

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780018183.8

C07C 1/20 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)

[43] 公开日 2009年6月3日

[11] 公开号 CN 101448764A

[22] 申请日 2007.5.16

[21] 申请号 200780018183.8

[30] 优先权

[32] 2006.5.19 [33] EP [31] 06114283.2

[86] 国际申请 PCT/EP2007/054741 2007.5.16

[87] 国际公布 WO2007/135045 英 2007.11.29

[85] 进入国家阶段日期 2008.11.18

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 L·A·丘特

M·J·F·M·韦尔哈克

J·梵韦斯特尼恩

[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

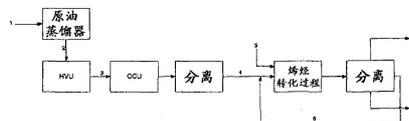
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称

制备烯烃的方法

[57] 摘要

制备乙烯和/或丙烯的方法，包括使含氧化合物进料和烯属共进料在反应器中在沸石催化剂存在下反应以制备烯属反应混合物；其中所述烯属共进料部分得自于烯属炼油料流和部分得自于烯属循环料流。



1. 原油
 2. 久沸残油 370+°C
 3. 闪蒸馏分 370-580°C
 4. C4 烯烃
 5. 含氧化合物 (例如二甲醚或甲醇)
 6. C4+烯烃 (包括 C5、C6 和 C7 烯烃)
 7. 乙烯和丙烯
 8. 水
- HVU=高真空单元
CCU=催化裂化单元

1. 制备乙烯和/或丙烯的方法，包括使含氧化合物进料和烯属共进料在沸石催化剂存在下在反应器中反应以制备烯属反应混合物；其中所述烯属共进料部分得自于烯属炼油料流和部分得自于烯属循环料流。

2. 根据权利要求1的方法，其中所述含氧化合物是甲醇或二甲醚。

3. 根据权利要求1或2的方法，其中所述沸石是有10元环通道的一维沸石。

4. 根据权利要求3的方法，其中所述沸石是MTT型或TON型沸石。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法，其中所述方法的目的是制备乙烯和/或丙烯，和其中所述烯属共进料只包含具有4个或更多个碳原子的烯烃。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法，其中所述含氧化合物进料中的与氧键合的烷基的摩尔数与所述烯属共进料中烯烃的摩尔数之比大于1:1。

7. 根据权利要求1-6中任一项的方法，其中所述烯属共进料基本上由一种或多种烯烃组成。

8. 根据权利要求1-7中任一项的方法，其中所述方法包括步骤：

a) 使含氧化合物进料和烯属共进料在沸石催化剂存在下在反应器中反应；

b) 将所述烯属反应混合物至少分成第一烯属产物馏分和第二烯属馏分；

c) 将所述第二烯属馏分的至少一部分作为烯属循环料流循环；

其中所述烯属共进料部分得自于烯属炼油料流和部分得自于所述烯属循环料流。

9. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中所述烯属炼油料流来源于流化催化裂化单元。

制备烯烃的方法

发明领域

本发明涉及制备烯烃，例如乙烯和/或丙烯，的方法。

发明背景

制备烯烃的方法在本领域中是已知的。

US2003/0181777 描述了一种方法，其中传统蒸汽裂化器 C4-残液-2，其含有异丁烷、1-丁烯、正丁烷、反-2-丁烯和顺-2-丁烯，在甲醇共进料的存在下与 MTT 型沸石接触。

US2003/0181777 的方法要求烯烃的连续料流，因为没有烯烃，就不能进行其中描述的裂化方法。即，烯烃进料量的变化对该方法会有很大影响。

在很多炼油现场产生含有 C₄ 和 C₅ 烯烃的少量废料流。目前这些烯烃被共混到产品馏分中，转化为燃料组分或有时甚至被加氢并用作燃料。

希望能够转化这些“废”烯烃成为有价值的乙烯和丙烯。遗憾的是，这些废料流可能并不总是作为连续料流出现。这些废料流的提供量可能在时间和地点上广泛变化。但是，例如在 US2003/0181777 中描述的那些方法需要连续进料流。

因此，希望有一种方法，该方法允许人们加工“废”烯烃，即使这些“废”烯烃作为非连续料流提供。

发明概述

现在已经发现了一种方法，该方法能使人们在方便的时候转化低价值的“废”烯烃成为高价值的乙烯和丙烯。

相应地，本发明提供了制备乙烯和/或丙烯的方法，包括使含氧化合物进料和烯属共进料在反应器中在沸石催化剂存在下反应以制备烯属反应混合物；其中该烯属共进料部分得自于烯属炼油料流和部分得

