



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101583581 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 09

(21) 申请号 200780050207. 8

(22) 申请日 2007. 12. 05

(30) 优先权数据

11/643, 604 2006. 12. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 07. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/086494 2007. 12. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02008/079615 EN 2008. 07. 03

(73) 专利权人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

(72) 发明人 A · G · 博萨诺 B · K · 戈罗维

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07C 6/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5990369 A, 1999. 11. 23, 第 3 栏第 11-14

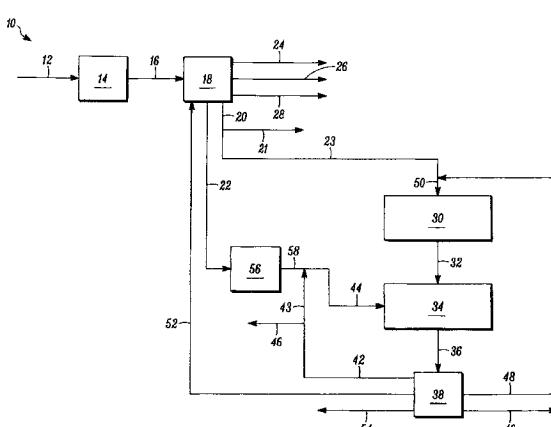
权利要求书3页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

含氧化合物通过二聚和复分解向烯烃的转化

(57) 摘要

本发明涉及一种用于改进轻质烯烃生产的方法方案和体系, 尤其用于增加丙烯的相对产率, 涉及含氧化合物转化为烯烃以及随后含氧化合物转化流出物料流处理, 包括乙烯二聚为丁烯并且用乙烯复分解丁烯和 / 或己烯。方法方案和体系还涉及将至少一部分 1- 丁烯异构化为 2- 丁烯以产生额外丙烯。



1. 一种用于从包含含氧化合物的原料生产轻质烯烃的方法,该方法包括:

在含氧化合物转化反应器中以及在有效地将包含含氧化合物的原料转化为包含轻质烯烃和C₄₊烃的含氧化合物转化流出物料流的条件下使包含含氧化合物的原料与含氧化合物转化催化剂接触,其中轻质烯烃包含乙烯,C₄₊烃包含一定量丁烯;

在分离区处理含氧化合物流出物料流并且形成包含至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的乙烯的第一方法料流;

在二聚区二聚至少一部分来自第一方法料流的乙烯以产生包含一定量丁烯的二聚料流;

在复分解区中在有效条件下使至少一部分来自二聚料流的该一定量丁烯与乙烯接触以产生包含丙烯的复分解流出物料流;和

从复分解流出物料流回收丙烯,

其中二聚料流还包含一定量己烯和残余量乙烯,该方法还包括:

在第一复分解区用至少一部分来自二聚料流的该一定量己烯复分解至少一部分来自二聚料流的该残余量乙烯以产生含有一定量包含一定量1-丁烯的丁烯和一定量丙烯的第一复分解流出物料流;

在异构化区中异构化至少一部分来自第一复分解流出物料流的该一定量1-丁烯以产生包含一定量2-丁烯的异构化料流;

在第二复分解区用乙烯复分解至少一部分来自异构化料流的该一定量2-丁烯以产生包含丙烯的第二复分解流出物料流。

2. 如权利要求1所述的方法,其中处理步骤还形成含有至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的包含一定量1-丁烯的丁烯的第二方法料流,该方法还包括:

在复分解区使至少一部分来自第二方法料流的丁烯与乙烯接触以产生丙烯。

3. 如权利要求1所述的方法,其还包括:

将一部分来自第一方法料流的乙烯引入复分解区。

4. 如权利要求2所述的方法,其还包括:

在异构化区异构化至少一部分来自第二方法料流的该一定量1-丁烯以产生包含一定量2-丁烯的异构化料流;和

在复分解区使至少一部分来自异构化料流的该一定量2-丁烯与乙烯接触以产生丙烯。

5. 如权利要求1所述的方法,其中复分解流出物料流还包含一定量乙烯和一定量丁烯,并且其中在分级区将复分解流出物料流分离形成丙烯产物流、乙烯再循环料流和丁烯再循环料流,该方法还包括:

将至少一部分乙烯再循环料流引入二聚区以产生额外量丁烯;和

将至少一部分丁烯再循环料流引入复分解区以产生额外量丙烯。

6. 如权利要求1所述的方法,其中处理步骤还形成含有至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的包含一定量1-丁烯的丁烯的第二方法料流,该方法还包括:

在异构化区异构化至少一部分来自第二方法料流的丁烯以产生额外量2-丁烯。

7. 如权利要求1所述的方法,其还包括:

将一部分来自第一方法料流的乙烯引入第二复分解区。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中第二复分解流出物料流还包含一定量乙烯和一定量丁烯,其中在分级区将第二复分解流出物料流分离形成丙烯产物流、乙烯再循环料流和丁烯再循环料流,该方法还包括:

将至少一部分乙烯再循环料流引入二聚区以产生额外量丁烯;和
将至少一部分丁烯再循环料流引入异构化区以产生额外量 2-丁烯。

9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的方法,其还包括:

控制二聚区中的操作条件将二聚料流中乙烯与丁烯比率维持为 1 : 1-5 : 1 以及将丁烯选择性维持为至少 80%。

10. 一种用于从包含含氧化合物的原料生产轻质烯烃的方法,该方法包括:

在含氧化合物转化反应器中以及在有效地将包含含氧化合物的原料转化为包含轻质烯烃和 C₄+ 烃的含氧化合物转化流出物料流的条件下使包含含氧化合物的原料与含氧化合物转化催化剂接触,其中包含含氧化合物的原料选自甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚和它们的组合,轻质烯烃包含一定量乙烯,C₄+ 烃包含一定量二烯烃和一定量包含一定量 1-丁烯的丁烯;

在分离区分离含氧化合物流出物料流并且形成包含至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的该一定量乙烯的第一方法料流;

在二聚区二聚至少一部分来自第一方法料流的该一定量乙烯以产生包含残余量乙烯、一定量包含一定量 1-丁烯的丁烯和一定量己烯的二聚料流;

在第一复分解区用至少一部分来自二聚料流的该一定量己烯复分解至少一部分来自二聚料流的该残余量乙烯以产生含有一定量包含一定量 1-丁烯的丁烯和一定量丙烯的第一复分解流出物料流;

在异构化区异构化至少一部分来自第一复分解流出物料流的该一定量 1-丁烯以产生包含一定量 2-丁烯的异构化料流;

在第二复分解区用乙烯复分解至少一部分来自异构化料流的该一定量 2-丁烯以产生包含丙烯的第二复分解流出物料流;和

从第二复分解流出物料流回收丙烯。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其还包括:

控制二聚区中的操作条件将二聚料流中乙烯与丁烯比率维持为 1 : 1-5 : 1 以及将丁烯选择性维持为至少 80%。

12. 如权利要求 10 所述的方法,其还包括:

在分离区从含氧化合物转化流出物料流形成第二方法料流,该第二方法料流包含至少一部分该一定量二烯烃和至少一部分该一定量包含一定量 1-丁烯的丁烯;和

在第二复分解区用乙烯复分解至少一部分来自第二方法料流的该一定量丁烯以产生丙烯。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其还包括:

在氢化区氢化至少一部分来自第二方法料流的二烯烃以产生包含额外量 1-丁烯的氢化流出物料流;和

在异构化区异构化至少一部分来自氢化流出物料流的该一定量 1-丁烯以产生额外量 2-丁烯。

14. 如权利要求 10 所述的方法,其还包括:

在分级区将第二复分解流出物料流分离形成丙烯产物流、乙烯再循环料流、丁烯再循环料流和包含 C₅₊ 烃的第三方法料流;

将至少一部分乙烯再循环料流引入二聚区;

将至少一部分丁烯再循环料流引入异构化区;和

将至少一部分第三方法料流引入分离区。

15. 如权利要求 10 所述的方法,其还包括:

将至少一部分第二复分解流出物料流再循环到分离区。

16. 如权利要求 10 所述的方法,其还包括:

将一部分来自第一方法料流的该一定量乙烯引入第二复分解区,以用来自异构化料流的 2- 丁烯复分解以产生丙烯。

17. 一种从包含含氧化合物的原料生产轻质烯烃的系统,该系统包括:

用于使包含含氧化合物的原料流与含氧化合物转化催化剂接触并且将包含含氧化合物的原料流转化为包含轻质烯烃和 C₄₊ 烃的含氧化合物转化流出物料流的反应器,其中轻质烯烃包含一定量乙烯,C₄₊ 烃包含一定量含有一定量 1- 丁烯的丁烯和一定量二烯烃;

用于分离含氧化合物转化流出物料流并且形成包含至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的该一定量乙烯的第一方法料流的分离区;

用于二聚至少一部分来自第一方法料流的该一定量乙烯以产生包含一定量含有 1- 丁烯的丁烯和一定量己烯的二聚料流的二聚区;

用于使至少一部分来自二聚料流的该一定量丁烯与乙烯接触以产生包含丙烯的复分解流出物料流的复分解区;和

用于从复分解流出物料流回收丙烯的回收区,

其中分离区包括:

用于形成第一方法料流的 C₂ 分级区;和

用于形成包含至少一部分包含来自含氧化合物转化流出物料流的一定量 1- 丁烯和一定量二烯烃的该一定量 C₄₊ 烃的第二方法料流的 C₄ 分级区,其中 C₄ 分级区有效地将至少一部分第二方法料流引入复分解区,

其中复分解区包括:

在其中用乙烯复分解至少一部分来自二聚料流的该一定量己烯以产生含有一定量戊烯和一定量包含一定量 1- 丁烯的丁烯的第一复分解流出物料流的第一复分解区;

在其中异构化至少一部分来自第一复分解流出物料流的该一定量 1- 丁烯以产生包含一定量 2- 丁烯和一定量戊烯的异构化料流的异构化部分;和

在其中用乙烯复分解来自异构化料流的至少一部分该一定量 2- 丁烯和至少一部分该一定量戊烯以产生包含丙烯的第二复分解流出物料流的第二复分解区。

18. 如权利要求 17 所述的系统,其中系统还包括位于 C₄ 分级区和异构化部分之间的氢化区,该氢化区有效地将至少一部分来自第二方法料流的该一定量二烯烃转化成额外量 1- 丁烯。

