

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 7/08 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817014.8

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1332916C

[22] 申请日 2002.6.4 [21] 申请号 02817014.8

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 31 [33] US [31] 09/943,695

[86] 国际申请 PCT/US2002/017696 2002. 6. 4

[87] 国际公布 WO2003/020673 英 2003. 3. 13

[85] 进入国家阶段日期 2004. 2. 27

[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 D·E·汉德里克森 程民权

K·H·库克勒 D·R·拉姆盖尔

M·P·尼可里提 R·舒特

[56] 参考文献

US6121504A 2000.9.19

审查员 罗 玲

[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 邓 毅

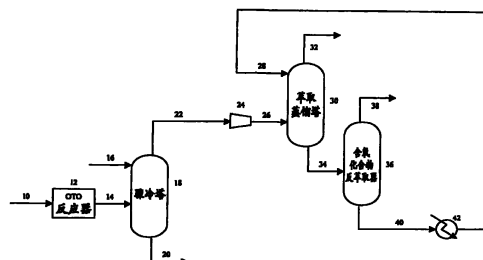
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

利用萃取蒸馏从烯烃物流中除去污染物的方法

[57] 摘要

公开了一种含有含氧的污染物的烯烃的提纯方法。该方法合并使用萃取蒸馏。在适当条件下，可回收含氧的污染物含量极低的烯烃。



1. 一种从含烯烃的物流中萃取含氧化合物的方法，包括：
使所述含烯烃的物流与萃取剂接触；和
利用萃取蒸馏分离接触的含烯烃物流和萃取剂，
其中所述含烯烃物流在与萃取剂接触之前包含至少 50wt%烯烃和
不大于 20wt%含氧化合物，所述萃取剂在 101kPa 下为极性液体组合物，
其在 101kPa 下的平均沸点为至少 38℃。
2. 权利要求 1 的方法，其中所述极性液体组合物包含至少 75wt%
水、醇或其混合物。
3. 权利要求 1 的方法，其中所述极性液体组合物包含至少 75wt%
水。
4. 权利要求 1 的方法，其中所述极性液体组合物包含至少 75wt%
醇。
5. 权利要求 4 的方法，其中所述醇为乙醇、丙醇、乙二醇、或其
混合物。
6. 权利要求 1 的方法，其中所述含氧化合物包括二甲醚。
7. 权利要求 1 的方法，其中所述含氧化合物包括乙醛。
8. 权利要求 1 的方法，其中所述萃取蒸馏在 690 至 34000kPa 的
压力下进行。
9. 权利要求 8 的方法，其中所述萃取蒸馏在 1034 至 27000kPa 的
压力下进行。
10. 权利要求 9 的方法，其中所述萃取蒸馏在 1300 至 21000kPa
的压力下进行。
11. 权利要求 10 的方法，其中所述萃取蒸馏在 1700 至 17000kPa
的压力下进行。
12. 权利要求 11 的方法，其中所述萃取蒸馏在 2100 至 14000kPa
的压力下进行。
13. 权利要求 1 的方法，其中所述含烯物流在与萃取剂接触之前

包含至少 50wt% 乙烯和丙烯。

14. 一种含烯烃物流的提纯方法，包括：

使所述含烯烃物流在第一容器内与含水物流接触；

从第一容器中回收烯烃产品；和

使来自第一容器的烯烃产品在第二容器内在比第一容器更高的温度和压力下与萃取剂接触；

其中所述含烯烃物流在与萃取剂接触之前包含至少 50wt% 乙烯和丙烯，所述萃取剂在 101kPa 下为极性液体组合物，其在 101kPa 下的平均沸点为至少 38℃。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述极性液体组合物包含至少 75wt% 水、醇或其混合物。

16. 权利要求 14 的方法，其中所述极性液体组合物包含至少 75wt% 水。

17. 权利要求 14 的方法，其中所述极性液体组合物包含至少 75wt% 醇。

18. 权利要求 15 或 17 的方法，其中所述醇为乙醇、丙醇、乙二醇、或其混合物。

19. 权利要求 14 的方法，其中所述含烯烃物流是来自含氧化合物至烯烃转化过程的流出物流，且该含氧化合物包括二甲醚。

20. 权利要求 14 的方法，其中所述含烯烃物流是来自含氧化合物至烯烃转化过程的流出物流，且该含氧化合物包括乙醛。

21. 权利要求 14 的方法，其中第二反应器内的压力为 690 至 34000kPa。

22. 权利要求 15 的方法，其中第二反应器内的压力为 1034 至 27000kPa。

23. 权利要求 16 的方法，其中第二反应器内的压力为 1300 至 21000kPa。

24. 权利要求 17 的方法，其中第二反应器内的压力为 1700 至 17000kPa。

25. 权利要求 18 的方法，其中第二反应器内的压力为 2100 至 14000kPa。

26. 一种含烯烃物流的提纯和聚合方法, 包括:

使所述含烯烃物流在第一容器内与含水物流接触;

从第一容器中回收烯烃产品;

使来自第一容器的烯烃产品在第二容器内在比第一容器更高的温度和压力下与萃取剂接触, 其中所述含烯烃物流在与萃取剂接触之前包含至少 50wt% 乙烯和丙烯, 所述萃取剂在 101kPa 下为极性液体组合物, 其在 101kPa 下的平均沸点为至少 38℃;

