

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 11/02

C07C 1/20 B01J 29/85



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99815451.2

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1163458C

[22] 申请日 1999.1.11 [21] 申请号 99815451.2

[86] 国际申请 PCT/RO1999/000001 1999.1.11

[87] 国际公布 WO2000/041986 英 2000.7.20

[85] 进入国家阶段日期 2001.7.6

[71] 专利权人 卡萨尔化学股份有限公司

地址 瑞士卢加诺贝索

[72] 发明人 G·鲍伯 R·加奈

D·伊万尼斯库 G·伊格纳提斯库

R·伯伊鲁 R·伯杰加

审查员 刘元霞

[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 杜京英

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称 在流化床反应器中从甲醇制备低级  
烯烃的催化方法

[57] 摘要

通过在基于 SAPO - 34 沸石的微球状催化剂上、在流化床反应器 - 再生器系统中发生持续的反应 - 再生, 将甲醇转化成具有 93 - 100% 转化度和大于 90% 选择性的 C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> 低分子烯烃, 其中大于 80% 是乙烯和丙烯。通过反应温度和进料空间速度的改变而在相对较大的范围, 0.69 - 1.36, 内改变乙烯/丙烯的比例。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种使用包含SAPO-34沸石的微球状催化剂由甲醇转化制备低级烯烃的方法, 该方法包含将甲醇与所述催化剂的流化或移动床层相接触的步骤, 特征在于所述SAPO-34沸石是由氧化铝、二氧化硅和预制的模板磷酸四乙基铵制备的。

2. 根据权利要求1的方法, 包含更进一步的步骤:

-用空气连续再生所述床层的催化剂, 和

-用新的催化剂替换一部分已经使用过的催化剂, 以保持催化剂活性和选择性的恒定。

3. 根据权利要求2的方法, 其中用空气的再生是在480-610℃进行的。

4. 根据权利要求2或权利要求3的方法, 其中所述的接触和再生步骤分别在反应器和再生器中进行, 催化剂在所述反应器和所述再生器之间连续循环。

5. 根据权利要求1-3任一项的方法, 其中甲醇在400-490℃的温度和0.6-2.7h<sup>-1</sup>的液体空间速度与所述的催化剂接触。

6. 根据权利要求4的方法, 其中甲醇在400-490℃的温度和0.6-2.7h<sup>-1</sup>的液体空间速度与所述的催化剂接触。

7. 根据权利要求1的方法, 其中预制的模板磷酸四乙基铵由三乙胺、溴乙烷和磷酸制备。

8. 根据权利要求1的方法, 其中的微球状催化剂是通过以下步骤得到的:

-在压力和400-450℃雾化所述SAPO-34沸石和硅石的混合物以形成微球,

-在350-580℃煅烧所述的微球以除去模板得到所述的微球状催化剂。

## 在流化床反应器中从甲醇制备低级烯烃的催化方法

### 发明背景

#### 发明领域

本发明涉及一种在具有持续的催化剂再生的流化床反应器中，使用SAPO-34沸石将甲醇转化为烯烃的方法。

#### 发明背景技术

低级烯烃，即乙烯和丙烯，是聚合物生产的重要原料。

工业中，乙烯和丙烯是在所谓的烃热解工艺中通过 $C_2-C_4$ 链烷烃和石油馏分的蒸汽裂化得到的。将来随着石油储备的不足，烯烃需求量持续上升，使得研究人员对源自非石油原料的新的烯烃生产技术感兴趣。

$C_2-C_4$ 烯烃生产的其中一个更吸引人的方法是基于甲醇的催化转化，因为甲醇是在先进的技术中制造的，该先进的技术具有高达800,000mt/年单线的能力，并具有广泛的原料可利用性，像天然气包括甲烷、煤和可再生的生物物质。

