

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102190548 A

(43) 申请公布日 2011. 09. 21

(21) 申请号 201010116393. 4

C07C 1/20(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 03

(71) 申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石油
油化工研究院

(72) 发明人 齐国祯 钟思青 杨远飞

(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 11/06(2006. 01)

C07C 11/04(2006. 01)

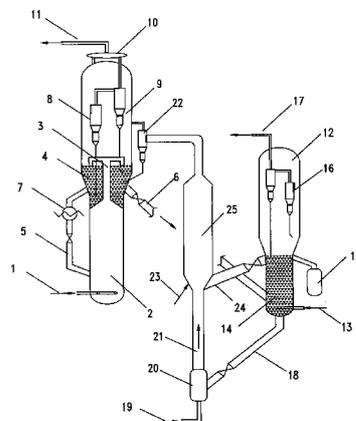
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法,主要解决现有技术中低碳烯烃收率不高的问题。本发明通过采用一种甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法,主要包括以下步骤:(1) 包括甲醇的原料进入第一快速流化床反应区,与包括磷酸硅铝分子筛催化剂接触,生成包括低碳烯烃的产品物流 I,同时形成失活的催化剂;(2) 所述失活的催化剂进入再生器再生,再生完成的催化剂进入提升管反应区,与包括碳四以上烃的原料接触,生成的产品和催化剂进入第二快速流化床反应区,与包括碳四以上烃的原料及从再生器来的第二股催化剂接触,生成包括低碳烯烃的产品物流 II,同时形成预积炭的催化剂;(3) 所述产品物流 II 经气固分离后与产品物流 I 混合进入分离工段,所述预积炭的催化剂返回第一快速床反应区的技术方案较好地解决了上述问题,可用于低碳烯烃的工业生产中。



1. 一种甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法,主要包括以下步骤:

(1) 包括甲醇的原料进入第一快速流化床反应区,与包括磷酸硅铝分子筛催化剂接触,生成包括低碳烯烃的产品物流 I,同时形成失活的催化剂;

(2) 所述失活的催化剂进入再生器再生,再生完成的催化剂进入提升管反应区,与包括碳四以上烃的原料接触,生成的产品和催化剂进入第二快速流化床反应区,与包括碳四以上烃的原料及从再生器来的第二股催化剂接触,生成包括低碳烯烃的产品物流 II,同时形成预积炭的催化剂;

(3) 所述产品物流 II 经气固分离后与产品物流 I 混合进入分离工段,所述预积炭的催化剂返回第一快速床反应区。

2. 根据权利要求 1 所述甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法,其特征在于所述磷酸硅铝分子筛选自 SAPO-5、SAPO-11、SAPO-18、SAPO-20、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-56 中的至少一种。

3. 根据权利要求 2 所述甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法,其特征在于所述磷酸硅铝分子筛选自 SAPO-34。

4. 根据权利要求 1 所述甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法,其特征在于所述第一快速床反应区内的反应温度为 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$,反应压力以表压计为 $0.01 \sim 0.3\text{MPa}$,气体线速为 $0.8 \sim 2.5$ 米/秒;提升管反应区内的反应温度为 $510 \sim 650^{\circ}\text{C}$,反应压力以表压计为 $0.01 \sim 0.3\text{MPa}$,气体线速为 $3.0 \sim 10.0$ 米/秒;第二快速床反应区内的反应温度为 $500 \sim 630^{\circ}\text{C}$,反应压力以表压计为 $0.01 \sim 0.3\text{MPa}$,气体线速为 $0.8 \sim 2.0$ 米/秒。

5. 根据权利要求 4 所述甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法,其特征在于所述第一快速床反应区内的反应温度为 $430 \sim 480^{\circ}\text{C}$,反应压力以表压计为 $0.1 \sim 0.2\text{MPa}$,气体线速为 $1.0 \sim 1.5$ 米/秒;提升管反应区内的反应温度为 $550 \sim 600^{\circ}\text{C}$,反应压力以表压计为 $0.1 \sim 0.2\text{MPa}$,气体线速为 $5.0 \sim 7.0$ 米/秒;第二快速床反应区内的反应温度为 $530 \sim 580^{\circ}\text{C}$,反应压力以表压计为 $0.1 \sim 0.2\text{MPa}$,气体线速为 $1.0 \sim 1.5$ 米/秒。