从第二容器中回收烯烃产品; 和

使从第二容器中回收的至少一种烯烃聚合。

利用萃取蒸馏从烯烃物流中除去污染物的方法

发明领域

本发明涉及从烯烃物流中除去含氧化合物。特别地，本发明涉及用萃取蒸馏除去含氧化合物（oxygenate）。

发明背景

传统上由石油原料通过催化或蒸汽裂化生产烯烃特别是轻烯烃如乙烯和丙烯。但含氧化合物正成为生产轻烯烃的替代原料。

由含氧化合物源代替催化或蒸汽裂化中使用的高级烃源生产烯烃的方法可能造成与烯烃产物流中某些含氧的污染物有关的各种问题。从含有烯烃的产物流中除去这些含氧的污染物是一项独特而且困难的任务。

US 6,121,504 公开了一种直接使含氧化合物至烯烃转化过程的气相产物流骤冷的方法。此直接骤冷法使高沸点组分如水和未反应的含氧化合物原料冷凝形成重产品馏分。使重产品馏分与较轻的烯烃产品馏分分离，并可进一步处理所述烯烃产品馏分。

虽然诸如直接骤冷法等方法可从含氧化合物至烯烃转化过程的轻烯烃产品中除去大部分含氧组分，不过回收的烯烃产品可能仍残留一定量的含氧化合物。如果要使回收的烯烃进一步反应以生产衍生产品，则这些含氧的污染物可能在此反应过程中带来问题。例如，如果要由所述烯烃产品生产聚烯烃，则某些含氧化合物可在 1ppm 的低水平下使制备聚烯烃所用聚烯烃催化剂中毒。因而，希望从含烯烃的物流中除去含氧的污染物达到比常规骤冷法更低的水平。

发明概述

本发明能用萃取蒸馏从含烯烃的物流中除去基本上所有含氧的污染物。所得纯化烯烃特别适合在生产聚烯烃中作为原料。

具体地，本发明提供一种从含烯烃的物流中萃取含氧化合物的方

法。该方法包括：使所述含烯烃的物流与萃取剂接触；和利用萃取蒸馏分离接触的含烯烃物流和萃取剂。最适用于该方法的含烯烃物流在与萃取剂接触之前包含至少 50wt% 烯烃和不大于 20wt% 含氧化合物。优选所述萃取剂是在 1atm 下平均沸点为至少 100°F (38°C) 的极性液体组合物。更优选所述极性液体组合物包含至少 75wt% 水、醇或其混合物。

所述萃取蒸馏法在比常规骤冷型方法更高的压力下操作时特别有效。理想地，在约 690kPa (100psia) 至约 34000kPa (5000psia) 的压力下进行萃取蒸馏。

本发明还提供一种含烯烃物流的提纯方法。该方法包括：使含烯烃的物流在第一容器内与含水物流接触；从第一容器中回收烯烃产品；和使来自第一容器的烯烃产品在第二容器内在比第一容器更高的温度和压力下与萃取剂接触。含烯烃的物流在与萃取剂接触之前包含至少 50wt% 乙烯和丙烯时，此实施方案特别有效，所述萃取剂是在 101kPa (1atm) 下平均沸点为至少 100°F (38°C) 的极性液体组合物。

本发明还涉及一种含烯烃物流的提纯和聚合方法。该实施方案包括：使所述含烯烃的物流在第一容器内与含水物流接触；从第一容器中回收烯烃产品；使来自第一容器的烯烃产品在第二容器内在比第一容器更高的温度和压力下与萃取剂接触；从第二容器中回收烯烃产品；和使从第二容器中回收的至少一种烯烃聚合。含烯烃的物流在与萃取剂接触之前包含至少 50wt% 乙烯和丙烯是理想的，所述萃取剂是在 101kPa (1atm) 下平均沸点为至少 100°F (38°C) 的极性液体组合物。

附图简述

附图示出一种联合水骤冷-萃取蒸馏法的流程图。

发明详述

本发明涉及一种烯烃物流提纯方法。特别地，本发明涉及一种从含烯烃的物流中萃取含氧的污染物的方法。本发明在除去可能伴随从含氧化合物至烯烃转化过程中回收的轻烯烃产品特别是乙烯和丙烯的含氧化合物中特别有效。但本发明能从烯烃物流中除去含氧的污染物，不管所述烯烃物流是如何得到的。

本发明用于从含有至少约 50wt% 烯烃、更特别地至少约 60wt% 烯烃、更特别地至少约 70wt% 烯烃的烯烃物流中除去含氧的污染物特别有效。所述烯烃物流的总烯烃含量包含至少约 60wt% 乙烯和丙烯、更特别地至少约 70wt% 乙烯和丙烯、最特别地至少约 80wt% 乙烯和丙烯时特别有利。

为从含烯烃的物流中除去某些要求的含氧的污染物使之降至 ppm 水平，本发明合并使用萃取蒸馏。在污染物处于较高含量的情况下，先用骤冷法除去大量污染物然后再采用萃取蒸馏是理想的。

骤冷法涉及使含烯烃的物流与骤冷液接触。所述骤冷液直接与烯烃物流接触使该物流冷却至低于骤冷液冷凝温度、优选低于含烯烃物流中含氧的污染物冷凝温度的温度。

所述骤冷液可以是在 1atm 下为液体而且能除去含氧的污染物的任何流体。水是本发明中优选的骤冷介质。

本发明一实施方案中，在骤冷容器或塔的顶部加入足量的水。含有含氧的污染物的烯烃物流加至骤冷塔底部。随着烯烃在骤冷塔内上升，与骤冷塔内向下移动的骤冷水直接接触。所述烯烃作为塔顶馏出物以气态从骤冷塔中排出，大量含氧的污染物被除去。所述含氧的污染物与骤冷流体一起作为塔底流出物从骤冷塔中排出。

