

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101336217 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200680051964. 2

(22) 申请日 2006. 11. 22

(30) 优先权数据

05257321. 9 2005. 11. 29 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 07. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2006/004351 2006. 11. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02007/063280 EN 2007. 06. 07

(73) 专利权人 英国石油化学品有限公司

地址 英国米德尔塞克斯郡

(72) 发明人 C·贝利 L·W·博尔顿

B·P·格雷西 M·K·李

S·R·帕廷顿

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘锴 范赤

(51) Int. Cl.

C07C 1/24(2006. 01)

C07C 11/06(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4398050 A, 1983. 08. 09,

US 4396789 A, 1983. 08. 02,

EP 0379803 A1, 1990. 08. 01,

审查员 尹晓娟

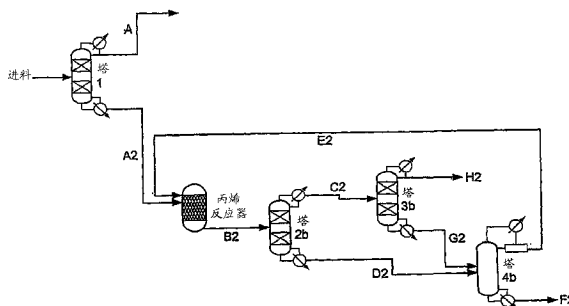
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

制造丙烯的方法

(57) 摘要

本发明涉及由包含丙醇的原料制造丙烯的方法。



1. 由丙醇原料 A2 制造丙烯的方法,其特征在于下列步骤:
  - (1) 丙醇原料 A2 在气相反应器中反应,其中丙醇在 160 至 270℃ 的温度和高于 0.1MPa 但低于 4.5MPa 的压力下被转化成包含丙烯、丙醚、水和未转化和 / 或异构化丙醇的产物流 B2,
  - (2) 将所述产物流 B2 冷却,
  - (3) 所述冷却产物流 B2 在分离装置中分离以产生包含丙烯和丙醚的第一流体 C2,和包含水、丙醚和未转化和 / 或异构化丙醇的第二产物流 D2,
  - (4) 将所述产物流 D2 送入脱水装置,在此将水流 F2 与丙醚和未转化和 / 或异构化丙醇流 E2 分离,
  - (5) 将所述流体 E2 再循环到步骤 (1) 的脱水反应器中,
  - (6) 将所述产物流 C2 冷却,
  - (7) 将所述冷却产物流 C2 送入提纯装置,在此将丙醚流 G2 与丙烯流 H2 分离,和
  - (8) 任选地,将丙醚流 G2 再循环到步骤 (4) 的脱水装置中或直接再循环到步骤 (1) 的脱水反应器中。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中丙醇进料 A2 来自混合乙醇和丙醇含氧化物原料的分离。
3. 烃转化成丙烯的方法,包括下列步骤
  - a. 在合成气反应器中将烃转化成氧化碳和氢的混合物,
  - b. 将来自步骤 (a) 的所述氧化碳和氢的混合物在反应器中在微粒催化剂存在下在 200 至 400℃ 的温度和 5 至 20MPa 的压力下转化成包含丙醇的原料,和
  - c. 使用至少一部分所述包含丙醇的原料作为丙醇进料 A2 并根据权利要求 1 的步骤 (1) 至 (8) 进行操作以产生所述丙烯。
4. 根据权利要求 1 的方法,其中原料 A2 具有小于 5 重量%的异丙醇含量。
5. 根据权利要求 4 的方法,其中原料 A2 具有小于 1 重量%的异丙醇含量。
6. 根据权利要求 4 的方法,其中原料 A2 具有小于 0.1 重量%的异丙醇含量。
7. 根据权利要求 4 的方法,其中原料 A2 不含异丙醇。
8. 根据权利要求 2 的方法,其中含氧化物原料具有小于 5 重量%的异丙醇含量。
9. 根据权利要求 8 的方法,其中含氧化物原料具有小于 1 重量%的异丙醇含量。
10. 根据权利要求 8 的方法,其中含氧化物原料具有小于 0.1 重量%的异丙醇含量。
11. 根据权利要求 8 的方法,其中含氧化物原料不含异丙醇。
12. 根据权利要求 1 的方法,其中原料 A2 具有小于 5 重量%的 C3+ 醇含量。
13. 根据权利要求 12 的方法,其中原料 A2 具有小于 1 重量%的 C3+ 醇含量。
14. 根据权利要求 12 的方法,其中原料 A2 具有小于 0.1 重量%的 C3+ 醇含量。
15. 根据权利要求 12 的方法,其中原料 A2 不含 C3+ 醇。
16. 根据权利要求 2 的方法,其中含氧化物原料具有小于 5 重量%的 C3+ 醇含量。
17. 根据权利要求 16 的方法,其中含氧化物原料具有小于 1 重量%的 C3+ 醇含量。
18. 根据权利要求 16 的方法,其中含氧化物原料具有小于 0.1 重量%的 C3+ 醇含量。
19. 根据权利要求 16 的方法,其中含氧化物原料不含 C3+ 醇。
20. 根据权利要求 1 的方法,其中原料 A2 具有小于 5 重量%的甲醇含量。
21. 根据权利要求 20 的方法,其中原料 A2 具有小于 2 重量%的甲醇含量。

