

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101333142 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200810043614. 2

(56) 对比文件

(22) 申请日 2008. 07. 08

US 4499327 B, 1985. 02. 12, 说明书全文.

CN 101165018 A, 2008. 04. 23, 说明书全文.

(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

审查员 施捷

(72) 发明人 齐国祯 钟思青 王洪涛 王华文

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C07C 1/20 (2006. 01)

C07C 11/02 (2006. 01)

B01J 29/85 (2006. 01)

B01J 29/90 (2006. 01)

B01J 38/02 (2006. 01)

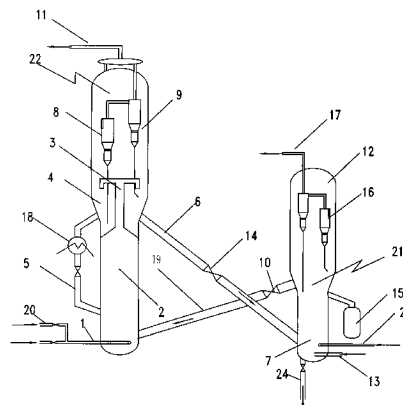
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

甲醇制低碳烯烃反应 - 再生装置的开车方法

(57) 摘要

本发明提供一种甲醇制低碳烯烃反应 - 再生装置的开车方法, 包括以下步骤 :a. 采用辅助燃烧室加热空气后进入所述反应 - 再生装置, 将再生器密相段温度加热到 400 ~ 600℃, 将反应器反应区温度加热到 150 ~ 350℃; b. 将催化剂从催化剂储罐中转入再生器, 并喷入燃烧油保持再生器温度 ; c. 将再生器内的催化剂转入反应器, 建立反应器与再生器间的催化剂循环 ; d. 将反应器反应区温度加热到不小于 350℃后, 反应器内通入包括甲醇的原料, 与催化剂接触, 生成包括低碳烯烃的产品以及在催化剂上形成积炭 ; e. 停止向再生器喷入燃烧油 ; f. 停用辅助燃烧室。该方法开车周期短, 催化剂损害程度轻, 可用于低碳烯烃的工业生产中。



1. 一种甲醇制乙烯和丙烯反应 - 再生装置的开车方法,包括以下步骤:
 - (a) 采用辅助燃烧室加热空气后进入所述反应 - 再生装置,将再生器密相段温度加热到 400 ~ 600℃,将反应器反应区温度加热到 150 ~ 350℃;
 - (b) 将催化剂从催化剂储罐中转入再生器,并喷入燃烧油保持再生器温度;
 - (c) 将再生器内的催化剂转入反应器,建立反应器与再生器间的催化剂循环;
 - (d) 将反应器反应区温度加热到不小于 350℃后,反应器内通入选自甲醇的原料,与催化剂接触,生成选自乙烯和丙烯的产品以及在催化剂上形成积炭;
 - (e) 停止向再生器喷入燃烧油;
 - (f) 停用辅助燃烧室。
2. 根据权利要求 1 所述甲醇制乙烯和丙烯反应 - 再生装置的开车方法,其特征在于所述辅助燃烧室内的燃烧介质选自柴油、燃料气。
3. 根据权利要求 1 所述甲醇制乙烯和丙烯反应 - 再生装置的开车方法,其特征在于所述催化剂选自硅铝磷酸盐分子筛。
4. 根据权利要求 1 所述甲醇制乙烯和丙烯反应 - 再生装置的开车方法,其特征在于所述燃烧油为柴油。
5. 根据权利要求 1 所述甲醇制乙烯和丙烯反应 - 再生装置的开车方法,其特征在于当反应器内催化剂积炭量大于 1%重量后,停止向再生器喷入燃烧油。
6. 根据权利要求 1 所述甲醇制乙烯和丙烯反应 - 再生装置的开车方法,其特征在于将再生器内的催化剂转入反应器的过程中,继续从催化剂储罐中向再生器内转入催化剂。
7. 根据权利要求 1 所述甲醇制乙烯和丙烯反应 - 再生装置的开车方法,其特征在于从再生器向反应器转入催化剂前,反应器内通入水蒸气。

甲醇制低碳烯烃反应 - 再生装置的开车方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲醇制低碳烯烃反应 - 再生装置的开车方法。