含氧化合物通过二聚和复分解向烯烃的转化

发明领域

[0001] 本发明一般来说涉及含氧化合物向烯烃的转化，更特别地是向轻质烯烃的转化。

背景技术

[0002] 世界石油化工的一个主要部分涉及通过聚合反应、低聚反应、烷基化反应等熟知的化学反应生产轻质烯烃材料以及它们随后在生产多种重要化学产品中的用途。轻质烯烃包括乙烯、丙烯及其组合。这些轻质烯烃是现代石油化工和化学行业中的基本构成单元。目前在精炼中这些材料的主要来源是石油进料的料流裂化。因为考虑到包括地理、经济、政策和萎缩的供给的多种原因，所属技术领域一直在寻求一种除石油之外用于供给这些轻质烯烃材料需求所需要的大量原材料的来源。

[0003] 寻求生产轻质烯烃的备选材料已经导致使用含氧化合物如醇，尤其是使用了例如甲醇、乙醇和高级醇或它们的衍生物如二甲醚、二乙醚等。分子筛如微孔结晶沸石和非沸石催化剂，尤其是磷酸硅铝 (SAPO) 已知促进含氧化合物转化为烃混合物，特别是主要由轻质烯烃组成的烃混合物。

[0004] 如此处理含氧化合物以形成轻质烯烃通常称为甲醇制烯烃 (MTO) 方法，因为甲醇单独地或者结合其它含氧化合物材料如二甲醚 (DME) 通常是其中最常应用的含氧化合物材料。实践中这样的含氧化合物转化方法设置通常生产作为主要产物的乙烯和丙烯，并且按照单独方法加工可以使丙烯与乙烯产物比高达 1.4。除了生产作为主要产物的乙烯和丙烯，此类方法通常也产生或者导致相对较少量的富含烯属 C₄ 和重质烃的料流。

[0005] 与本申请受让人相同的 Barger 等的 US 5,990,369 公开了一种从含氧化合物原料生产包含每分子有 2-4 个碳原子的烯烃的轻质烯烃的方法。该方法包括使含氧化合物原料通至包含金属磷酸铝催化剂的含氧化合物转化区以生产轻质烯烃流。分级轻质烯烃流并且复分解一部分产物以提高乙烯、丙烯和 / 或丁烯产物的产率。可以复分解丙烯以产生额外量乙烯，或者可以复分解乙烯与丁烯的结合物以产生额外量丙烯。公开了轻质烯烃生产与复分解或歧化反应的组合以提供灵活性如克服含氧化合物转化区中金属磷酸铝催化剂的平衡限制。此外，它还公开该发明在含氧化合物转化区提供延长的催化剂寿命和更大的催化剂稳定性优点。

[0006] 尽管该方法可能期望导致形成增加的相对数量的丙烯，但目前还是期望并且已经在寻求进一步的改进如进一步提高丙烯生产和回收的相对量。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明的一个总目的是提供或者导致改进的方法将含有含氧化合物的原料加工为轻质烯烃。

[0009] 本发明的一个较具体目的是解决一个或多个上述问题。

[0010] 至少部分地通过从包含含氧化合物的原料生产轻质烯烃的特定方法可以达到本发明的总目的。根据一个实施方案，该方法涉及在含氧化合物转化反应器中将包含含氧化合物的原料与含氧化合物转化催化剂在有效转化包含含氧化合物的原料的反应条件下接

触,形成包含轻质烯烃和C₄₊烃的含氧化合物转化流出物料流,其中轻质烯烃包含乙烯而C₄₊烃包含一定量丁烯。在分离区处理含氧化合物转化料流,形成包含至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的乙烯的第一方法料流。在二聚区二聚至少一部分来自第一方法料流的乙烯,产生包含一定量丁烯的二聚料流。至少一部分来自二聚料流的丁烯在复分解区在有效条件下与乙烯接触,产生包含丙烯的复分解流出物料流,理想地从其回收至少部分该丙烯。该方法还可以包括在分离区从含氧化合物转化流出物料流形成包含至少一部分该一定量含有一定量1-丁烯的丁烯的第二方法料流,并且将至少一部分来自第二方法料流的该一定量丁烯在复分解区与乙烯接触,从而产生丙烯。

[0011] 现有技术通常未能按照可能需求程度提供用于最优化丙烯生产的将包含含氧化合物的原料转化为烯烃的方法方案和配置。而且现有技术通常未能按照可能要求的效果和效率提供增加关于将含氧化合物材料转化为轻质烯烃的丙烯相对产率的方法方案和配置。

[0012] 根据另一个实施方案从包含含氧化合物的原料生产轻质烯烃的方法涉及在含氧化合物转化反应器中将包含含氧化合物的原料与含氧化合物转化催化剂接触,并且在有效转化包含含氧化合物的原料的反应条件下形成包含轻质烯烃和C₄₊烃的含氧化合物转化流出物料流,其中轻质烯烃包含一定量乙烯而C₄₊烃包含一定量二烯烃和一定量包含一定量1-丁烯的丁烯。在分离区分离含氧化合物转化流出物料流,并且形成包含至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的该一定量乙烯的第一方法料流。在二聚区二聚至少一部分来自第一方法料流的该一定量乙烯,产生包含残余量乙烯、一定量包含一定量1-丁烯的丁烯和一定量己烯的二聚料流。用至少一部分来自二聚料流的该一定量己烯在第一复分解区复分解至少一部分来自二聚料流的该一定量残余乙烯,产生含有一定量包含一定量1-丁烯的丁烯和一定量丙烯的第一复分解流出物料流。在异构化区异构化至少一部分来自第一复分解流出物料流的该一定量1-丁烯,产生包含一定量2-丁烯的异构化料流。用乙烯在第二复分解区复分解至少一部分来自异构化料流的2-丁烯,产生包含丙烯的第二复分解流出物料流。然后可以从第二复分解流出物料流适当地回收丙烯。该方法还可以包括在分离区从含氧化合物转化流出物料流形成包含至少一部分该一定量二烯烃和至少一部分该一定量包含一定量1-丁烯的丁烯的第二方法料流,并且用乙烯在第二复分解区复分解至少一部分来自第二方法料流的该一定量丁烯,从而产生丙烯。该方法还包括在氢化区氢化至少一部分来自第二方法料流的二烯烃,产生包含额外量1-丁烯的氢化流出物料流,并且在异构化区异构化至少一部分来自氢化流出物料流的该一定量1-丁烯,产生额外量2-丁烯。

[0013] 本发明还提供了一种从包含含氧化合物的原料生产轻质烯烃的体系。根据一个实施方案,该体系包括一个用于使包含含氧化合物的原料流与含氧化合物转化催化剂接触并且将包含含氧化合物的原料流转化为包含轻质烯烃和C₄₊烃的含氧化合物转化流出物料流的反应器,其中轻质烯烃包含一定量乙烯,C₄₊烃包含一定量丁烯。提供了一个分离区用于分离含氧化合物转化流出物料流并且形成包含至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的该一定量乙烯的第一方法料流。提供了一个二聚区用于二聚至少一部分来自第一方法料流的该一定量乙烯以产生包含一定量含有一定量1-丁烯的丁烯和一定量己烯的二聚料流。该体系还包括一个复分解区用于使至少一部分来自二聚料流的丁烯与乙烯接触以产生包含丙烯的复分解流出物料流。还提供了一个回收区用于从复分解流出物料流回收丙烯。

[0014] 此处使用的术语“轻质烯烃”应该理解为通常指单独的C₂和C₃烯烃即乙烯和丙烯

或其组合。

[0015] 术语“ C_x 烃”应该理解为指具有用下标“x”表示的碳原子数的烃分子。类似地，术语“含 C_x 料流”指包含 C_x 烃的料流。术语“ C_x+ 烃”指具有用下标“x”表示的碳原子数或者更多碳原子数的烃分子。例如“ C_4+ 烃”包括 C_4 、 C_5 和更高碳原子数的烃。术语“ C_x- 烃”指具有用下标“x”表示的碳原子数或者更少碳原子数的烃分子。例如“ C_4- 烃”包括 C_4 、 C_3 和更少碳原子数的烃。

[0016] 下面的详细描述以及所述权利要求和附图将使其它目的和优点对于所属技术领域的普通技术人员来说显而易见。

[0017] 附图简述

[0018] 图 1 是图解说明根据一个实施方案的一种用于将含氧化合物转化为烯烃的方法的简化示意性工艺流程图，该方法使用二聚区来提高丁烯的相对量并且使用复分解区来提高丙烯的相对产率。

[0019] 图 2 是图解说明根据另一个实施方案的一种用于将含氧化合物转化为烯烃的方法的简化示意性工艺流程图，该方法使用二聚区来提高丁烯的相对量并且使用复分解区来提高丙烯的相对产率。

[0020] 图 3 是图解说明根据又一个实施方案的一种用于将含氧化合物转化为烯烃的方法的简化示意性工艺流程图，该方法使用二聚区来提高丁烯的相对量，使用异构化区来提高 2- 丁烯的相对量，并且使用复分解区来提高丙烯的相对产率。

[0021] 图 4 是图解说明根据另一个实施方案的一种用于将含氧化合物转化为烯烃的方法的简化示意性工艺流程图，该方法使用二聚区来提高丁烯的相对量，使用第一复分解区来通过用乙烯复分解己烯提高丙烯的相对产率，使用一个异构化区来提高 2- 丁烯的相对量，并且使用第二复分解区通过用乙烯复分解 2- 丁烯来提高丙烯的相对产率。

[0022] 所属技术领域普通的并且受到此处提供的教导指导的技术人员将认识并且意识到已经通过除去工艺设备的多个常用或者普通的部件（包括一定量换热器、工艺控制系统、泵、分级系统等）而简化了所阐述的体系或工艺流程图。也可以认识到附图中描述的工艺流程图在许多方面可以修改而不背离本发明的基本总概念。

[0023] 发明详述

[0024] 包含含氧化合物的原料可以在催化反应器中转化为轻质烯烃，随后可以处理该方法中形成的重质烃（例如 C_4+ 烃），使得随后二聚至少一部分该转化形成的该一定量乙烯以形成至少包含丁烯的料流。然后可以复分解这些丁烯以产生额外的丙烯。

[0025] 正如将意识到该方法可以包括在多个工艺设置中。作为代表，图 1 图解说明了根据一个实施方案的一种方法方案的简化示意性工艺流程图，通常用参考数字 10 指示，该方法用于将含氧化合物转化为烯烃并且使用二聚区和复分解区来提高丙烯产率。

