

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 1/20 (2006.01)

B01J 19/26 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03814091.8

[45] 授权公告日 2008年6月4日

[11] 授权公告号 CN 100391913C

[22] 申请日 2003.4.4 [21] 申请号 03814091.8

[30] 优先权

[32] 2002.6.19 [33] US [31] 10/175,285

[86] 国际申请 PCT/US2003/010778 2003.4.4

[87] 国际公布 WO2004/000765 英 2003.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.17

[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 K·R·克雷姆 S·N·瓦格恩

徐 腾 J·L·怀特

[56] 参考文献

EP0617112 A2 1994.9.28

US4529576 A 1985.7.16

WO0200579 A1 2002.1.3

EP0450593 A2 1991.10.9

US6403854 B1 2002.6.11

审查员 邢维伟

[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 孙 爱

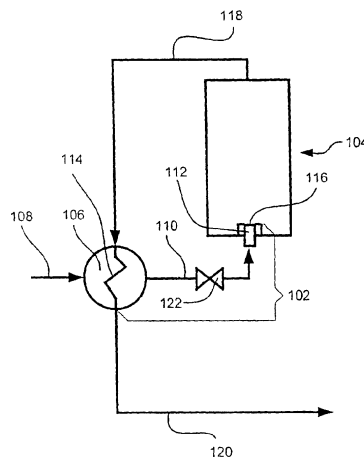
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 3 页

[54] 发明名称

甲醇转化为烯烃的反应器体系中减少分解副产物的方法和装置

[57] 摘要

本发明公开一种通过监测和/或维持至少一部分进料汽化和引入体系和/或其中所含原料的温度低于 400°C、优选低于 350°C、更优选低于 300°C、甚更优选低于 250°C、典型地低于 200°C、或最优选低于 150°C 的方法来减少甲醇转化烯烃反应器体系的进料汽化和引入体系中金属催化副反应产物形成量的方法和装置。通过将至少一部分进料汽化和引入体系如至少一部分进料引入喷嘴用绝热材料做上夹套或是采用冷却体系的方法使温度维持在理想范围。



1. 一种由含有含氧化合物的原料制备烯烃产物的方法，包括：

(a) 将原料经附在由甲醇制烯烃的反应器上且具有内表面的进料引入喷嘴送入由甲醇制烯烃的反应器，至少一部分喷嘴延伸至由甲醇制烯烃的反应器内；

(b) 使喷嘴的内表面维持在低于 350℃ 的温度；和

(c) 在反应器内转化温度为 350℃ 到 600℃ 的条件下，将原料与催化剂在反应器内进行接触来形成含有轻质烯烃的流出物。

2. 权利要求 1 的方法，其中喷嘴内表面维持在低于 300℃ 的温度。

3. 权利要求 1 的方法，其中喷嘴内表面维持在低于 250℃ 的温度。

4. 权利要求 1 的方法，其中喷嘴内表面维持在低于 200℃ 的温度。

5. 权利要求 1 的方法，其中喷嘴内表面维持在低于 150℃ 的温度。

6. 前述任一权利要求的方法，其中步骤 (b) 中原料维持在低于 350℃ 的温度。

7. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (b) 中原料维持在低于 300℃ 的温度。

8. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (b) 中原料维持在低于 250℃ 的温度。

9. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (b) 中原料维持在低于 200℃ 的温度。

10. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (b) 中原料维持在低于 150℃ 的温度。

11. 权利要求 1 的方法，进一步包括将至少一部分喷嘴内表面用冷却体系冷却的步骤。

12. 权利要求 11 的方法，其中冷却体系包括环绕进料引入喷嘴的外管，外管适合接收冷却介质。

13. 权利要求 1 的方法，其中至少部分喷嘴用绝热材料做上夹套。

14. 权利要求 13 的方法，其中绝热材料选自耐火砖、高铝砖、硅

砖、镁砖、铬砖、碳化硅砖、锆石、氧化锆、镁橄榄石、高温硅酸钙、氧化铝和二氧化硅-氧化铝陶瓷、硅藻土、水泥、填料、碳酸钙、硫酸钙、混凝土、玻璃、花岗石、大理石、矿渣棉、瓷、波特兰水泥、浮石和喷浆。

15. 权利要求 13 的方法，其中绝热材料至少覆盖延伸于由甲醇制烯烃的反应器内的喷嘴里面部分。

16. 权利要求 15 的方法，其中被绝热材料覆盖的喷嘴里面部分延伸至由甲醇制烯烃的反应器内。

17. 权利要求 13 的方法，其中绝热材料至少覆盖延伸于甲醇制烯烃的反应器外的喷嘴外面部分。

18. 权利要求 17 的方法，其中被绝热材料覆盖的喷嘴外面部分延伸至甲醇制烯烃的反应器外。

19. 权利要求 1 的方法，其中喷嘴附在甲醇制烯烃的反应器上。

20. 权利要求 1 的方法，其中原料在引入喷嘴之前要在加热设备中将其加热。

21. 权利要求 1 的方法，进一步包括通过将原料与冷却介质混合使原料冷却的步骤。

22. 具有进料引入喷嘴的反应器体系在由含有含氧化合物的原料生产烯烃过程中的应用，进料引入喷嘴附在反应体系的反应器上，至少一部分喷嘴延伸至反应器内，其中进料引入喷嘴包括：

(i) 第一常规管形构件，适合从加热设备接收原料并将含有含氧化合物的原料送进反应器；和

(ii) 冷却体系，覆盖至少一部分第一常规管形构件且适合将喷嘴冷却到原料在所述喷嘴内时能有效基本消除副产物产生的温度。

23. 权利要求 22 的应用，其中冷却体系 (ii) 包括直径大于第一常规管形构件的第二常规管形构件，第一和第二构件共轴于同一中心轴从而界定出内通道和外通道，其中内通道适合接收原料且外通道适合接收冷却介质。

24. 权利要求 22 或 23 的应用，其中冷却体系 (ii) 包括覆盖至少

一部分常规管形构件且至少部分由绝热材料形成的夹套。

25. 权利要求 24 的应用，其中绝热材料选自耐火砖、高铝砖、硅砖、镁砖、铬砖、碳化硅砖、锆石、氧化锆、镁橄榄石、高温硅酸钙、氧化铝和二氧化硅-氧化铝陶瓷、硅藻土、水泥、填料、碳酸钙、硫酸钙、混凝土、玻璃、花岗石、大理石、矿渣棉、瓷、波特兰水泥、浮石和喷浆。