22. 根据权利要求 20 的方法,其中原料 A2 具有小于 0.5 重量%的甲醇含量。
23. 根据权利要求 20 的方法,其中原料 A2 不含甲醇。
24. 根据权利要求 2 的方法,其中含氧物原料具有小于 5 重量%的甲醇含量。
25. 根据权利要求 24 的方法,其中含氧物原料具有小于 2 重量%的甲醇含量。
26. 根据权利要求 24 的方法,其中含氧物原料具有小于 0.5 重量%的甲醇含量。
27. 根据权利要求 24 的方法,其中含氧物原料不含甲醇。
28. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中原料 A2 包含小于 5 重量%的乙醇。
29. 根据权利要求 28 的方法,其中原料 A2 具有小于 1 重量%的乙醇。
30. 根据权利要求 28 的方法,其中原料 A2 具有小于 0.1 重量%的乙醇。
31. 根据权利要求 28 的方法,其中原料 A2 不含乙醇。
32. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中丙醇、丙醚与水构成引入气相脱水反应器的丙醇原料 A2 的至少 90 重量%。
33. 根据权利要求 32 的方法,其中丙醇、丙醚与水构成引入气相脱水反应器的丙醇原料 A2 的至少 99 重量%。
34. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中丙醇进料 A2 包含至少 10 重量%,但少于或等于 85 重量%的醚;所述醚选自二正丙醚和 / 或正丙基异丙基醚和 / 或二异丙基醚。
35. 根据权利要求 34 的方法,其中丙醇进料 A2 包含至少 15 重量%,但少于或等于 85 重量%的醚。
36. 根据权利要求 34 的方法,其中丙醇进料 A2 包含至少 30 重量%,但少于或等于 85 重量%的醚。
37. 根据权利要求 34 的方法,其中丙醇进料 A2 包含至少 50 重量%,但少于或等于 85 重量%的醚。
38. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其特征在于丙醇进料 A2 包含少于 5 重量%的 C1 醚和 / 或二乙醚和 / 或 C3+ 衍生醚。
39. 根据权利要求 38 的方法,其中丙醇进料 A2 包含少于 1 重量%的 C1 醚和 / 或二乙醚和 / 或 C3+ 衍生醚。
40. 根据权利要求 38 的方法,其中丙醇进料 A2 包含少于 0.1 重量%的 C1 醚和 / 或二乙醚和 / 或 C3+ 衍生醚。
41. 根据权利要求 38 的方法,其中丙醇进料 A2 不含 C1 醚和 / 或二乙醚和 / 或 C3+ 衍生醚。

## 制造丙烯的方法

[0001] 本发明涉及由包含丙醇的原料制造丙烯的方法。

[0002] 烯烃传统上通过烃的蒸汽或催化裂化制造。但是,不可避免地,随着油资源减少,油的价格持续增加;这使轻质烯烃生产成为昂贵的工艺。因此,越来越需要用于制造 C<sub>2</sub>+ 烯烃,主要为乙烯和丙烯的非石油途径。这类烯烃是许多化学产品,包括聚合产品,如聚乙烯和聚丙烯的可用的原材料。

[0003] 近年来,对用于 C<sub>2</sub>+ 烯烃生产的替代性材料的研究导致使用醇,如甲醇、乙醇和更高级的醇。所述醇可以通过例如糖和 / 或纤维素材料的发酵制造。

[0004] 或者,醇可以由合成气体(也称作“合成气”)制造。合成气体是指氢和在合成气体装置中由碳源(例如天然气、石油液体、生物质和碳质材料,包括煤、再生塑料、城市垃圾或任何有机材料)制成的二氧化碳的组合。由此,醇和醇衍生物可以提供用于制造烯烃和其它相关烃的非石油基途径。

[0005] 通常,含氧物(oxygenates),主要是甲醇的生产经由三个工艺步骤进行。这三个工艺步骤是:合成气体制备、甲醇合成和甲醇提纯。在合成气体制备步骤中,可以使用附加阶段,由此在转化成合成气体之前处理原料,例如提纯原料以去除硫和其它潜在催化剂毒物。这种附加阶段也可以在合成气制备之后,例如在使用煤或生物质时进行。

[0006] 制造二氧化碳和氢的混合物(合成气体)的方法是公知的。它们各有优缺点且使用特定重整法的选择由经济因素和可得进料流因素以及由来自重整反应的原料中的 H<sub>2</sub>:CO 所需摩尔比决定。合成气体可以使用本领域中已知的任何方法制备,包括烃的部分氧化、蒸汽重整、气体加热重整、微通道重整(如 US 6,284,217 中所述)、等离子重整、自热重整及其任何组合。在“Hydrocarbon Processing(烃加工)”V78, N. 4, 87-90, 92-93(1999 年 4 月)和“Petroleum Techniques”, N. 415, 86-93(1998 年 7 月-8 月)中提供这些合成气体生产技术的论述。同样已知的是,合成气体可以在如“IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology”, 编辑 W Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, 第 187-196 页中列举的微结构化反应器中通过烃的催化部分氧化获得。或者,合成气体可以通过如 EP 0303438 中所述的烃质原料的短接触时间催化部分氧化获得。通常,合成气体经由如“Hydrocarbon Engineering(烃工程学)”, 2000, 5, (5), 67-69; “Hydrocarbon Processing(烃加工)”, 79/9, 34(2000 年 9 月); “Today's Refinery”, 15/8, 9(2000 年 8 月); WO 99/02254; 和 WO 200023689 中所述的“Compact Reformer(小型重整器)”法获得。

[0007] 通常,对于工业合成气生产,制造合成气体时的压力为大约 20 至 75 巴,且合成气体离开重整器时的温度为大约 700°C 至 1100°C。合成气体含有 0.8 至 3 的氢/二氧化碳摩尔比——这取决于合成气原料。

[0008] 由合成气合成醇要求通常 1:1 至 2:1 的 H<sub>2</sub>:CO 摩尔比。

[0009] 申请人相信,由合成气体制造醇,例如乙醇的反应可以写成: 2CO+4H<sub>2</sub> → EtOH+H<sub>2</sub>O 反应化学计量比 2:1。但是,除此之外,水煤气变换反应也容易进行,因此在典型醇合成条件下的平衡非常有利于二氧化碳和氢生成。

[0010]  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

[0011] 因此,总醇合成可以写成:

[0012]  $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{EtOH} + \text{CO}_2$  反应化学计量比 1 : 1

[0013] 除此之外,水煤气变换反应允许  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  取代  $\text{CO}$ 。因此,醇合成所需的摩尔合成气比率可以写成  $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2)$  并且在这种情况下所需比率为 2。

[0014] 但是,由于形成副产物,例如链烷,实际使用的  $\text{H}_2 : \text{CO}$  摩尔比通常更高。合成气体制备也比上述那些已知,因为重整可以在单步中进行,在该步骤中实现所有能量消耗并产生重整反应。例如,在单管式蒸汽重整器中,反应是总体吸热的,而在自热重整中,一些进料和产物的燃烧被用于平衡热负荷。单步蒸汽重整器通常产生过量氢。在优选替代方案中,合成气体制备可以在两步重整法中进行,其中在管式蒸汽重整器中的一段转化(primary reforming)与烧氧的二段转化步骤结合,后者如果单独使用会产生氢不足的合成气体。使用这种组合,可以调节所用的合成气体组成,以获得最适用于甲醇合成的组成。作为替代方案,自热重整产生具有较低资本成本的简化工艺方案。在自热重整中,独立的烧氧重整器首先产生氢不足的合成气体,然后去除所存在的至少一部分二氧化碳以获得氢与氧化碳的所需比率。