[0026] 更特别地，包含含氧化合物的原料或例如通常由轻质含氧化合物如一种或多种甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚或其组合组成的原料流通过线 12 引入含氧化合物转化区或反应器部分 14，其中包含含氧化合物的原料与含氧化合物转化催化剂在有效转化包含含氧化合物原料的反应条件下接触，以所属技术领域已知的方式例如使用流化床反应器形成线 16 中的包含燃料气体烃、轻质烯烃和 C_4+ 烃的含氧化合物转化流出物料流。

[0027] 所属技术领域普通的并且受到此处提供的教导指导的技术人员将意识到此类原

料可以是商业级甲醇、粗甲醇或介于它们之间任意纯度的甲醇。粗甲醇可以是来自甲醇合成单元的未精炼产品。所属技术领域普通的并且受到此处提供的教导指导的技术人员将理解并且意识到为了诸如改进的催化剂稳定性因素,可优选使用更高纯度甲醇进料的实施方案。因此,这些实施方案中的合适进料可包括甲醇或甲醇和水的掺合物,可能的此类进料的甲醇含量为 65 重量% -100 重量%,优选甲醇含量为 80 重量% -100 重量%,根据某些实施方案甲醇含量为 95 重量% -100 重量%。

[0028] 甲醇制烯烃装置原料流可以包含 0 重量% -35 重量%,更优选 5 重量% -30 重量% 的水。原料流中的甲醇可以占原料流的 70 重量% -100 重量%,更优选 75 重量% -95 重量%。原料流中的乙醇可以占原料流的 0.01 重量% -0.5 重量%,更典型地为 0.1 重量% -0.2 重量%,尽管更高浓度可能有益。当甲醇是原料流中的主要组分时,原料流中更高级醇可能占 200wppm-2000wppm,更典型地为 500wppm-1500wppm。此外当甲醇是原料流中的主要组分时,二甲醚可能占 100wppm-20,000wppm,更典型地 200wppm-10000wppm。

[0029] 然而本发明也预期并且包括例如其中包含含氧化合物的原料包含单独的二甲醚或者二甲醚与水、甲醇的结合物或与水和甲醇的结合物的实施方案。本发明特别包括其中包含含氧化合物的原料主要是单独的二甲醚或者主要是二甲醚与仅非实质性的其它含氧化合物材料的实施方案。

[0030] 所属技术领域的普通技术人员已知将含氧化合物转化为轻质烯烃的反应条件。优选根据具体实施方案,反应条件包括 200 °C -700 °C,更优选 300 °C -600 °C,最优选 400 °C -550 °C 的温度。此外反应器操作压力通常优选为超级大气压如范围通常为 69kPa 表压 -689kPa 表压 (10psig-100psig),根据在压缩器部分提供充足压力的需求。

[0031] 所属技术领域普通的并且受到此处提供的教导指导的技术人员将意识到反应条件通常可变化,例如根据期望产品变化。例如如果期望增加乙烯生产,那么可能优选在 475 °C -550 °C,更优选在 500 °C -520 °C 的反应器温度下操作。如果期望增加丙烯生产,那么可能优选在 350 °C -475 °C,更优选在 400 °C -430 °C 的反应器温度下操作。此外更高的压力倾向于产生相对于乙烯微多的丙烯。

[0032] 产生的轻质烯烃的乙烯与丙烯比率可以为 0.5-2.0,优选 0.75-1.25。如果期望更高的乙烯与丙烯比率,那么通常期望的反应温度高于期望较低的乙烯与丙烯比率时的反应温度。根据一个实施方案,优选 120 °C -210 °C 的进料温度。根据另一个实施方案,优选 180 °C -210 °C 的进料温度。根据另一个实施方案,期望温度保持在低于 210 °C 以避免或者最小化热分解。

[0033] 含氧化合物转化区 14 产生或者导致形成线 16 中的例如通常包含燃料气体烃、轻质烯烃和 C₄₊ 烃的含氧化合物转化流出物料流。轻质烯烃包含一定量乙烯,C₄₊ 烃通常典型地包含一定量二烯烃以及一定量包含一定量 1-丁烯的丁烯。

[0034] 含氧化合物转化流出物料流或者其至少一部分通过线 16 通入含氧化合物转化流出物料流处理或者分离区,通常用参考数字 18 指示,其中使用传统分离措施解析例如分级含氧化合物转化流出物料流,形成线 20 中的包含至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的该一定量乙烯的第一方法料流。下面与例如与图 2 一起更加详细地描述此类传统分离措施。

[0035] 使用传统分离措施可以进一步解析例如分级线 16 中的含氧化合物转化流出物料

流,形成线 22 中的包含来自含氧化合物转化流出物料流的该一定量二烯烃的至少一部分和该一定量包含一部分该一定量 1-丁烯的丁烯的至少一部分的第二方法料流。下面与例如图 2 一起更加详细地描述此类传统分离措施。可以在处理或者分离区 18 中从线 16 中的含氧化合物转化流出物料流分离的其它方法料流包含例如丙烯产物流 24、包含例如丙烷的链烷料流 26 和通常典型地包含 C₅+ 烃的重质烃的料流 28。

[0036] 第一方法料流或其至少一部分通过线 20、23 和 50 通入二聚区 30,在其中在二聚催化剂上并且在有效导致或者产生线 32 中的包含一定量丁烯的二聚料流的反应条件下二聚至少一部分来自第一产物流的该一定量乙烯。根据某些实施方案,可以提供排曳料流 21 以降低选择的不受欢迎的烃组分例如乙烷在二聚区 30 中增加。

[0037] 二聚反应通常可以在如所属技术领域已知的条件下并且使用催化剂进行。例如这些二聚催化剂可以是均相或者多相的,通常优选多相催化剂。二聚催化剂优选可以包含催化有效量的过渡金属组分。在本发明实践中使用的优选过渡金属包括钨、钼、镍、铼及其组合,优选镍。过渡金属组分可以以元素金属和 / 或一种或多种金属化合物存在。如果催化剂是多相的,则优选过渡金属组分结合载体。可以使用任何合适的载体材料,只要它基本上不干预原料组分。优选载体材料包括二氧化硅、二氧化硅 - 氧化铝、Y-沸石、X-沸石、聚合物材料、硫酸化氧化铝和 ZSM-5。二氧化硅 - 氧化铝是特别优选的载体材料。如果使用载体材料,则与载体材料组合使用的过渡金属组分的量可以有很大变化,例如取决于所涉及的特定应用和 / 或使用的过渡金属。

[0038] 典型的或常用的二聚反应条件例如当使用镍在二氧化硅 - 氧化铝上的催化剂时,可能涉及 80°C -120°C 的温度,通常 3MPa(435psia) 的压力。通常典型地优选较低温度以促进乙烯二聚为丁烯和戊烯并且限制或阻止丁烯骨架异构化为其它烯烃产物。

[0039] 期望地,可以控制二聚反应的程度如通过控制二聚区 30 中的温度和 / 或压力,和 / 或通过控制来自旁通过二聚区 30(例如通过排曳料流 21)的线 20 中的第一方法料流的乙烯数量,从而控制线 32 中二聚料流中的乙烯与丁烯比率。根据一个实施方案,控制二聚区 30 中的操作条件以维持乙烯与丁烯比率为 1 : 1-5 : 1,二聚料流中丁烯选择性为至少 80%,优选至少 90%。

[0040] 二聚料流或其至少一部分通过线 32 在有效条件下引入复分解区 34,其中至少一部分来自二聚料流的丁烯与乙烯接触,产生在线 36 中的包含丙烯的复分解流出物料流。根据某些实施方案,复分解流出物料流还可以包含残余量乙烯、残余量丁烯、一定量如通常由戊烯和己烯组成的 C₅ 和 / 或 C₆ 烃和一定量通常由比己烷更重的材料组成的重质烃材料。

[0041] 复分解反应通常可以在所属技术领域已知的条件下并且使用催化剂进行。根据一个实施方案,例如包含催化量的至少一种钼氧化物和钨氧化物的复分解催化剂适用于复分解反应。汽相复分解反应的条件通常包括 20°C -450°C,优选 250°C -350°C 的反应温度,并且压力在大气压至 20.6MPa 表压(3000psig)以上变化,优选 3000kPa 表压 -3500kPa 表压(435psig-510psig),尽管如果需要可以采用更高压力。液相复分解反应的条件通常包括 25°C -50°C 的反应温度和足以维持液相的压力。对复分解烯烃有活性并且可以在本发明方法中使用的催化剂通常是已知类型。在这点上,参考“催化学报 (Journal of Catalysis)”,13(1969) 第 99-114 页,“应用催化 (AppliedCatalysis)”,10(1984) 第 29-229 页,和“催化评论 (Catalysis Review)”,3(1)(1969) 第 37-60 页。

[0042] 这些复分解催化剂可以是均相或者多相的，优选多相催化剂。复分解催化剂优选包含催化有效量的过渡金属组分。在本发明中使用的优选过渡金属包括钨、钼、镍、铼及其组合。过渡金属组分可以以元素金属和 / 或一种或多种金属化合物存在。如果催化剂是多相的，则通常优选过渡金属组分结合载体。可以使用任何合适的载体材料，只要其基本上不干预原料组分或者降低烯烃组分转化率。载体材料优选是氧化物如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆及其组合。二氧化硅是特别优选的载体材料。如果使用载体材料，则与载体材料结合使用的过渡金属组分的量可以有很大变化，例如取决于所涉及的特定应用和 / 或使用的过渡金属。过渡金属优选占总催化剂的 1 重量% -20 重量%（以元素金属计算）。复分解催化剂有利地包含催化有效量的至少一种上述过渡金属，并且能促进烯烃复分解。该催化剂也可以包含至少一种以提高催化剂效率的量存在的活化剂。可以使用各种活化剂，包括所属技术领域熟知的促进复分解反应的活化剂。例如可以期望轻质烯烃复分解催化剂是钨 (W)、钼 (Mo) 或铼 (Re) 的多相或均相配合物。

[0043] 将复分解流出物料流或其至少一部分通过线 36 引入复分解分级区 38，在其中通过传统分离措施将复分解流出物料流解析例如分级为丙烯产物流 40 和在线 42 中的通常由至少一部分来自复分解流出物料流的该残余量丁烯组成的丁烯级分。丁烯级分（即丁烯再循环料流）或其至少一部分可以再循环回方法方案 10 例如通过经过线 43 和 44 将线 42 中的丁烯级分引入复分解区 34。在其中来自复分解分级区 38 的此类丁烯级分再循环到复分解区 34 的实施方案中，可以提供排曳或冲洗料流 46 以降低工艺循环中选择的烃组分如异丁烯的增加。