仅仅在源于莫比尔石油 (Mobil Oil) 公司研究人员的高硅沸石ZSM-5合成之后，甲醇转化成具有工业可接受产率的高级烯烃才变为可能 (美国专利3,702,886)。这之后，许多其他类型的沸石也在甲醇至烯烃的反应中被测试，如ZSM-34 (美国专利4079096)，丝光沸石 (罗马尼亚专利87685，美国专利3244766)，菱钾沸石 (美国专利4079096)，砷-硅酸盐 (德国申请公开2830830)，硼-硅酸盐 (德国申请公开2830787)。在基于合成铝-硅酸盐的许多专利，如美国专利4062905, 3979472, 3911041和德国申请公开2755299, 2615150中也要求了甲醇至烯烃的转化。

这些催化剂在烯烃中显示出低选择性，且其必须在470-570℃下，用空气周期性地再生。

为了提高烯烃的选择性和增加催化剂的有效循环，大量研究了改变沸石和反应条件的许多方法。通过沸石的硅化作用 (美国专利4100219, 4145315)，由铝提取增加Si/Al的原子比例 (美国专利4447669，德国申请公开 2935863)，用Cs, Ba, Pb, Tl (美国专利4066714)，B, Mg (美国专利4049573，德国专利 3300892)，

Hf, Zr (美国专利4481376, 德国申请公开3300982) 浸渍或离子交换, 用惰性材料稀释催化剂 (美国专利4025572), 用蒸汽 (英国专利2127036) 或HF (美国专利4486617) 的部分钝化, 而得到了令人感兴趣的结果。用Mg-Mg或Mg-Sb的复杂处理 (罗马尼亚专利87413) 已经给出了良好的结果。改变某些反应参数, 例如在大气压下的使用 (美国专利4025575), 进料的蒸汽稀释 (美国专利4083889) 或用空气 (美国专利4433189)、氧气 (美国专利4049735) 和乙醛 (美国专利4374295) 稀释。

源于联合碳化物公司研究人员的称作SAPO-沸石 (美国专利4310440, 4440871) 的Si-Al-P沸石的合成已经打开了甲醇转化至烯烃, MTO方法的前景。中国的研究人员第一次证明了SAPO-34沸石, 在实践中, 它是直到甲醇总计转化为89%的C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烯烃得到的, 其中57-59%为乙烯且乙烯/丙烯的摩尔比为2.24-2.31 (应用催化, Vol. 40, Nr. 1-2, 1988, p. 316)。由于催化剂的焦化, 有效循环仅仅为1-2小时。

美国专利4440871中合成的SAPO-34沸石的使用提出了与有关热和蒸汽稳定性和烯烃选择性相反的文献数据。必须强调的是沸石的合成是用昂贵的材料, 如异丙醇铝, 氢氧化四乙铵或奎宁环进行的。由于铵离子交换和补充煅烧步骤的必要性, 反应混合物用NaOH中和使得SAPO-34的生产技术变得复杂。

热分析 (Gr. Pop等, 催化的发展, Bucharest, 1, 1993, p. 1) 显示出结晶小于4微米的SAPO-34沸石具有良好的热和蒸汽稳定性。

在具有固定的床层催化剂的管式反应器中和流化床中具有催化剂再生的流化床反应器中实现MTO-过程。将蒸发的甲醇进料与沸石催化剂混合, 装料到提升管接触区域的底部, 以形成穿过提升管向上流的混悬液 (美国专利4328384)。在甲醇至烯烃的反应中, 具有固定床层催化剂的反应器有许多不利之处, 因为反应热的除去是困难的且频繁的催化剂再生使生产能力降低。在有效循环中, 逐渐增加的在催化剂上沉积的焦炭持续改变了反应产物组成。

流化床反应器和持续的催化剂再生消除了这些不利条件, 但是在提升管反应器中不能够实现最佳的反应条件。

流化床反应中的动力研究已经显示出在大约2秒的较短反应时间内, 有最大量的乙烯形成。(C. Tsakiris等, Proc. IFAC Symposium DYCORN 92 College Park, Maryland, April 1992), 这在提升管反应器中是不能够得到的。提升管反应