26. 权利要求 24 的应用，其中夹套覆盖至少一部分常规管形构件的里面部分。

27. 权利要求 24 的应用，其中夹套覆盖至少一部分常规管形构件的外面部分。

28. 权利要求 23 的应用，其中喷嘴包括在反应器内适合将冷却介质送入反应器的出口。

甲醇转化为烯烃的反应器体系中减少 分解副产物的方法和装置

发明领域

本发明涉及一种在甲醇转化为烯烃的反应器体系中减少甲醇分解副产物的装置和方法。

发明背景

轻质烯烃，这里定义为乙烯和丙烯，可用做生产许多重要化学品和聚合物的原料。传统上是由石油原料裂化来生产轻质烯烃。由于来源有限和石油原料价格逐步升高，从石油原料生产烯烃的成本也在不断增加。正在不断努力开发和改进烯烃生产技术，特别是轻质烯烃的生产技术。

石化工业知道含氧化合物、特别是醇可转化为轻质烯烃已有时日。有许多技术可用来生产含氧化合物，包括发酵或反应由天然气衍生的合成气、石油液体、碳质材料包括煤、再生塑料、城市垃圾或任何其它有机材料来生产。通常合成气生产过程包括主要是甲烷的天然气与一种氧源燃烧生成氢气、一氧化碳和/或二氧化碳的反应。合成气生产过程是众所周知的，且包括传统的蒸汽转化、自热重整或它们的组合。

甲醇是生产轻质烯烃的优选醇，一般是由氢气、一氧化碳和/或二氧化碳在多相催化剂存在下在甲醇反应器内进行催化反应来合成的。例如在一种合成方法中，使用铜/锌氧化物催化剂在水冷管式甲醇反应器内生产甲醇。优选的甲醇转化法通常称为甲醇转化烯烃法，其中在分子筛存在下甲醇主要转化为乙烯和丙烯。

在含氧化合物转化为烯烃（OTO）的反应体系中，含有含氧化合物的原料被汽化并引入反应器。含氧化合物的实例包括醇如甲醇和乙醇、二甲醚、甲乙醚、甲酸甲酯和碳酸二甲酯。在甲醇转化为烯烃（MTO）的体系中，含有含氧化合物的原料包括甲醇。在反应器中，甲醇与催化剂在能有效生成所需烯烃的条件下进行接触。一般是使用分子筛催化剂将

含氧化合物转化为烯烃。硅铝磷酸盐 (SAPO) 分子筛催化剂因其形成乙烯和丙烯的选择性很高而特别理想用于这类转化过程。

在典型的 MTO 反应器体系中，可因副反应而形成不期望的副产物。例如，转化反应器器壁中的金属可作为一个或多个副反应的催化剂。若甲醇在足够的温度和压力下接触金属反应器器壁，则甲醇会转化为不期望的甲烷和/或其它副产物。

由于以下几个原因，在 MTO 反应器中形成副产物是不期望的。第一，需要增加将副产物从所期望的烯烃中分离和回收的投资。此外，形成的副产物量越多，则合成的烯烃量就越少。换句话说，因甲醇进料会消耗在产生副产物上，因而不希望生成副产物。而且，尽管金属催化的副反应产物的相对浓度通常相当低，但工业规模所产生的副产物总量还是很可观的。因此，希望能减少或消除在 MTO 反应器体系中副产物的合成。

已证实含硫化学品能有效减活或钝化反应器金属表面，从而能减少反应器内不期望副产物的形成。例如，Yoshinari 等人的日本待审专利申请公开号 JP01090136 涉及一种通过将反应器金属表面硫化来避免甲醇或二甲醚分解和结焦的方法。更具体地说，该方法包括在催化剂存在下于 450°C 以上将甲醇和/或二甲醚在由铁和/或镍或不锈钢制成的管式反应器内进行反应。反应器内壁用诸如二硫化碳、二硫化氢或二甲基硫醚的化合物进行硫化。另外，可将硫化物加入进料中。

尽管已证实钝化剂能有效减少金属催化的副反应，但减活或钝化剂的引入会增加产品的成本，因为这些试剂或其产物必须从所期望的产物中分离出去。因此，就需要有一种方法和装置能减少 MTO 反应器体系内形成金属催化副反应产物，而同时使减活或钝化剂的用量最少化。

发明概述

本发明包括由含有含氧化合物的原料制备烯烃产物的方法，包括将原料经一个有内表面和连接到、优选附在反应器上的进料引入喷嘴送入 MTO 反应器。喷嘴的内表面维持在低于 400°C、优选低于 350°C、最好低于 300°C、更优选低于 250°C、甚更优选低于 200°C 或最优选低于 150°C

的温度。该方法还包括在能有效形成含有轻质烯烃的流出物条件下将原料与催化剂在反应器内进行接触。本发明提供一种生产轻质烯烃同时减少或消除进料汽化和引入(FVI)体系中产生金属催化副反应产物的能力。FVI体系是反应器体系的一个区域,起始于至少一部分原料处于汽化态的点,延伸到原料从进料引入喷嘴出去并进入MTO反应器使原料与催化剂接触的点。由于所得轻质烯烃物流中包含的金属催化副反应产物的量要低于传统MTO反应器体系中所产生的量,因此烯烃分离和纯化过程的费用可减少。得到的纯化烯烃物流特别适合用作生产聚烯烃的进料。

此外,本发明方法任选包括将至少一部分喷嘴内表面用冷却体系冷却的步骤。一个实施方案的喷嘴是另外或可选择地用一种绝热材料做上夹套层,绝热材料选自耐火砖、高铝砖、硅砖、镁砖、铬砖、碳化硅砖、锆石、氧化锆、镁橄榄石、高温硅酸钙、氧化铝和二氧化硅-氧化铝陶瓷、硅藻土、水泥、填料、碳酸钙、硫酸钙、混凝土、玻璃、花岗岩、大理石、矿渣棉、瓷、波特兰水泥、浮石、喷浆(gunnite)和其它具有绝热性质的耐热材料。在本发明一个实施方案中使用的其它绝热材料参见W.F.Bland和R.L.Davidson编辑的《石油加工手册(Petroleum Processing Handbook)》(McGraw Hill出版社,1967)4-137到4-147页和Robert H.Perry所著的《Perry化学工程手册(Perry's Chemical Engineers' Handbook)》第7版(1997)11-68到11-74页的内容,这两篇文献引入作为参考。任选绝热材料覆盖至少一部分延伸于MTO反应器内的喷嘴里面部分和/或至少一部分延伸于MTO反应器外的喷嘴外面部分。

本发明还涉及一种由含有含氧化合物的原料制备烯烃产物的方法,包括将原料经一个有喷嘴温度并附在MTO反应器上的进料喷嘴送入MTO反应器,其中至少一部分喷嘴用上述绝热材料覆盖。该方法还包括在能有效形成含有轻质烯烃的流出物条件下将原料与催化剂在反应器内进行接触。任选绝热材料覆盖至少一部分延伸于MTO反应器内的喷嘴里面部分和/或至少一部分延伸于MTO反应器外的喷嘴外面部分。