[0044] 线 36 中的复分解流出物料流或其至少一部分可以在复分解分级区 38 进一步处理以产生或者导致形成在线 48 中的通常由至少一部分来自线 36 中的复分解流出物料流的该残余量乙烯组成的乙烯再循环料流，并且其随后可再循环到二聚区 30。实践中至少一部分在线 48 中的乙烯再循环料流可以与线 20 中的第一方法料流混合，该混合料流可以通过线 50 引入二聚区 30。

[0045] 线 36 中的复分解流出物料流可以在复分解分级区 38 解析例如分级，例如通过传统蒸馏方法进行，以产生可以通过线 52 引入含氧化合物转化流出物处理区 18 用于进一步加工的通常由至少一部分 C₅ 和 / 或 C₆ 烃组成第三料流。作为替换，可以从方法方案 10 取出第三方法料流。例如第三方法料流或其一部分可以用作燃料。

[0046] 线 36 中的复分解流出物料流可以在复分解分级区 38 进一步解析例如分级，例如通过传统蒸馏方法进行，以产生重质烃冲洗料流 54。实践中重质烃冲洗料流 54 或其一部分可以用作燃料。例如，对于与精炼厂临近的位置，可以将这些材料或其选择部分掺合到汽油池中。额外地或者作为替换，根据关于进料至合成气体单元的烯烃含量的说明，重质烃冲洗料流 54 或其一部分可以再循环到前端合成气体单元。

[0047] 根据某些实施方案，至少一部分来自线 22 中的第二方法料流的包含该一定量 1-丁烯的丁烯可以在复分解区 34 中与乙烯接触，产生额外量丙烯。额外地或者作为替换，方法方案 10 可以包括氢化区 56，在其中至少一部分来自线 22 中的第二方法料流的该一定量二烯烃可以被氢化以产生线 58 中的包含额外量 1-丁烯的氢化流出物料流。实践中至少一部分在线 58 中的氢化流出物料流单独或者结合至少一部分在线 42 中的丁烯再循环料流可以通过线 44 引入复分解区 34，产生额外量丙烯。

[0048] 根据另一个实施方案,如图 2 中图解说明,从包含含氧化合物的原料生产轻质烯烃的方法方案 100 涉及通过线 102 和 176 将包含含氧化合物的原料或例如通常由轻质含氧化合物如一种或多种甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚或其组合组成的原料流引入含氧化合物转化区或反应器部分 104,在其中包含含氧化合物的原料与含氧化合物转化催化剂在有效转化包含含氧化合物原料的反应条件下以所属技术领域已知的方式例如使用流化床反应器接触,形成在线 106 中的包含燃料气体烃、包含乙烯的轻质烯烃和包含丁烯和二烯烃(例如丁二烯)的 C₄+ 烃的含氧化合物转化流出物料流。

[0049] 线 106 中的含氧化合物转化流出物料流可以在分离或处理区 108 进一步加工,再其中可以分离或者分级含氧化合物转化流出物料流或其至少一部分,例如通过传统蒸馏方法进行,以提供一个或多个方法料流。

[0050] 根据某些实施方案,含氧化合物转化流出物料流或其选择部分经过线 106 和 164 通入脱乙烷塔区 110。在脱乙烷塔区 110 中分级含氧化合物转化流出物料流,例如通过传统蒸馏方法进行,以提供或者形成线 112 中的含有包含甲烷、乙烷、乙烯、乙炔的 C₂- 烃和惰性种类如 N₂、CO 及其类似物的脱乙烷塔顶流,和线 114 中包含比乙烷更重的组分如丙烯、丙烷、混合丁烯、二烯烃(例如丁二烯)和 / 或丁烷的脱乙烷的 C₃+ 底流。

[0051] 脱乙烷塔顶流或其至少一部分经过线 112 通入乙炔饱和区 116,在这里处理至少一部分来自脱乙烷塔顶流的乙炔以产生线 120 中的包含额外量乙烯的经处理料流。

[0052] 通常可以典型地应用脱甲烷塔区以避免方法方案 100 中不期望的二氧化碳增加,并且延长其中使用的二聚和 / 或复分解催化剂的寿命。根据一个实施方案,经处理料流或其至少一部分经过线 120 通入脱甲烷塔或 C₂ 分级区 122,在其中分级经处理料流,例如通过传统蒸馏方法进行,以形成线 124 中的包含甲烷和如果存在的惰性种类如 N₂、CO 及其类似物的脱甲烷塔顶流,和形成线 126 中的含有包含乙烷和乙烯的 C₂ 材料的第一方法料流。

[0053] 第一方法料流或其至少一部分经过线 126、127 和 129 通入二聚区 128,在其中在二聚催化剂上和有效导致或者产生线 130 中的包含一定量丁烯、一定量己烯和残余量乙烯的二聚料流的反应条件下二聚至少一部分来自第一方法料流的乙烯。如图 1 中图解说明,二聚反应通常能使用催化剂并且通常能如上详述结合二聚区 30 进行。

[0054] 二聚料流或其至少一部分经过线 130 通入复分解区 132,在其中至少一部分来自二聚料流的该一定量丁烯和 / 或至少一部分来自二聚料流的该一定量己烯与一定量乙烯在复分解催化剂上接触,产生线 136 中的包含丙烯的复分解流出物料流。如图 1 中图解说明,复分解反应通常能使用催化剂并且如上详述结合复分解区 34 进行。

[0055] 根据某些实施方案,至少一部分来自在线 130 中的二聚料流的该残余量乙烯可以提供一定量乙烯以支持复分解反应。根据某些其它实施方案,一部分在线 126 中的第一方法料流经过线 134 引入复分解区 132,提供用于复分解反应的一定量乙烯。

[0056] 根据某些实施方案,额外量丁烯可以引入复分解区 132,产生额外量丙烯。实践中这些额外量丁烯可以衍生自或形成自例如线 114 中的脱乙烷的 C₃+ 底流。

[0057] 脱乙烷的 C₃+ 底流或其至少一部分可以经过线 114 通至脱丙烷塔区 142。在脱丙烷塔区 142 中分级线 114 中的脱乙烷的 C₃+ 底流,例如通过传统蒸馏方法进行,以形成线 144 中的含有包含丙烯和丙烷的 C₃ 材料的脱丙烷塔顶流,和线 146 中的含有包含比丙烷更重组分(包括一定量混合丁烯和一定量二烯烃)的 C₄+ 烃的脱丙烷的料流。脱丙烷塔顶流或其

至少一部分可以经过线 144 通入 C₃ 分流器 148，在其中处理例如分级脱丙烷塔顶流，例如通过传统蒸馏方法进行，以提供例如通常由丙烯组成的顶部丙烯产物流 150，和例如通常由丙烷组成的底流 152。

[0058] 脱丙烷的料流或其至少一部分可以经过线 146 通入脱丁烷塔或者 C₄ 分级区 154。在脱丁烷塔区 154 中可以处理例如分级脱丙烷的料流，例如通过传统蒸馏方法进行，以形成线 156 中的含有包含一定量混合丁烯和一定量二烯烃（即丁二烯）的 C₄ 材料的脱丁烷塔顶流，和线 158 中的通常由比丁烷更重的材料组成的脱丁烷的料流。

[0059] 根据某些实施方案，至少一部分来自线 156 中的脱丁烷塔顶流的该一定量混合丁烯可以直接引入复分解区 132。根据某些其它实施方案，脱丁烷塔顶流或其至少一部分经过线 156 和 157 通入氢化区 160，在其中选择性氢化至少一部分来自脱丁烷塔顶流的该一定量二烯烃以产生线 162 中的包含额外量丁烯的氢化流出物料流。来自氢化流出物料流的该额外量丁烯或其至少一部分可以随后通过线 162 引入复分解区 132，通过与乙烯复分解产生额外量丙烯。

[0060] 期望从线 136 中的复分解流出物料流回收丙烯。根据一个实施方案，通过经过线 136 将复分解流出物料流或其选择部分引入分离区 108 回收丙烯。例如线 136 中的复分解流出物料流或其至少一部分可以与线 106 中的含氧化合物转化流出物料流混合，并且该混合料流可以经过线 164 引入分离部分 108，在其中根据上述方法结合脱乙烷塔区 110、脱丙烷塔区 142 和 C₃ 分流器 148 从这些混合料流回收丙烯。

[0061] 作为替换，复分解流出物料流或其至少一部分可以经过线 136 通入复分解分级区（没有示出），在其中通过传统分离方法将复分解流出物料流解析例如分级成为丙烯产物流和包含丁烯的高级烃级分，其可以再循环回方法方案 100 例如回到脱乙烷塔区 110、脱丙烷塔区 142、脱丁烷塔区 154 或复分解区 132 中的任意一个区。在其中来自复分解分级区的此类高级烃级分再循环到复分解区 132 的实施方案中，可以提供排曳料流以降低方法循环中选择的高级烃组分如异丁烯的增加。

[0062] 根据某些实施方案，可以提供排曳料流 166 以降低方法方案 100 中乙烷的增加。含乙烷的排曳料流 166 可以例如位于脱甲烷塔区 126 和二聚区 128 之间即从线 126 中的第一方法料流排出。含乙烷的排曳料流 166 或其部分可以再循环到前端合成气体单元或者如果该单元不容易得到则可以用作燃料。

[0063] 根据某些实施方案，方法方案 100 还可以包括 C₄ 冲洗料流 168 以避免可能在方法循环中累积的不期望的未反应材料（例如饱和物）尤其是异丁烯的增加。C₄ 冲洗料流 168 可以位于脱丁烷塔区 154 和复分解区 132 之间，即从线 156 中的脱丁烷塔顶流排出。

[0064] 根据某些实施方案，可以在重质烃分离区 170 中进一步处理例如分级线 158 中的脱丁烷的料流或其至少一部分，例如通过传统蒸馏方法进行。在重质烃分离区 170 中处理脱丁烷的底流，形成线 172 中的通常由 C₅ 和 / 或 C₆ 烃组成的顶流，和通常包含比己烷更重的组分的重质烃底流 174。实践中顶流或其部分可以直接再循环到含氧化合物转化区 104 用于进一步加工。作为替换，至少一部分在线 172 中的顶流可以与包含含氧化合物的原料混合，该混合料流可以通过线 176 引入含氧化合物转化区 104。实践中重质烃底流 174 或其一部分可以用作燃料。例如对于临近精炼厂的位置，此类材料或其选择部分可以掺合到汽油池中。额外地或者作为替换，根据关于进料至合成气体单元的烯烃含量的说明，重质烃底

