

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 95129911

※ 申請日期： 95.8.15

※IPC 分類： C10G 1/20, 11/02

一、發明名稱：(中文/英文)

由甲醇或二甲醚生產低碳烯烴的方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

中國石油化工科技開發有限公司/CHINA PETRO-CHEMICAL
TECHNOLOGY DEVELOPMENT COMPANY LIMITED

代表人：(中文/英文)

曹湘洪

住居所或營業所地址：(中文/英文)

中國北京市朝陽區華嚴里 10 號京民大廈 12 層 1203 號 (100020)
/12/F, ROOM 1203, JINGMIN BUILDING, 10 HUAYANLI, CHAOYANG
DISTRICT, BEIJING 10020, CHINA.

國 籍：(中文/英文)

中國大陸

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 謝在庫
2. 劉俊濤
3. 楊為民
4. 鍾思青
5. 陳曉峰

國 籍：(中文/英文)

1. 中國大陸

2. 中國大陸
3. 中國大陸
4. 中國大陸
5. 中國大陸

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

受理國家：中國大陸，申請日：2005/8/15，申請案號：200510028809.6



☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

2. 中國大陸
3. 中國大陸
4. 中國大陸
5. 中國大陸

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

受理國家：中國大陸，申請日：2005/8/15，申請案號：200510028809.6



☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種由甲醇或二甲醚生產低碳烯烴的方法，特別是關於甲醇或二甲醚催化裂解生產低碳烯烴的方法。

【先前技術】

石油化工是國民經濟中重要的支柱產業，為工業、農業、交通和國防等部門提供大量化工原料，是國民經濟中關聯和帶動性較強的產業部門之一。而低碳烯烴則是構成現代石油化工最為重要的基礎原料。

例如，丙烯主要用於生產聚丙烯、異丙苯、羰基醇、丙烯腈、環氧丙烷、丙烯酸、異丙醇等，其中聚丙烯佔世界丙烯需求的一半以上。目前，世界上 67%的丙烯來自蒸汽裂解生產乙烯的副產品，30%來自煉油廠催化裂化(FCC)生產汽、柴油的副產品，少量(約 3%)由丙烷脫氫和乙烯-丁烯易位反應得到。預計未來丙烯需求增長速度快於供應。

鑒於低碳烯烴的需求增長率較高，而傳統的生產模式呈現“供不應求”的緊張狀況，因此補充低碳烯烴需求需要借助於其他各種增產低碳烯烴新技術。

一直以來，煤或天然氣製合成氣、合成氣製甲醇和烯烴分離技術已經具有規模化成熟經驗，但是由甲醇到烯烴的過程是合成氣到烯烴這個工業鏈條的中斷點和難點，而該關鍵技術的解決可以為由非石油資源生產基本有機原料乙烯、丙烯提供一條新的原料路線。尤其是近些年來，乙

烯及丙烯的需求持續走高，而石油資源日趨匱乏的情況下。如何開闢出一條非石油資源生產低碳烯烴的煤化工新路線，對於極大地緩解我國石油供應緊張的局面，促進我國重化工的跨越式發展和原料路線的結構性調整，具有重要的戰略意義和社會、經濟效益。

文獻 CN1166478A，公開一種由甲醇或二甲醚製取乙烯、丙烯等低碳烯烴的方法，該方法以磷酸鋁分子篩為催化劑，採用上行式密相床迴圈流化式工藝方法，在優選的反應溫度 $500 \sim 570^{\circ}\text{C}$ ，重時空速 $2 \sim 6 \text{ 小時}^{-1}$ 及 $0.01 \sim 0.05\text{MPa}$ 條件下，使甲醇或二甲醚裂解製取乙烯、丙烯等低碳烯烴。該方法一方面，溫度較高，目的產物的選擇性低，同時採用流化床技術具有投資成本及操作成本較高的技術缺點。

文獻 CN1356299A，公開了一種由甲醇或二甲醚生產低碳烯烴的工藝方法及其系統。該工藝採用磷酸矽鋁分子篩(SAPO-34)作為催化劑，利用氣固並流下行式流化床超短接觸反應器，催化劑與原料在氣固並流下行式流化床超短接觸反應器中接觸、反應物流方向為下行；催化劑及反應產物出反應器後進入設置在該反應器下部的氣固快速分離器進行快速分離；分離出的催化劑進入再生器中燒碳再生，催化劑在系統中連續再生，反應迴圈進行。該工藝二甲醚或甲醇的轉化率大於 98%。但該方法同樣存在乙烯丙烯選擇性低、投資成本及操作成本較高的技術缺點。