6. 根据权利要求 1 所述甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法,其特征在于所述预积炭的催化剂的积碳量为 $0.1 \sim 1.8\%$ 重量。

7. 根据权利要求 6 所述甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法,其特征在于所述预积炭的催化剂的积碳量为 $0.5 \sim 1.2\%$ 重量。

甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法。

技术背景

[0002] 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。

[0003] 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。

[0004] 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。

[0005] 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。

[0006] 在中国发明专利 200810043971.9 中公布了一种提高低碳烯烃收率的方法,该方法采用在甲醇转化为低碳烯烃的第一反应区上部设置一个第二反应区,且该第二反应区直径大于第一反应区,以增加第一反应区出口的产品气在第二反应区内的停留时间,使得未反应的甲醇、生成的二甲醚和碳四以上烃继续反应,达到提高低碳烯烃收率的目的,该方法还包括第二反应区的进料可以是经过分离的回炼碳四以上烃。该方法虽然可以在一定程度上提高低碳烯烃的收率,但是由于第一反应区出来的催化剂已经带有较多的积碳,而碳四以上烃裂解需要较高的催化剂活性,因此该方法中第二反应区内的碳四以上烃转化效果仍然偏低。

[0007] 因此,需要一种新方法,以达到使碳四以上烃尽量多的转化为低碳烯烃的目的,最终达到提高低碳烯烃收率和工艺经济性的目的。本发明有针对性的解决了上述问题。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的低碳烯烃收率不高的问题,提供一种新的甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法。该方法用于低碳烯烃的生产中,具有低碳烯烃收率较高、低碳烯烃生产工艺经济性较好的优点。

[0009] 为解决上述问题,本发明采用的技术方案如下:一种甲醇制烯烃工艺中提高低碳烯烃收率的方法,主要包括以下步骤:(1)包括甲醇的原料进入第一快速流化床反应区,与包括磷酸硅铝分子筛催化剂接触,生成包括低碳烯烃的产品物流 I,同时形成失活的催化剂;(2)所述失活的催化剂进入再生器再生,再生完成的催化剂进入提升管反应区,与包括碳四以上烃的原料接触,生成的产品和催化剂进入第二快速流化床反应区,与包括碳四以上烃的原料及从再生器来的第二股催化剂接触,生成包括低碳烯烃的产品物流 II,同时形成预积炭的催化剂;(3)所述产品物流 II 经气固分离后与产品物流 I 混合进入分离工段,所述预积炭的催化剂返回第一快速床反应区。

[0010] 上述技术方案中,所述磷酸硅铝分子筛选自 SAPO-5、SAPO-11、SAPO-18、SAPO-20、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-56 中的至少一种,优选方案为 SAPO-34;所述第一快速床反应区内的反应温度为 400~500℃,优选方案为 430~480℃,反应压力以表压计为 0.01~0.3MPa,优选方案为 0.1~0.2MPa,气体线速为 0.8~2.5 米/秒,优选方案为 1.0~1.5 米/秒;提升管反应区内的反应温度为 510~650℃,优选方案为 550~600℃,反应压力以表压计为 0.01~0.3MPa,优选方案为 0.1~0.2MPa,气体线速为 3.0~10.0 米/秒,优选方案为 5.0~7.0 米/秒;第二快速床反应区内的反应温度为 500~630℃,优选方案为 530~580℃,反应压力以表压计为 0.01~0.3MPa,优选方案为 0.1~0.2MPa,气体线速为 0.8~2.0 米/秒,优选方案为 1.0~1.5 米/秒;所述预积炭的催化剂的积碳量为 0.1~1.8% 重量,优选方案为 0.5~1.2% 重量。

[0011] 本发明所采用的硅铝磷酸盐分子筛的制备方法是:首先制备分子筛前驱体,将摩尔配比为 0.03-0.6R:(Si 0.01-0.98:Al 0.01-0.6:P 0.01-0.6):2~500 H₂O,其中 R 代表模板剂,组成原料混合液,在一定的温度下经过一定时间的晶化后获得;再次,将分子筛前驱体、磷源、硅源、铝源、有机模板剂、水等按照一定的比例混合后在 110~260℃ 下水热晶化至少 0.1 小时后,最终得到 SAPO 分子筛。

[0012] 将制备的分子筛与一定比例的粘结剂混合,经过喷雾干燥、焙烧等操作步骤后得到最终的 SAPO 催化剂,粘结剂在分子筛中的重量百分数一般在 10~90% 之间。

