供参考。

一或多种烯烃产品的其它应用公开在 US6 121 503(用烷属烃与烯烃之重量比小于或等于 0.05 的烯烃产品生产塑料)、US6 187 983(向反应系统施加电磁能)、1999 年 4 月 15 日公开的 W099/18055(流出物流中的重烃供入另一反应器)、2001 年 8 月 23 日公开的 W001/60770 和 2000 年 7 月 28 日申请的 USSN09/627 634(高压)、2000 年 2 月 22 日申请的 USSN09/507 838(分级注射原料)、和 2001 年 2 月 16 日申请的 USSN09/785 409(同时供入丙酮), 均引入本文供参考。

另一实施方案中, 所生产的烯烃送入一或多种聚合工艺用于生产各种聚烯烃。(参见例如 2000 年 7 月 13 日申请的 USSN09/615 376, 引入本文供参考。)

聚合方法包括溶液、气相、淤浆相和高压法或其组合。特别优选的是一或多种烯烃的气相或淤浆相聚合, 其中至少一种烯烃是乙烯或丙烯。聚合方法包括以下文献中所述非限制性实例: US 4 543 399、4 588 790、5 028 670、5 317 036、5 352 749、5 405 922、5 436 304、5 453 471、5 462 999、5 616 661、5 627 242、5 665 818、5 677 375、5 668 228、5 712 352 和 5 763 543 及 EP-A-0 794 200、EP-A-0 802 202、EP-A2-0 891 991 和 EP-B-0 634 421 描述气相聚合法; US 3 248 179、4 613 484、6 204 344、6 239 235 和 6 281 300 描述淤浆相聚合法; US 4 271 060、5 001 205、5 236 998 和 5 589 555 描述溶液相聚合法; 和 US 3 917 577、4 175 169、4 935 397 和 6 127 497 描述高压相聚合法; 均引入本文供参考。

这些聚合过程使用聚合催化剂, 可包括上述分子筛催化剂之任一或组合, 但优选的聚合催化剂是齐格勒-纳塔、菲利普型、茂金属、茂金

属型和高级的聚合催化剂及其混合物。聚合催化剂的非限制性实例描述在 US 3 258 455、3 305 538、3 364 190、3 645 992、4 076 698、4 115 639、4 077 904、4 482 687、4 564 605、4 659 685、4 721 763、4 879 359、4 960 741、4 302 565、4 302 566、4 302 565、4 302 566、4 124 532、4 302 565、5 763 723、4 871 705、5 120 867、5 324 800、5 347 025、5 384 299、5 391 790、5 408 017、5 491 207、5 455 366、5 534 473、5 539 124、5 554 775、5 621 126、5 684 098、5 693 730、5 698 634、5 710 297、5 714 427、5 728 641、5 728 839、5 753 577、5 767 209、5 770 753 和 5 770 664、5 527 752、5 747 406、5 851 945 和 5 852 146 中，均引入本文供参考。

一优选实施方案中，本发明包括一种在聚合反应器内在聚合催化剂体系存在下使一或多种烯烃聚合生产一或多种聚合物产物的方法，其中所述一或多种烯烃是通过用沸石或沸石型分子筛催化剂组合物使醇特别是甲醇转化制得的。该优选的聚合方法是气相聚合法，所述烯烃至少之一是乙烯或丙烯，优选所述聚合催化剂体系是负载型茂金属催化剂体系。该实施方案中，所述负载型茂金属催化剂体系包含载体、茂金属或茂金属型化合物和活化剂，优选所述活化剂为非配位阴离子或铝氧烷或其组合，最优选所述活化剂为铝氧烷。