【發明內容】

本發明所要解決的技術問題是以往文獻技術中存在操作溫度高、目的產品低碳烯烴收率低及選擇性低、和催化劑穩定性低和壽命短的問題，提供一種新的由甲醇或二甲醚生產低碳烯烴的方法。本發明人通過對烯烴催化裂解反應複雜機理的全面深入分析，依據熱量傳遞的基本原理，在大量實驗研究及探索的基礎上，將實驗現象宏觀表現與微觀本質緊密結合，提出了解決問題的技術方案。

該方法具有反應溫度低，目的產品低碳烯烴收率高和選擇性好，以及催化劑穩定性高和壽命長等優點。

本發明採用的技術方案如下：一種由甲醇或二甲醚生產低碳烯烴的方法，以甲醇、二甲醚或其混合物為原料，在甲醇或二甲醚的催化裂解條件下，在稀釋氣存在下，原料與催化劑接觸生成含低碳烯烴的流出物，包括以下步驟：

(a) 原料首先進入第一反應區中與矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 至少為 10 的第一結晶矽鋁酸鹽催化劑接觸，生成含有低碳烯烴的第一股反應流出物；

(b) 所述第一股反應流出物依次進入至少一個第二反應區中與矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 至少為 10 的第二結晶矽鋁酸鹽催化劑接觸，生成含有低碳烯烴的第二股反應流出物；和

c) 從所述第二股反應流出物中分離出低碳烯烴，

其中稀釋氣與原料的重量比為 0.01~6:1，並且第一反應區的反應溫度為 190~500℃，反應壓力為 -0.1~1MPa

；和至少一個第二反應區的反應溫度為 $400\sim 580^{\circ}\text{C}$ ，反應壓力為 $-0.09\sim 0.5\text{Mpa}$ ，前提是第一反應區與第二反應區的反應溫度和反應壓力不完全相同。

本發明所述的“低碳烯烴”是指碳數範圍為 2—6 的烯烴。

本發明中，甲醇與二甲醚的混合物可以是它們的任意比例的混合物。上述技術方案中稀釋氣體優選選自水蒸氣、乙醇氣體及其任意比例的混合物，稀釋氣體與原料的重量比優選範圍為 $0.2\sim 3:1$ 。其中稀釋劑與原料充分混合後經汽化進入反應區。

本發明中所述第二股反應流出物依次通過例如乙烯分離塔及丙烯分離塔得到例如乙烯及丙烯的低碳烯烴產品。本領域技術人員熟知該低碳烯烴的分離過程。

在本發明的一個實施方案中，第一反應區優選操作條件：反應溫度為 $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ ，反應重時空速（每小時每單位重量催化劑下通過的反應原料重量）為 $0.1\sim 70\text{ 小時}^{-1}$ ，反應壓力（表壓，以下同）為 $-0.1\sim 1\text{MPa}$ ；更優選操作條件為：反應溫度為 $300\sim 480^{\circ}\text{C}$ ，反應重時空速為 $1\sim 50\text{ 小時}^{-1}$ ，反應壓力為 $-0.04\sim 0.5\text{MPa}$ ；至少一個第二反應區優選操作條件為：反應溫度為 $400\sim 580^{\circ}\text{C}$ ，反應重時空速為 $0.1\sim 50\text{ 小時}^{-1}$ ，反應壓力為 $-0.09\sim 0.5\text{MPa}$ ；更優選操作條件為：反應溫度為 $450\sim 550^{\circ}\text{C}$ ，反應重時空速為 $1\sim 20\text{ 小時}^{-1}$ ，反應壓力為 $-0.04\sim 0.5\text{MPa}$ 。

在本發明的另一個更優選實施方案中，第一和第二反

應區的反應壓力均為 $-0.1\text{MPa}\sim<0\text{MPa}$ 。

本發明中，第一結晶矽鋁酸鹽催化劑優選方案選自矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 $10\sim1000$ 的固體酸分子篩催化劑，如 ZSM 分子篩催化劑，Y 分子篩催化劑， β 分子篩催化劑和絲光沸石催化劑，例如 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23 或 ZSM-42 分子篩。第二結晶矽鋁酸鹽催化劑優選方案為矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 $80\sim800$ 的固體酸分子篩催化劑，如 ZSM 分子篩催化劑，Y 分子篩催化劑， β 分子篩催化劑和絲光沸石催化劑，例如 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23 或 ZSM-42 分子篩。第一結晶矽鋁酸鹽催化劑和第二結晶矽鋁酸鹽催化劑優選方案為均選自 ZSM-5 分子篩催化劑，其矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 均為 $100\sim700$ 。