骤冷工艺的作用是使含有含氧的污染物的烯烃物流冷却以使污染物冷凝。污染物冷凝后，可较容易与烯烃物流分离。

希望骤冷工艺的操作温度为约 80°F (27°C) 至约 500°F (260°C)；优选约 85°F (29°C) 至约 300°F (149°C)；更优选约 90°F (32°C) 至约 200°F (93°C)。还希望骤冷工艺的操作压力为约 15psia (103kPa) 至小于约 100psia (690kPa)；优选约 15psia (103kPa) 至约 75psia (517kPa)；更优选约 15psia 至约 50psia (345kPa)。

许多含氧的污染物是水溶性的，因而将与离开骤冷塔的骤冷水一起排出。但某些污染物不是极易溶于水的，其在骤冷中或骤冷塔后面的任何非加压水洗中不能被除去。

烯烃物流中可视为污染物的含氧化合物包括醇如甲醇、乙醇、C₃

醇；醚如二甲醚和甲乙醚；羧酸如乙酸、丙酸和丁酸；醛如乙醛；酮如丙酮；和酯如甲酯。特别成问题的含氧的污染物是二甲醚(DME)和乙醛。

二甲醚特别成问题，难以除去。其可能以较高浓度存在于含氧化合物至烯烃转化过程生产的烯烃中，不是极易溶于水。这意味着甚至在烯烃物流已经过骤冷工艺之后，大量二甲醚可能仍保留在烯烃产品中。

采用萃取蒸馏法在适当条件下用适当萃取剂可脱除烯烃物流中的含氧的污染物至极低量。萃取蒸馏与骤冷法的区别在于用萃取剂辅助蒸馏过程从污染物中蒸出烯烃。

萃取蒸馏用有内置填料或塔板的容器或塔进行，其产生从塔顶至塔底的温差。塔上部为冷却器部分，烯烃中较高挥发性的组分从塔顶排出。

向萃取蒸馏容器或塔中加入萃取剂或溶剂以增强或抑制含氧化合物相对于烯烃的挥发度。这使从烯烃中蒸馏出含氧化合物变得更容易，从而除去含氧化合物至极低水平。

可在提纯和分离过程的任何步骤中采用萃取蒸馏法。本发明一实施方案中，在产品流骤冷后立即进行萃取蒸馏过程。另一实施方案中，使产品流骤冷，然后蒸馏成 C_2^- 烃组分和 C_3^+ 烃组分。大多数含氧烃将成为 C_3^+ 烃组分的一部分。则所述萃取蒸馏法可仅用于该组分。

本发明另一实施方案中，使含有含氧的污染物的烯烃物流在骤冷容器内与骤冷水接触。回收骤冷的烯烃产品，送入萃取蒸馏容器。萃取蒸馏容器在比骤冷容器更高的操作压力下操作。另一实施方案中，操作温度也比骤冷容器的高。

可用于本发明的萃取剂在 1atm 下为液体。还要求这些萃取剂的平均沸点为至少 100°F(38℃)、优选至少 120°F(49℃)、更优选至少 150°F(66℃)。本文所定义的平均沸点以加权平均为基础计入萃取剂中每种化合物的沸点。例如，含 90wt% 沸点为 100℃ 的化合物和 10wt% 沸点为 200℃ 的化合物的萃取剂平均沸点将为 110℃。

还要求所述萃取剂是极性组合物。该组合物优选含有化合物如水、一元醇、多元醇或其混合物。优选的一元醇包括乙醇和丙醇。优选的多元醇包括二醇。优选的二醇包括乙二醇和三甘醇。希望所述萃取剂含有至少约 75wt%水、一元醇和/或多元醇，优选至少约 85wt%、更优选至少约 90wt%、最优选至少约 95wt%。水作为萃取剂是最优选的。

萃取蒸馏容器或塔可以是常规设计的。优选使用填充蒸馏塔。

要求萃取蒸馏工艺在比骤冷操作过程更高的压力下操作。优选在比骤冷高至少约 50 psi(345kPa)、更优选至少约 100 psi(689kPa)、最优选至少约 150 psi(1034kPa)的操作压力下进行萃取蒸馏。优选所述萃取蒸馏工艺在约 100psia(690kPa)至约 5000 psia(34000kPa)的压力下进行。更优选的操作范围是约 150 psia(1034kPa)至约 4000 psia(27000kPa); 约 200 psia(1300kPa)至约 3000 psia(21000kPa); 约 250 psia(1700kPa)至约 2500 psia(17000kPa); 和约 300 psia(2100kPa)至约 2000 psia(14000kPa)。随着萃取蒸馏容器内压力升高，从烯烃物流中除去更多的含氧化合物特别是二甲醚。

所述萃取蒸馏法用于除去烯烃物流中存在的极低浓度的含氧化合物特别有效。其是用于从含有不大于 20wt%含氧化合物的烯烃物流中除去含氧的污染物的极有效方法。按本发明进行的萃取蒸馏甚至对含有不大于 10wt%、5wt%、1wt%、0.5wt%或 0.1wt%含氧化合物的烯烃物流也是有效的；特别是所述含氧化合物为二甲醚时。