流 174 或其一部分可以再循环到前端合成气体单元。

[0065] 根据另一个实施方案,如图 3 图解说明,从包含含氧化合物的原料生产轻质烯烃的方法方案 200 涉及通过线 202 和 276 将包含含氧化合物的原料或例如通常由轻质含氧化合物如一种或多种甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚或其组合组成的原料流引入含氧化合物转化区或反应器部分 204,在其中包含含氧化合物的原料与含氧化合物转化催化剂在有效转化包含含氧化合物原料的反应条件下接触,以所属技术领域已知的方式例如使用流化床反应器形成线 206 中的包含燃料气体烃、包含乙烯的轻质烯烃和包含丁烯和二烯烃的 C₄+ 烃的含氧化合物转化流出物料流。

[0066] 线 206 中的含氧化合物转化流出物料流还可以在分离或处理区 208 进一步加工,其中可以分离或分级含氧化合物转化流出物料流或其至少一部分,例如通过传统蒸馏方法进行,以提供一个或多个方法料流。

[0067] 根据某些实施方案,含氧化合物转化流出物料流或其选择部分经过线 206 和 264 通入脱甲烷塔区 210。在脱甲烷塔区 210 中分级含氧化合物转化流出物料流,例如通过传统蒸馏方法进行,以提供或形成线 212 中的包含甲烷和如果存在的惰性种类如 N₂、CO 及其类似物的脱甲烷塔顶流,以及线 214 中的包含比甲烷更重的组分如乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、混合丁烯、二烯烃(例如丁二烯)和 / 或丁烷的脱甲烷的 C₂+ 底流。线 212 中的脱甲烷塔顶流或其一部分可以用作燃料。

[0068] 脱甲烷的 C₂+ 底流或其选择部分经过线 214 通入脱乙烷塔区 216。在脱乙烷塔区 216 中通过例如传统蒸馏方法分级脱甲烷的 C₂+ 底流以提供或形成线 218 中的含有包含乙烷、乙烯和可能的一定量乙炔的 C₂ 材料的脱乙烷塔顶流,和线 220 中的包含比乙烷更重的组分如丙烯、丙烷、混合丁烯、二烯烃(例如丁二烯)和 / 或丁烷的脱乙烷的 C₃+ 底流。

[0069] 脱乙烷塔顶流或其至少一部分经过线 218 通入乙炔饱和区 222,在其中处理至少一部分来自脱乙烷塔顶流的乙炔,产生线 224 中的包含额外量乙烯的第一方法料流。

[0070] 第一方法料流或其一至少部分经过线 224、225 和 227 通入二聚区 226,其中在二聚催化剂上和有效导致或者产生线 228 中的包含一定量丁烯、一定量己烯和残余量乙烯的二聚料流的反应条件下二聚至少一部分来自第一方法料流的乙烯。二聚反应通常可以使用催化剂并且如上详述结合二聚区 30 进行,如图 1 图解所示。

[0071] 二聚料流或其至少一部分经过线 228 通入复分解区 230,在其中至少一部分来自二聚料流的该一定量丁烯和 / 或至少一部分来自二聚料流的该一定量己烯与一定量乙烯在复分解催化剂上接触,产生线 232 中的包含丙烯的复分解流出物料流。复分解反应通常能使用催化剂并且如上详述结合复分解区 34 进行,如图 1 图解所示。

[0072] 根据某些实施方案,至少一部分来自线 228 中的二聚料流的该残余量乙烯可以提供一定量支持复分解反应的乙烯。根据某些实施方案,至少一部分在线 224 中的第一方法料流可以经过线 236 引入复分解区 230 以提供一定量用于复分解反应的乙烯。

[0073] 根据某些实施方案,额外量丁烯可以引入复分解区 230 以产生额外量丙烯。实践中这些额外量丁烯可以衍生自或形成自例如线 220 中的脱乙烷的 C₃+ 底流。

[0074] 脱乙烷的 C₃+ 底流或其至少一部分可以经过线 220 通入脱丙烷塔区 238。在脱丙烷塔区 238 中分级脱乙烷的 C₃+ 底流,例如通过传统蒸馏方法进行,形成线 240 中的含有包含丙烯和丙烷的 C₃ 材料的脱丙烷塔顶流,和线 242 中的含有包含比丙烷更重的组分包括一

定量混合丁烯和一定量二烯烃的 C₄₊ 烃的脱丙烷的料流。脱丙烷塔顶流或其至少一部分可以经过线 240 通入 C₃ 分流器 244，在其中处理例如分级脱丙烷塔顶流，例如通过传统蒸馏方法进行，以提供例如通常由丙烯组成的顶部丙烯产物流 246 和例如通常由丙烷组成的底流 248。

[0075] 脱丙烷的料流或其至少一部分可以经过线 242 通入脱丁烷塔区 250。在脱丁烷塔区 250 中处理例如分级脱丙烷的料流，例如通过传统蒸馏方法进行，以形成线 252 中的含有包含一定量 1-丁烯、一定量 2-丁烯、一定量异丁烯和一定量二烯烃（例如丁二烯）的 C₄ 材料的脱丁烷塔顶流，和线 254 中的通常由比丁烷更重的材料组成的脱丁烷的料流。

[0076] 脱丁烷塔顶流或其至少一部分经过线 252 和 253 通入氢化区 256，在其中选择性氢化至少一部分来自脱丁烷塔顶流的该一定量二烯烃，以产生线 258 中的含有额外量包含一定量 1-丁烯的丁烯的氢化流出物料流。

[0077] 已经发现在丁烯是 2-丁烯形式而不是 1-丁烯的情况下丁烯与乙烯在复分解催化剂上发生复分解反应以产生丙烯是有利的。因此根据一个实施方案并且如下更详细地描述，氢化流出物料流或其至少一部分经过线 258 通入异构化区 260 用于异构化至少一部分其中所含的该一定量 1-丁烯，从而形成线 262 中的包含增加量的 2-丁烯的异构化的料流。

[0078] 正如将意识到 1-丁烯如此异构化为 2-丁烯可以期望地在合适的异构化催化剂上在选择的合适异构化反应条件下发生。根据某些实施方案，1-丁烯至 2-丁烯的异构化反应可以是加氢异构化，因为其通常在氢气气氛存在下进行以促进双键迁移，但这样最小化使用氢气以避免不期望的氢化副反应。在该方法中通常使用的催化剂通常基于沉积在惰性氧化铝载体上的贵重金属（钯、铑、铂等）；通常优选钯。典型或者一般的反应条件可涉及 100°C - 150°C 的温度以及通常 1.5MPa-2MPa (215psia-300psia) 的压力。至加氢异构化反应器的进料通常通过与反应器流出物交换和通过用蒸汽预加热。然后如此加热的进料进入反应器，这通常在混合相用一个或多个催化剂床操作。在冷却后通常闪蒸异构化产物以取出过量氢气。通常对反应温度进行选择以最大化至 2-丁烯的转化率（较低温度有利），同时仍然具有合理的反应速率；因此通常期望在低于 150°C 的温度下操作。

[0079] 根据某些其它实施方案，1-丁烯至 2-丁烯的异构化反应可以在不存在氢气的情况下进行。例如异构化反应可以在包含基于氧化铝或二氧化硅载体的钌氧化物和碱金属氧化物的催化剂存在下进行。典型或一般的反应条件可能涉及 100°C - 200°C 的温度以及通常至多 6.9MPa (1000psig) 的压力。当丁烯流连续进料到催化剂上时，重时空速 (WHSV) 可以为 0.2-10，通常 2-4。

[0080] 期望异构化的料流将包含摩尔比为至少 8，例如每摩尔 1-丁烯有至少 8 摩尔 2-丁烯的 2-丁烯和 1-丁烯，根据至少某些实施方案，摩尔比大于 10，例如每摩尔 1-丁烯有超过 10 摩尔 2-丁烯。如果分级，则残余的 1-丁烯可以再循环到异构化反应器。

[0081] 异构化的料流或其至少一部分可以经过线 262 引入复分解区 230，在这里可以用乙烯复分解 2-丁烯以产生额外量丙烯。

[0082] 期望从线 232 中的复分解流出物料流回收丙烯。根据一个实施方案，通过将复分解流出物料流或其选择部分引入分离区 208 回收丙烯。例如线 232 中的复分解流出物料流或其至少一部分可以与线 206 中的含氧化合物转化流出物料流混合，该混合料流可以经过线 264 引入分离区 208，在其中根据上述方法结合脱甲烷塔区 210、脱乙烷塔区 216、脱丙烷

塔区 238 和 C₃ 分流器 244 从该混合料流回收丙烯。

[0083] 作为替换,线 232 中的复分解流出物料流或其至少一部分可以通入复分解分级区(没有示出),在这里解析例如分级复分解流出物料流,通过传统分离措施分离为丙烯产物流和包含丁烯的高级烃级分,其可以再循环回方法方案,例如回到脱甲烷塔区 210、脱乙烷塔区 216、脱丙烷塔区 238、脱丁烷塔区 250 或复分解区 230 中的任意一个区。在其中来自复分解分级区的此类高级烃级分再循环到复分解区 230 的实施方案中,可以提供排曳料流以降低选择的高级烃组分如异丁烯在方法回路中的增加。

[0084] 根据某些实施方案,可以提供排曳料流 266 以降低方法方案 200 中乙烷的增加。含乙烷的排曳料流 266 可以例如位于乙炔饱和区 222 和二聚区 226 之间,即从线 224 中的第一方法料流排出。含乙烷的排曳料流 266 或其一部分可以再循环到前端合成气体单元,或者如果该装置不容易得到,则其可以用作燃料。

[0085] 根据某些实施方案,方法方案 200 还可以包括 C₄ 冲洗料流 268 以避免不期望的未反应材料(例如饱和物)和尤其是可能在方法循环中累积的异丁烯的增加。C₄ 冲洗料流 268 可以位于脱丁烷塔区 250 和氢化区 256 之间,即从线 252 中的脱丁烷塔顶流排出。

[0086] 根据某些实施方案,还可以在重质烃分离区 270 进一步处理例如分级线 254 中的脱丁烷的料流或其至少一部分,例如通过传统蒸馏方法进行。在重质烃分离区 270 中处理脱丁烷的底流,形成线 272 中的通常由 C₅ 和 / 或 C₆ 烃组成的顶流,和通常包含比己烷更重的组分的重质烃底流 274。实践中顶流或其一部分可以直接再循环到含氧化合物转化区 204 用于进一步加工。作为替换,至少一部分在线 272 中的顶流可以与线 202 中的包含含氧化合物的原料混合,该混合料流可以通过线 276 引入含氧化合物转化区 204。实践中重质烃底流 274 或其一部分可以用作燃料。例如对于临近精炼厂的位置,此类材料或其选择部分可以掺合到汽油池中。额外地或者作为替换,根据关于进料至合成气体单元的烯烃含量的说明,重质烃底流 274 或其一部分可以再循环到前端合成气体单元。