器中决定产物选择性的两个重要反应参数，接触时间和温度，不能够很好地控制。

包括SAPO-34的所有合成沸石在甲醇转化至烯烃中具有较低的选择性。通过沸石的改性可以增加其选择性。例如PCT/US96/19673教授了一个方法，其中通过用Ni进行离子交换来改性SAPO-34沸石，然后在甲醇转化至乙烯+丙烯中给予了催化剂大于30%的选择性。

在美国专利5095163中，SAPO-34催化剂在650-775℃时，在空气或蒸汽中，经过3-50小时水热处理，催化剂酸度从大约5.2meq. NH<sub>3</sub>/cc降低到1.8meq. NH<sub>3</sub>/cc，在甲醇转化中，C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>烯烃的选择性从63%增加到80%。美国专利4873390使用SAPO-34沸石的选择性cooking直到催化剂中5-30%cooke，以从6.04%提高甲醇转化成乙烯到46.65%，从15.43%提高甲醇转化成丙烯到50.60%。得到83.7%的最大的乙烯+丙烯的选择性。

因此，本发明涉及以下方面：

①一种使用包含SAPO-34沸石的微球状催化剂由甲醇转化制备低级烯烃的方法，该方法包含将甲醇与所述催化剂的流化或移动床层相接触的步骤，特征在于所述SAPO-34沸石是由氧化铝、二氧化硅和预制的模板磷酸四乙基铵制备的。

②根据①的方法，包含更进一步的步骤：

- 用空气连续再生所述床层的催化剂，和
- 用新的催化剂替换一部分已经使用过的催化剂，以保持催化剂活性和选择性的恒定。

③根据②的方法，其中用空气的再生是在480-610℃进行的。

④根据②或③的方法，其中所述的接触和再生步骤分别在反应器和再生器中进行，催化剂在所述反应器和所述再生器之间连续循环。

⑤根据前述任一项的方法，其中甲醇在400-490℃的温度和0.6-2.7h<sup>-1</sup>的液体空间速度与所述的催化剂接触。

⑥根据①的方法，其中预制的模板磷酸四乙基铵由三乙胺、溴乙烷和磷酸制备。

⑦根据①的方法，其中的微球状催化剂是通过以下步骤得到的：

- 在压力和400-450℃雾化所述SAPO-34沸石和硅石的混合物以形成微球，
- 在350-580℃煅烧所述的微球以除去模板得到所述的微球状催化剂。

#### 发明概述

本发明消除了这些困难，因为催化剂是从廉价原料，如工业氧化铝，含水的硅溶胶和模板(template)中得到的，磷酸四乙基铵是“在原位”制备的：

由溴乙烷和三乙胺制备。甲醇的转化和持续的催化剂再生是在没有提升管的流化床反应器中进行的，将甲醇进料注入到紧密的床层催化剂中。

#### 工业实用性

所要求的方法可以通过新的更加经济的途径在工业中应用，从而由石油化学和合成燃料的基础原料得到乙烯和丙烯。

#### 发明详述

催化剂的合成仅仅是用廉价的，工业原料即三乙胺，溴乙烷，浓磷酸，大于70%重量，水合氧化铝和硅溶胶制备的，所有均具有非常低的、0.01%以下的Na含量，进行的。可以用氨水稳定浓的硅溶胶，在本专利条件的情况下，通过Si-Al-P无定形凝胶的水热处理，在相对较短的沸石化处理时间内，得到SAPO-34沸石的活性的、H形式。在350-580℃煅烧除去有机模板之后，所得到的沸石作为催化剂使用。在二氧化硅基质中，在400-450℃下将沸石雾化成微球。在结晶，煅烧，雾化步骤中的无定形凝胶组合物和反应条件，可以确保得到用于甲醇转化至烯烃的活性和选择性催化剂，其具有适宜于流化床过程的颗粒化曲线和良好的热和机械耐受性。