在本發明的一個優選實施方案中，至少一個第二反應區為 $1\sim5$ 個串聯的反應器，更優選方案為 $1\sim3$ 個串聯的固定床反應器。其中固定床反應器優選選自軸向固定床、徑向固定床反應器以及移動床反應器等。

在本發明的一個優選實施方案中，第一反應區的反應溫度低於第二反應區的反應溫度，優選低 $30\sim150^\circ\text{C}$ ，和/或第一反應區的反應重時空速高於第二反應區的反應重時空速，優選高 $3\sim20\text{小時}^{-1}$ 。本發明中採用至少兩個反應區串聯，兩者相比較，第一反應區在高空速及低溫下操作，而第二反應區在低空速高溫下操作。甲醇或二甲醚製取低碳烯烴是強放熱過程。對於採用固定床工藝而言，脫水過程的集中放熱可以導致入口處催化劑較高的溫升，尤其催

化劑活性中心的局部溫度可能高出催化劑表觀溫度幾十度甚至 100℃ 以上，而過高的局部溫升對催化劑壽命的影響是非常致命的。尤其可大大加劇催化劑結焦失活過程，穩定週期縮短。

本發明中第一反應區採用低溫操作可以緩和甲醇或二甲醚脫水放熱量，避免甲醇或二甲醚製烯烴過程中的局部溫升過高而導致催化劑快速失活。同時，採用較高的空速是為了避免低溫下生成的初步產物通過氫轉移反應而導致目的產品的收率及選擇性降低。另外，考慮到甲醇或二甲醚脫水過程不可避免會生成碳四及以上烯烴，而該烯烴在較高溫度下可進一步裂解生成低碳烯烴，同時裂解反應是吸熱過程，為此在串聯的第二反應區中採用較高操作溫度及相對較低空速，以保障甲醇或二甲醚的充分轉化，以及提高低碳烯烴的選擇性及收率。從而達到最大化的低碳烯烴收率及延長催化劑穩定週期的目的。

本發明設置至少第二反應區的目的還在於借助有機含氧化合物的脫水放熱，提供裂解反應所需的吸熱量以及提供反應的輔助稀釋氣體，通過兩種反應的有效結合，可以使反應過程的中間過程和能量得到有效利用。

採用本發明的技術方案，在降低溫度，提高目的產品低碳烯烴收率（例如丙烯收率可達 47%）以及有效延長催化劑的活性穩定性等方面，取得了較好的技術效果。

本發明的生產低碳烯烴的催化裂解工藝中沒有在此特定描述的但可能涉及的其他工藝操作條件可以參見常規的

低碳烯烴的催化裂解工藝。

除非另有指明，本文中使用的百分比和比率均以重量計。

除非另有指明，本文中結晶矽鋁酸鹽的矽鋁莫耳比都以其中的矽與鋁的原子比計。

本文引用的出版物為所有目的均全文引入本文以供參考。

下列實施例進一步描述和證明了本發明範圍內的優選實施方案。所給的這些實施例僅僅是說明性的，不可理解為是對本發明的限制。

本發明實施例中採用 HP-6890 氣相色譜儀 (Agilent Technologies, Inc., the United States)，配置熱導檢測器 (TCD)、氫火焰離子檢測器 (FID) 及長度 30 米，直徑 0.25 毫米的 PLOT Q 毛細管色譜柱分離，檢測各涉及的混合物中各組分的含量。

以下實施例中所用的甲醇或二甲醚為化學純級別。

【實施方式】

【實施例 1】

按照矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 200 的比例配置含矽、鋁、範本劑(正丁胺)和水的料漿，其原料莫耳配比为 200 SiO_2 : 0.5 Al_2O_3 : 60 正丁胺 : 17 OH^- : 200 NaCl : 6300 H_2O 在室溫下攪拌 15 小時。然後在 140°C 的溫度下晶化 50 小時，之後將晶化液用蒸餾水進行洗滌、在 120°C、空氣氣氛下烘乾 12 小時、然後在 580°C 空氣氣氛下焙燒 8 小時後即得