[0087] 根据另一个实施方案,如图 4 所示,从包含含氧化合物的原料生产烯烃的方法方案 300 涉及经过线 302 将包含含氧化合物的原料或例如通常由轻质含氧化合物如一种或多种甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚或其组合组成的原料流引入含氧化合物转化区或反应器部分 304,在其中包含含氧化合物的原料与含氧化合物转化催化剂在有效转化包含含氧化合物原料的反应条件下接触,以所属技术领域已知的方式例如使用流化床反应器形成线 306 中的包含燃料气体烃、轻质烯烃和 C₄₊ 烃的含氧化合物转化流出物料流。轻质烯烃包含一定量乙烯, C₄₊ 烃通常包含一定量二烯烃以及一定量包含一定量 1-丁烯的丁烯。

[0088] 含氧化合物转化流出物料流或其至少一部分经过线 306 通入含氧化合物转化流出物料流处理或者分离区 308,在这里通过传统分离措施解析例如分级含氧化合物转化流出物料流,形成线 310 中的包含至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的该一定量乙烯的第一方法料流。上面更详细地联合例如图 2 和图 3 描述了此类传统分离措施。

[0089] 线 306 中的含氧化合物转化流出物料流或其至少一部分可以通过传统分离措施进一步解析如分级,形成线 312 中的第二方法料流,其包含至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的该一定量二烯烃和至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的该一定量包含一部分该一定量 1-丁烯的丁烯。在处理或分离区 308 中可从线 306 中的含氧化合物转化流出物料流分离的其它方法料流包含例如丙烯产物流 314,包含例如丙烷的链烷料

流 316, 和通常典型地包含 C₅+ 烃的重质烃料流 318。

[0090] 第一方法料流或其至少一部分经过线 310、311 和 313 通入二聚区 320, 在这里在二聚催化剂上并且在有效导致或者产生线 232 中的包含残余量乙烯、一定量包含一定量 1-丁烯的丁烯和一定量己烯的二聚料流的反应条件下二聚至少一部分来自第一产物流的该一定量乙烯。二聚反应通常可以使用催化剂并且通常能如上详述结合二聚区 30 进行, 如图 1 图解说明。

[0091] 根据某些实施方案, 可以提供排曳料流 324 以降低选择的烃组分如例如二聚区 320 中乙烷的增加。

[0092] 二聚料流或其至少一部分经过线 322 通入第一复分解区或者部分 326。在第一复分解区 326 中, 用至少一部分来自二聚料流的己烯复分解至少一部分来自二聚料流的该残余量乙烯, 产生线 328 中的包含一定量含有一定量 1-丁烯的丁烯和一定量丙烯的第一或中间复分解流出物料流。线 328 中的第一复分解流出物料流还可以包含一定量戊烯。

[0093] 第一复分解区 326 中的复分解反应通常能使用例如上面详述的催化剂以及复分解区 30, 如图 1 图解说明。第一复分解区 326 中的复分解反应通常可以在有效导致至少一部分来自二聚料流 328 的己烯转化为丙烯的条件下进行。例如用乙烯复分解己烯可以例如在汽相在 300°C - 350°C 的温度下, 通常在 330°C 进行。复分解反应通常可以以 WHSV 为 50-100 在 0.5MPa (75psia) 的压力下进行。

[0094] 第一复分解流出物料流或其至少一部分经过线 328 通入异构化区 330。在异构化区 330 中异构化至少一部分来自第一复分解流出物料流的 1-丁烯以产生线 332 中的包含一定量 2-丁烯的异构化料流。线 332 中的异构化料流还可以包含来自线 328 中的第一复分解流出物料流的至少一部分该一定量戊烯和 / 或一部分该一定量丙烯。异构化反应通常能使用催化剂并且如上详述结合异构化区 260 进行, 如图 3 图解说明。

[0095] 至少一部分来自异构化料流的该一定量 2-丁烯和一定量乙烯如来自一部分在线 310 中的第一方法料流分别经过线 332 和 340 引入第二复分解区或部分 334 以产生线 342 中的包含丙烯的第二复分解流出物料流。根据某些实施方案, 也用乙烯在第二复分解区 334 复分解至少一部分来自在线 332 中的异构化料流的该一定量戊烯以产生可以理想地从第二复分解流出物料流回收的额外量丙烯和一定量 1-丁烯。

[0096] 复分解反应通常能使用例如上面详述的催化剂以及复分解区 34, 如图 1 图解说明。根据某些实施方案, 用乙烯复分解 2-丁烯可以例如在汽相在 300°C - 350°C 和 0.5MPa (75psia) 下以 50-100 的 WHSV 和 15% 的单程转化率进行, 这取决于乙烯与 2-丁烯的比率。

[0097] 第二复分解流出物料流或其至少一部分经过线 342 引入复分解分级区 344, 在这里通过传统分离措施将第二复分解流出物料流解析例如分级为丙烯产物流 346 和通常由至少一部分残余量丁烯 (根据某些实施方案包含一部分来自第二复分解流出物料流的该一定量 1-丁烯) 组成的丁烯级分 348。丁烯级分 348 或其至少一部分可以例如通过经过线 350 将丁烯级分 348 引入异构化区 330 而再循环回方法方案 300。在其中来自复分解分级区 344 的这些丁烯级分 348 再循环到异构化区 330 的实施方案中, 可以提供排曳或冲洗料流 352 以降低选择烃组分如异丁烯在方法循环中的增加。

[0098] 还可以在复分解分级区 344 中进一步处理线 342 中的第二复分解流出物料流或其

至少一部分以生产或导致形成在线 354 中的通常由至少一部分来自第二复分解流出物料流的残余量乙烯组成的乙烯再循环料流，并且其可以随后经过线 354 再循环到二聚区 320。

[0099] 线 342 中的第二复分解流出物料流可以进一步在复分解分级区 344 中解析，例如通过传统蒸馏方法进行，以产生通常由 C₅ 和 / 或 C₆ 材料例如来自第二复分解流出物料流的残余量戊烯和 / 或己烯组成的方法料流，其可以经过线 358 引入含氧化合物转化流出物处理区 308 用于进一步加工。作为替换，第三方法料流可以从方法方案 300 中取出。例如至少一部分第三方法料流可以用于燃料。

[0100] 线 342 中的第二复分解流出物料流可以在复分解分级区 344 中进一步解析例如分级，例如通过传统蒸馏方法进行，以产生重质烃冲洗料流 360。实践中重质烃冲洗料流 360 或其一部分可以用作燃料。例如对于临近精炼厂的位置，此类材料或其选择部分可以掺合到汽油池中。额外地或者作为替换，根据关于进料至合成气体单元的烯烃含量的说明，重质烃冲洗料流 360 或其一部分可以再循环到前端合成气体单元。

[0101] 根据某些实施方案，在异构化区 330 可以异构化至少一部分来自线 312 中的第二方法料流的包含一定量 1-丁烯的丁烯以产生额外量 2-丁烯。额外地或者作为替换，方法方案 300 可以包含氢化区 362，在这里可以氢化至少一部分来自线 312 中的第二方法料流的该一定量二烯烃以产生线 364 中的包含额外量 1-丁烯的氢化流出物料流。实践中氢化流出物料流或其至少一部分可以经过线 364 引入异构化区 330 以产生额外量 2-丁烯。

[0102] 1. 一种用于从包含含氧化合物的原料生产轻质烯烃的方法，该方法包括：在含氧化合物转化反应器中以及在有效地将包含含氧化合物的原料转化为包含轻质烯烃和 C₄₊ 烃的含氧化合物转化流出物料流的条件下使包含含氧化合物的原料与含氧化合物转化催化剂接触，其中轻质烯烃包含乙烯，C₄₊ 烃包含一定量丁烯；在分离区处理含氧化合物流出物料流并且形成包含至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的乙烯的第一方法料流；在二聚区二聚至少一部分来自第一方法料流的乙烯以产生包含一定量丁烯的二聚料流；在复分解区中在有效条件下使至少一部分来自二聚料流的该一定量丁烯与乙烯接触以产生包含丙烯的复分解流出物料流；和从复分解流出物料流回收丙烯。

[0103] 2. 如权利要求 1 所述的方法，其中包含含氧化合物的原料选自甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚和它们的组合。

[0104] 3. 如权利要求 1 所述的方法，其中处理步骤还形成含有至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的包含一定量 1-丁烯的丁烯的第二方法料流，和其中在复分解区使至少一部分来自第二方法料流的丁烯与乙烯接触以产生丙烯。

[0105] 4. 如权利要求 3 所述的方法，其还包括：在异构化区异构化至少一部分来自第二方法料流的该一定量 1-丁烯以产生包含一定量 2-丁烯的异构化料流；和在复分解区使至少一部分来自异构化料流的该一定量 2-丁烯与乙烯接触以产生丙烯。

[0106] 5. 如权利要求 1 所述的方法，其中复分解流出物料流还包含一定量乙烯和一定量丁烯，并且其中在分级区将复分解流出物料流分离形成丙烯产物流、乙烯再循环料流和丁烯再循环料流。

[0107] 6. 如权利要求 5 所述的方法，其还包括：将至少一部分乙烯再循环料流引入二聚区以产生额外量丁烯；和通过将至少一部分丁烯再循环料流引入复分解区以产生额外量丙烯或通过将至少一部分丁烯再循环料流引入异构化区以产生额外量 2-丁烯这两种方式之

一处理丁烯再循环料流。

[0108] 7. 如权利要求 1 所述的方法,其中二聚料流还包含一定量的 1- 丁烯和其中在异构化区异构化至少一部分来自二聚料流的该一定量 1- 丁烯以产生包含一定量 2- 丁烯的异构化料流。