甲醇转化至主要为乙烯和丙烯的低级烯烃的过程，是在包括反应器-再生器系统的流化床中进行的，其具有焦化催化剂从反应器到再生器的和再生催化剂从再生器到反应器的持续循环。将甲醇进料和再生空气注入到催化剂的紧密床层中。这个系统确保催化剂床层中的恒定温度和大约2秒的接触时间。反应器和再生器提升管仅仅防止流的转向。由于提升管中蒸汽或氮气的净化，通过吸附进反应器中的甲醇和烃及吸附进再生器中的氧气净化催化剂。由此避免了再生器中的燃烧而导致的甲醇损失。也可以通过吸附进再生器中催化剂上的氧气来避免反应器中甲醇的燃烧。通过再生器中吸附在催化剂上的氧气可以避免反应器中甲醇的燃烧。催化剂的净化确保在反应产物中非常低的碳氧化物，这对于烯烃分离的成本具有补充降低作用。为了恒定保持催化剂的活性，可从反应器或再生器中除去较小的量，同时加入等量的新催化剂。反应器和再生器具有接收甲醇转化和焦燃烧的热反应的内部装置。

下列实施例举例说明，但是不限制本发明。

#### 实施例

### 实施例1

通过已知的方法从三乙胺，溴乙烷和73%磷酸制备25%的四乙胺磷酸盐水溶液。

在软化水中悬浮65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 水合氧化铝和40%三羟铝石，并在搅拌条件下加料到于3500 l高压釜的磷酸四乙基铵溶液中，然后加入用氨水稳定的28% $\text{SiO}_2$ 硅溶胶。用磷酸将最终的悬浮液PH固定在6.3-6.5。

混悬液中组分的摩尔比为：



在6个连续的步骤中进行沸石化：结晶的第一个步骤在198-205℃时从15%的整个悬浮液开始。20小时之后，在30-40℃冷却高压釜，并加入一新的量的混悬液。在相同的条件下继续沸石化过程。该操作被重复5次。整个沸石化过程，包括步骤间的冷却，大约是100小时。

通过XRD技术的所得产品的分析对照，显示出多于90%的SAPO-34沸石和大约7%未反应的三羟铝石。

表1列出了在所得SAPO-34沸石的XRD-光谱中的特征带，和用于对照的美国专利4440871中报道的SAPO-34光谱。

表1. XRD-光谱中的特征带 (Cu灯, Cu  $k_{\alpha}$ =1.5418)

美国专利4440871			样品, 实施例1		
2 $\theta$	d, Å	100Xi/I0	2 $\theta$	d, Å	100Xi/I0
9.45-9.65	9.36-9.17	81-100	9.63	9.18	100
12.8-13.05	6.92-6.78	8-20	12.87	6.88	18
13.95-14.20	6.35-6.24	8-23	14.17	6.25	21
16.0-16.2	5.54-5.47	25-54	16.16	5.4	47
17.85-18.15	4.97-4.89	11-26	18.3	4.89	22
19	4.67	0-2	-	-	-
20.55-20.9	4.32-4.25	44-100	20.67	4.3	97
22.05-22.50	4.03-3.95	0-5	22.33	3.98	4
23.0-23.15	3.87-3.84	2-10	23.15	3.84	8
24.95-25.4	3.57-3.51	12-87	25.38	3.52	26
25.8-26.0	3.45-3.43	14-24	25.97	3.43	17
27.5-27.7	3.243-3.220	1-4	27.68	3.22	4
28.05-28.4	3.181-3.143	1-12	28.4	3.14	4
29.2-29.6	3.058-3.018	3-9	29.15	3.06	4
30.5-30.7	2.931-2.912	19-75	30.67	2.91	29
31.05-31.4	2.880-2.849	15-28	31.25	2.86	22
32.2-32.4	2.780-2.763	1-5	32.42	2.76	3
33.4-33.85	2.683-2.648	0-6	33.66	2.66	4
34.35-34.65	2.611-2.589	4-15	34.48	2.6	7
36.0-36.5	2.495-2.462	2-11	36.33	2.47	4
38.8-38.9	2.321-2.315	0-2	38.8	2.32	2
39.6-39.7	2.276-2.070	2-4	39.76	2.27	5

微晶体的大小在1-3微米之间(图1)。图2显示通过在空气和蒸汽中煅烧,沸石是稳定的。

在沸石化阶段,产生了具有16.7%固体的沸石混悬液,该固体以6.7 l/m<sup>2</sup>小时的滤过速度而被分离。用软化水清洗和空气干燥后,得到具有57%湿度的沸石