[0015] 由合成气体制造含氧化物,例如甲醇的反应是放热平衡受限反应。低温促进了每一流程中向甲醇的转化率,但出于经济因素,必须保持速率与转化率之间的平衡。其还要求在多相催化剂上的高压,因为制造甲醇的反应表现出体积的降低。如美国专利 No. 3, 326, 956 中所公开,低压甲醇合成在各种催化剂中基于通常在 5-10MPa 的标称压力和大约 150°C 至 450°C 的温度下工作的氧化铜-氧化锌-氧化铝催化剂,包括  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Fe、Co、Ni、Ru、Os、Pt 和 Pd。基于  $\text{ZnO}$  的催化剂优选用于甲醇和二甲醚的制造。低压铜基甲醇合成催化剂可购自如 BASF、ICI Ltd. of the United Kingdom 和 Haldor-Topsoe 的供应商。由铜基催化剂获得的甲醇收率通常超过所存在的转化的  $\text{CO} + \text{CO}_2$  的 99.5%。水是合成气体向含氧化物转化的已知副产物。名为 "Selection of Technology for Large Methanol Plants" 的论文, Helge Holm-Larsen 著,在 1994 World Methanol Conference 上发表,1994 年 11 月 30 日 -12 月 1 日,在 Geneva, Switzerland (经此引用并入本文) 综述了甲醇生产中的发展并表明建造产能接近每天 10,000 公吨的极大工厂如何造成甲醇生产成本的进一步降低。

[0016] 美国专利 No. 4, 543, 435 公开了在含氧化物转化反应器中将包含甲醇、二甲醚或类似物的含氧化物原料转化成包含  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  烯烃和  $\text{C}_5+$  烃的液体烃的方法。将  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  烯烃压缩以回收富含乙烯的气体。将富含乙烯的气体再循环到含氧化物转化反应器中。美国专利 No. 4, 076, 761 公开了将含氧化物转化成汽油并将富含氢的气态产物送回合成气体装置或含氧化物转化反应区的方法。美国专利 No. 5, 177, 114 公开了通过将天然气转化成合成气体,将合成气体转化成粗制甲醇和 / 或二甲醚并进一步将粗制甲醇 / 二甲醚转化成汽油和烯烃来将天然气转化成汽油级液体烃和 / 或烯烃的方法。授予 Kvisle 等人的国际专利申请 No. 93/13013 涉及用于制造硅-铝-磷酸盐催化剂的改进的方法,该催化剂对于焦化引起的失活更稳定。该专利公开了,在一段时间后,用于将甲醇转化成烯烃(MTO)的所有这些催化剂丧失将甲醇转化成烃的活性,这主要是因为微孔晶体结构被焦化;即充满了堵塞孔隙结构的低挥发性碳质化合物。通过如在空气中燃烧的传统方法去除碳质化合物。

[0017] EPO 公开 No. 0 407 038A1 描述了制造二烷基醚的方法,包括将含烷基醇的流体送入蒸馏塔反应器的进料区,使该流体与固定床固体酸性催化蒸馏结构接触以形成相应的二烷基醚和水,并同时将醚产物与水或未反应的材料分馏。

[0018] 美国专利 No 5,817,906 描述了由包含醇和水的粗制含氧化物原料制造轻质烯烃的方法。该方法使用两个反应阶段。首先,使用蒸馏下的反应将醇转化成醚。随后将该醚通入含有金属硅铝酸盐催化剂的含氧化物转化区以制造轻质烯烃流。

[0019] 存在可用于由醇制造烯烃的公知化学法,即甲醇制烯烃-MTO-法(如 Handbook of Petroleum refining processes 第三版,第 15.1 章中所述,编辑 R. A. Meyers, McGraw Hill 出版)。

[0020] 这种所述 MTO 法可以描述成甲醇脱水偶联成烯烃。这种机制被认为经由通过甲醇的酸催化脱水产生的 C1 片段的偶联进行,可能经由甲基氧鎓中间体进行。但是,所述 MTO 法的主要缺点在于一系列烯烃与芳族和链烷副产物共同生成,这又使得以高纯度回收所需烯烃是困难且昂贵的。

[0021] 分子筛,例如微孔结晶沸石和非沸石催化剂,特别是磷酸硅铝(SAPO)已知促进含氧化物通过甲醇制烯烃(MTO)化学法转化成烃混合物。各种专利描述了该方法中可用的各种类型的这些催化剂,例如:美国专利 Nos. 3,928,483、4,025,575、4,252,479(Chang 等人);4,496,786(Santilli 等人);4,547,616(Avidan 等人);4,677,243(Kaiser);4,843,183(Inui);4,499,314(Seddon 等人);4,447,669(Harmon 等人);5,095,163(Barger);5,191,141(Barger);5,126,308(Barger);4,973,792(Lewis)和 4,861,938(Lewis)。

[0022] MTO 反应可能在甲醇或二甲醚活化步骤中具有高的活化能以实现合理的速率,其通常需要高温,例如 300-450°C。但是,不幸地,在这些所述高温下的操作造成严重问题,例如催化剂失活、焦化和显著的副产物生成。为了使这些问题最小化,反应可以在更低温度下进行,但这除了中间体和反应物的大的昂贵再循环外,还必然需要更大的反应器。

[0023] 与 MTO 法相关的另一主要缺点在于,与烯烃共同生成芳族和链烷副产物,这两者与所需产物的分离都困难且昂贵,例如分离乙烯和乙烷是昂贵的方法。

[0024] 现有技术的这些和其它缺点表明,需要改进的和/或替代性的由醇制造 C2 和 C3 烯烃的方法。

[0025] 本发明提供了对这些和其它缺点的解决方案,其具体涉及经由丙醇脱水成烯烃来进行的新型非 MTO 法。这种脱水反应的特征在于,通过仅消除水来形成碳-碳双键且不包括如 MTO 化学法中的碳片段偶联。应该指出的是,对于丙醇的脱水,形成副产物。这些可以通过烷基片段的偶联,例如酸催化的烯烃低聚来形成,例如:

[0026] 2 丙烯 → 己烯

[0027] 副产物也可以通过醇脱氢形成,例如

[0028] 乙醇 → 乙醛 +H<sub>2</sub>(J. Catalysis 1989,117, 第 135-143 页, Y. Matsumura, K. Hashimoto 和 S. Yoshida)。