本发明一实施方案中，萃取剂加至萃取蒸馏塔顶部，且作为塔底产物从萃取蒸馏塔底部排出。要求在蒸馏塔的操作压力下在萃取剂的沸点以下而且在产品流出物的沸点以上操作所述萃取蒸馏塔。萃取剂在蒸馏塔内向下移动时，含氧的污染物包括 DME 被吸收至萃取剂中，与萃取剂一起作为塔底液体产物从萃取蒸馏塔中排出。

本发明萃取蒸馏法可回收含氧的污染物含量极低的烯烃产品。产物流特别是含有至少 50wt%乙烯和丙烯的烯烃物流的含氧化合物总含量可为约 10wt%或更低，取决于萃取蒸馏工艺的确切操作条件和被提纯烯烃物流中含氧化合物的量。还易获得有不大于 5000 wt. ppm、

3000 wt. ppm、2000 wt. ppm、1000 wt. ppm、500 wt. ppm、250 wt. ppm、100 wt. ppm、50 wt. ppm、10 wt. ppm、和 5 wt. ppm 含氧化合物特别是 DME 的烯烃产品。

离开萃取蒸馏塔的含 DME 的萃取剂可回收，且再生后使用。萃取剂的再生可通过常规手段完成。优选在蒸馏塔内使萃取剂与被吸收化合物分离使萃取剂再生。优选在萃取蒸馏塔内使用沸点温度比被吸收化合物高至少约 5°F、更优选至少约 10°F 的萃取剂。

将来自萃取蒸馏塔的塔底产物供入蒸馏塔进行再生。该蒸馏塔产生包含在萃取蒸馏塔内被萃取剂吸收的含氧化合物和烃的塔顶物流。该蒸馏塔的塔底产物是再生的萃取剂，其可返回萃取蒸馏塔。如果用水作萃取剂，可使含 DME 的萃取剂与离开骤冷塔或其它各种水洗工艺的水混合进行再生。含有含氧化合物的水可在一或多个蒸馏塔内一起蒸馏以除去含氧化合物。

优选在返回萃取蒸馏塔顶部之前使萃取剂冷却。使萃取剂冷却至萃取蒸馏塔塔顶产物流的温度以下有助于塔效率。在用水作萃取剂的萃取蒸馏塔内，在返回萃取蒸馏塔之前，优选使萃取剂的温度冷却至约 95°F (35°C) 以下，更优选使萃取剂冷却至约 90°F (32°C) 以下。可通过常规手段使萃取剂冷却。

另一实施方案中，用水或可在含氧化合物至烯烃转化过程中用作含氧化合物原料或稀释剂的其它萃取剂作为萃取蒸馏塔中的萃取剂。如果使用适合的萃取剂，则来自萃取蒸馏塔的塔底产物可作为共进料用于含氧化合物至烯烃反应器而不用再生塔。

按本发明方法提纯的含烯烃物流可来自含氧化合物至烯烃转化过程。在含氧化合物至烯烃转化过程中，含有含氧化合物和可选的单独或与所述含氧化合物混合加入的稀释剂或烃的原料与形成烯烃的催化剂接触产生烯烃和其它烃。

一类优选的形成烯烃的催化剂是含有硅铝磷酸盐 (SAPO) 分子筛的。硅铝磷酸盐分子筛一般分类为有 8、10 或 12 元环结构的微孔材料。这些环结构可有在约 3.5-15 埃范围内的平均孔径。优选的是平均孔径

小于约 5 埃、优选平均孔径在约 3.5 至 5 埃范围内、更优选 3.5 至 4.2 埃的小孔 SAPO 分子筛。这些孔径是有 8 元环的分子筛的特征。

取代的 SAPO 也可用于含氧化合物至烯烃反应过程。这些化合物一般称为 MeAPSO 或含金属的硅铝磷酸盐。所述金属可以是碱金属离子(第 IA 族)、碱土金属离子(第 IIA 族)、稀土离子(第 IIIB 族, 包括镧系元素: 镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铟和铊; 和铪或钇)和其它第 IVB、VB、VIB、VIIB、VIIIB、和 IB 族过渡金属阳离子。

优选 Me 代表诸如 Zn、Mg、Mn、Co、Ni、Ga、Fe、Ti、Zr、Ge、Sn 和 Cr 等原子。这些原子可通过 $[\text{MeO}_2]$ 四面体单元插入所述四面体骨架中。所述 $[\text{MeO}_2]$ 四面体单元根据所述金属取代基的价态带有净电荷。当金属组分的价态为 +2、+3、+4、+5 或 +6 时, 净电荷在 -2 和 +2 之间。典型地通过在合成分子筛期间加入金属组分实现金属组分的掺入。但也可采用合成后的离子交换。在合成后交换中, 金属组分将阳离子引入分子筛敞开表面的离子交换位而非引入其骨架内。

适用的硅铝磷酸盐分子筛包括 SAPO-5、SAPO-8、SAPO-11、SAPO-16、SAPO-17、SAPO-18、SAPO-20、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-36、SAPO-37、SAPO-40、SAPO-41、SAPO-42、SAPO-44、SAPO-47、SAPO-56、其含金属的形式、及其混合物。优选 SAPO-18、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-44 和 SAPO-47, 特别是 SAPO-18 和 SAPO-34, 包括其含金属的形式、及其混合物。本文所用术语混合物与组合同义, 是不同比例的有两或多种组分的物质的组合物, 不管其物理状态如何。