[0013] 本发明所述方法中设置了三个反应区,第一快速床反应区相对独立,用于甲醇转化制烯烃,提升管反应区和第二快速床反应区串联用于转化碳四以上烃和为反应的甲醇或二甲醚等,达到提高原料转化率和低碳烯烃收率的目的。其中,第二快速床反应区线速大幅降低,保证了足够的反应时间,并与再生完成后的一股高活性催化剂接触,最大化的转化碳四以上烃为低碳烯烃,而且其料位、反应温度等参数可独立控制,而提升管反应区内的催化剂直接来自再生器,携带的温度和催化剂自身的活性都较高,有利于碳四以上烃向低碳烯烃的转化。另外,再生催化剂通过提升管反应区和第二快速床反应区后,反应后会积累一定量的积炭,本发明人通过研究发现,碳四以上烃转化为低碳烯烃过程中积累在催化剂上的一定量的积炭有利于提高甲醇转化为低碳烯烃的选择性,所以当这部分带有一定量积炭的催化剂返回第一快速床反应区后,可以明显提高第一快速床反应区内的低碳烯烃选择性。

同时,由于碳四以上烃裂解为低碳烯烃为强吸热反应,因此在提升管反应区和第二快速床反应区反应完成后的催化剂携带的热量下降,返回第一快速床反应区后,减轻了第一快速床反应区的取热负荷,有效利用了热量。因此,采用本发明的所述方法,既有效提高了目的产物低碳烯烃的收率,又优化了能量分配与利用。

[0014] 采用本发明的技术方案:所述磷酸硅铝分子筛选自 SAPO-5、SAPO-11、SAPO-18、SAPO-20、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-56 中的至少一种;所述第一快速床反应区内的反应温度为 400 ~ 500℃,反应压力以表压计为 0.01 ~ 0.3MPa,气体线速为 0.8 ~ 2.5 米/秒;提升管反应区内的反应温度为 510 ~ 650℃,反应压力以表压计为 0.01 ~ 0.3MPa,气体线速为 3.0 ~ 10.0 米/秒;第二快速床反应区内的反应温度为 500 ~ 630℃,反应压力以表压计为 0.01 ~ 0.3MPa,气体线速为 0.8 ~ 2.0 米/秒;所述预积炭的催化剂的积碳量为 0.1 ~ 1.8%重量,低碳烯烃选择性最高可达到 90.33%重量,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0015] 图 1 为本发明所述方法的流程示意图。

[0016] 图 1 中,1 为第一快速床反应区底部进料;2 为第一快速床反应区;3 为气固快速分离设备;4 为汽提段;5 为汽提段催化剂返回第一快速床反应区的输送管线;6 为待生催化剂斜管;7 为第一快速床反应区外取热器;8 为气固旋风分离器;9 为反应器气固分离区;10 为集气室;11 为反应器产物出口管线;12 为再生器气固分离区;13 为再生介质入口管线;14 为再生器再生区;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 为再生催化剂斜管;19 为提升管反应区进料;20 为提升管反应区底部缓冲混合区;21 为提升管反应区;22 为第二快速床反应区出口气固分离设备;23 为第二快速床反应区进料;24 为第二股再生催化剂输送管线;25 为第二快速床反应区。

[0017] 原料经进料管线 1 进入第一快速床反应区 2 中,与分子筛催化剂接触,反应生成含有低碳烯烃的产品物流 I,经过气固快速分离设备 3 后进入气固分离区 9,失活催化剂从待生催化剂斜管 6 进入再生器再生。再生完成后的催化剂从再生催化剂斜管 18 进入提升管反应区 21 底部的催化剂缓冲区 20,与自管线 19 来的原料接触后进入提升管反应区 21,提升管反应区 21 出口的产品和催化剂进入第二快速床反应区 25 中,再次与包括碳四以上烃的原料及自管线 24 来的第二股再生催化剂接触,生成低碳烯烃产品物流 II,经气固分离器 22 分离后,产品进入反应器分离区 9 中,与产品物流 I 混合后从出口管线 11 进入分离工段。第二快速床反应区 25 中反应后的催化剂从管线 5 返回第一快速床反应区 2 中。