糊剂。

以沸石:SiO<sub>2</sub> 60-40的重量比, 将用氨水稳定的28%SiO<sub>2</sub>硅溶胶与沸石的潮湿糊剂混合, 用40%硝酸固定PH在6.3, 并在进口400-450℃和出口175-180℃、压力下用热空气雾化。注入压力为4-4.5巴, 雾化器以50kg/hour的生产力干燥催化剂。最终在两个恒定的水平, 350-400℃ 3小时和580℃ 10小时, 以100℃/min的加热速度煅烧催化剂。催化剂的冷却时间是4小时。催化剂制备使用的所有原料具有0.01%以下的Na含量。图3显示出所得到的微球状催化剂具有良好的流动性能和颗粒化曲线。

图4是具有流化床层催化剂系统的反应-再生流程图, 该流化床层催化剂系统是用于甲醇转化至烯烃, MTO方法, 本发明一部分的。根据图4, 反应器R1填充100 l催化剂, 再生器R2具有30 l催化剂。通过进行流化形成紧密的流体床层催化剂2-2'和上部的分界面3-3'。在R1中将紧密的流化床层催化剂的温度固定在440℃, 在R2中固定在480-610℃。R1和R2中的温度是通过内部热交换器9-9'中的循环加热-冷却剂控制的。甲醇和再生空气是通过连接5-5'和筛网4-4'分别以100 l/小时和1000 NI/小时进料的。

反应器和再生器之间的催化剂循环是通过用氮气作为提升用气体通过转移线12-12'进行的。通过用调节器11-11', 它充当催化剂流速调节阀10-10', 保持恒定的压降而在R1和R2中得到催化剂床层的自动控制水平。在R1和R2的顶部排出输送的催化剂和反应产品, 并在旋风分离器系统6-7和6'-7'中分离。穿过管线8-8', 输送的催化剂在反应器-再生器反应区域中循环。在每48小时中, 大约2 kg催化剂从分离旋风器7或7'的底部排出, 用等量的新催化剂通过装料装置15或15'替换。从而补偿催化剂的不可逆钝化。

管线13中的焦化的催化剂具有4.3重量%的焦, 管线13'中的再生催化剂具有1.7重量%的焦保留水平。在热交换器14中冷却从旋风分离器7中排出的反应产物, 并在分离器16中分离成不凝结 (uncondensed) 的烃部分和液体部分, 该液体部分包含工艺水, 二甲醚和未转化的甲醇。将气态烃部分输送到常规的烯烃分离单位中。通过蒸馏从液体部分中分离出甲醇和二甲醚并将其循环至反应器R1中。

将在热交换器16'中冷却之后并在柱14'中洗涤的再生气体排到大气中。

表2给出了物流组成。

表2. 实施例1中得到的流出物组成

组分	不凝结的有机相容器16, 重量%	液相容器16, 重量%	再生气体, 退出旋风分 离器7', 重量%
氧	-	-	1.5
氮	-	-	82.7
一氧化碳	-	-	4.3
二氧化碳	-	-	11
氢	0.2	-	0.5
甲烷	1.6	-	-
乙烷	0.3	-	-
乙烯	46.8	-	-
丙烷	2.5	-	-
丙烯	40	-	-
丁烷	0.53	-	-
1-丁烯	1.74	-	-
异-丁烯	0.71	-	-
2-丁烯	4.04	-	-
C <sub>5</sub> +烃	1.58	-	-
甲醇	-	0.5	-
二甲醚	-	-	-
水	-	99.5	-