到 ZSM-5 分子篩。將 50 克的該 ZSM-5 分子篩加入 87 克 40%(重量)矽膠混合後，擠出成條狀，並在 130℃ 空氣氣氛下烘乾 12 小時，430℃ 焙燒空氣氣氛下焙燒 6 小時後製得 ZSM-5 型催化劑。

採用兩個串聯的反應器，第一反應器及第二反應器（直徑均為 18 毫米的軸向固定床反應器，以下實施例中相同）均採用 5 克上述的 ZSM-5 分子篩催化劑，第一反應器反應溫度 210℃，重時空速 50 小時⁻¹，壓力為 1MPa；第二反應器反應溫度 420℃，重時空速 12 小時⁻¹，反應壓力為 -0.068MPa。使用純甲醇原料，且水蒸汽與甲醇的重量比為 0.05，所需量的水與甲醇的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果：丙烯收率 30%，乙烯收率 5%，甲醇轉化率 93%。

【實施例 2】

按照實施例 1 的各個步驟及操作條件，只是改變：第一反應器及第二反應器（直徑均為 18 毫米的軸向固定床反應器）均採用 ZSM-5 分子篩催化劑，且具有相同的矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 750。在第一反應器反應溫度 300℃，重時空速 65.0 小時⁻¹，反應壓力 0.8MPa；第二反應器反應溫度 460℃，反應壓力 0.42 MPa，重時空速 1 小時⁻¹。實驗中使用甲醇與二甲醚重量比為 1：1 的混合物原料，且水蒸汽與甲醇與二甲醚總重量比為 5，所需量的水與原料的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果：丙烯收率

35.54%，乙烯收率 6.13%，甲醇轉化率 98.5%。

【實施例 3】

按照實施例 1 的各個步驟及操作條件，只是改變：第一反應器及第二反應器（直徑均為 18 毫米的軸向固定床反應器）均採用 ZSM-5 分子篩催化劑。在第一反應器中 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 100，反應溫度 480°C ，重時空速 10.0 小時^{-1} ，反應壓力 -0.08MPa ；第二反應器中 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 300，反應溫度 550°C ，反應壓力 -0.42 MPa ，重時空速 5 小時^{-1} 。實驗中使用甲醇與二甲醚重量比為 1：1 的混合物原料，且水蒸汽與甲醇與二甲醚總重量比為 3，所需量的水與原料的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果：丙烯收率 39.32%，乙烯收率 9.57%，甲醇轉化率 100%。

【實施例 4】

按照實施例 1 的各個步驟及操作條件，只是改變：第一反應器及第二反應器（直徑均為 18 毫米的軸向固定床反應器）均採用 ZSM-5 分子篩催化劑。在第一反應器中 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 250，反應溫度 500°C ，重時空速 0.5 小時^{-1} ，反應壓力 -0.02MPa ；第二反應器中 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 900，反應溫度 580°C ，反應壓力 -0.01 MPa ，重時空速 45 小時^{-1} 。實驗中使用甲醇與二甲醚重量比為 1：3 的混合物原料，

且水蒸汽與甲醇與二甲醚總重量比為 0.2，所需量的水與原料的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果：丙烯收率 33.32%，乙烯收率 6.18%，甲醇轉化率 99.6%。

【實施例 5】

按照實施例 1 的各個步驟及操作條件，只是改變：第一反應器及第二反應器（直徑均為 18 毫米的軸向固定床反應器）均採用 ZSM-5 分子篩催化劑。在第一反應器中 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 300，反應溫度 400°C ，重時空速 6 小時^{-1} ，反應壓力 0.2MPa；第二反應器中 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 180，反應溫度 550°C ，反應壓力 0 MPa，重時空速 2 小時^{-1} 。實驗中使用純二甲醚原料，且水蒸汽與二甲醚重量比 1：1，所需量的水與二甲醚的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果：丙烯收率 46.32%，乙烯收率 11.67%，甲醇轉化率 100%。

【實施例 6】

按照實施例 1 的各個步驟及操作條件，只是改變：第一反應器及第二反應器（直徑均為 18 毫米的軸向固定床反應器）均採用 ZSM-11 分子篩催化劑。在第一反應器中 ZSM-11 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 150，反應溫度 380°C ，重時空速 8 小時^{-1} ，反應壓力 0.02MPa；第二反應器 ZSM-11 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 500