本发明另一个实施方案是一种由含有含氧化合物的原料制备烯烃产物的方法，包括将原料在加热设备中加热形成热原料。热原料经一个有喷嘴温度并附在反应器上的进料喷嘴送入MTO反应器。至少一部分喷嘴用一个冷却体系冷却。该方法还包括在能有效形成含有轻质烯烃的流出物条件下将原料与催化剂在反应器内进行接触。任选，冷却介质冷却喷嘴后，进入MTO反应器，在反应器中冷却介质与原料混合。

还有一个实施方案是一种由含有含氧化合物的原料制备烯烃产物的方法，包括将原料经一个有内表面并附在反应器上的进料引入喷嘴送入MTO反应器。当原料在喷嘴内时，原料维持在低于400℃、优选低于350℃、最好低于300℃、更优选低于250℃、甚更优选低于200℃、或最优选低于150℃的温度。在反应器内，原料在能有效形成含有轻质烯烃的流出物条件下与催化剂进行接触。此实施方案可包括将至少一部分喷嘴用绝热材料绝热和/或将至少一部分喷嘴用冷却介质冷却。

本发明还涉及一种由含有含氧化合物的原料制备烯烃产物的方法，包括将原料经一个有内表面并附在反应器上的进料引入喷嘴送入MTO反应器。喷嘴维持在能有效产生少于0.8%或0.4%（重）金属催化副反应产物（CO、CO₂和H₂除外）的条件。任选，该条件能有效地基本消除金属催化副反应产物的形成。在反应器内，原料在能有效形成含有轻质烯烃的流出物条件下与催化剂进行接触。

本发明还涉及一种MTO反应器所用的进料引入喷嘴，其包括一个常规管形构件，其外面部分位于MTO反应器外且适合接收含有含氧化合物的原料，里面部分位于MTO反应器内且适合将原料送进MTO反应器。该喷嘴包括至少部分由上述绝热材料形成的夹套，该夹套覆盖至少一部分常规管形构件。夹套可覆盖常规管形构件的至少一部分里面部分和/或至少一部分外面部分。

本发明还涉及MTO反应器所用的进料引入喷嘴，包括一个适合从加热设备接收原料并将原料送进MTO反应器的第一常规管形构件。冷却体系覆盖至少一部分第一常规管形构件且适合将喷嘴冷却到能有效地基本消除金属催化副反应产物形成的温度。喷嘴可包括一个具有直径大于

第一常规管形构件的第二常规管形构件的冷却体系，第一和第二构件共轴于同一中心轴从而界定出内通道和外通道，其中内通道适合接收原料且外通道适合接收冷却介质。喷嘴可包括一个在 MTO 反应器内适合将冷却介质送入 MTO 反应器的出口。另外，喷嘴可包括一个至少部分由上述绝热材料形成的夹套层。夹套层可覆盖至少一部分冷却体系。

在另一个实施方案中，有一种由含有含氧化合物的原料制备烯烃产物的方法，包括：

(a) 将原料经一个有内表面且附在 MTO 反应器上的进料引入喷嘴送入 MTO 反应器；

(b) 使喷嘴的内表面维持在低于 400℃ 的温度；和

(c) 将原料与催化剂在反应器内进行接触来形成含有轻质烯烃的流出物。

在仍然另一个实施方案中，有一种进料引入喷嘴，包括：

(i) 适合从加热设备接收原料并将含有含氧化合物的原料送进反应器的第一常规管形构件；和

(ii) 覆盖至少一部分第一常规管形构件且适合将喷嘴温度冷却到原料在所述喷嘴内时能有效地基本消除金属催化副反应产物形成的冷却体系。

在这里所述的仍然另一个实施方案中，冷却体系包括一个直径大于第一常规管形构件的第二常规管形构件，第一和第二构件共轴于同一中心轴从而界定出内通道和外通道，其中内通道适合接收原料且外通道适合接收冷却介质。

在还有一个实施方案中，冷却体系包括一个至少部分由绝热材料形成的夹套，该夹套覆盖至少一部分常规管形构件。

按照本文所述的一个或多个实施方案，喷嘴内表面维持在低于 350℃、优选低于 300℃、更优选低于 250℃、甚更优选低于 200℃、或最优选低于 150℃ 的温度。

在本文所述的另一实施方案中，原料通过喷嘴时维持在低于 400℃ 的温度。

在本文所公开的另一实施方案中，原料通过喷嘴时维持在低于 350℃、优选低于 300℃、更优选低于 250℃、甚更优选低于 200℃、和最优选低于 150℃ 的温度。

在本文所公开的另一实施方案中，进一步包括将至少一部分喷嘴内表面用冷却体系冷却的步骤。

在本文所公开的另一实施方案中，冷却体系包括一个环绕进料引入喷嘴的外管，外管适合接收冷却介质。

在本文所公开的另一实施方案中，至少部分喷嘴用绝热材料做上夹套层。

在本文所公开的另一实施方案中，绝热材料选自耐火砖、高铝砖、硅砖、镁砖、铬砖、碳化硅砖、锆石、氧化锆、镁橄榄石、高温硅酸钙、氧化铝和二氧化硅-氧化铝陶瓷、硅藻土、水泥、填料、碳酸钙、硫酸钙、混凝土、玻璃、花岗岩、大理石、矿渣棉、瓷、波特兰水泥、浮石和喷浆 (gunnite)。

在本文所公开的另一实施方案中，绝热材料至少覆盖延伸于 MTO 反应器内的喷嘴里面部分。

在本文所公开的仍然另一实施方案中，被绝热材料覆盖的喷嘴里面部分延伸至 MTO 反应器内。

在本文所公开的仍然另一实施方案中，绝热材料至少覆盖延伸于 MTO 反应器外的喷嘴外面部分。

在本文所公开的另一实施方案中，被绝热材料覆盖的喷嘴外面部分延伸至 MTO 反应器外。

在仍然另一实施方案中，原料在引入喷嘴之前要在加热设备中将其加热。

在仍然另一实施方案中，所述方法进一步包括通过将原料与冷却介质混合使原料冷却的步骤。

在仍然另一实施方案中，包括通过任一方法所得到或可得到的产物流出物。

附图简介

结合附图参照发明详述部分可更好地理解本发明，其中：

图 1 例示说明包括 FVI 体系和 MTO 反应器的甲醇转化烯烃反应器体系的流程。

图 2 例示说明按照本发明一个实施方案的喷嘴夹套的构造。

图 3 例示说明按照本发明另一实施方案的喷嘴夹套和冷却体系。

发明详述

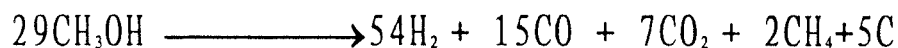
本发明的目标是在反应器体系、特别是在甲醇转化烯烃（MTO）反应器体系中减少或消除金属催化副反应产物形成。当包括含氧化合物如甲醇的原料在较高温度和压力下接触金属表面，如反应器器壁时，含氧化合物会分解形成不期望的副产物。本发明人已发现，除了在反应器器壁上发生金属催化副反应外，在原料进入反应器之前也有可能发生金属催化的副反应。在进入反应器之前，原料要通过一个 FVI 体系（在该体系中至少一部分原料会被一个或多个加热设备汽化），穿过进料管线到进料引入喷嘴并送入反应器。至少一部分 FVI 体系的内表面是金属形成的，会从反应器容器吸收热量从而在 FVI 体系中产生有助于形成金属催化副反应产物的条件。本文所用的术语“内表面”定义为在原料引入反应单元之前 FVI 体系与原料接触的部分，如进料引入喷嘴。