[0029] 释放出的氢的状态可能不是游离氢而是化学吸附的氢。特别相关的是转移氢化反应,例如

[0030] 乙烯 +H<sub>2</sub> → 乙烷

[0031] 2 乙醇→乙醛 + 乙烷 + 水

[0032] 相同碳数链烷的形成已知显著增加了用于聚合物制造的纯化烯烃生产的复杂性和成本。例如,为了生产用于制造聚合物的烯烃,工业实施的烃原料的催化裂化是资本密集型工艺,其中相当大部分的成本涉及相同碳数烯烃和链烷的分离。也就是乙烷与乙烯和丙烷与丙烯的分离(如 Handbook of Petroleum refining processes 第3版,第3章中所述,编辑 R. A. Meyers, McGraw Hill 出版)。这也是 MT0 法的缺点(同上,第 15.1 章)。乙醇脱水成乙烯已经在如巴西和印度等地工业实施,尽管只是小规模。所报道的反应条件使得在例如 1-2barg, > 350°C 下实现每一流程的高转化率。其是高选择性方法但产生对于直接用在聚乙烯制备中而言不可接受的链烷含量。可接受的含量通常是指少于 500ppm 总乙烷 + 甲烷。脱水的当前实践产生用在现有聚合法中之前需要昂贵提纯的烯烃,MT0 也是这种情况。

[0033] 美国专利 No 5,475,183 描述了通过在气相中在氧化铝催化剂上将具有 2-4 个碳原子的低碳醇脱水来制造轻质烯烃的方法。实施例给出的典型反应条件是在 8 至 18 Barg 下 300-400°C,其中所报道的烯烃选择性为 65 至 97%。

[0034] 英国专利 No 2094829 描述了如何在多个气相绝热反应器中制造乙烯,其中一部分含有未转化醇的液体产物再循环。反应条件被描述为,进料处于 400-520°C 且压力为 19-39barg。出口产物在低温提纯之前保持至少 18barg。没有给出预计选择性的实例。美国专利 No4,232179 也描述了如何在绝热反应器中将乙醇脱水。使用二氧化硅 / 氧化铝和氧化铝的实施例表明乙烯产物中的乙烷含量高于乙烯的 923-100000ppm wt。这在没有额外提纯的情况下对于聚乙烯生产是不可接受的。

[0035] DD 专利 No 245866 描述了如何由合成气衍生的醇混合物通过用沸石催化剂在 300-500°C 和 200-1000kPa 之间气相处理来获得 C2 至 C4 烯烃。实施例的分析表明,发生向 C5 和更高级烃的显著转化。实施例描述了 C1 至 C7 醇的混合物的脱水。实施例 1 描述了 76% 甲醇、7.1% 乙醇、4.3% 乙醇、0.5% 异丙醇、4.3% 正丙醇、3.9% 异丁醇、2% 丁醇、2.1% 戊醇、0.9% 己醇、0.2% 庚醇 + 余量其它含氧物的混合物的脱水以产生 143.2 克乙烯、96.8 克丙烯、77.9 克丁烯、174.3 克 C5+ 烃。在改性沸石催化剂上发生较低碳部分向较高碳片段的显著转化。

[0036] 美国专利 No. 4398050 描述了混合醇流的合成和提纯以产生乙醇和丙醇的混合物,其随后在 0.5-1 巴,350-500°C 下脱水(实施例 1)。主权利要求项提到在脱水之前去除甲醇但不去除 C4 和更高级醇。

[0037] 美国专利 No 4,423,270 描述了乙醇在含有附加的水和烷基取代磷酸的负载型磷酸催化剂上的大气压气相脱水。所用反应温度为 300-400°C 且实验在玻璃管中在大气压下进行。所报道的乙烯收率为 88-101%,没有公开副产物形成的细节。

[0038] 美国专利 No 4727214 描述了乙醇在结晶硅铝酸盐沸石上的脱水。所公开的条件是 1 至 10 巴和 126 至 526°C。提供副产物形成的细节至小数点后一位,且报道了 100% 的向乙烯的选择性。但是从该专利中尚不清楚,是否可以在不额外提纯以去除乙烷的情况下制造适用于聚合物级乙烯的材料。

[0039] 关于正丙醇脱水,可以获得有限的实验信息(Journal of Catalysis 169, 67-75(1997)G. Larsen 等人, J. Phy Chem B 109/83345-3354),我们已经发现,脱水以与对

乙醇报道的类似的方式进行,形成类似的副产物,例如链烷、醛、酮、低聚物。但是,低聚物形成速率更大。

[0040] 本发明涉及由丙醇制造丙烯的方法。

[0041] 图 1 代表本发明的工艺方案的一个实施方案。这种所述实施方案包含根据本发明的任选和 / 或优选工艺步骤。图 1 中的字母参考符号对应于本说明书和所附权利要求书中所用的那些。

[0042] 本发明涉及由丙醇原料 A2 制造丙烯的方法,其特征在于下列步骤:

[0043] 1. 丙醇原料 A2 在气相反应器中反应,其中丙醇被转化成包含丙烯、丙醚、水和未转化和 / 或异构化丙醇的产物流 B2,

[0044] 2. 将所述产物流 B2 冷却,

[0045] 3. 所述冷却产物流 B2 在分离装置中分离以产生包含丙烯和丙醚的第一流体 C2, 和包含水、丙醚和未转化和 / 或异构化丙醇的第二产物流 D2,

[0046] 4. 将所述产物流 D2 送入脱水装置,在此将水流 F2 与丙醚和未转化和 / 或异构化丙醇流 E2 分离,

[0047] 5. 将所述流体 E2 再循环到步骤 1 的脱水反应器中,

[0048] 6. 将所述产物流 C2 冷却,

[0049] 7. 将所述冷却产物流 C2 送入提纯装置,在此将丙醚流 G2 与丙烯流 H2 分离,和

[0050] 8. 任选地,将丙醚流 G2 再循环到步骤 4 的脱水装置中或直接再循环到步骤 1 的脱水反应器中。

[0051] 根据一个优选实施方案,本发明提供了将烃转化成丙烯的方法,其中上述步骤 1 中所用的丙醇进料 A2 来自混合乙醇和丙醇含氧化物原料的分离。

[0052] 根据另一优选实施方案,本发明提供了烃转化成丙烯的方法,包括下列步骤

[0053] a. 在合成气反应器中将烃转化成氧化碳和氢的混合物,

[0054] b. 将来自步骤 (a) 的所述氧化碳和氢的混合物在反应器中在微粒催化剂存在下在 200 至 400°C 的温度和 5 至 20MPa 的压力下转化成包含丙醇的原料,和