，反應溫度 500℃，反應壓力 0.03 MPa，重時空速 3.6 小時⁻¹。實驗中使用純甲醇原料，且水蒸汽與甲醇重量比 1：0.5，所需量的水與甲醇的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果：丙烯收率 32.17%，乙烯收率 5.64%。

【實施例 7】

按照實施例 1 的各個步驟及操作條件，只是改變：在第一反應器（直徑為 18 毫米的軸向固定床反應器）採用 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 120，反應溫度 210℃，重時空速 30 小時⁻¹，反應壓力 1MPa；第二反應器（直徑為 18 毫米的軸向固定床反應器）ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 260，反應溫度 510℃，反應壓力 -0.071 MPa，重時空速 27 小時⁻¹。實驗中使用純甲醇原料，且水蒸汽與甲醇重量比 1：3，所需量的水與原料的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果：丙烯收率 40.93%，乙烯收率 9.24%。

【實施例 8】

按照實施例 7 的各個步驟及操作條件，只是改變：在第一反應器（直徑為 18 毫米的軸向固定床反應器）採用 Y 型沸石，矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 10，反應溫度 270℃，重時空速 7 小時⁻¹，反應壓力 1MPa；第二反應器（直徑為 18 毫米的軸向固定床反應器）ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 260，反應溫度 510℃，反應壓力 0.08

MPa，重時空速 3 小時⁻¹。實驗中使用純甲醇原料，且水蒸汽與甲醇重量比 1：3，所需量的水與原料的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果：丙烯收率 43.26%，乙烯收率 10.78%。

【實施例 9】

按照實施例 8 的各個步驟及操作條件，只是改變：在第一反應器（直徑為 18 毫米的軸向固定床反應器）採用 β 型沸石，矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 50，反應溫度 190℃，重時空速 15 小時⁻¹，反應壓力 1.0MPa；第二反應器（直徑為 18 毫米的軸向固定床反應器）中 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 80，反應溫度 480℃，反應壓力 0.059 MPa，重時空速 3.2 小時⁻¹。實驗中使用純甲醇原料，且水蒸汽與甲醇重量比 1：4，所需量的水與原料的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果：丙烯收率 40.25%，乙烯收率 6.15%。

【實施例 10】

按照實施例 9 的各個步驟及操作條件，只是改變：在第一反應器（直徑為 18 毫米的軸向固定床反應器）採用絲光沸石，矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 120，反應溫度 350℃，重時空速 0.6 小時⁻¹，反應壓力 0.8MPa；第二反應器（直徑為 18 毫米的軸向固定床反應器）ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 170，反應溫度 485℃，反應壓力 0.04

MPa，重時空速 5 小時⁻¹。實驗中使用純二甲醚原料，且水蒸汽與二甲醚重量比 1：10，所需量的水與原料的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果：丙烯收率 30.78%，乙烯收率 5.48%。

【實施例 11】

按照實施例 5 的各個步驟及操作條件，只是改變：採用三個串聯固定床反應器（直徑均為 18 毫米的軸向固定床反應器），所用的催化劑均為 ZSM-5 型分子篩催化劑，矽鋁莫耳比 SiO₂/Al₂O₃ 均為 300，第一反應器反應溫度為 410℃，反應重時空速為 70 小時⁻¹，反應壓力為 -0.053MPa；第二反應器反應溫度為 450℃，反應重時空速為 50 小時⁻¹，反應壓力為 0MPa；第三反應器反應溫度為 490℃，反應重時空速為 2 小時⁻¹，反應壓力為 0MPa。實驗中使用純甲醇原料，且水蒸汽與甲醇重量比 0.4：1，所需量的水與原料的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果：乙烯收率為 10.02%，丙烯收率為 46.87%。

【實施例 12】

按照實施例 11 的各個步驟及操作條件，只是改變：採用四個串聯的反應器（直徑均為 18 毫米的軸向固定床反應器），所用催化劑均為 ZSM-5 型分子篩催化劑，矽鋁莫耳比 SiO₂/Al₂O₃ 均為 300，第一反應器反應溫度為 410℃，反應重時空速為 70 小時⁻¹，反應壓力為 -0.053MPa；第二反應器

反應溫度為 480℃，反應重時空速為 50 小時⁻¹，反應壓力為 0MPa；第三反應器反應溫度為 460℃，反應重時空速為 48 小時⁻¹，反應壓力為 0MPa；第四反應器反應溫度為 500℃，反應重時空速為 2 小時⁻¹，反應壓力為 0MPa。實驗中使用純甲醇原料，且水蒸汽與甲醇重量比 0.4：1，所需量的水與原料的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果為：乙烯收率為 10.52%，丙烯收率為 47.01%，甲醇轉化率為 100%。