[0018] 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

[0019] 【实施例 1】

[0020] 在如图 1 所示的反应装置中,第一快速床反应区平均温度为 480℃,反应压力以表压计为 0.1MPa,气体线速为 1.5 米/秒;提升管反应区平均温度为 550℃,反应压力以表压计为 0.1MPa,气体线速为 5.0 米/秒;第二快速床反应区平均温度为 500℃,反应压力以表压计为 0.1MPa,气体线速为 0.8 米/秒。预积碳催化剂的积碳量为 0.5%重量。第一快速床反应区底部进料为纯甲醇,进料为 2 千克/小时,催化剂为 SAPO-34,其中分子筛中

$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 0.1 : 1 : 1$, 催化剂中粘结剂质量分数为 60%。提升管反应区底部进料为混合碳四, 碳四烯烃含量 87%, 第二快速床反应区底部进料与提升管反应区底部进料相同, 保持催化剂流动控制的稳定性, 反应器出口产物采用在线气相色谱分析, 低碳烯烃收率达到 87.64% 重量。

[0021] 【实施例 2】

[0022] 按照实施例 1 所述的条件, 第一快速床反应区平均温度为 500℃, 反应压力以表压计为 0.2MPa, 气体线速为 2.5 米/秒; 提升管反应区平均温度为 650℃, 反应压力以表压计为 0.2MPa, 气体线速为 10.0 米/秒; 第二快速床反应区平均温度为 630℃, 反应压力以表压计为 0.2MPa, 气体线速为 2.0 米/秒。预积碳催化剂的积碳量为 1.8% 重量。提升管反应区底部进料为混合碳四, 碳四烯烃含量 58%, 保持催化剂流动控制的稳定性, 反应器出口产物采用在线气相色谱分析, 低碳烯烃收率达到 85.55% 重量。

[0023] 【实施例 3】

[0024] 按照实施例 1 所述的条件, 第一快速床反应区平均温度为 400℃, 反应压力以表压计为 0.01MPa, 气体线速为 0.8 米/秒; 提升管反应区平均温度为 600℃, 反应压力以表压计为 0.01MPa, 气体线速为 3.0 米/秒; 第二快速床反应区平均温度为 530℃, 反应压力以表压计为 0.01MPa, 气体线速为 1.0 米/秒。预积碳催化剂的积碳量为 0.1% 重量。保持催化剂流动控制的稳定性, 反应器出口产物采用在线气相色谱分析, 低碳烯烃收率达到 85.80% 重量。

[0025] 【实施例 4】

[0026] 按照实施例 1 所述的条件, 第一快速床反应区平均温度为 430℃, 反应压力以表压计为 0.3MPa, 气体线速为 1.0 米/秒; 提升管反应区平均温度为 510℃, 反应压力以表压计为 0.3MPa, 气体线速为 7.0 米/秒; 第二快速床反应区平均温度为 500℃, 反应压力以表压计为 0.3MPa, 气体线速为 1.5 米/秒。预积碳催化剂的积碳量为 1.2% 重量。保持催化剂流动控制的稳定性, 反应器出口产物采用在线气相色谱分析, 低碳烯烃收率达到 86.97% 重量。

[0027] 【实施例 5】

[0028] 按照实施例 1 所述的条件, 第一快速床反应区气体线速为 1.2 米/秒; 提升管反应区平均温度为 600℃; 第二快速床反应区平均温度为 580℃。预积碳催化剂的积碳量为 0.8% 重量。提升管反应区底部进料为混合碳四, 碳四烯烃含量 95%, 保持催化剂流动控制的稳定性, 反应器出口产物采用在线气相色谱分析, 低碳烯烃收率达到 88.95% 重量。

[0029] 【实施例 6】

[0030] 按照实施例 5 所述的条件, 提升管反应区底部进料为混合碳四, 碳四烯烃含量 75%, 第二快速床反应区底部进料为混合碳四, 碳四烯烃含量 95%, 保持催化剂流动控制的稳定性, 反应器出口产物采用在线气相色谱分析, 低碳烯烃收率达到 88.84% 重量。

[0031] 【实施例 7】

[0032] 按照实施例 5 所述的条件, 第二快速床反应区底部进料为混合碳四和甲醇, 混合碳四中的烯烃含量为 95%, 混合碳四与甲醇的重量比为 5 : 1。保持催化剂流动控制的稳定性, 反应器出口产物采用在线气相色谱分析, 低碳烯烃收率达到 90.33% 重量。

[0033] 【实施例 8 ~ 11】

[0034] 按照实施例 1 所述的条件,只是改变催化剂中分子筛的类型,实验结果见表 1。

[0035] 表 1

[0036]