[0109] 8. 如权利要求 7 所述的方法,其还包括 :在复分解区使至少一部分来自异构化料流的该 2- 丁烯与乙烯接触以产生丙烯。

[0110] 9. 如权利要求 1 所述的方法,其还包括 :将一部分来自第一方法料流的乙烯引入复分解区。

[0111] 10. 一种用于从包含含氧化合物的原料生产轻质烯烃的方法,该方法包括 :在含氧化合物转化反应器中以及在有效地将包含含氧化合物的原料转化为包含轻质烯烃和 C₄⁺ 烃的含氧化合物转化流出物料流的条件下使包含含氧化合物的原料与含氧化合物转化催化剂接触,其中包含含氧化合物的原料选自甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚和它们的组合,轻质烯烃包含一定量乙烯, C₄⁺ 烃包含一定量二烯烃和含有一定量 1- 丁烯的一定量丁烯 ;在分离区分离含氧化合物流出物料流并且形成包含至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的该一定量乙烯的第一方法料流 ;在二聚区二聚至少一部分来自第一方法料流的该一定量乙烯以产生包含残余量乙烯、一定量包含一定量 1- 丁烯的丁烯和一定量己烯的二聚料流 ;在第一复分解区用至少一部分来自二聚料流的该一定量己烯复分解至少一部分来自二聚料流的该残余量乙烯以产生包含一定量含有一定量 1- 丁烯的丁烯和一定量丙烯的第一复分解流出物料流 ;在异构化区异构化至少一部分来自第一复分解流出物料流的该一定量 1- 丁烯以产生包含一定量 2- 丁烯的异构化料流 ;在第二复分解区用乙烯复分解至少一部分来自异构化料流的该一定量 2- 丁烯以产生包含丙烯的第二复分解流出物料流 ;和从第二复分解流出物料流回收丙烯。

[0112] 11. 如权利要求 10 所述的方法,其还包括 :控制二聚区中的操作条件将二聚料流中乙烯与丁烯比率维持为约 1 : 1- 约 5 : 1 以及将丁烯选择性维持为至少约 80%。

[0113] 12. 如权利要求 10 所述的方法,其还包括 :在分离区从含氧化合物转化流出物料流形成第二方法料流,该第二方法料流包含至少一部分该一定量二烯烃和至少一部分该一定量包含一定量 1- 丁烯的丁烯 ;和在第二复分解区用乙烯复分解至少一部分来自第二方法料流的该一定量丁烯以产生丙烯。

[0114] 13. 如权利要求 12 所述的方法,其还包括 :在氢化区氢化至少一部分来自第二方法料流的二烯烃以产生包含额外量 1- 丁烯的氢化流出物料流 ;并且在异构化区异构化至少一部分来自氢化流出物料流的该一定量 1- 丁烯以产生额外量 2- 丁烯。

[0115] 14. 如权利要求 10 所述的方法,其还包括 :在分级区将第二复分解流出物料流分离形成丙烯产物流、乙烯再循环料流、丁烯再循环料流和包含 C₅⁺ 烃的第三方法料流 ;将至少一部分乙烯再循环料流引入二聚区 ;将至少一部分丁烯再循环料流引入异构化区 ;和将至少一部分第三方法料流引入分离区。

[0116] 15. 如权利要求 10 所述的方法,其还包括 :将至少一部分第二复分解流出物料流再循环到分离区。

[0117] 16. 如权利要求 10 所述的方法,其还包括 :将一部分来自第一方法料流的该一定量乙烯引入第二复分解区,以用来自异构化料流的 2- 丁烯复分解以产生丙烯。

[0118] 17. 一种从包含含氧化合物的原料生产轻质烯烃的系统,该系统包括:用于使包含含氧化合物的原料流与含氧化合物转化催化剂接触并且将包含含氧化合物的原料流转化为包含轻质烯烃和C₄₊烃的含氧化合物转化流出物料流的反应器,其中轻质烯烃包含一定量乙烯,C₄₊烃包含一定量含有一定量1-丁烯的丁烯,和一定量二烯烃;用于分离含氧化合物转化流出物料流并且形成包含至少一部分来自含氧化合物转化流出物料流的该一定量乙烯的第一方法料流的分离区;用于二聚至少一部分来自第一方法料流的该一定量乙烯以产生包含一定量含有1-丁烯的丁烯和一定量己烯的二聚料流的二聚区;用于使至少一部分来自二聚料流的该一定量丁烯与乙烯接触以产生包含丙烯的复分解流出物料流的复分解区;和用于从复分解流出物料流回收丙烯的回收区。

[0119] 18. 如权利要求17所述的系统,其中分离区包括:用于形成第一方法料流的C₂分级区;和用于形成包含至少一部分包含来自含氧化合物转化流出物料流的一定量1-丁烯和一定量二烯烃的该一定量C₄₊烃的第二方法料流的C₄分级区,其中C₄分级区有效地将至少一部分第二方法料流引入复分解区。

[0120] 19. 如权利要求18所述的系统,其中复分解区包括:在其中用乙烯复分解至少一部分来自二聚料流的该一定量己烯以产生含有一定量戊烯和一定量包含一定量1-丁烯的丁烯的中间复分解流出物料流的第一复分解部分;在其中异构化至少一部分来自中间复分解流出物料流的该一定量1-丁烯以产生包含一定量2-丁烯和一定量戊烯的异构化料流的异构化部分;和在其中用乙烯复分解来自异构化料流的至少一部分该一定量2-丁烯和至少一部分该一定量戊烯以产生包含丙烯的复分解流出物料流的第二复分解部分。

[0121] 20. 如权利要求19所述的系统,其中系统还包括位于C₄分级区和异构化部分之间的氢化区,该氢化区有效地将至少一部分来自第二方法料流的该一定量二烯烃转化成额外量1-丁烯。

[0122] 可以合适地在此处没有具体公开的任何元件、部分、步骤、组分或成分不存在的情况下实践此处阐述性公开的本发明。

[0123] 尽管在前述详细描述中,已经关于其某些优选实施方案描述了本发明,并且为了阐述性目的已经给出了本发明的许多细节,但所属技术领域的普通技术人员显而易见本发明还有其它实施方案,并且此处描述的某些细节可以有相当大的变化而不背离本发明的基本原则。