本发明提供由含有含氧化合物的原料制备烯烃产物同时减少 FVI 体系所形成的反应副产物的量的方法。该方法包括使至少一部分 FVI 体系（如进料引入喷嘴内表面）和/或其中所含原料维持在能有效减少或消除 FVI 体系中金属催化副反应产物形成的温度。优选至少一部分 FVI 体系的内壁温度低于 MTO 反应器的温度。在本发明的一个实施方案中，至少一部分 FVI 体系内壁和/或其中所含原料的温度可维持在低于 400℃、优选低于 350℃、最好低于 300℃、更优选低于 250℃、甚更优选低于 200℃、或最优选低于 150℃。

当原料通过 FVI 体系时，含氧化合物会接触加热设备、进料引入喷嘴和/或热交换器与进料引入喷嘴间连接管线中的一个或多个内金属表面。在 FVI 体系一个副反应中，热交换器、管线和/或进料引入喷嘴的

金属表面在高温下起催化剂作用，并将原料中的一些甲醇转化为氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷和/或石墨。此副反应可说明如下：

金属，加热



由于 FVI 体系中金属表面积与原料量之比远高于 MTO 反应器本身，因此 FVI 体系形成不期望的金属催化副反应产物的倾向更高。此外，传统 MTO 反应器体系中，由于热量会从 MTO 反应器的热材料传递到 FVI 体系，因此 FVI 体系的温度会有利于金属催化副反应产物的形成。

一部分进料引入喷嘴可延伸到反应器的反应器体积内，进一步增加了金属催化副反应产物的形成。反应器体积内的温度通常远高于能导致金属催化副反应产物形成的最低温度。热量从 MTO 反应器传递到可延伸到反应器体积内的喷嘴。若喷嘴包括一个“里面部分”（这里定义为进料引入喷嘴处于反应器体积内的部分），则此热量传递会显著增加。在一个实施方案中，该里面部分伸进反应器的密相区，其中的热固体颗粒连续与喷嘴的外表面相撞。因此，采用传统的喷嘴设计，含金属的喷嘴的温度将升高到有助于促进不期望的由热的喷嘴内金属表面所催化的副反应的温度。

一种使至少一部分 FVI 体系内壁和/或其中所含原料维持在能有效减少或消除 FVI 体系中金属催化副反应产物形成的温度的方法是将至少一部分 FVI 体系，如部分或全部进料引入喷嘴，用绝热材料绝热处理。绝热材料的非限定性实例包括：耐火砖、高铝砖、硅砖、镁砖、铬砖、碳化硅砖、锆石、氧化锆、镁橄榄石、高温硅酸钙、氧化铝和二氧化硅-氧化铝陶瓷、硅藻土、水泥、填料、碳酸钙、硫酸钙、混凝土、玻璃、花岗石、大理石、矿渣棉、瓷、波特兰水泥、浮石、喷浆（gunnite）和其它具有绝热性质的耐热材料。可用于本发明的其它绝热材料参见 W. F. Bland 和 R. L. Davidson 编辑的《石油加工手册》（McGraw Hill 出版社，1967）4-137 到 4-147 页和 Robert H. Perry 所著的《Perry 化学工程手册》第 7 版（1997）11-68 到 11-74 页的内容，这两篇文献引入作为参考。根据反应器内的具体反应条件、原料的组成和物性及加热

设备、管线和/或进料引入喷嘴的成分和物性来选择实施本发明所用的绝热材料的具体特性，如密度、材料和厚度。

在本发明的另一实施方案中，进料引入喷嘴和/或喷嘴含金属的内表面和/或原料本身的温度可用一个冷却体系来控制。本发明可采用许多类型的冷却体系。例如，冷却体系可包括一个环绕进料引入喷嘴的螺旋形冷却管。当冷却介质经冷却管环绕进料引入喷嘴流动时，进料引入喷嘴中的金属以及从中流过的原料可维持在能有效减少或消除金属催化副反应产物形成的温度。

现在参看附图，图 1 例示说明按照本发明一个实施方案的 MTO 反应器体系。MTO 反应器体系包括一个原料汽化和引入体系，或称 FVI 体系（通常以数字 102 标注），和一个 MTO 反应器（通常以数字 104 标注）。这里所定义的 FVI 102 体系是反应器体系的一个区域，起始于至少一部分原料处于汽化态的点，延伸到原料从进料引入喷嘴出去并进入 MTO 反应器的点，如图 1 所示。至少一部分 FVI 体系是由一种或多种金属、或金属合金、如钢形成的，以便适应原料送入反应器时的温度和压力。

在图 1 中可以看到，含有含氧化合物如甲醇的液态含氧化合物原料或进料物流 108 被送到加热设备 106，将原料加热到刚刚低于、处于或高于原料泡点的温度。任选在本发明中按 Kuechler 等人的美国专利 6121504 所述，使用一系列加热设备将原料分步逐级加热。若本发明中采用一系列加热设备，则在加热设备与进料引入喷嘴之间就要有一系列管线来输送原料。管线可以是由金属或合金如钢制成，以便适应原料的压力和温度。这些金属管线或管道可催化已汽化的甲醇的副反应，从而增加了因引入杂质所需要的分离费用，而且所期望的烃质烯烃产量减少而降低了反应效率。

本领域普通技术人员应了解本领域所熟知的各类加热设备。优选加热设备是壳式和管式热交换器，其中加热介质可以是产物流出物 118（如图 1 所示）、如来自水汽提塔或急冷塔的热集成物流或任何温度高于原料的其它物料。优选加热设备 106 将使至少一部分原料物流汽化。这里把至少一部分原料汽化的点定义为 FVI 体系的入口 114。FVI 入口可在

加热设备 106、进料引入喷嘴 112 内或它们之间的任意点处。

在加热设备 106 中被加热后，热原料经管线或多条管线 110 被送到进料引入喷嘴 112。进料引入喷嘴可以是由金属或合金如钢制成，且可伸进 MTO 反应器体积内，如图 1-3 所示。或者，喷嘴靠近反应器的部分可与反应器器壁的内表面齐平。进料引入喷嘴 112 中的金属在高温下起催化剂的作用，形成不期望的副产物。热原料通过进料引入喷嘴 112 并进入 MTO 反应器 104。