所述催化剂组合物中还可包括磷铝酸盐 (ALPO) 分子筛。磷铝酸盐分子筛是可具有 AlPO_4 骨架的微孔结晶氧化物。所述骨架内可有其它元素, 典型地有约 3 至约 10 埃范围内的均匀孔尺寸, 能按大小选择分离分子物质。已报道了多于两打的结构类型, 包括沸石拓扑相似物。US4, 310, 440 中更详细地描述了磷铝酸盐的背景和合成, 引入本文供参考。优选的 ALPO 结构是 ALPO-5、ALPO-11、ALPO-18、ALPO-31、ALPO-34、ALPO-36、ALPO-37 和 ALPO-46。

所述 ALPO 在其骨架内可还包括金属取代基。优选所述金属选自镁、锰、锌、钴及其混合物。这些材料优选表现出类似于硅铝酸盐、磷铝酸盐和氧化硅-磷铝酸盐分子筛组合物的吸附、离子交换和/或催化性能。此类物质及其制备描述在 US4 567 029 中，引入本文供参考。

含金属的 ALPO 有 MO_2 、 AlO_2 和 PO_2 四面体单元的三维微孔晶体骨架结构。具有制造结构的这些材料（焙烧之前含有模板剂）可通过经验化学组成（干基）表示为：



其中“R”代表晶内孔系中存在的至少一种有机模板剂；“m”代表每摩尔 $(M_xAl_yP_z)O_2$ 中存在“R”的摩尔数，其值为 0 至 0.3，每种情况下其最大值都取决于模板剂的分子尺寸和所涉及特殊金属磷铝酸盐的孔系的可用空隙体积，“x”、“y”和“z”分别代表以四面体氧化物形式存在的金属“M”（即镁、锰、锌和钴）、铝和磷的摩尔分数。

含金属的 ALPO 有时缩写为 MeAPO。在组合物中的金属“Me”为镁的情况下，所述组合物缩写为 MAPO。类似地，ZAPO、MnAPO 和 CoAPO 分别用于含锌、锰和钴的组合物。为识别构成所述各亚类 MAPO、ZAPO、CoAPO 和 MnAPO 的不同结构的物质，在各物质后面加上数字，表示为例如 ZAPO-5、MAPO-11、和 CoAPO-34 等。

典型地使硅铝磷酸盐分子筛与其它材料混合（即共混）。共混时，所得组合物典型地称为 SAPO 催化剂，所述催化剂包含 SAPO 分子筛。

可与所述分子筛共混的材料可以是各种惰性或催化活性材料，或各种粘结材料。这些材料包括诸如高岭土和其它粘土、各种形式的稀土金属、金属氧化物、其它非沸石催化剂组分、沸石催化剂组分、氧化铝或氧化铝溶胶、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钪、氧化铍、石英、氧化硅或氧化硅溶胶、及其混合物等组合物。这些组分还可降低尤其是催化剂的总成本、起热穴（thermal sink）作用有助于在再生期间使催化剂隔热、使催化剂致密和提高催化剂强度。用于所述催化剂起热穴作用的惰性材料有约 0.05 至约 1 cal/g-°C、更优选约 0.1 至

约 $0.8\text{cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ 、最优选约 0.1 至约 $0.5\text{cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ 的热容特别理想。

可包括其它分子筛材料作为所述 SAPO 催化剂组合物的一部分或作为需要时与所述 SAPO 催化剂混合的单独分子筛催化剂。适用于本发明的小孔分子筛的结构类型包括 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、及其取代形式。适用于本发明的中孔分子筛的结构类型包括 MFI、MEL、MTW、EUO、MTT、HEU、FER、AFO、AEL、TON、及其取代形式。这些小和中孔分子筛更详细地描述在 Atlas of Zeolite Structural Types, W.M. Meier and D.H. Olsen, Butterworth Heineman, 3rd ed., 1997 中, 其详述引入本文供参考。可与硅铝磷酸盐催化剂组合的优选分子筛包括 ZSM-5、ZSM-34、毛沸石和菱沸石。

所述催化剂组合物优选包含约 1 至约 99% 、更优选约 5 至约 90% 、最优选约 10 至约 $80\text{wt}\%$ 的分子筛。还优选所述催化剂组合物的粒度为约 20 至 $3000\mu\text{m}$ 、更优选约 30 至 $200\mu\text{m}$ 、最优选约 50 至 $150\mu\text{m}$ 。

所述催化剂可经各种处理以获得要求的物理和化学特性。此处理包括但不限于水热处理、焙烧、酸处理、碱处理、研磨、球磨、碾磨、喷雾干燥、及其组合。

含氧化合物原料与所选催化剂在反应区或容积内接触。发生此接触的容积在本文中称为“反应器”，它可以是“反应器设备”或“反应系统”的一部分。所述反应系统的另一部分可以是“再生器”，它包含使所述催化剂与再生介质接触除去所述烯烃转化反应所致催化剂上的碳质沉积物(或焦炭)的容积。

可用于所述含氧化合物至烯烃转化过程的含氧化合物原料包含至少一种含有至少一个氧原子的有机化合物，如脂族醇、醚、羰基化合物(醛、酮、羧酸、碳酸酯、和酯等)。所述含氧化合物为醇时，所述醇可包括有 1 至 10 个碳原子、更优选 1 至 4 个碳原子的脂族部分。代表性的醇包括但不限于低级直链和支链脂肪醇及其不饱和对应物。适用的含氧化合物的例子包括但不限于：甲醇；乙醇；正丙醇；异丙醇；