[0055] c. 使用至少一部分所述包含丙醇的原料作为丙醇进料 A2 并根据上述步骤 1 至 8 和根据本发明进行操作以产生所述丙烯。

[0056] 可以转化成包含一氧化碳和氢的原料,最优选合成气体 (或“合成气”) 的任何含烃进料流均可用在本发明的方法中。

[0057] 用于生成合成气的烃原料优选为碳质材料,例如生物质、塑料、石油脑、精炼塔底馏出物、熔炉废气、城市垃圾、煤、焦炭和 / 或天然气;煤和天然气是优选的碳质材料,最优选地,烃原料是天然气。

[0058] 包含一氧化碳和氢的原料,例如合成气体可以在送入任何反应区之前进行提纯。合成气体提纯可以通过本领域中已知的方法进行。参见,例如,Weissermel, K. 和 Arpe H. -J., *Industrial Organic Chemistry*, Second, Revised and Extended Edition, 1993, 第 19-21 页。

[0059] 根据本发明,由醇制造烯烃的方法经由所述醇的脱水进行。这些脱水反应与上述 MTO 方法的区别在于,尽管在脱水法中不需要碳片段的偶联,在消除水的过程中形成 C-C 双键并因此可以实现高选择性。一般而言, MTO 法中所用的条件比本文所述的醇脱水中所用



的那些严酷得多。

[0060] 本发明的原料的脱水被认为 (Chem. Eng. Comm. 1990 卷 95 第 27-39 页 C. L. Chang, A. L. DeVera 和 D.J. Miller) 通过下列方式之一进行：

[0061] 直接脱水成烯烃和水；

[0062] 公式 1

[0063]



[0064] 或借助醚中间体；

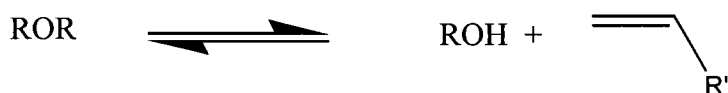
[0065] 公式 2

[0066]



[0067] 公式 3

[0068]



[0069] 其中 R 是丙基。R' 是甲基。

[0070] 也已经报道了醚向两摩尔烯烃和水的直接转化 (Chem. Eng. Resand Design 1984 卷 62 第 81-91 页)。

[0071] 上示所有反应通常用路易斯酸和 / 或布朗斯台德酸催化。公式 1 表明醇的吸热性直接消除以产生烯烃和水；公式 2 和 3 与公式 1 竞争，即放热醚化反应 (公式 2) 和醚的吸热消除以产生烯烃和醇 (公式 3)。但是，醇向烯烃的脱水反应总体而言是吸热的。

[0072] 如上所述，本发明的方法优选包含乙醇和丙醇的氧化原料，例如乙醇和正丙醇和 / 或异丙醇的混合物为原料。

[0073] 所述含氧化物原料可以包含这些醇的均匀和混合醚，例如二乙醚、正丙醚、乙基正丙基醚、乙基异丙基醚、正丙基异丙基醚和异丙基醚。

[0074] 含氧化物原料优选仅含乙醇和正丙醇的混合物作为醇。

[0075] 根据本发明，要分离成丙醇进料 A2 的含氧化物原料中乙醇 / 正丙醇摩尔比优选高于 1 : 2 但低于 20 : 1，更优选高于 1 : 1 但低于 10 : 1，最优选高于 2 : 1 但低于 5 : 1。

[0076] 根据本发明的优选实施方案，含氧化物原料和 / 或原料 A2 具有小于 5 重量%，优选小于 1 重量%，最优选小于 0.1 重量%的异丙醇含量，且理想地不含异丙醇。

[0077] 本发明的优选特征在于，含氧化物原料和 / 或原料 A2 包含小于 5 重量%，优选小于 1 重量%，最优选小于 0.1 重量%的总 C3+ 醇 (C3+ 醇是指具有至少 4 个碳原子的醇，例如正丁醇、异丁醇、戊醇) 含量，且理想地不含 C3+ 醇。可以根据本发明使用传统蒸馏以降低 / 消除相应原料中的 C3+。

[0078] 实际上，申请人已经出乎意料地发现，C3+ 醇的存在对本发明的烯烃制造法有害，例如，申请人相信，它们是烯烃制造过程中链烷产量增加的原因。

[0079] 本发明的另一优选实施方案在于，含氧化物原料和 / 或原料 A2 包含小于 5 重量%，优选小于 2 重量%，最优选小于 0.5 重量%的甲醇含量，且理想地不含甲醇。消除甲醇可以

获得相应的优点,即

[0080] (i) 防止生成二甲醚 -DME 与二乙醚相比难以与丙烯和乙烯分离

[0081] (ii) 防止 MTO 化学

[0082] (iii) 防止烯烃例如丙烯烷基化成丁烯

[0083] (iv) 防止形成甲乙醚 (其更难与乙烯分离)

[0084] (v) 更少废料

[0085] (vi) 更低毒性

[0086] (vii) 更低蒸气压 - 更容易船运

[0087] (viii) 船运原料中更好的 C : O 比率,即更少生成水

[0088] 可以根据本发明使用传统蒸馏以减少 / 消除相应原料中的甲醇和 C3+ 醇。

[0089] 当从上述步骤 b) 中获得混合乙醇和丙醇原料时,优选随后将乙醇和丙醇原料分离成乙醇原料 A 和丙醇原料 A2。所述分离优选在传统蒸馏塔中进行。

[0090] 分离优选以所得丙醇原料 A2 包含少于 5 重量%乙醇 (例如少于 1 重量%乙醇;例如少于 0.1 重量%乙醇;例如 A2 不含乙醇) 的方式进行。根据本发明的步骤 1 的气相脱水的优选反应条件使得在反应器中发生向烯烃的适度转化。烯烃去除后的液体产物流主要包含未反应醇、醚和水。优选在去除水副产物后使大部分醇和醚再循环到脱水反应器中。如上所述,丙醇可以作为两种异构体正丙醇和异丙醇存在;这些异构体可以在所述反应条件下互换,因此醇再循环流除了未反应乙醇和正丙醇外还可以含有一些异丙醇。这种所述异构化也可以影响再循环流的醚部分中存在的化合物。对于本发明和所附权利要求书,丙醇原料 A2 向丙烯的适度转化率意味着每一流程转化 10 至 80%,更优选 20 至 60% 的所述丙醇。“转化率”是指,所制成的丙烯的摩尔数 vs. 送入所述气相脱水反应器的丙醇摩尔数以及醚中的丙醇衍生片段 (如下一段中所定义) 的摩尔数总和之间的比率。