[0002] 技术背景

[0003] 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。其中,一类重要的用于轻质烯烃生产的替代原料是含氧化合物,例如醇类(甲醇、乙醇)、醚类(二甲醚、甲乙醚)、酯类(碳酸二甲酯、甲酸甲酯)等,这些含氧化合物可以通过煤、天然气、生物质等能源转化而来。某些含氧化合物已经可以达到较大规模的生产,如甲醇,可以由煤或天然气制得,工艺十分成熟,可以实现上百万吨级的生产规模。由于含氧化合物来源的广泛性,再加上转化生成轻质烯烃工艺的经济性,所以由含氧化合物转化制烯烃(OTO)的工艺,特别是由甲醇转化制烯烃(MTO)的工艺受到越来越多的重视。

[0004] US4499327 专利中对磷酸硅铝分子筛催化剂应用于甲醇转化制烯烃工艺进行了详细研究,认为 SAPO-34 是 MTO 工艺的首选催化剂。SAPO-34 催化剂具有很高的轻质烯烃选择性,而且活性也较高,可使甲醇转化为轻质烯烃的反应时间达到小于 10 秒的程度,更甚至达到提升管的反应时间范围内。

[0005] US6166282 中公布了一种氧化物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。

[0006] CN1723262 中公布了带有中央催化剂回路的多级提升管反应装置用于氧化物转化为低碳烯烃工艺,该套装置包括多个提升管反应器、气固分离区、多个偏移元件等,每个提升管反应器各自具有注入催化剂的端口,汇集到设置的分离区,将催化剂与产品气分开。

[0007] 甲醇制低碳烯烃反应 - 再生系统与传统的催化裂化反应 - 再生系统有着本质的不同,开车难度也较催化裂化开车大。本发明提供一种新的甲醇制低碳烯烃反应 - 再生装置的开车方法。

发明内容

[0008] 本发明提供一种新的甲醇制低碳烯烃反应 - 再生装置的开车方法。该方法用于低碳烯烃的生产中,具有开车周期短、催化剂损害程度轻的优点。

[0009] 本发明采用的技术方案如下:一种甲醇制低碳烯烃反应 - 再生装置的开车方法,主要包括以下步骤:(a) 采用辅助燃烧室加热空气后进入所述反应 - 再生装置,将再生器密相段温度加热到 400 ~ 600℃,将反应器反应区温度加热到 150 ~ 350℃;(b) 将催化剂从催化剂储罐中转入再生器,并喷入燃烧油保持再生器温度;(c) 将再生器内的催化剂转入反应器,建立反应器与再生器间的催化剂循环;(d) 将反应器反应区温度加热到不小于 350℃

后,反应器内通入包括甲醇的原料,与催化剂接触,生成包括低碳烯烃的产品以及在催化剂上形成积炭;(e) 停止向再生器喷入燃烧油;(f) 停用辅助燃烧室。

[0010] 上述技术方案中,所述辅助燃烧室内的燃烧介质选自柴油、燃料气;所述催化剂包括硅铝磷酸盐分子筛;所述燃烧油为柴油;当反应器内催化剂积炭量大于1%重量后,停止向再生器喷入燃烧油;将再生器内的催化剂转入反应器的过程中,继续从催化剂储罐中向再生器内转入催化剂;从再生器向反应器转入催化剂前,反应器内通入水蒸气。

[0011] 本发明所述燃料气主要含有甲烷、氢气、乙烯、丙烯等组分。

[0012] 由于甲醇制低碳烯烃反应的生焦率较低,且甲醇分子量较小,因此其反应-再生系统具有“大反应器、小再生器”的特点,与传统的催化裂化“小反应器、大再生器”的特点有着本质的区别,这也使得甲醇制低碳烯烃反应-再生系统的开车与传统的循环流化床开车方法不同,难度更大。本发明通过采用边向再生器加催化剂边向反应器转催化剂的方法,缩短了开车周期,降低了催化剂在开车过程中的损害。再生器的热量通过喷入燃烧油和加热再生空气来保证,当系统进入甲醇原料后,催化剂上会渐渐积累一定量的积炭,当积炭积累到一定量后,再生器的热量就可以通过积炭的燃烧放热来维持,这时可以撤掉燃烧油和辅助燃烧室,使得反应-再生系统在自身的热平衡下平稳运行。