### 实施例2

使用实施例1的装置和催化剂, 通过温度和空间速度的改变, 而在相对较大的0.69-1.29范围内, 改变乙烯/丙烯的比例。

表3中给出了一些举例结果。

表3. 不同反应条件下的反应产品组成

实验号	1	2	3	4	5	6
a. 反应条件						
温度, °C	400	405	410	435	470	490
LHSV, h <sup>-1</sup>	1.1	0.6	1	1.9	1.5	2.7
b. 不凝结的有机相分析, 重量%						
氢	0.08	0.23	0.13	0.12	0.71	0.1
碳氧化物	-	-	-	0.14	0.21	-
甲烷	0.62	1.78	0.81	1.12	2.42	0.91
乙烷	0.26	0.9	0.42	0.64	-	-
乙烯	28.3	48.5	34.1	43	42.45	36.8
丙烷	2.3	5.3	2.4	2.43	5.9	2.27
丙烯	41.2	35.7	42.9	42	32.95	45.4
丁烷	0.9	0.88	0.8	0.68	0.8	0.72
1-丁烯	1.94	1.19	1.75	1.63	1.94	1.7
异-丁烯	0.77	1.23	0.75	0.44	1.04	0.2
2-丁烯	7.22	2.56	6.68	4.87	7.13	5.2
C <sub>5</sub> +烃	2.41	0.95	2.84	1.58	4.45	1.75
二甲醚	14	0.78	6.42	1.35	-	4.95
c. 液相分析, 重量%						
二甲醚	1.5	-	0.5	-	-	-
甲醇	12	3	9	1.5	0.1	1.5
水	86.5	97	90.5	98.5	99.9	98.5
d. 催化剂上沉积的焦, 重量%						
反应器R1存在(exist)	4.9	5	4.8	4.5	4.6	4.7
再生器R2存在(exit)	1.2	2.8	0.6	0.9	1.2	1.9
e. 乙烯/丙烯的比例						
	0.69	1.36	0.79	1.02	1.29	0.81
f. 甲醇的转化						
	93.3	98.3	95	99.2	100	99.2

### 参考文献

1. Brent M. Lok, Celeste M. Messina, Robert L. Pation, Richard T. Gajek, Thomas R. Cannan, Edith M. Flanigen(联合碳化物公司), 美国专利第4440871号(1984年4月3日), 国际分类号B01J27/14; 美国分类号502/241.
2. Ajit V. Sapre(莫比尔公司), 美国专利第4590320号(1986年5月20日), 国际分类号C07C1/20; 美国分类号585/324; 585/315.
3. Nicholas Davidiuk, James Haddad(莫比尔公司), 美国专利第4328384号(1982年5月4日), 国际分类号C07C1/20; 美国分类号585/469; 585/639; 585/733.

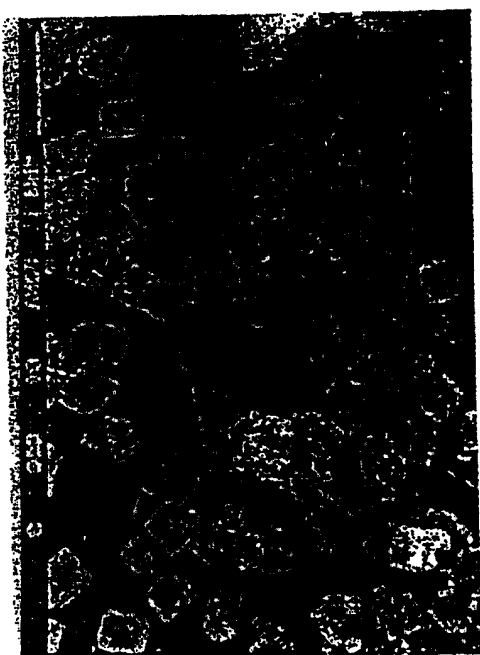
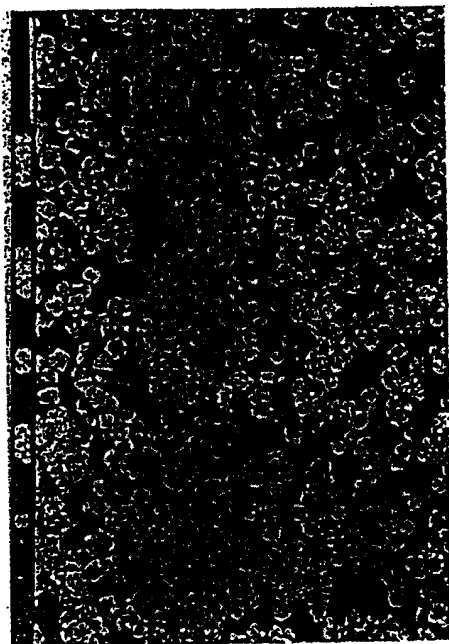