MTO 反应器内的压力可小于 FVI 体系内原料的压力，MTO 反应器内的温度可远高于 FVI 体系内的温度。因此，热原料中所含的任何液体当其从进料引入喷嘴出来并进入 MTO 反应器时会部分或全部汽化。这里定义原料从进料引入喷嘴 112 出来并进入 MTO 反应器 104 的点为 FVI 体系的出口 116。

在 MTO 反应器 104 中，进料物流中的甲醇在能有效形成烯烃产物的条件下与催化剂接触，烯烃产物在产物流出物 118 中流出反应器。如上所述，从 MTO 反应器 104 出来的产物流出物 118 可以被送到热交换器 106 来加热进料物流 108。如图 1 所示，产物流出物 118 加热进料物流 108 后，可经管线 120 送到产物分离和纯化体系（未示出）。或者，产物流出物可不用先送到热交换器而直接送往产物分离和纯化体系。

在本发明的一个实施方案中，原料维持在能有效减少、最少化或消除金属催化副反应产物形成的温度。在此实施方案中，原料可起冷却剂的作用，将 FVI 体系的下述一个或多个部分的金属内表面冷却：至少一部分加热设备、至少一部分管线和/或至少一部分进料引入喷嘴。原物流经 FVI 体系的理想温度优选低于 400℃、优选低于 350℃、最好低于 300℃、更优选低于 250℃、甚更优选低于 200℃、或最优选低于 150℃。可通过控制原料加热设备的加热特性和数量和/或将 FVI 体系的下述一个或多个部分绝热和/或冷却处理的方法来维持这些较低的温度：至少一部分加热设备、至少一部分管线和/或至少一部分进料引入喷嘴，如下文更详细讨论的内容。一个有效的 FVI 体系能生成处于饱和态或露点的原料蒸汽。在这样一种 FVI 体系中，出现汽化的压力将决定温度。那

么通过降低饱和原料蒸汽在进入原料喷嘴内或之前的压力就会引入过热蒸汽。令人惊奇和意外的是，本发明人发现，低温原料引入热 MTO 反应器基本不会影响 MTO 反应器中轻质烯烃的形成。

另外或可选择地，本发明方法包括维持进料汽化和引入体系至少一部分内表面，如进料引入喷嘴内表面，在能有效减少或消除金属催化副反应产物形成的温度。按照本发明，FVI 体系的含金属的内表面可通过各种途径维持在理想温度。例如可将一个或多个加热设备、进料加热设备与进料引入喷嘴间连接管线和/或进料引入喷嘴本身用绝热材料做夹套。另外或可选择地，一个或多个加热设备、进料加热设备与进料引入喷嘴间连接管线和/或进料引入喷嘴本身可包括冷却设备，用来控制全部或部分 FVI 体系的温度。本发明还涉及一种有温度监测和控制器件的 FVI 体系 and 涉及一种具有绝热材料形成的夹套和/或具有冷却体系的进料引入喷嘴。

作为一个非限定性的实例，图 2 例示说明一个能减少或消除因从 MTO 反应器传热到进料引入喷嘴内表面而导致的金属催化副反应产物形成的本发明实施方案。从图 2 可看到，进料引入喷嘴 112 穿过反应器器壁 204。进料引入喷嘴处于反应器体积 208 内的部分定义为里面部分 210。来自加热设备（未示出）的甲醇物流 206 流过管线或管道（未示出）进入进料引入喷嘴 112。甲醇物流 206 通过进料引入喷嘴 112 后进入反应器体积 208 内，使甲醇与催化剂在能有效将甲醇转化为轻质烯烃的条件下进行接触。绝热材料 212 覆盖了至少一部分进料引入喷嘴 112 的里面部分 210 的喷嘴外表面 218。绝热材料减少了从反应器体积 208 传递到进料引入喷嘴 112 的里面部分 210 的热量。这样，进料引入喷嘴的喷嘴内表面 216 上的金属就可维持在能有效减少、最少化或消除金属催化副反应产物形成的温度。

尽管进料引入喷嘴 112 靠近 FVI 体系出口 116 的部分可暴露在反应器体积 208 中，但从反应器体积传递到进料引入喷嘴的喷嘴内表面 216 靠近 FVI 体系出口 116 的这部分的热量很少，因为原料往往能将靠近 FVI 体系出口的喷嘴内表面 216 冷却。有利的条件是，反应器中仅有少量

的热物料与 FVI 体系出口 116 接触，因为原料进入反应器体积 208 时的流动特性将会使热物料远离 FVI 体系出口 116。因此，甚至在喷嘴内表面 216 靠近 FVI 体系出口 116 的部分也可维持在能有效减少、最少化或消除金属催化副反应产物形成的温度。换句话说，从反应器内的热物料传递到进料引入喷嘴靠近 FVI 体系出口 116 部分的热量水平使得金属催化副反应产物的形成量可忽略。

图 2 例示说明绝热材料 212 覆盖全部进料引入喷嘴 112 的里面部分 210 的情况。任选绝热材料 212 可覆盖进料引入喷嘴 112 之里面部分 210 的一部分。另外或可选择地，绝热材料可覆盖一部分 FVI 出口 116。类似地，通过将绝热材料延伸进和/或穿过反应器器壁 204 的方法，绝热材料可另外或可选择地为进料引入喷嘴所含的金属和 FVI 体系所含的原料提供更多的热保护。在此实施方案中，进料引入喷嘴伸进反应器器壁的开口尺寸必须增加以便使绝热材料能穿过反应器壁。任选绝热材料 212 还可延伸来覆盖进料引入喷嘴 112 的外面部分 214 的全部或部分。绝热材料可延伸来覆盖 FVI 体系的另外区域。例如，绝热材料可覆盖全部或部分加热设备和/或将原料从加热设备送到进料引入喷嘴的管线。

在另一个非限定性实例中，图 3 例示了本发明的另一实施方案，其中进料引入喷嘴 112 包括以数字 302 标注的一个冷却体系。如图 3 所示，进料引入喷嘴 112 是一个常规圆筒管，界定出原料通道 308。第二个直径更大的圆筒管与进料引入喷嘴 112 共轴，从而环绕原料通道 308 形成一个外冷却通道 306。将冷却介质 304，如水、或例如来自水汽提塔或急冷塔的冷蒸汽、或是任何温度低于进料引入喷嘴中原料的其它物料在冷却入口 310 处引入冷却通道 306 并在包围原料通道 308 中原料的冷却通道 306 内循环。优选冷却通道 306 的外部喷嘴端 314 封死，这样冷却介质就可流向反应器。原物流过原料通道 308 进入 MTO 反应器，冷却介质 304 流过冷却通道 306 并从进料引入喷嘴和/或原料中吸取热量。通过将原料和进料引入喷嘴的喷嘴内表面 216 进行冷却，可使进料引入喷嘴 112 和/或原料维持在能有效最少化或消除金属催化副反应产物形成的温度。