[0013] 采用本发明的技术方案:所述辅助燃烧室内的燃烧介质选自柴油、燃料气;所述催化剂包括硅铝磷酸盐分子筛;所述燃烧油为柴油;当反应器内催化剂积炭量大于1%重量后,停止向再生器喷入燃烧油;将再生器内的催化剂转入反应器的过程中,继续从催化剂储罐中向再生器内转入催化剂;从再生器向反应器转入催化剂前,反应器内通入水蒸气,开车周期基本在2~4小时之间,在连续50天的运行过程中,低碳烯烃收率平均达到80.5%重量,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0014] 图1为本发明所述方案的流程示意图。

[0015] 图1中,1为反应器原料进料;2为反应器反应区;3为气固快速分离区;4为汽提区;5为反应器外循环斜管;6为待生斜管;7为再生器密相段;8为反应器气固旋风分离器;9为反应器分离区;10为再生斜管催化剂流量控制滑阀;11为产品气出口管线;12为再生器稀相段;13为再生介质入口管线;14为待生斜管催化剂流量控制滑阀;15为再生器外取热器;16为再生器气固旋风分离器;17为再生烟气出口管线;18为反应器外取热器;19为再生斜管;20为蒸汽进入反应器管线;21为再生器;22为反应器;23为燃烧油入口管线;24为再生器底部大型加剂线。

[0016] 包括甲醇原料的物流经进料管线1进入反应器22的反应区2中,与分子筛催化剂接触,反应生成含有低碳烯烃的产品,携带待生催化剂经过气固快速分离区3进入反应器分离区9,其中,气固快速分离设备3分离出来的大部分催化剂进入汽提区4,而气相产品以及部分未被气固快速分离设备分离的催化剂经入旋风分离器8分离进行再次分离,催化剂经过旋风分离器8的料腿返回到汽提区4,气相产品经出口管线11进入后续的分理工段。被气固快速分离区3和旋风分离器8分离出的待生催化剂经过汽提后分为两部分,一部分通过催化剂外循环斜管5返回到反应区2的底部;另外一部分经过待生斜管6进入再生器21的密相段7中烧炭再生,焦炭燃烧生成的烟气经过旋风分离器16后通过烟气出口管线

17 进入后续的能量回收系统,再生完成的催化剂通过再生斜管 19 返回反应区 2。开车时,催化剂通过再生器底部的大型加剂线加入反应再生系统内,燃烧油自管线 23 进入再生器密相段 7 中;当把原料切入反应器前,采用自管线 20 切入反应器的中压蒸汽流化催化剂。

[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] 如图 1 所示的甲醇制低碳烯烃反应-再生系统,反应器为快速床,再生器为鼓泡床,催化剂为 SAPO-34 分子筛,甲醇进料量为 4.2 吨/小时,辅助燃烧室内通入燃料气点火用于将再生空气加热,再生空气被加热后进入再生器,将再生器加热到 450℃左右,提高再生压力,使得再生空气可以通过再生斜管和待生斜管进入反应器,并将反应器加热到 230℃左右。将催化剂通过大型加剂线从催化剂储罐转入再生器中,当再生器床层料位到达燃烧油喷嘴位置以上 1 米,且再生器密相段温度大于 370℃后,向再生器密相段喷入燃烧油,燃烧油采用加氢柴油。柴油喷入后快速将再生器密相段温度升至 550℃以上,同时加快向再生器内转入催化剂的速度;当再生器料位达到 62%,催化剂床层没过旋风分离器料腿,再生器密相段温度为 530℃时,打开再生斜管滑阀,向反应器转入催化剂,转入反应器的催化剂经过快速床反应区进入分离区和汽提区,待汽提区的料位有显示且温度明显上升后,打开待生斜管滑阀,逐渐建立反应器与再生器间的催化剂循环;在催化剂从再生器转入反应器的过程中,继续从催化剂储罐向再生器转入催化剂,直至反应器和再生器内的催化剂藏量到达设计值;两器建立循环后,从再生器通过再生斜管过来的高温催化剂将反应器反应区温度加热到 380℃左右时,反应器内通入包括甲醇的原料,同时按照一定的比例减少蒸汽量。原料与反应区的催化剂接触,生成包括低碳烯烃的产品以及在催化剂上形成积炭;当待生催化剂积炭达到 1.5%重量时,停止向再生器喷入燃烧油;当待生催化剂积炭达到 3.3%重量以上时,停用辅助燃烧室。