C₄-C₂₀ 醇； 甲乙醚； 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。优选的含氧化合物是甲醇、二甲醚、或其混合物。

所述原料中可存在一或多种惰性稀释剂，例如 1 至 99%(摩尔)，基于供入反应区(或催化剂)的所有进料和稀释剂组分的总摩尔数。如本文所定义，稀释剂是在分子筛催化剂上基本不反应、主要起降低原料中含氧化合物浓度作用的组合物。典型的稀释剂包括但不限于氮气、氩气、氦气、一氧化碳、二氧化碳、水、基本上不反应的烷属烃(主要是链烷烃如甲烷、乙烷、和丙烷)、基本上不反应的烯属烃、基本上不反应的芳香化合物、及其混合物。优选的稀释剂是水和氮气。水可以液体或蒸汽形式注入。

可还包括作为原料一部分即作为共进料的烃。本文所定义的包含在原料中的烃是与分子筛催化剂接触时转化成另一种化学排列的烃组合物。这些烃可包括烯烃、反应性烷属烃、反应性烷基芳烃、反应性芳烃或其混合物。优选的烃共进料包括丙烯、丁烯、戊烯、C₄⁺烃混合物、C₅⁺烃混合物、及其混合物。更优选作为共进料的是 C₄⁺烃混合物，最优选由反应产物分离和循环得到的 C₄⁺烃混合物。

任何标准反应器系统都可用于所述含氧化合物至烯烃转化过程，包括固定床、流化床或移动床系统。优选的反应器是并流提升管反应器和接触时间短的逆流自由降落反应器。理想地，所述反应器是其中含氧化合物原料可在至少约 1 hr⁻¹、优选约 1 至约 1000hr⁻¹、更优选约 20 至约 1000hr⁻¹、最优选约 20 至约 500hr⁻¹ 的重时空速(WHSV)下与分子筛催化剂接触的。WHSV 在本文中定义为含氧化合物和可选地存在于进料中的烃的重量/小时/所述催化剂的分子筛含量。由于所述催化剂或所述原料可能含有起惰性物或稀释剂作用的其它材料，因此所述 WHSV 基于含氧化合物进料、可能存在的任何烃、和催化剂中所含分子筛的重量计算。

优选在含氧化合物处于气相时使含氧化合物原料与催化剂接触。所述过程也可在液相或气/液混合相中进行。所述过程在液相或气/液

混合相进行时，根据所述催化剂和反应条件可产生不同的进料至产品的转化率和选择性。

所述过程一般可在宽温度范围内进行。有效的操作温度可为约 200 至约 700℃、优选约 300 至约 600℃、更优选约 350 至约 550℃。在所述温度范围的下端，所要烯烃产品的形成可能变得相当慢。在所述温度范围的上端，所述过程可能不形成最优量的产品。

含氧化合物至烯烃转化过程中的压力也可在宽范围内改变，包括自生压力。有效压力可为(但不限于)至少约 1 psia(7kPa)、优选至少约 5 psia(35kPa)的含氧化合物分压。所述过程在更高的含氧化合物分压下特别有效，如大于约 20psia(130kPa)的含氧化合物分压。优选所述含氧化合物分压为至少约 25 psia(170kPa)、更优选至少约 30psia(210kPa)。对于实际设计而言，希望在不大于约 500psia(3450kPa)、优选不大于约 400psia(2700kPa)、最优选不大于约 300psia(2100kPa)的甲醇分压下操作。

按本发明提纯的烯烃可聚合形成聚烯烃特别是聚乙烯和聚丙烯对于本领域技术人员来说也是显而易见的。一实施方案中，按本发明提纯含烯烃的物流，使纯化物流中的至少一种烯烃聚合。希望在提纯过程之后，使纯化的烯烃进一步分离成烯烃组分，并使至少一种烯烃组分纯化。本发明用于聚合聚丙烯特别理想。

由烯烃形成聚烯烃的方法为本领域已知。优选催化法。特别优选金属茂、齐格勒/纳塔和酸催化体系。参见例如 US 3,258,455; 3,305,538; 3,364,190; 5,892,079; 4,659,685; 4,076,698; 3,645,992; 4,302,565; 和 4,243,691，其中催化剂和方法的描述均引入本文供参考。一般地，这些方法涉及使所述烯烃产品与形成聚烯烃的催化剂在能形成聚烯烃产品的压力和温度下接触。

优选的形成聚烯烃的催化剂是金属茂催化剂。所述优选的操作温度范围在约 50 和约 240℃之间，所述反应可在低、中或高压下进行，在约 1 至 200bar 的范围内。对于在溶液中进行的反应，可使用惰性稀释剂，优选的操作压力为约 10 至约 150bar，优选的温度为约 120 至

约 230℃。对于气相法，优选温度一般为约 60 至约 160℃，操作压力为约 5 至约 50bar。

除聚烯烃之外，还可由所回收的烯烃形成多种其它烯烃衍生物。这些包括但不限于醛、醇、乙酸、线型 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、丙烯腈、及乙烯、丙烯或丁烯的三聚体和二聚体。制备这些衍生物的方法为本领域公知，因而本文中不再论述。