本发明这一实施方案的另一优点是能提供控制和改变原料和进料引入喷嘴温度的能力。例如，可通过改变在喷嘴和原料通道上流过的冷却介质的流速和/或温度来调节原料和进料引入喷嘴的温度。

如图3所示，冷却介质304可在反应器内经稀释剂出口312离开进料引入喷嘴，或者在反应器外经冷却介质出口（未示出）出去。若冷却介质304在反应器内经稀释剂出口312离开进料引入喷嘴，则冷却介质将与反应器内的含氧化合物原料混合。按此方式，本发明提供的额外优点是例如可按Fung等人的美国专利申请序列号09/506843中所讨论的方法，仔细控制引入MTO反应器的含氧化合物的分压以便获得理想的产物选择性和/或含氧化合物的转化率。这样，冷却介质可选自下文将更详细讨论的一种或多种稀释剂。

图3例示说明了穿过反应器器壁204且覆盖进料引入喷嘴全部表面的冷却体系302。任选冷却体系302是为一部分进料引入喷嘴而不是全部进料引入喷嘴提供热保护。例如，冷却体系302可覆盖全部进料引入喷嘴112或是仅覆盖进料引入喷嘴112之里面部分210的一部分。在此实施方案中，冷却体系可以贯穿或可以不贯穿部分或全部反应器器壁204。类似地，冷却体系302可覆盖外面部分214的全部或部分。冷却体系可延长来覆盖FVI体系的另外区域。例如，冷却体系可覆盖全部或部分加热设备和/或将原料从加热设备送到进料引入喷嘴的管线。

按照本发明，上面所讨论的夹套和冷却体系的实施方案可并用。例如，喷嘴可包括原料通道、冷却体系和由上面所讨论的一种或多种绝热材料形成的夹套。夹套或是冷却体系可以是最外层，这取决于MTO反应器的条件、所用冷却介质、喷嘴的物性、加热设备的物性和加热设备与进料引入喷嘴间连接管线的物性。另外或可选择地，本发明可采用多个相同或不同的夹套层和/或相同或不同的冷却体系。

另外或可选择地，夹套和/或冷却体系的实施方案可与低温原料的实施方案并用。通过将贯穿FVI体系的低温原料（例如低于400℃、优选低于350℃、最好低于300℃、更优选低于250℃、甚更优选低于200℃、或最优选低于150℃的温度）与绝热和/或冷却体系实施方案相结合，

至少一部分 FVI 体系含金属的内表面可维持在能有效减少或消除金属催化副反应产物形成的温度，例如低于 400°C、优选低于 350°C、最好低于 300°C、更优选低于 250°C、甚更优选低于 200°C、或最优选低于 150°C。

在一个实施方案中，FVI 体系含金属的内表面维持在能有效保持整个 FVI 体系中原料处于液-汽平衡的温度。由于原料维持在能有效保持整个 FVI 体系中原料处于液-汽平衡的温度，可最小化或消除蒸汽过热现象，从而减少由金属催化副反应所形成的反应副产物。或者，原料在进入反应器之前可全部汽化。例如，原料可通过管线 110 中的阀门 122，如图 1 所示，其中进料经历一个压降且原料被进一步汽化。原料可以是过热的，只要过热原料的温度维持在低于会导致金属催化副反应产物形成的温度。

本发明还提供对 FVI 体系沿线包括一个或多个加热设备、管线和/或进料引入喷嘴的各点进行温度监测的能力。例如可在进料引入喷嘴的内和/或外表面上和/或冷却体系或绝热材料的内和/或外表面上使用热电偶。通过在本发明中加用热电偶，可对原料和/或进料引入喷嘴中金属的温度进行监测来确定是否达到了能导致金属催化副反应产物形成的条件。并且，采用本发明的冷却体系实施方案，冷却介质的特性可针对喷嘴任意内或外表面的温度变动做相应的调节。例如，当所监测的喷嘴内表面温度接近能导致金属催化副反应产物形成的温度时，则可将冷却介质的特性，如流速和温度，调节到喷嘴内表面温度低至不反应的温度。

优选包括压力、温度、重量时空速度 (WHSV) 等在内的 MTO 反应器条件有利于甲醇转化为轻质烯烃，如下文的详细讨论。按照本发明，至少一部分 FVI 体系，尤其是进料引入喷嘴要被监测和/或维持在能有效减少、最小化、或基本消除金属催化副反应产物形成的条件（如温度），而不管 MTO 反应器内的条件如何。即，MTO 反应器内的条件可能会或可能不会导致金属催化副反应产物的形成。因此，本发明可使用经减活或钝化处理的反应器。

一般来说,分子筛催化剂可用来将含氧化合物转化为轻质烯烃。在这类转化过程中硅铝磷酸盐(SAPO)分子筛催化剂是特别理想的,因为它们对乙烯和丙烯的形成具有高选择性。

原料优选含有一种或多种含脂族化合物,包括醇、胺、羰基化合物(如醛、酮和羧酸)、醚、卤化物、硫醇、硫化物等及其混合物。含脂族化合物的脂族部分一般含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、且最优选1至4个碳原子。

含脂族化合物的非限定性实例包括:醇如甲醇和乙醇,烷基硫醇如甲硫醇和乙硫醇,烷基硫化物如二甲硫,烷基胺如甲胺,烷基醚如二甲醚、二乙醚和甲乙醚、烷基卤化物如氯代甲烷和氯代乙烷,烷基酮如丙酮、甲醛和各种酸如乙酸。

在本发明方法的优选实施方案中,原料含一种或多种含氧化合物,更具体地说含一种或多种含至少一个氧原子的有机化合物。在本发明最优选的实施方案中,原料中的含氧化合物是一种或多种醇、优选脂族部分有1-20个、优选1-10个且最优选1-4个碳原子的脂族醇。适用作本发明方法原料的醇包括低级直链和支链脂族醇以及它们的不饱和对应物。含氧化合物的非限定性实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、甲基乙基醚、二甲醚、二乙醚、二异丙醚、甲醛、碳酸二甲酯、丙酮、乙酸及其混合物。在最优选的实施方案中,原料选自甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚中的一种或多种或其组合,更优选甲醇和二甲醚,且最优选甲醇。

上面所讨论的各种原料、特别是含有含氧化合物的原料、更特别是含有醇的原料,主要是被转化为一种或多种烯烃。由该原料生产的烯烃或烯烃单体一般有2-30个碳原子、优选2-8个碳原子、更优选2-6个碳原子、还更优选2-4个碳原子、且最优选乙烯和/或丙烯。

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

在最优选的实施方案中，原料、优选一种或多种含氧化合物在分子筛催化剂组合物存在下被转化为有2-6个碳原子、优选2-4个碳原子的烯烃。最优选地，烯烃（单独或混合）从含有含氧化合物、优选醇、最优选甲醇的原料转化为优选的烯烃，乙烯和/或丙烯。