自于烯属循环料流。

这种方法使人们在任何时间点且与供应的“废”烯烃的量无关将低价值的“废”烯烃转化为高价值的乙烯和丙烯。

另一个优势在于所述方法更环境友好。在催化裂化器或蒸汽裂化器中生产烯烃通过燃料燃烧产生对环境不友好的二氧化碳。当通常在第一热或催化裂化器中产生的“废”烯烃在第二热或催化裂化器中转化为乙烯和丙烯时，产生更多的这种二氧化碳。通过用本发明的方法将废烯烃转化为乙烯和/或丙烯，每吨产品产生的二氧化碳的量可以大大减少。

发明详述

烯属共进料被理解为含有一种或多种烯烃的进料。

烯属共进料可含有一种烯烃或烯烃的混合物。优选地，所述烯属共进料含有烯烃的混合物。除了烯烃外，所述烯属共进料还可含有其他烃化合物，例如链烷属、烷基芳族、芳族化合物或它们的混合物。优选地，所述烯属共进料包含多于 50wt%、更优选多于 80wt%，还更优选多于 90wt%且最优选 95~100wt%的一种或多种烯烃。特别优选的烯属共进料基本上由一种或多种烯烃组成。

烯属共进料中的任何非烯属化合物优选是链烷属化合物。如果所述烯属共进料含有任何非烯属烃，这些优选是链烷属化合物。这些链烷属化合物的存在量优选为 0~10wt%，更优选为 0~5wt%，还更优选为 0~1wt%且最优选小于 0.5wt%。

烯烃被理解为含有至少两个通过双键连接的碳原子的有机化合物。可以使用宽范围的烯烃。烯烃可以是具有一个双键的单烯烃，或者具有二个或更多个双键的多烯烃。优选地，存在于所述烯属共进料中的烯烃是单烯烃。

烯烃可以是直链的、支化的或环状烯烃。优选地，存在于所述烯属共进料中的烯烃是直链的或支化的烯烃。

优选的烯烃具有 4~12 个、优选 4~10 个且更优选 4~8 个碳原子。

所述烯属共进料中可以含有的合适烯烃的实例包括 1-丁烯、2-丁

烯、异丁烯（2-甲基-1-丙烯）、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-2-丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-2-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-2-戊烯、2,3-二甲基-1-丁烯、2,3-二甲基-2-丁烯、3,3-二甲基-1-丁烯、庚烯、辛烯、壬烯和癸烯。其中，优选的是丁烯和戊烯。乙烯和丙烯可以存在于所述烯属共进料中。尽管所述方法的目的是制备乙烯和/或丙烯，但所述烯属共进料优选只含有具有4个或更多个碳原子的烯烃（即 C_{4+} 烯烃），例如丁烯、戊烯、己烯和庚烯。

该烯属共进料至少部分得自于烯属炼油料流。

烯属炼油料流被理解为含有一种或多种来源于炼油单元的产物料流的烯烃。炼油单元的实例包括热裂化单元、催化裂化单元、蒸汽裂化器单元、丁二烯提取单元、C-5 烯烃提取单元、 C_4 和/或 C_5 双烯烃单元的不完全加氢单元。

即，所述烯属共进料含有至少一部分得自于或衍生自炼油单元的烯烃。

例如，这种烯属炼油料流可以来源于催化裂化单元或热裂化单元的产物料流。这种裂化单元依次可以从原油的常压和/或减压蒸馏的产物料流获得其进料。通常这种常压和/或减压蒸馏的产物料流首先例如通过加氢、加氢异构化或加氢裂化进行处理，然后进入热-、催化-或蒸汽裂化单元。优选的催化裂化单元是流化催化裂化单元。

在优选的实施方案中，烯属炼油料流来源于流化催化裂化单元或蒸汽裂化单元。

来自炼油单元的产品蒸汽通过蒸馏优选地分离成几个馏分，此后得到可进料至根据本发明的方法的烯属炼油料流。合适的烯属炼油料流的实例包括：

- 从双环戊二烯料流的裂化和（部分）加氢获得的 C_5 -烯属料流。
- 从热解汽油蒸馏后获得的 C_4 和/或 C_5 -烯属料流。这种- C_4 和/或 C_5 -烯属料流（即含有具有4和/或5个碳原子的烯烃的料流）可以在用于