图中示出水骤冷与萃取蒸馏法组合的本发明一实施方案的流程图。将含甲醇的原料流 10 供入含氧化合物至烯烃反应器 12。含氧化合物至烯烃反应器 12 包含 SAPO-34 催化剂，其使甲醇原料流 12 转化成包含多种不含氧烃和含氧化合物的流出物 14。将流出气流 14 供入骤冷塔 18 底部。水 16 在足以使大量水和流出气流 14 中可能存在的未反应原料冷凝的温度和速度下供入骤冷塔 18 顶部。骤冷塔 18 优选包含填料，其有助于流出气流 14 与冷却水 16 的传热和混合。来自骤冷塔 18 底部的物流 20 包含变温的骤冷水 16、冷凝水、被吸收的含氧化合物和从流出气流 14 中冷凝的未反应甲醇。来自骤冷塔 18 的塔顶物流 22 包含烯烃和烃产物以及在骤冷塔中未完全被水吸收的含氧化合物，这些含氧化合物包括二甲醚和乙醛。将物流 22 供入一系列压缩机 24。压缩机系列 24 优选将物流 22 压缩至优选约 2100kPa (300psia) 的压力形成压缩物流 26。

将压缩物流 26 供入萃取蒸馏塔 30。在萃取蒸馏塔 30 顶部供入约为压缩物流 26 的 6 倍(重)的萃取剂水流 28。萃取蒸馏塔 28 包含填料，其使塔内气体和液体之间充分接触。将萃取剂水 28 在约 32℃ (90°F) 供入蒸馏塔。萃取蒸馏塔优选在约 2100kPa (300psia) 下操作，产生包含烯烃和烃产物的塔顶物流 32，二甲醚和乙醛被脱除。塔顶物流在约 32℃ (90°F) 的温度下离开萃取蒸馏塔 30，送去深加工，所述深加工可包括将所述塔顶物流分成各产物流的分离过程和进一步脱除各种污染物。

来自萃取蒸馏塔 30 的塔底物流 34 包含水萃取剂以及被吸收的含氧化合物（包括二甲醚和乙醛）及一些被吸收的烯烃和烃组分。将塔底物流 34 供入含氧化合物反萃取塔 36。含氧化合物反萃取塔 36 使包含水和含氧化合物的物流 34 分成包含水的塔底产品 40 和包含含氧化合物和烃的塔顶物流 38。水流 40 通过换热器 42 冷却产生萃取剂物流 28，其被供入萃取蒸馏塔 36。将含氧化合物和烃物流 38 送回含氧化合物至烯烃反应器 12，以生产烯烃和烃产品。

以下实施例中进一步描述本发明，这些实施例代表总发明的不同实施方案。

实施例 1

使来自装有 SAPO-34 催化剂的含氧化合物至烯烃 (OTO) 反应器的流出气流在沉降槽内在 38℃ (100°F) 的温度和 276kPa (40psia) 的压力下部分冷凝。来自沉降槽的蒸气以 1.20 lb-mol/hr 的流速从沉降槽中排出。来自沉降槽的蒸气含有各种烃产物包括乙烯和丙烯以及各种污染物。所述污染物包括 1.28wt% 水和 1.85wt% 含氧烃。含氧烃 DME 以 0.995wt% 存在于所述气流中。含氧烃乙醛以 0.32wt% 存在于所述气流中。

来自沉降槽的气流在 275kPa (40psia) 和 38℃ (100°F) 下供入洗涤塔。该洗涤塔有 10 个塔板。进料气流在第 10 块塔板以下供入塔中。液态水流在第 1 块塔板之上以 8.881 lb-mol/hr 的速度、4℃ (40°F) 的温度和 276kPa (400psia) 的压力供入洗涤塔。气相产物流作为塔顶流出物从洗涤塔排出。来自洗涤塔的塔顶流出物包含烃产品，以 1.183 lb-mol/hr 的速度、32.4℃ (90.3°F) 的温度和 276kPa (40psia) 的压力排出。来自洗涤塔的塔顶流出物包含 0.95wt% 水和 0.81wt% 含氧烃。含氧烃 DME 以 0.71wt% 存在于所述气流中。含氧烃乙醛以 0.10wt% 存在于所述气流中。

将来自洗涤塔的塔顶气流压缩，供入在 2100kPa (300psia) 和 135.3℃ (275.6°F) 下操作的加压萃取蒸馏塔。该萃取蒸馏塔有 39 块塔板和一个再沸器。来自洗涤塔的气流在第 39 块塔板以下供入萃取蒸馏

塔。用水作萃取剂，以 6.66 lb-mol/hr 的流速和 32.2℃ (90°F) 的温度在第 1 块塔板之上供入该塔。来自萃取蒸馏塔的塔顶气流包含烃产品，以 1.15 lb-mol/hr 的流速、32.3℃ (90.2°F) 的温度和 2100kPa (300psia) 的压力排出。来自萃取蒸馏塔的塔顶流出物包含 0.14wt% 水和低于 1ppm 含氧烃 (包括 DME 和乙醛)。

实施例 2

按与实施例 1 中相同的方法，但将来自洗涤塔的塔顶流出物压缩至 1700kPa (250psia) 的压力和 125.2℃ (257.4°F) 的温度。也用水作为萃取蒸馏塔中的萃取剂，以 6.66 lb-mol/hr 的流速和 32.2℃ (90°F) 的温度在第 1 块塔板之上供入该塔。来自萃取蒸馏塔的塔顶气流包含烃产品，以 1.16 lb-mol/hr 的流速、32.3℃ (90.1°F) 的温度和 1700kPa (250psia) 的压力排出。来自萃取蒸馏塔的塔顶流出物包含 0.17wt% 水、1ppm DME 和低于 1ppm 的其它含氧烃 (包括乙醛)。