【實施例 13】

按照實施例 12 的各個步驟及操作條件，只是改變：採用五個串聯的反應器（直徑均為 18 毫米的軸向固定床反應器），所用催化劑均為 ZSM-5 型分子篩催化劑，矽鋁莫耳比 SiO₂/Al₂O₃ 均為 300，第一反應器反應溫度為 410℃，反應重時空速為 70 小時⁻¹，反應壓力為 -0.053MPa；第二反應器反應溫度為 480℃，反應重時空速為 50 小時⁻¹，反應壓力為 0MPa；第三反應器反應溫度為 500℃，反應重時空速為 48 小時⁻¹，反應壓力為 0MPa；第四反應器反應溫度為 480℃，反應重時空速為 30 小時⁻¹，反應壓力為 0MPa；第五反應器反應溫度為 530℃，反應重時空速為 2 小時⁻¹，反應壓力為 0MPa。實驗中使用純甲醇原料，且水蒸汽與甲醇重量比 0.4：1，所需量的水與原料的混合物汽化後進料，其反應運行 2 小時後反應結果為：乙烯收率為 12.41%，丙烯收率為 47.36%，甲醇轉化率為 100%。

【實施例 14】

按照實施例 1 的各個步驟製得 ZSM-5 型分子篩催化劑，反應前催化劑在 480℃、氮氣氣氛下活化 2 小時。

第一反應器及第二反應器（直徑均為 18 毫米的軸向固定床反應器）均採用上述 ZSM-5 分子篩催化劑。在第一反應器中 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 50，反應溫度 450℃，重時空速 12 小時⁻¹，反應壓力 0.02MPa；第二反應器中 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 300，反應溫度 500℃，反應壓力 0.02 MPa，重時空速 3.2 小時⁻¹。實驗中使用純甲醇原料，且水蒸汽與甲醇的重量比 1：2，所需量的水與原料的混合物汽化後進料。其壽命實驗結果如表 1 所示：

表 1 催化劑的壽命實驗

反應時間， 小時	5	50	120	200	320	400	420	540
乙烯收率，%	9.21	9.40	9.30	9.18	9.08	9.03	8.97	8.95
丙烯收率，%	40.81	40.95	40.15	41.03	39.87	39.26	39.25	39.12

【實施例 15】

按照實施例 1 的各個步驟製得的 ZSM-5 型分子篩催化劑，反應前催化劑在 480℃、氮氣氣氛下活化 2 小時。

第一反應器及第二反應器（直徑均為 18 毫米的軸向固定床反應器）均採用上述 ZSM-5 分子篩催化劑。在第一反應器中 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 60，

反應溫度 450℃，重時空速 10 小時⁻¹，反應壓力為常壓；第二反應器中 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 SiO₂/Al₂O₃ 為 280，反應溫度 500℃，反應壓力為常壓，重時空速 4.0 小時⁻¹。實驗中使用純甲醇原料，作為稀釋劑的乙醇與甲醇重量比為 0.2：1，所需量的乙醇與甲醇的混合物汽化後進料。其反應結果為：乙烯收率為 16.3%，丙烯收率為 43.5%。

【比較例 1】

參照實施例 14 的各個步驟及反應條件，只是採用單一反應器（直徑為 18 毫米的軸向固定床反應器），在 ZSM-5 分子篩催化劑矽鋁莫耳比 SiO₂/Al₂O₃ 為 300，反應溫度 500℃，反應壓力 0.02 MPa，重時空速 3.2 小時⁻¹。實驗中使用純甲醇原料，且水蒸汽與甲醇的重量比 1：2（所需量的水與原料的混合物汽化後進料）的條件下，其壽命實驗結果如表 2 所示：

表 2 催化劑的壽命實驗

反應時間，小時	5	50	127	203	325	400
乙烯收率，%	9.17	9.08	9.01	8.76	8.31	7.98
丙烯收率，%	41.36	41.71	40.83	38.08	36.63	32.26