聚合条件随聚合方法、聚合催化剂体系和所生产的聚烯烃而改变。典型的聚合压力条件在约 100psig(690kPag) 至大于约 1000psig(3448kPag)、优选约 200psig(1379kPag) 至大于约 500psig(3448kPag)、更优选约 250psig(1724kPag) 至大于约 350psig(2414kPag) 的范围内改变。典型的聚合温度条件在约 0 至约 500℃、优选约 30 至约 350℃、更优选约 60 至 250℃、最优选约 70 至约 150℃ 范围内改变。该优选的聚合方法中，每小时生产聚合物的量大于 25 000 lbs/hr(11 300Kg/hr)、优选大于 35 000 lbs/hr(15 900Kg/hr)、更优选大于 50 000 lbs/hr(22 700Kg/hr)、最优选大于 75 000 lbs/hr(29 000Kg/hr)。

上述聚合方法生产的聚合物包括线性低密度聚乙烯、弹性体、塑性

体、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯和聚丙烯共聚物。所述聚合方法生产的丙烯型聚合物包括无规立构聚丙烯、全同立构聚丙烯、间同立构聚丙烯、和丙烯的无规、嵌段或抗冲共聚物。

典型的乙烯型聚合物密度在 0.86 至 0.97g/cc 的范围内,通过凝胶渗透色谱法测量的重均分子量与数均分子量之比 (M_w/M_n) 大于 1.5 至约 10,通过 ASTM-D-1238-E 测量的熔体指数 (I_2) 在 0.01 至 1000dg/min 的范围内,熔体指数比 (I_{21}/I_2) (I_{21} 通过 ASTM-D-1238-F 测量) 为 10 至小于 25,或者 I_{21}/I_2 大于 25、更优选大于 40。

通过所述聚合方法生产的聚合物适用于薄膜、片材和纤维挤出和共挤等成型操作以及吹塑、注塑和旋转式模塑;薄膜包括通过共挤或层压形成的吹制或流延薄膜,适合作为收缩薄膜、贴紧薄膜、拉伸薄膜、密封薄膜、定向膜、快餐包装、重物袋、食品杂货袋、焙烤和冷冻食品包装、医疗包扎、工业内衬、膜等用于接触食品和不接触食品的应用;纤维包括熔纺、溶液纺丝和熔喷纤维操作以织造或非织造形式用于生产滤料、尿布织物、医用服装、土工布等;挤出制品包括医用管、电线电缆包层、地膜、和池塘衬里;模塑制品包括瓶、容器、大型中空制品、硬质食品容器和玩具等形式的单和多层结构。

除聚烯烃之外,还可由上述方法之任一(特别是所述转化法、尤其是 GTO 法或 MTO 法)回收的烯烃形成各种其它烯烃衍生产物。包括但不限于醛、醇、乙酸、线性 α -烯烃、乙酸乙烯酯、二氯乙烯和氯乙烯、乙苯、环氧乙烷、枯烯、异丙醇、丙烯醛、烯丙基氯、环氧丙烷、丙烯酸、乙丙橡胶、和丙烯腈、及乙烯、丙烯或丁烯的三聚体和二聚体。

本发明的以上描述包括但不限于附图和实施例,旨在说明本发明的一或多种具体实施方案而非限制性的。虽然已按照公开的优点、特征和应用的描述对本发明进行的说明,但本发明可用于其它情况对本领域普通技术人员来说是显而易见的。可在不背离本发明范围的情况下进行其它修改和改进。