实施例 3

按与实施例 1 中相同的方法，但将来自洗涤塔的塔顶流出物压缩至 1400kPa (200psia) 的压力和 113.2℃ (235.7°F) 的温度。也用水作为萃取蒸馏塔中的萃取剂，以 6.66 lb-mol/hr 的流速和 32.2℃ (90°F) 的温度在第 1 块塔板之上供入该塔。来自萃取蒸馏塔的塔顶气流包含烃产品，以 1.16 lb-mol/hr 的流速、32.3℃ (90.2°F) 的温度和 1400kPa (200psia) 的压力排出。来自萃取蒸馏塔的塔顶流出物包含 0.20wt% 水、325ppm DME 和低于 1ppm 的其它含氧烃 (包括乙醛)。

实施例 4

按与实施例 1 中相同的方法，但将来自洗涤塔的塔顶流出物压缩至 1030kPa (150psia) 的压力和 97.94℃ (208.3°F) 的温度。也用水作为萃取蒸馏塔中的萃取剂，以 6.66 lb-mol/hr 的流速和 32.2℃ (90°F) 的温度在第 1 块塔板之上供入该塔。来自萃取蒸馏塔的塔顶气流包含烃产品，以 1.16 lb-mol/hr 的流速、32.3℃ (90.2°F) 的温度和 1400kPa (200psia) 的压力排出。来自萃取蒸馏塔的塔顶流出物包含 0.27wt% 水、2286ppm DME 和低于 1ppm 的其它含氧烃 (包括乙醛)。

实施例 1 表明如果萃取蒸馏塔在 2100kPa (300psia) 的压力下操作, 可除去基本上所有可测量的含氧烃包括 DME。降低该压力时, 萃取蒸馏塔除 DME 的效率下降, 如实施例 2-4 中所示。但实施例 4 还表明在较低压力下萃取蒸馏塔仍能除去基本上所有可测量的除 DME 以外的含氧化合物。

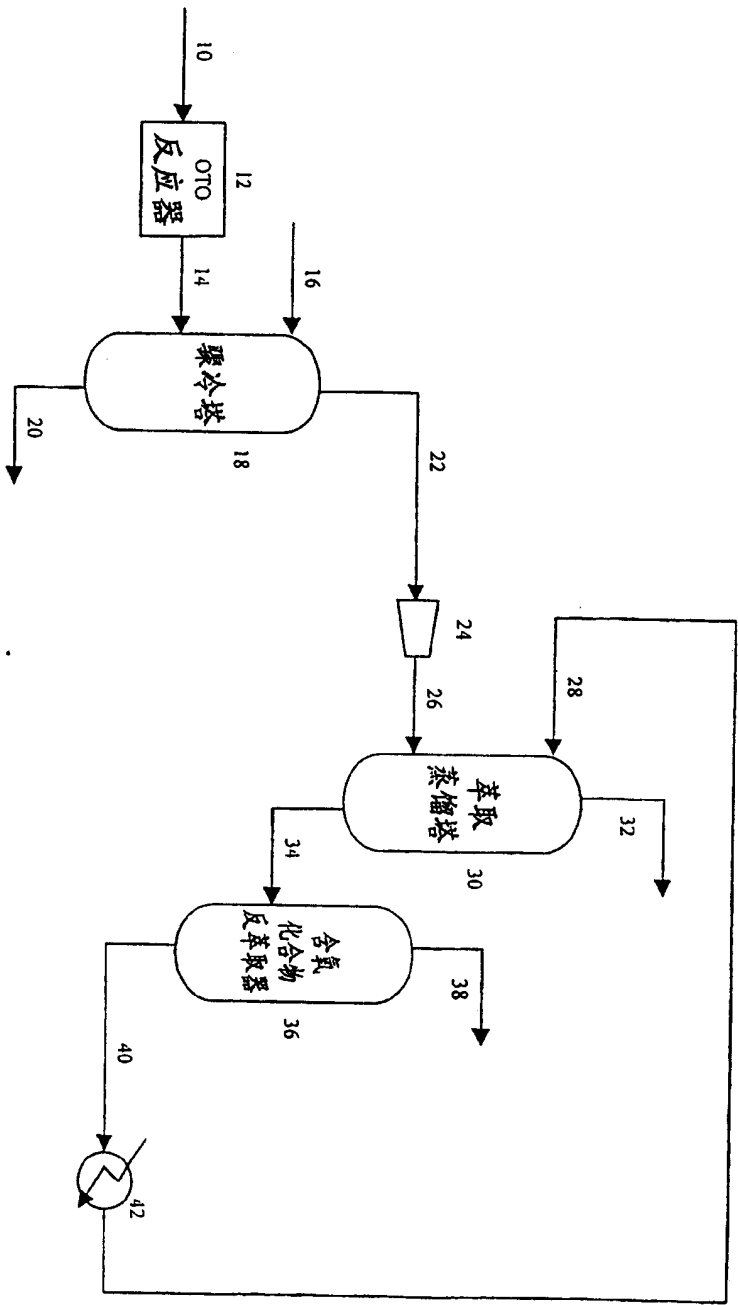


图 1