[0091] 根据本发明,对于丙烯发生反应器,在脱水阶段中制成一些丙醇衍生醚,例如二正丙醚、正丙基异丙基醚、和二异丙基醚。根据本发明优选进行附加分离阶段;由此,将优选至少 80 重量%;更优选至少 90 重量%;最优选至少 99 重量%;再更优选至少 99.9 重量% 的醚与烯烃分离。至少一部分 - 优选所有 - 分离出的醚随后优选再循环到气相脱水反应器中。

[0092] 根据本发明的一个实施方案,至少一部分,优选所有的所述醚再循环物在进入步骤 1 的气相脱水反应器之前与新鲜丙醇进料 (流体 A2) 预混和。

[0093] 醚的形成是热力学有利的。这种醚形成有利于水与再循环物的分离。乙醇、正丙醇和异丙醇都是完全或显著水混溶的并且容易形成水共沸物,其由此阻碍水,反应副产物与再循环流分离。但是,醚,例如二乙醚和二正丙醚 (两者均具有有限的水混溶性和极低的水含量共沸物) 的形成允许使用滗析器回收水,即使在未反应醇存在下。

[0094] 根据本发明,可以将丙醇原料 A2 中的水脱水;所述原料可以包含最多 50 重量%水,但优选地,所述原料包含少于 25 重量%水,最优选地,原料包含少于 20 重量%水。但是,由于加工成本,例如反应器尺寸、水的气化热和热容,优选含有更低量的水,例如少于 10 重量%,优选少于 5 重量%水的原料进行操作。当使用杂多酸作为催化剂时,与催化剂接触的水的量会影响催化剂稳定性和活性。例如,杂多酸在低水含量 (< 1 重量%) 下表现出降低的催化剂稳定性和在高水含量 (> 50 重量%) 下表现出降低的活性。对本领域技术

人员而言显而易见的是,最佳水含量取决于变量的复杂组合的相互作用,包括醇进料组成、压力、温度和所用杂多酸的性质。也就是说,该方法具有良好的分离出水的能力并因此有利于生物乙醇和其它生物醇的使用。在再循环过程中在除水同时在中等转化率下的操作的优点在于,其趋向于该方法的最佳反应条件。进料中水的存在也会由于醇水共沸物的存在而增加醇分离的难度,这使用于分离的沸点差变窄。

[0095] 根据本发明的最优选实施方案,丙醇和丙醚以及水构成引入气相脱水反应器的原料 A2 的至少 90 重量%,且优选至少 99 重量%。

[0096] 可以将其它来源的丙醇加入醇分离塔或直接加入反应器进料,例如送入流体 A2 的生物丙醇。

[0097] 用于根据本发明将丙醇原料 A2 脱水的气相反应器优选在 160 至 270°C,优选在 180 至 270°C,更优选在 190 至 240°C,最优选 200 至 225°C 的温度下运行。

[0098] 用于根据本发明将丙醇原料 A2 脱水的气相反应器优选在高于 0.1MPa 但低于 4.5MPa,优选在高于 0.15MPa 但低于 4.0MPa,最优选在高于 1.0MPa 但低于 2.0MPa 的压力下运行。

[0099] 根据本发明,操作条件使得脱水法始终在气相状态下运行。优选实施方案是,脱水法运行压力始终比露点压力低至少 0.1MPa,优选 0.2MPa;和/或使得脱水法运行压力比进入气相脱水反应器的进料(醇进料混合物和/或由添加再循环物产生的混合物)和脱水反应器内存 在的产物组合物的露点温度高至少 10°C。后者取决于如初始进料组成和反应器内的转化度之类的因素。

[0100] 对于本发明,“露点温度”是指阈值温度。例如,对于给定混合物,在给定压力下,如果系统温度升至高于露点温度,混合物作为干燥气体存在。同样在露点温度以下,该混合物作为含一些液体的蒸气存在。类似地,“露点压力”是指阈值压力。例如,对于给定混合物,在给定温度下,如果系统压力低于露点压力,混合物作为干燥气体存在;高于露点压力,混合物作为含一些液体的蒸气存在。

[0101] 反应器设计成妥善应对放热性醚生成和吸热性脱水成烯烃。反应温度优选保持在小温度范围内,因为太低温度降低了烯烃制造速率并且会造成反应物的缩合,太高温度会造成烯烃被不可接受含量的副产物,例如相同碳数链烷污染。优选地,催化剂床的温度分布低于 30°C,更优选低于 15°C,最优选低于 10°C。对于单床绝热反应器,如果能够转向热力学平衡,总吸热反应会产生 180°C 的理论温降。明显地,该问题是通过反应器设计进行的热管理之一。合适的反应器设计包括能够处理热流的那些,例如固定床、流化床、具有阶段间加热器的多管式和多固定床反应器。任选地,热管理可以通过在反应器床中的几个点注射预热新鲜醇进料来改进,在该点,放热性醚化反应可以部分抵消总体吸热。进料也可以进一步加热至高于反应温度,以提供附加热源。也可以沿着反应器在几个点在附加加热的情况下添加一部分再循环流,但优选在反应器前端添加大部分该流体。

[0102] 根据本发明的一个实施方案,本发明所述的脱水法不在反应性蒸馏塔中进行。“反应性蒸馏塔”是指蒸馏塔和反应器的组合。

[0103] 令人惊讶地,申请人已经发现,混合醚和醇进料的使用造成烯烃的更高收率和选择性。这种令人惊讶的发现已经表明,在再循环下进行本发明的方法有利于烯烃生产法的生产率和选择性。除此之外,在脱水前在醇原料上进行单独醚化的选项也是本发明的一个



钛、锆、钒、硫、碲、锰、镍、铂、钽、钨、铈、砷、钼、铟离子、碲和碘。合适的杂多酸包括 Keggin, Wells-Dawson 和 Anderson-Evans-Perloff 杂多酸。合适的杂多酸的具体实例如下：