本发明的方法前被部分加氢；

- 在蒸馏催化（例如流态化）裂化单元的产物后获得的 C₄ 和/或 C₅ 烯属料流。

在蒸汽裂化器中进料例如石脑油（例如在约 25°C 和约 180°C 之间沸腾，优选在约 30°C 和约 160°C 之间沸腾，更优选在约 35°C 和约 150°C 之间沸腾），瓦斯油（例如在约 120°C 和约 370°C 之间沸腾，优选在约 150°C 和约 300°C 之间沸腾，更优选在约 180°C 和约 250°C 之间沸腾）和轻蜡油（hydrowax）或真空瓦斯油（例如在约 200°C 和约 700°C 之间沸腾，更优选在约 250°C 和约 600°C 之间沸腾）被转化为更轻的产物。

这种蒸汽裂化器的产物料流可以蒸馏成几个馏分。热解汽油被理解为在 C₅-205°C 之间、优选在 25°C 和 180°C 之间沸腾的蒸馏馏分，其在蒸馏这种蒸汽裂化器的产物料流之后获得，其在例如 Elsevier（1983）出版的 Royal Dutch/shell 公司组职员编撰的第六版《石油手册》309 页中说明。

热解汽油可以通过例如蒸馏、萃取或其他分离方法分成几个产物料流。这些馏分之一可以是所谓的“C₅-馏分”（在约 25°C 和 55°C 之间沸腾）。这种“C₅-馏分”可以被部分加氢。

部分加氢的“C₅-馏分”可含有例如 0~1% w/w 的二烯烃；10~95% w/w 的单烯烃。所述烯属共进料至少部分得自于烯属循环料流。

烯属循环料流被理解为含有来源于烯属反应混合物的一种或多种烯烃的料流。

烯属反应混合物被理解为含有一种或多种烯烃的反应混合物，即包括在所述反应中制备的烯烃。

因此，所述烯属共进料至少含有从烯属反应混合物分离的循环烯烃的一部分。

在优选的实施方案中，所述方法包括步骤：

a) 使含氧化合物进料和烯属共进料在沸石催化剂存在下在反应器中反应；

b) 将所述烯属反应混合物至少分成第一烯属产物馏分和第二

烯属馏分；

c) 将所述第二烯属馏分的至少一部分作为烯属循环料流循环；

其中所述烯属共进料部分得自于烯属炼油料流和部分得自于烯属循环料流。

所述烯属共进料中的烯烃优选包含基于烯属共进料中烯烃总重量 5~95wt%，更优选 10~90wt% 的来自烯属循环料流的烯烃和优选地基于烯属共进料中烯烃总重量 5~95wt%，更优选 10~90wt% 的来自烯属炼油料流的烯烃。

含氧化合物进料被理解为包含一种或多种含氧化合物的进料。含氧化合物被理解为包含至少一个与氧键合的烷基的化合物。所述与氧键合的烷基优选包含 1-4 个碳原子，更优选 1 或 2 个碳原子且最优选 1 个碳原子。含氧化合物可包含一个或多个这种与氧键合的 C₁-C₄ 烷基。但是，所述含氧化合物优选包含一个或两个与氧键合的 C₁-C₄ 烷基。优选的含氧化合物的实例包括醇类，例如甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇；和醚类，例如二甲醚、二乙醚、甲乙醚、四氢呋喃和二氧六环。

所述含氧化合物优选选自二甲醚、二乙醚、甲乙醚、甲醇、乙醇和异丙醇。

更优选使用具有至少一个与氧键合的 C₁ 或 C₂ 烷基、还更优选具有至少一个与氧键合的 C₁ 基团的含氧化合物。最优选含氧化合物是甲醇或二甲醚。

在其中含氧化合物是甲醇的优选的实施方案中，该甲醇从天然气获得。例如通过《工业有机化学第三版》第 28 页描述的方法。

在另一个优选的实施方案中，含氧化合物通过生物材料发酵获得。例如通过 DE-A-10043644 描述的方法。

含氧化合物进料中的含氧化合物与烯属共进料中的烯烃的优选摩尔比取决于使用的具体含氧化合物和其中反应性的与氧键合的烷基的数目。醇化合物包含一个这样的与氧键合的烷基，而醚包含两个这样的与氧键合的烷基。

与氧键合的烷基的摩尔数与低级烯烃的摩尔数之比优选为 10:1~1:1, 更优选为 5:1~1:1 且还更优选为 3:1~1:1。在其它优选的实施方案中, 所使用的摩尔比大于 1:1, 更优选大于 1.5:1。