[0020] 整个开车过程历时约 3 小时,在连续 50 天的运行过程中,低碳烯烃收率平均达到 80.5%重量。

[0021] 显然,采用本发明的方法,可以达到缩短开车周期,降低催化剂损害程度的目的,具有较大的技术优势,可用于低碳烯烃的工业生产中。

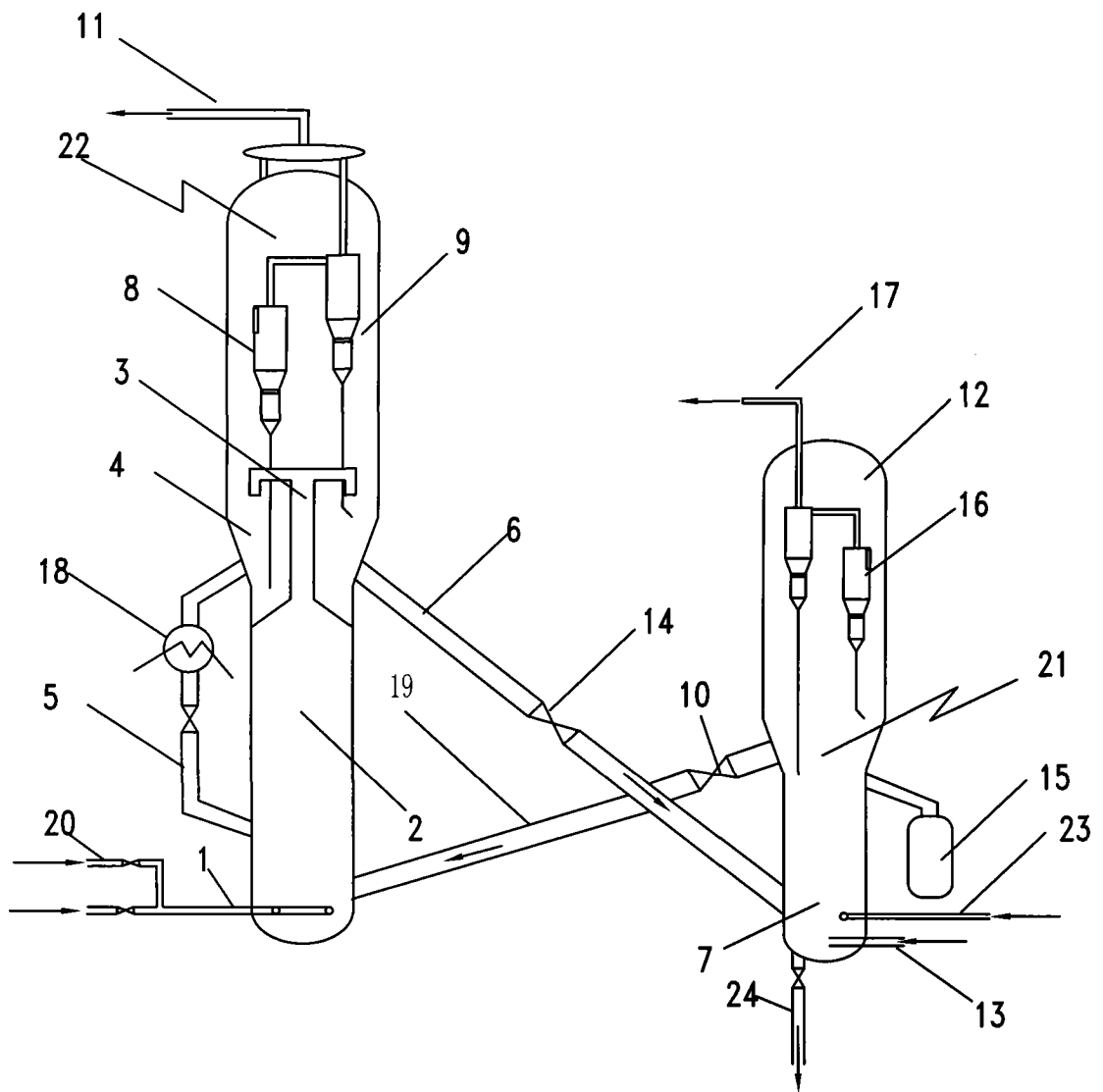


图 1