图1 实施例1沸石的SEM显微照片

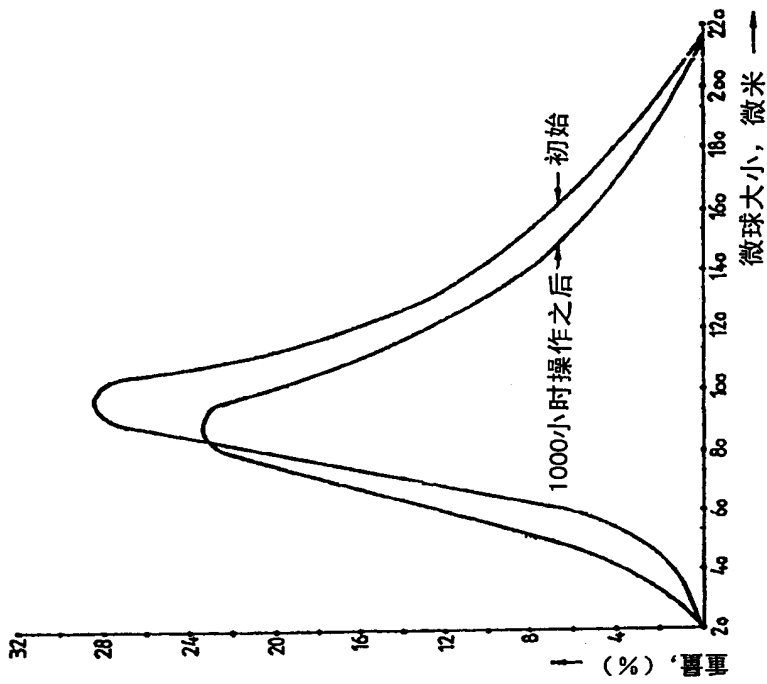


图3 实施例1催化剂的大小分布曲线