在优选的实施方案中, 其中含氧化合物只包含一个与氧键合的烷基, 例如甲醇或乙醇, 所述摩尔比优选为 5:1~1:5 且更优选为 2:1~1:2。在这种情况下, 所述摩尔比最优选为约 1:1。

在另一个优选的实施方案中, 其中含氧化合物包含两个与氧键合的烷基, 例如二甲醚, 所述摩尔比优选为 5:2~1:10 且更优选为 1:1~1:4。在这种情况下, 所述摩尔比最优选为约 1:2。

所述方法在沸石催化剂存在下进行。沸石催化剂被理解为包含沸石的催化剂, 该沸石任选地与粘结剂结合。

优选地, 所述沸石是包含 10 元环通道的沸石。更优选地这种沸石是具有 10 元环通道的一维沸石。

这些被理解为只在一个方向有 10 元环通道的沸石, 其不与另一方向的其它 8、10 或 12 元环通道相交。

一种合适的沸石是 MFI 型沸石 (例如 ZSM-5)。但是, 所述沸石优选选自 TON 型 (例如 ZSM-22)、MTT 型 (例如 ZSM-23)、STF 型 (例如 SSZ-35)、SFF 型 (例如 SSZ-44) 和 EU-2 型/ZSM-48 沸石。

例如在 US-A-4,076,842 中更具体地描述了 MTT 型催化剂。为了本发明的目的, MTT 被认为包括其同种型, 例如, ZSM-23、EU-13、ISI-4 和 KZ-1。

例如在 US-A-4,556,477 中更具体地描述了 TON 型沸石。为了本发明的目的, TON 被认为包括其同种型, 例如, ZSM-22、θ-1、ISI-1、KZ-2 和 NU-10。

例如在 US-A-4,397,827 中更具体地描述了 EU-2 型沸石。为了本发明的目的, EU-2 被认为包括其同种型, 例如, ZSM-48。

在其它优选的实施方案中, 使用 MTT 型沸石, 例如 ZSM-23, 或 TON 型沸石, 例如 ZSM-22。

优选使用氢型沸石，例如，HZSM-22、HZSM-23、H-ZSM-35 和 HZSM-48。优选地，所使用的沸石总量的至少 50%w/w，更优选至少 90%w/w，还更优选至少 95%w/w 和最优选 100%是氢型沸石。当在有机阳离子存在下制备沸石时，可以通过在惰性或氧化性气氛中加热，例如通过在 500℃以上加热 1 小时或更长时间，以脱除有机阳离子来活化沸石。然后通过用铵盐进行离子交换程序继之以另一个热处理，例如在惰性或氧化性气氛中在 500℃以上处理 1 小时或更长时间，来得到所述氢型。前者的沸石也称为处于铵盐形式。

所述沸石的二氧化硅与氧化铝之比 (SAR) 优选为 1~500。所述沸石的 SAR 优选为 10~200。

所述沸石可以原样使用或与所谓的粘结剂材料结合使用。当用于所述反应中时，原样的沸石或与粘结剂材料结合的沸石在下文中也被称作沸石催化剂。

希望提供具有良好的破碎强度的催化剂，因为在工业环境中，所述催化剂经常经受粗暴处理，这往往使所述催化剂破碎成粉末状物料。后者在加工中引起问题。因此，优选将所述沸石掺入粘结剂物料中。适合的粘结剂物料的实例包括活性和惰性物料和合成的或天然的沸石以及无机物料，例如粘土、二氧化硅、氧化铝、硅铝酸盐。为了本目的，优选低酸度的惰性物料，例如二氧化硅，因为它们可以防止不希望的副反应，一旦使用更酸的物料例如氧化铝时这些不希望的副反应可能发生。优选地，本发明的方法中使用的催化剂除了包含所述沸石以外，还包含 2 - 90wt%、优选 10 - 85wt% 的粘结剂物料。

本发明的方法可以以间歇、连续、半间歇或半连续方式进行。本发明的方法优选以连续方式进行。

如果所述方法以连续方式进行，所述方法可以通过用得自外部来源的烯烃作为步骤 a) 中的烯属共进料来启动。这样的烯烃例如可得自于蒸汽裂化器、催化裂化器、烷烃脱氢（例如，丙烷或丁烷脱氢）。此外，这样的烯烃可以从市场购买。