参数	分子筛类型	低碳烯烃收率, % (重量)
实施例 8	SAPO-20	80.11
实施例 9	SAPO-18	86.96
实施例 10	SAPO-56	69.37
实施例 11	SAPO-34+SAPO-18 (重量比为 2 : 1)	88.22

[0037] 【实施例 12】

[0038] 按照实施例 1 所述的条件,分子筛中 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 0.2 : 1 : 1$,催化剂中粘结剂质量分数为 70%,轻质烯烃碳基收率为 85.18% (重量)。

[0039] 【比较例 1】

[0040] 按照实施例 1 所述的条件,不设提升管反应区和第二快速床反应区,再生催化剂直接返回到第一快速床反应区的下部,低碳烯烃碳基收率为 79.5% 重量。

[0041] 显然,采用本发明的方法,可以达到提高低碳烯烃收率的目的,具有较大的技术优势,可用于低碳烯烃的工业生产中。

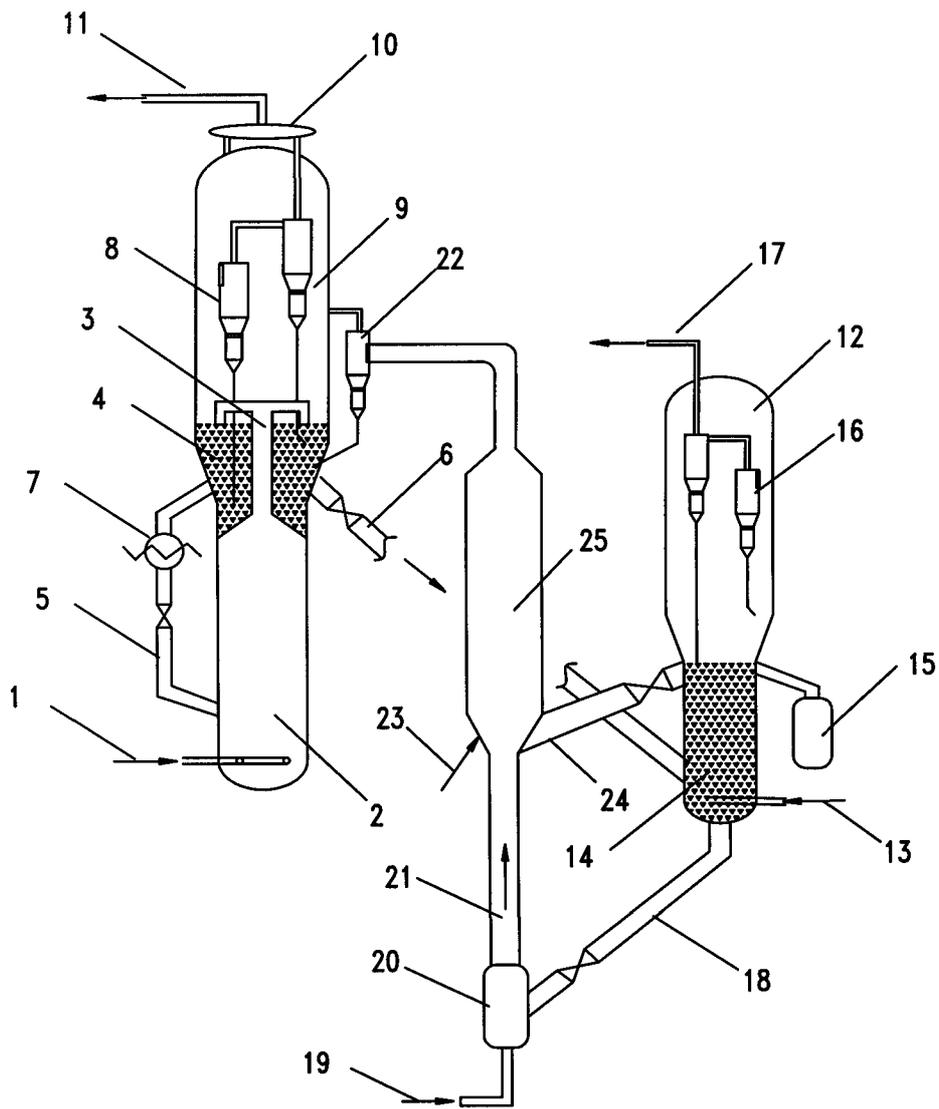


图 1