最优选的方法通常称为气体-烯烃（GTO）法或称为甲醇-烯烃（MTO）法。在MTO法中，一般含有含氧化合物的原料、最优选含甲醇的原料在分子筛催化剂组合物存在下被转化为一种或多种烯烃，且优选主要是常称为轻质烯烃的乙烯和/或丙烯。

在一个实施方案中，原料包含一种或多种一般是用来降低原料浓度的稀释剂，稀释剂通常对原料或分子筛催化剂组合物无反应活性。稀释剂的非限定性实例包括氮气、氩气、氦气、一氧化碳、二氧化碳、水、基本上无反应活性的链烷烃（特别是烷烃如甲烷、乙烷和丙烷）、基本上无反应活性的芳族化合物及其混合物。最优选的稀释剂为水和氮气，特别优选的是水。在另一个实施方案中，原料不含任何稀释剂。

稀释剂可以液体或气体形式或它们的组合形式使用。稀释剂可直接加入到进入反应器的原料中或者直接加入反应器中，或者与分子筛催化剂组合物一起加入。在一个实施方案中，原料中稀释剂的量约在1-99 mole %的范围（以原料和稀释剂的总摩尔数为基准）、优选约1-80 mole %、更优选约5-50 mole %，最优选约5-25 mole %。在一个实施方案中，其它一些烃类直接或间接加入到原料中，包括烯烃、链烷烃、芳烃（例如参见美国专利4677242，加入芳烃）或它们的混合物，优选为丙烯、丁烯、戊烯和其它有4个或更多碳原子的烃或它们的混合物。

在本发明分子筛催化剂组合物存在下，原料、尤其是含一种或多种含氧化合物的原料的转化过程是在反应器内的反应过程中实施的，该过程可以是固定床工艺过程、流化床工艺过程（包括湍动床工艺过程），优选连续流化床工艺过程、且最优选连续高速流化床工艺过程。

反应过程可在各种催化反应器内进行，如致密床或固定床反应区和/或快速流化床反应区联用的混合反应器、循环流化床反应器、提升管反应器等。适用的传统反应器类型例如描述于美国专利4076796、美国

专利 6287522 (双提升管) 和 D. Kunii 和 O. Levenspiel 所著的“流化工程 (*Fluidization Engineering*)” (Robert E. Krieger 出版公司, New York, New York 1977) 一书, 所有文献全文引入作为参考。

优选的反应器类型是提升管反应器, 概括描述于 F. A. Zenz 和 D. F. Othmo 所著的《提升管反应器, 流化和流体-颗粒体系 (*Riser Reactor, Fluidization and Fluid-Particle Systems*)》 (Reinhold 出版公司, New York, 1960) 第 48-59 页和美国专利 6166282 (快速流化床反应器) 以及 2000 年 5 月 4 日提交的美国专利申请序列号 09/564613 (多提升管反应器), 所有文献全文引入作为参考。

在一个实施方案中, 分开送入或与气体原料一起送入反应器体系的新鲜原料量约在 0.1-85% (重) 范围、优选约 1-75% (重)、更优选约 5-65% (重) (以包括任何所含稀释剂在内的原料总重量计算)。液体或气体原料优选有相同组成, 或者含不同比例的相同或不同原料与相同或不同的稀释剂。

转化过程所采用的转化反应温度、尤其是在反应器体系内的温度在约 200-1000°C、优选约 250-800°C、更优选约 250-750°C、还更优选约 300-650°C、甚更优选约 350-600°C、且最优选约 350-550°C。

转化过程所采用的转化反应压力、尤其是在反应器内的压力可在宽的范围内改变, 包括自生压力。转化反应压力以原料 (任何所含稀释剂除外) 的分压为依据。该过程所采用的转化反应压力一般在约 0.1 kPaa-5 MPaa、优选约 5 kPaa -1 MPaa、且更优选约 20-500 kPaa。

重量时空速度 (WHSV), 特别是在分子筛催化剂组合物存在下将含一种或多种含氧化合物的原料在反应区进行转化的过程中, 其定义为每小时反应区内分子筛催化剂组合物中每单位分子筛重量所能送入反应区的原料总重量 (任何稀释剂除外)。WHSV 优选维持在足以使催化剂组合物在反应器内保持流化状态的水平。

WHSV 的范围典型为约 1-5000 hr⁻¹、优选约 2-3000 hr⁻¹、更优选约 5-1500 hr⁻¹、且最优选约 10-1000 hr⁻¹。在一个优选实施方案中, WHSV 大于 20 hr⁻¹, 含甲醇、二甲醚或二者的原料转化反应的 WHSV 范围优选

在约 20-300 hr⁻¹。

反应器体系内原料（包括稀释剂和反应产物）的空塔气速（SGV）优选应足以使反应器反应区内分子筛催化剂组合物流化。该过程、特别是在反应器体系、更具体是在提升管反应器中的 SGV 至少为 0.1 米/秒（m/sec）、优选大于 0.5 m/sec、更优选大于 1 m/sec、甚更优选大于 2 m/sec、更加优选大于 3 m/sec、且最优选大于 4 m/sec。例如参见 2000 年 11 月 8 日提交的美国专利申请序列号 09/708753（引入作为参考）。

实施例

为更好地理解本发明，包括理解其代表性优点，特提供下面的实施例。实施例比较了不同温度下不锈钢反应器内的甲醇原料和涂覆反应器内的甲醇原料的反应活性。

所有列出的数据都是使用微流反应器获得的。所用微流反应器是位于炉内的 No. 316 不锈钢反应器（1/4 英寸外径），汽化甲醇送入其中。汽化甲醇维持在 120°C。甲醇转化反应在 25 psig（172kPag）的甲醇压力下进行且甲醇进料速度为 80 μl/min。除使用的是涂覆反应器外，在其它条件相同的情况下进行对比实验。涂覆反应器为 1/16 英寸直径且是由涂覆一薄层熔凝硅石的钢制成。

在一个 15-样品环路 Valco 阀中收集来自反应器的流出物。用一个配有火焰离子检测器的在线气相色谱仪（Hewlett Packard 6890）分析所收集的样品。不分析 CO、CO₂ 和 H₂。若 CO、CO₂ 和 H₂ 计算在内的话，则以碳为基准计算的甲醇转化率就会较高。所用色谱柱为 Q-柱。

表 1 总结了在实验室反应器上进行的甲醇反应的转化率（wt%）结果。

表 1 不锈钢反应器器壁上所进行的甲醇反应的甲醇转化率 (wt%)

温度 (°C)	甲醇转化率 (wt%)	
	不锈钢反应器	涂覆的反应器
200	0.02	0.00
300	0.04	0.00
350	0.15	0.00
400	0.34	0.01
450	0.91	0.04
500	3.46	0.06
550	5.79	0.16