在具体实施方案中，用于这种启动的所述烯烃获得自在先的工艺，

该在先的工艺将含氧化合物，有或没有烯属共进料，转化为烯烃。这种在先的工艺可以位于不同的位置，或者它可以在更早的时间点进行。

在另一个实施方案中，额外的催化剂可以被用作引发剂。在所述启动阶段之后，这种引发催化剂可被除去。用于这种引发目的合适催化剂包括例如 MFI 型催化剂和 SAPO 型催化剂。

步骤 a) 中使用的反应器可以是技术人员已知的任何反应器且可以包括例如固定床、移动床、流化床等。

可以采用传统催化剂再生技术。用于本发明方法的有 10 元环通道的一维沸石可以有技术人员已知的适合于本目的的任何形状，例如它可以以片、环、挤出物等形状存在。挤出的催化剂可以多种形状使用，例如，圆柱和三叶型。如果希望的话，可以再生用过的催化剂并循环到本发明的方法中。

所述方法可以在广泛的温度和压力下进行。但是，所述含氧化合物进料和烯属共进料优选在 200°C - 550°C，更优选在 225 - 525°C，还更优选 250°C - 450°C 并在 1 - 5 巴，更优选在 1 - 3 巴的绝对压力下与所述沸石接触。

优选地，所述含氧化合物进料和烯属共进料作为蒸气，优选用稀释剂气体稀释，进料到根据本发明的方法中。优选地，此类稀释剂气体是惰性气体，例如氮气或氩气。例如，所述含氧化合物进料和/或烯属共进料可以用水蒸气稀释，例如，0.01 - 10kg 水蒸气每千克进料。

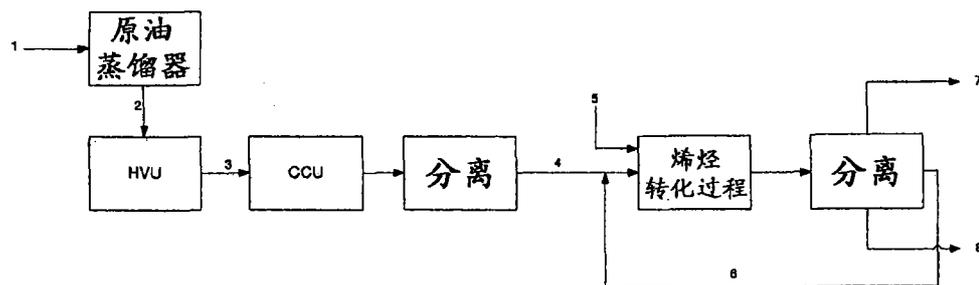
在其它优选的实施方案中，加入少量水以通过减少焦炭形成改进催化剂的稳定性。

如上所述，根据本发明的方法可包括分离步骤。优选将所述烯属反应混合物（例如步骤 a）至少分成第一烯属产物馏分和第二烯属馏分（例如步骤 b）。在另一个步骤（例如步骤 c）将（例如在步骤 b 中）获得的第二烯属馏分的至少一部分作为烯属共进料循环（例如到步骤 a）。

所述分离可通过本领域技术人员已知的适合于本目的的任何方法进行，例如通过蒸气-液体分离（例如闪蒸）、蒸馏、萃取、膜分离或

这些方法的结合来进行。所述分离优选通过蒸馏进行。

所述方法已经在图 1 中说明。此处，原油(1)在常压蒸馏单元(原油蒸馏器)中蒸馏，从该蒸馏单元获得的久沸残油馏分(2)进料至高真空单元(HVU)，以获得闪蒸馏分(3)。这种闪蒸馏分(3)进入催化裂化单元(CCU)。该催化裂化单元的产物被分成几个馏分，馏分之一含有 C₄ 烯烃(4)。该 C₄ 烯烃(4)和含氧化合物进料(5)一起进入烯烃转化过程(即根据本发明方法的实例)。该烯烃转化过程的产物被分成含有例如丁烯的 C₄₊ 馏分、含有乙烯和/或丙烯的 C₂/C₃ 馏分和水馏分。循环该 C₄₊ 馏分。



1. 原油
2. 久沸残油 370+°C
3. 闪蒸馏分 370-580°C
4. C4 烯烃
5. 含氧化合物 (例如二甲醚或甲醇)
6. C4+烯烃 (包括 C5、C6 和 C7 烯烃)
7. 乙烯和丙烯
8. 水

HVU=高真空单元

CCU=催化裂化单元

图1