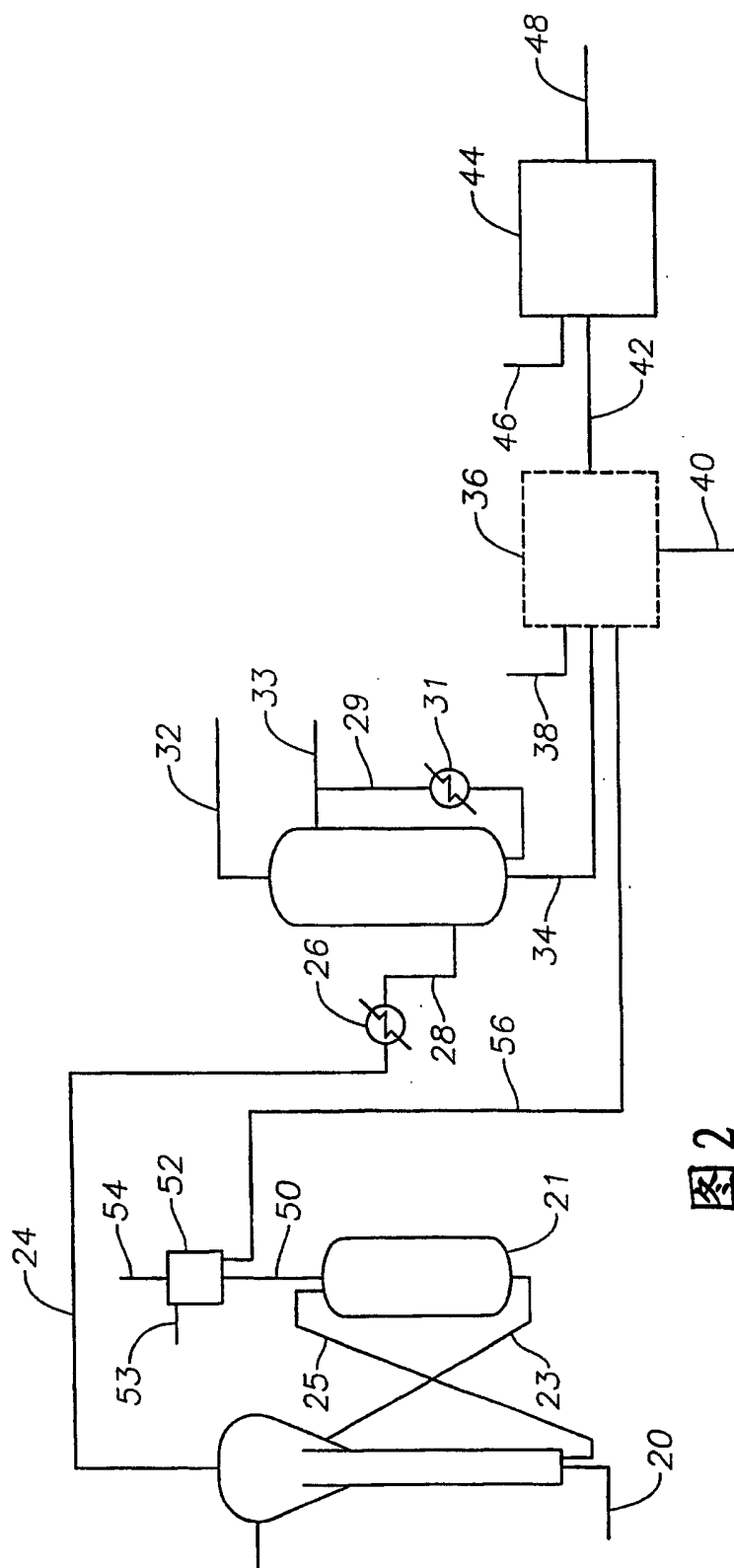
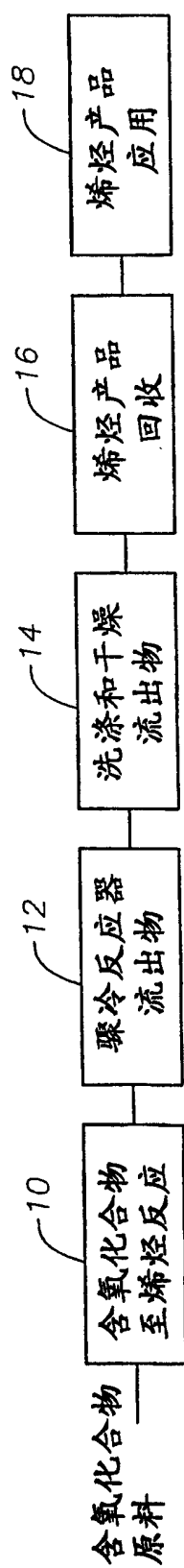


图 2