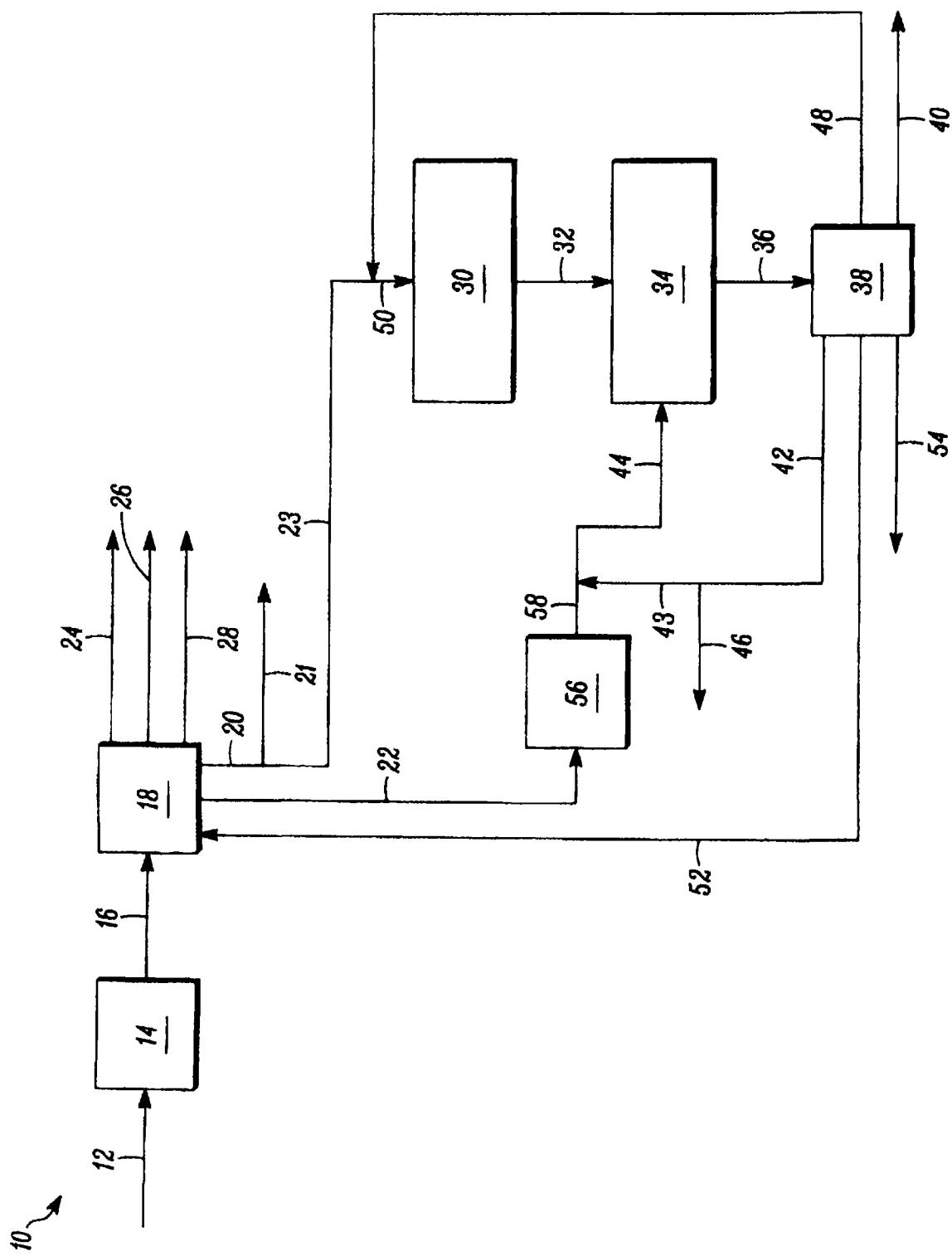


图 1

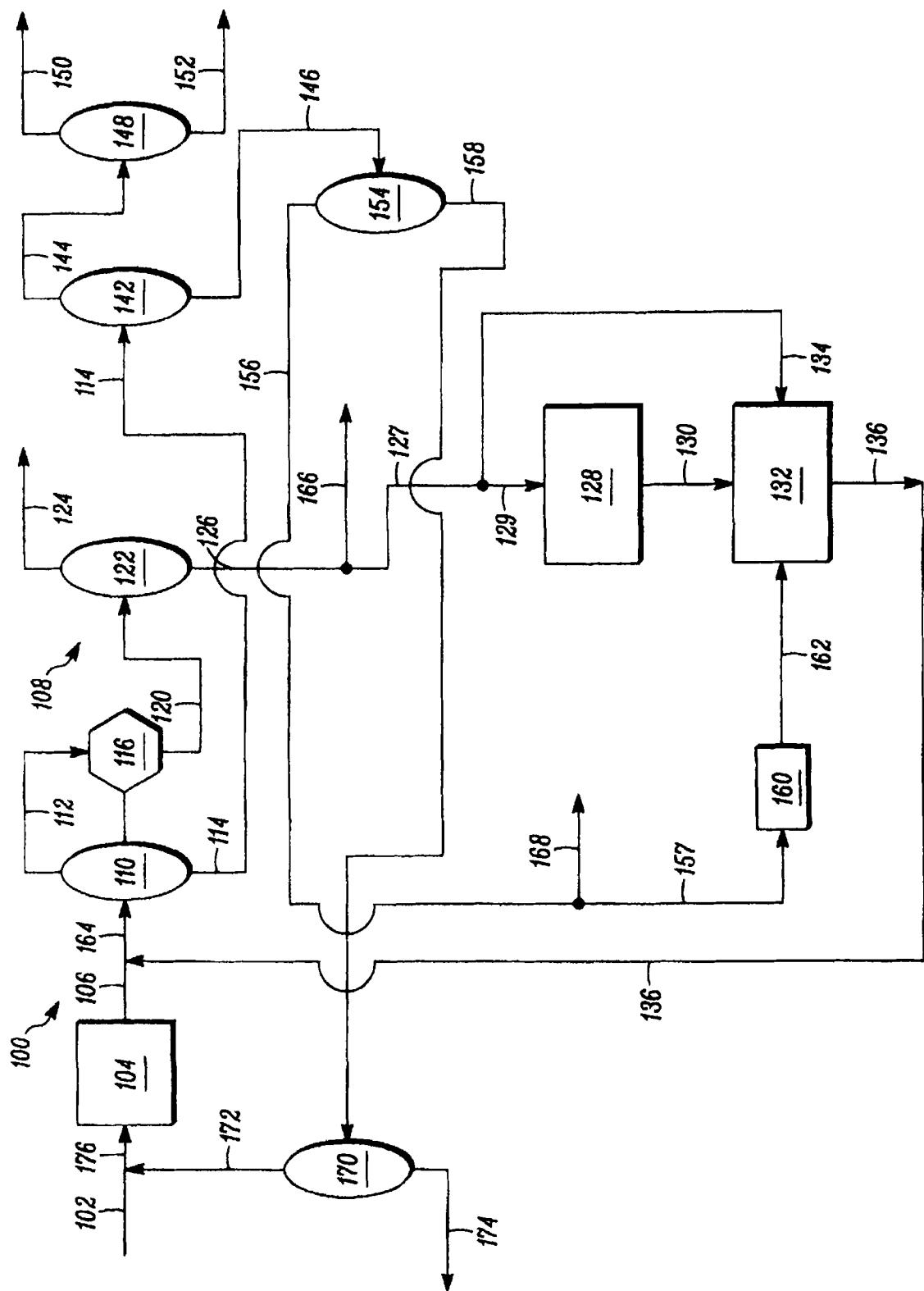


图 2

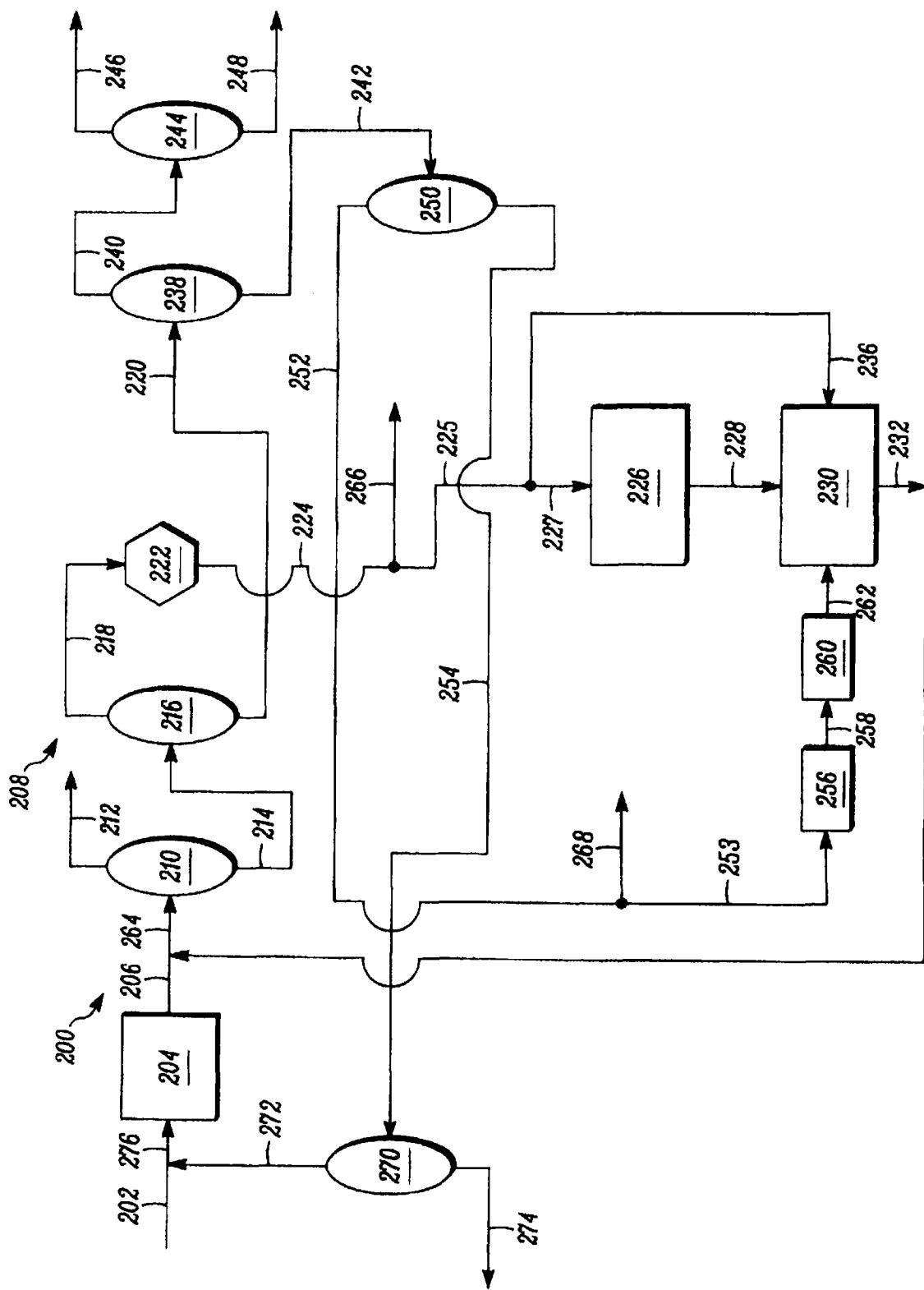


图 3

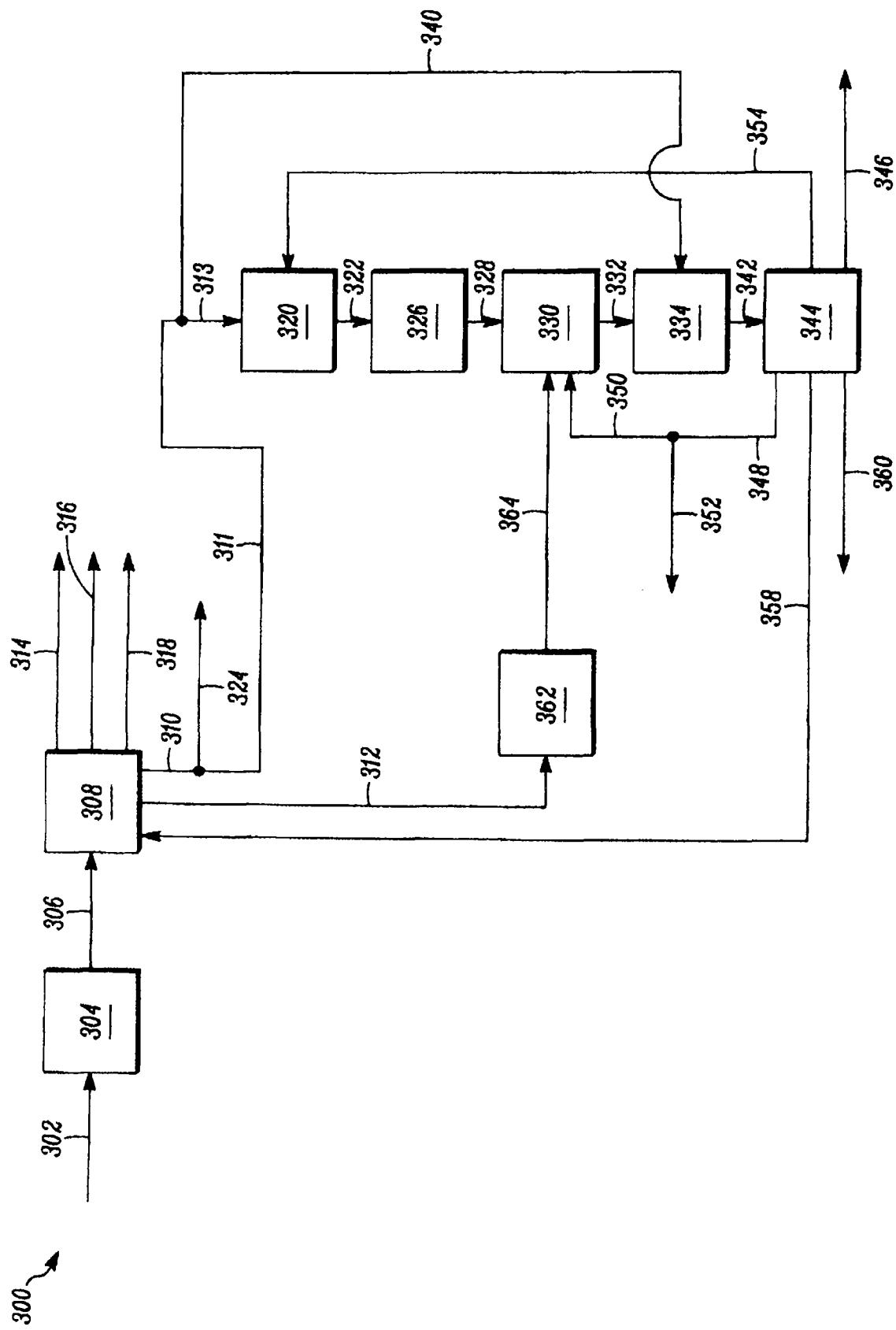


图 4