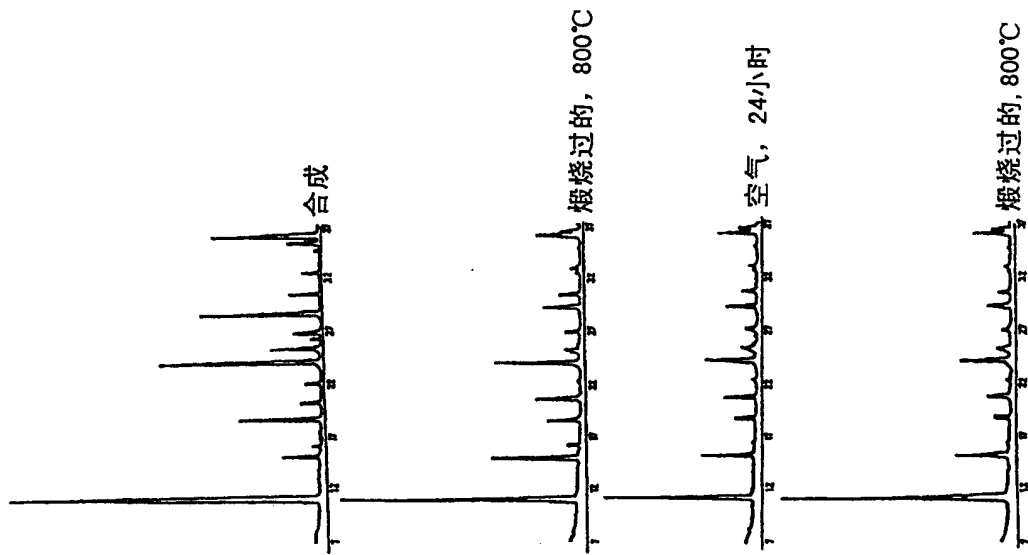


图2 实施例1样品的XRD-光谱

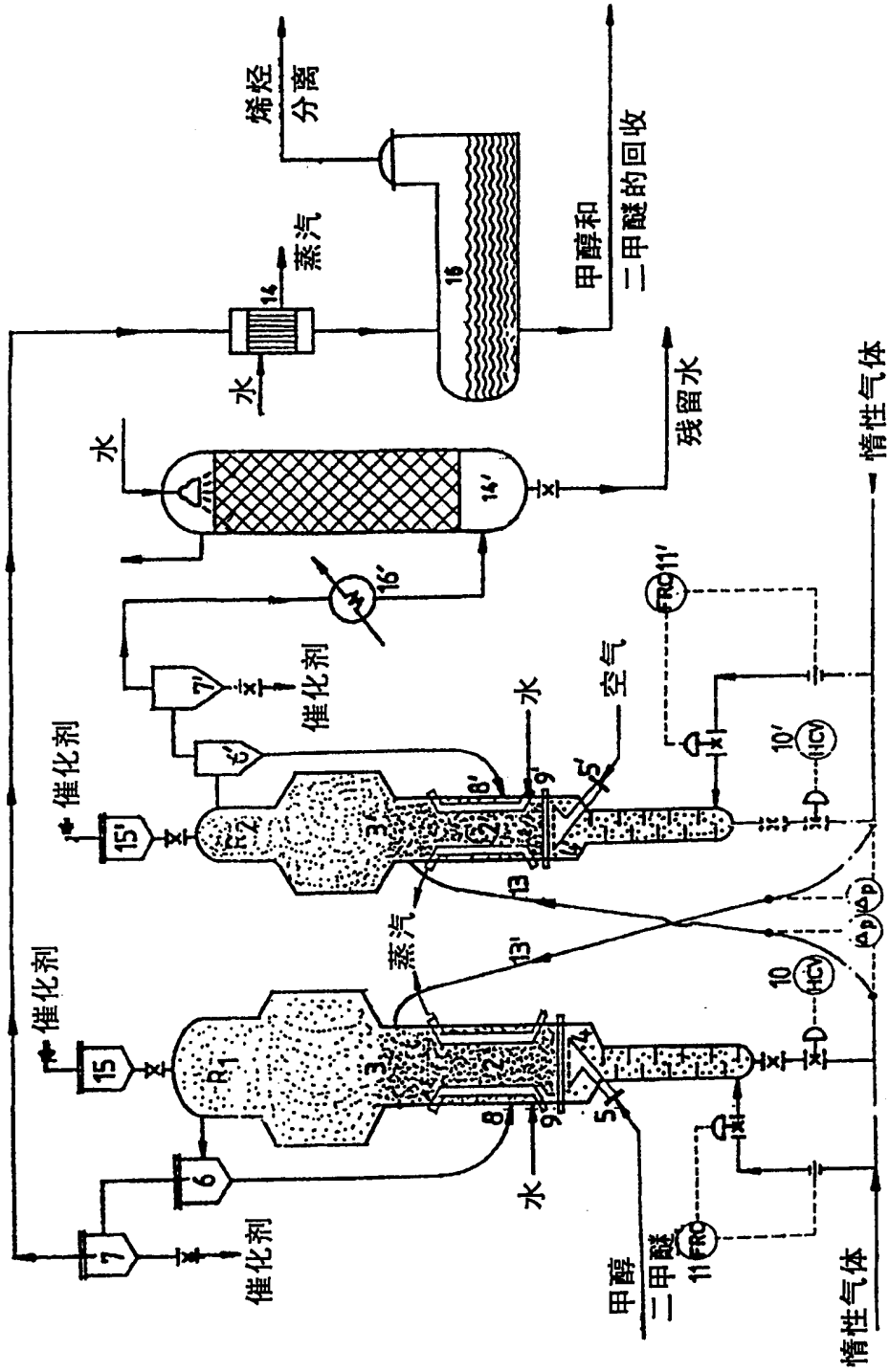


图4 甲醇转化至烯烃的装置