按照上表所示的结果, No. 316 不锈钢反应器内 350°C 以下检测的金属催化副反应产物量可忽略不计。在 350°C, 未处理的不锈钢反应器的甲醇转化率为 0.15 (wt%)。500°C 和 550°C 甲醇转化率更高。涂覆反应器上的甲醇转化率甚至在 500°C 也基本为零。这些实验数据表明反应器中的金属在有效的 MTO 条件下能激活甲醇的分解反应。而且这些数据还表明通过维持甲醇原料的温度低于 MTO 反应器的温度能使不期望的反应副产物最少化。

在本发明的另一实施方案中, 在金属反应器表面上的含氧化合物转化率, 优选在没有 MTO 催化剂存在下, 低于 1.0%、优选低于 0.8%、更优选低于 0.4% 或 0.1%、且最优选低于 0.05% 或 0.01%、或是低于检测极限。换句话说, 本发明包括使原料在 FVI 体系、尤其是进料引入喷嘴中时能有效维持在基本上消除金属催化副反应产物形成的条件如温度下。这里“基本上消除”定义为低于 0.05% 的原料转化为副产物 (CO、CO₂ 和 H₂ 除外)。

现已对本发明做了全面描述, 本领域技术人员应理解, 在不背离本发明精神和范围的前提下, 本发明可在权利所要求的很宽参数范围内操作。

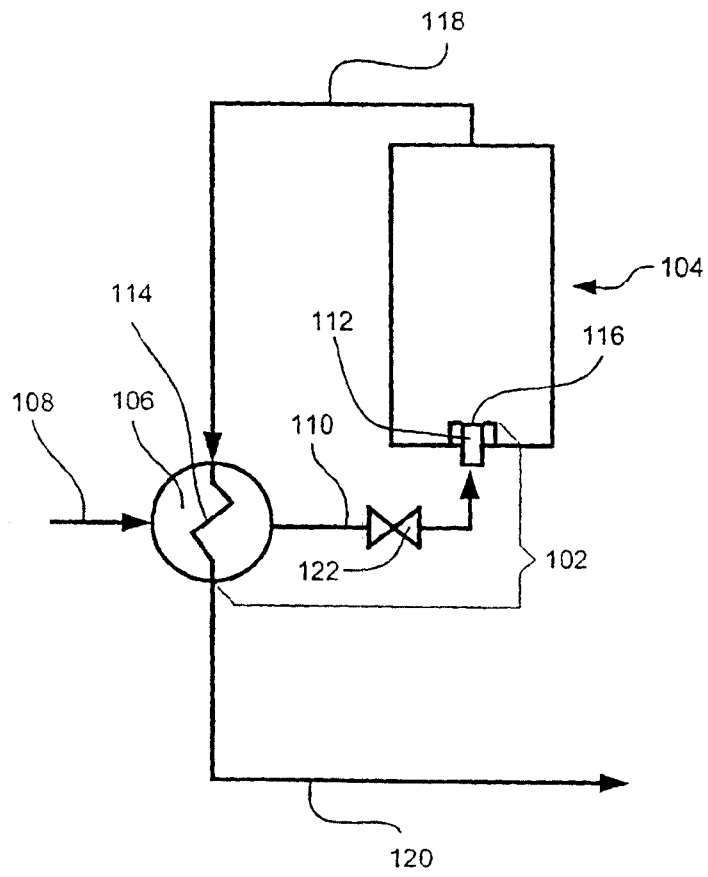


图1

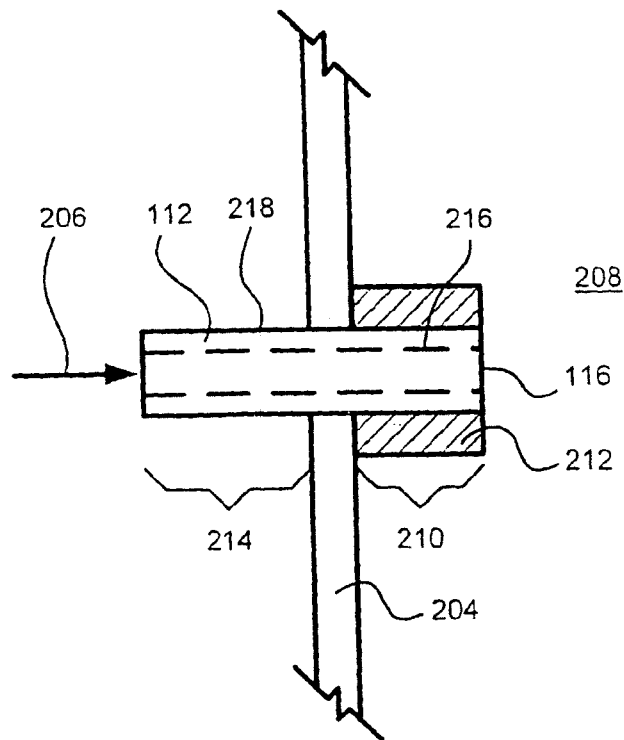


图 2

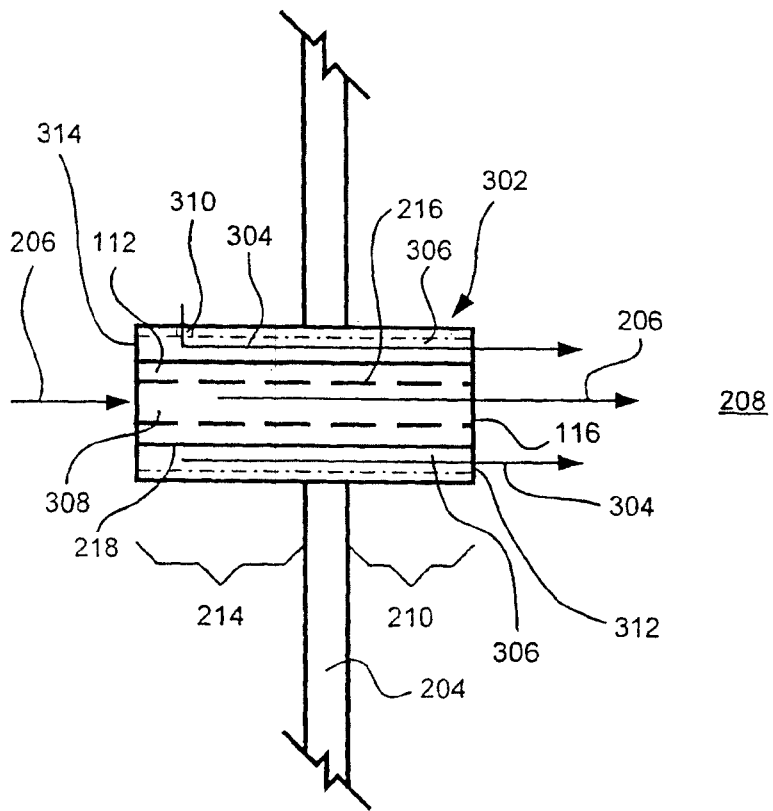


图 3