[0112] 18- 钨磷酸 -H6 [P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]. xH<sub>2</sub>O

[0113] 12- 钨磷酸 -H3 [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]. xH<sub>2</sub>O

[0114] 12- 钼磷酸 -H3 [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]. xH<sub>2</sub>O

[0115] 12- 钨硅酸 -H4 [SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]. xH<sub>2</sub>O

[0116] 12- 钼硅酸 -H4 [SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]. xH<sub>2</sub>O

[0117] 钨硅酸氢铯 -Cs<sub>3</sub>H[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]. xH<sub>2</sub>O

[0118] 和游离酸或下列杂多酸的偏盐：

[0119] 钨磷酸单钾 -KH<sub>5</sub>[P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]. xH<sub>2</sub>O

[0120] 钼 12- 钨硅酸 -NaK<sub>3</sub>[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]. xH<sub>2</sub>O

[0121] 钨磷酸钾 -K<sub>6</sub>[P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]. xH<sub>2</sub>O

[0122] 钼磷酸钠 -Na<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]. xH<sub>2</sub>O

[0123] 钼二磷酸铵 -(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[P<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]. xH<sub>2</sub>O

[0124] 钼二钒磷酸钾 -K<sub>5</sub>[PMoV<sub>2</sub>O<sub>40</sub>]. xH<sub>2</sub>O

[0125] 此外,可以使用不同杂多酸和盐的混合物。用在本发明所述方法中的优选杂多酸是基于 Keggin 或 Wells-Dawson 结构的任何一种或多种杂多酸;更优选地,用在本发明所述方法中的所选杂多酸是下列任何一种或多种:硅钨酸、磷钨酸、硅钼酸和磷钼酸;最优选地,用在本发明所述方法中的所选杂多酸是任何一种或多种硅钨酸。

[0126] 根据本发明使用的杂多酸可以具有大于 700 且小于 8500, 优选大于 2800 且小于 6000 的分子量。这类杂多酸也包括二聚络合物。

[0127] 负载型催化剂可以通过将所选杂多酸溶解在合适的溶剂中来方便地制备,其中合适的溶剂包括极性溶剂,例如水、醚、醇、羧酸、酮和醛;蒸馏水和/或乙醇是最优选的溶剂。所得酸性溶液具有优选 10 至 80 重量%,更优选 20 至 70 重量%,最优选 30 至 60 重量%的杂多酸浓度。随后将所述溶液添加到所选载体上(或将载体浸在溶液中)。添加到载体上的酸性溶液的实际量不受限制,因此可以足以实现初湿含浸或湿浸渍,其中湿浸渍(即使用相对于载体孔体积过量的酸性溶液体积的制备)是对本发明优选的方法。

[0128] 在酸性溶液浸渍到载体上之前或之中,通过使负载的杂多酸与合适的金属盐溶液长时间接触或通过添加磷酸和/或其它无机酸,可以将所得负载的杂多酸改性并随后在水溶液中形成杂多酸的各种盐。

[0129] 当使用可溶金属盐改性载体时,盐以所需浓度与杂多酸溶液一起使用。随后使载体在所述酸性溶液中在周期性搅拌或摇振下浸泡合适的持续时间(例如数小时),此后使用合适的装置将其过滤以去除任何过量酸。

[0130] 当盐不可溶时,优选 HPA 浸渍催化剂然后用盐前体滴制(tritrate)。这种方法可以改进 HPA 盐的分散。也可以使用其它技术,例如真空浸渍。

[0131] 然后将浸渍的载体洗涤和干燥。这可以使用任何传统分离技术实现,包括例如离心和/或过滤。一经回收,可以将浸渍过的载体干燥,优选通过将载体在炉中放置在升高的温度下。或者,或另外,可以使用干燥器。在商业规模下,通常通过热惰性气体,例如氮气清扫实现这种干燥阶段。

[0132] 浸渍在所得载体上的杂多酸的量合适地为杂多酸与载体总重量的 10 重量%至 80 重量%，优选 20 重量%至 50 重量%。

[0133] 干燥后的催化剂重量和所用载体的重量可用于通过由它们推导来获得载体上酸的重量，催化剂载量作为“克杂多酸 / 千克催化剂”给出。以“克杂多酸 / 升载体”给出的催化剂载量也可以使用载体的已知或测得堆积密度计算。杂多酸的优选催化载量为 150 至 600 克 HPA / 千克催化剂。

[0134] 应该指出，之前所述的并且以一些具体化合物的典型化学式表示的杂多酸的多价氧化态和水合态仅适用于浸渍到载体上之前尤其是经受脱水工艺条件之前的新鲜酸。杂多酸的水合程度可能影响负载的催化剂的酸度并因此影响其活性和选择性。因此，浸渍和脱水法的这些作用之一或两者可能改变杂多酸中的金属，即所用实际催化物类在给定工艺条件下的水合和氧化态，可能不产生用于浸渍载体的杂多酸中金属的水合 / 氧化态。因此，自然认为在反应后的废催化剂中的这类水合和氧化态也不同。

[0135] 合适的催化剂载体可以为粉末形式或可以为颗粒、丸片、球体或挤出物，并且包括但不限于，丝光沸石，例如蒙脱石、粘土、膨润土、硅藻土、二氧化钛、活性炭、氧化铝、二氧化硅 - 氧化铝、二氧化硅 - 二氧化钛共凝胶、二氧化硅 - 氧化锆共凝胶、碳涂布的氧化铝、沸石、氧化锌、火焰热解氧化物。载体可以是混合氧化物、中性或弱碱性氧化物。二氧化硅载体是优选的，例如硅胶载体和通过  $\text{SiCl}_4$  的火焰水解制成的载体。优选的载体基本不含可能不利地影响该体系的催化活性的外来金属或元素。因此，合适的二氧化硅载体是至少 99% w/w 纯度。杂质总计少于 1% w/w，优选少于 0.60w/w，更优选少于 0.30% w/w。载体的孔体积优选多于 0.50 毫升 / 克，优选多于 0.8 毫升 / 克。载体的平均孔半径（在使用之前）为 10 至 500 Å，优选 30 至 175 Å，更优选 50 至 150 Å，最优选 60 至 120 Å。BET 表面积优选为 50 至 600 平方米 / 克，最优选 150 至 400 平方米 / 克。载体具有至少 1 千克力，合适地至少 2 千克力，优选至少 6 千克力，更优选至少 7 千克力的平均单粒子压碎强度。载体的堆积密度为至少 380 克 / 升，优选至少 395 克 / 升。

[0136] 使用测量在平行板之间压碎粒子所必须的最小力的 Mecmesin 测力计测定单粒子压碎强度。压碎强度基于对一组 50 催化剂粒子测得的平均值。

[0137] 由使用 Micromeritics TRISTAR 3000 静态体积吸附分析器在 77K 下测得的氮吸附等温线测定 BET 表面积、孔体积、孔径分布和平均孔半径。所用程序为英国标准方法 BS4359 :Part 1 :1984 ' Recommendations for gas adsorption (BET) methods (对气体吸附 (BET) 法的推荐) ' 和 BS7591 :Part 2 :1992, ' Porosity and poresize distribution of materials (材料的孔隙率和孔径分布) ' - 气体吸附评测法的应用。使用 BET 法（在压力范围 0.05-0.20 P/Po 中）和 Barrett, Joyner & Halenda (BJH) 法（对于 20-1000 Å 的孔径）简化所得数据以分别产生表面积和孔径分布。

[0138] 关于上述数据简化法，合适的参考文献是 Brunauer, S, Emmett, PH, & Teller, E, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, (1938) 和 Barrett, EP, Joyner, LG & Halenda P P, J. Am Chem. Soc., 1951 73 373-380。

[0139] 将载体样品在分析之前在  $5 \times 10^{-3}$  Torr 真空下在 120°C 下脱气 16 小时。

[0140] 合适的二氧化硅载体包括但不限于，GraceDavison G57、GraceDavison 1252、

Grace Davison 1254、Fuji Silysia CariAct Q15、Fuji Silysia CariAct Q10、Aerolyst 3045 和 Aerolyst 3043。载体粒子的平均直径为 2 至 10 毫米,优选 3 至 6 毫米。但是,如果需要,这些粒子可以压碎并筛分至例如 0.5-2 毫米的更小尺寸。

[0141] 在所述发明的另一实施方案中,所选催化剂载体首先用氟化剂处理;申请人相信,通过满足这种所述实施方案,催化剂变得更惰性和 / 或酸性,由此改进催化剂在上述脱水法中的选择性和 / 或有效性。

[0142] 图 1 代表本发明的工艺方案的一个实施方案。这种所述实施方案包含根据本发明的任选和 / 或优选工艺步骤。

[0143] 用于描绘各个原料 / 产物流的字母对应于上文和所附权利要求书中给出的定义。

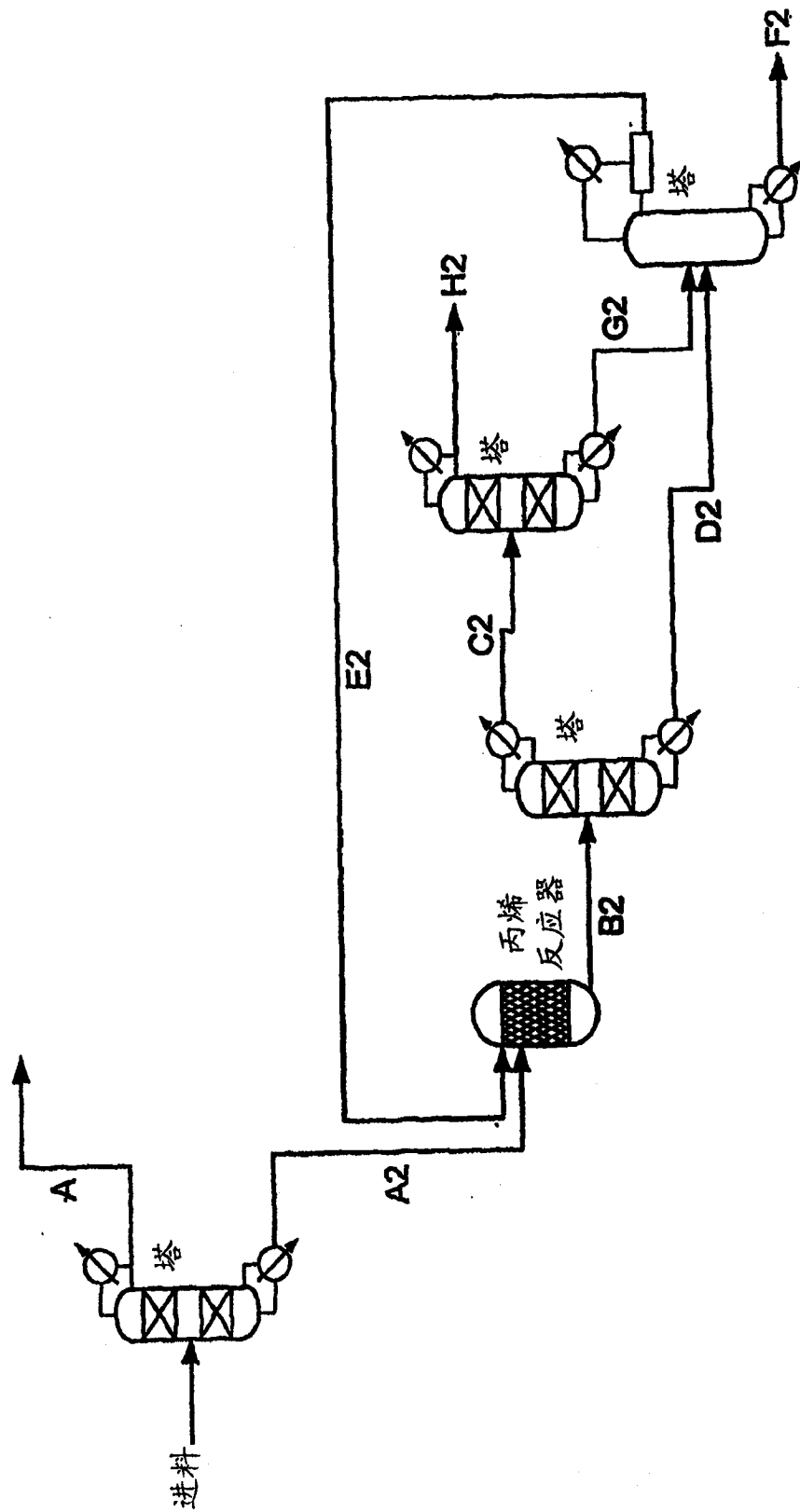


图 1