顯然採用本發明的技術方案可以明顯延長催化劑的活性週期，具有明顯的技術優勢。

【圖式簡單說明】

200808682

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明涉及一種由甲醇或二甲醚生產低碳烯烴的方法。主要解決以往技術中存在操作溫度高、目的產物低碳烯烴選擇性低和收率低、以及催化劑穩定性低和再生週期短的技術問題。本發明通過採用以下的技術方案：以甲醇、二甲醚或其混合物為原料，在甲醇或二甲醚的催化裂解條件下，在稀釋氣存在下，原料與催化劑接觸生成含低碳烯烴的流出物，包括以下步驟：(a)原料首先進入第一反應區中與矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 至少為 10 的第一結晶矽鋁酸鹽催化劑接觸，生成含有低碳烯烴的第一股反應流出物；(b)所述第一股反應流出物依次進入至少一個第二反應區中與矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 至少為 10 的第二結晶矽鋁酸鹽催化劑接觸，生成含有低碳烯烴的第二股反應流出物；和 c)從所述第二股反應流出物中分離出低碳烯烴，其中稀釋氣與原料的重量比為 0.01~6:1，同時控制反應條件。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種生產低碳烯烴的方法，以甲醇、二甲醚或其混合物為原料，在甲醇或二甲醚的催化裂解條件下，在稀釋氣存在下，原料與催化劑接觸生成含低碳烯烴的流出物，包括以下步驟：
 - a) 原料首先進入第一反應區中與矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 至少為 10 的第一結晶矽鋁酸鹽催化劑接觸，生成含有低碳烯烴的第一股反應流出物；
 - b) 所述第一股反應流出物依次進入至少一個第二反應區中與矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 至少為 10 的第二結晶矽鋁酸鹽催化劑接觸，生成含有低碳烯烴的第二股反應流出物；和
 - c) 從所述第二股反應流出物中分離出低碳烯烴，
其中稀釋氣與原料的重量比為 0.01~6:1，
並且第一反應區的反應溫度為 190~500℃，反應壓力為 -0.1~1MPa；和至少一個第二反應區的反應溫度為 400~580℃，反應壓力為 -0.09~0.5Mpa，前提是第一反應區與第二反應區的反應溫度和反應壓力不完全相同。
2. 依據申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述稀釋氣體選自水蒸氣、乙醇及其混合物。
3. 依據申請專利範圍第 2 項所述的方法，其中所述水蒸氣與原料的重量比為 0.2~3:1。
4. 依據申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中第一反應區的反應重時空速為 0.1~70 小時⁻¹；和至少一個第二反應

區的反應重時空速為 $0.1 \sim 50$ 小時⁻¹。

5. 依據申請專利範圍第 4 項所述的方法，其中第一反應區操作條件為：反應溫度為 $300 \sim 480^{\circ}\text{C}$ ，反應重時空速為 $1 \sim 50$ 小時⁻¹，反應壓力為 $-0.04 \sim 0.5\text{MPa}$ ；和至少一個第二反應區操作條件為：反應溫度為 $450 \sim 550^{\circ}\text{C}$ ，反應重時空速為 $1 \sim 20$ 小時⁻¹，反應壓力為 $-0.04 \sim 0.5\text{MPa}$ 。
6. 依據申請專利範圍第 4 項所述的方法，其中第一反應區的反應溫度低於第二反應區的反應溫度，和/或第一反應區的反應重時空速高於第二反應區的反應重時空速。
7. 依據申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中第一反應區的反應溫度比第二反應區的反應溫度低 $30 - 150^{\circ}\text{C}$ ，和/或第一反應區的反應重時空速比第二反應區的反應重時空速高 $3 - 20$ 小時⁻¹。
8. 依據申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述第一和第二反應區的反應壓力均為 $-0.1\text{MPa} \sim <0\text{MPa}$ 。
9. 依據申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中第一結晶矽鋁酸鹽催化劑為矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 $10 \sim 1000$ 的固體酸分子篩催化劑，第二結晶矽鋁酸鹽催化劑為矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 $80 \sim 800$ 的固體酸分子篩催化劑。
10. 依據申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中第一結晶矽鋁酸鹽催化劑和第二結晶矽鋁酸鹽催化劑均選自 ZSM-5 分子篩催化劑，其矽鋁莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 $100 \sim 700$ 。
11. 依據申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中至少一個第二反應區為 $1 \sim 5$ 個串聯的反應器。

12. 依據申請專利範圍第 11 項所述的方法，其中至少一個第二反應區為 1~3 個串聯的固定床反應器。
13. 依據申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述甲醇或二甲醚催化裂化使用的反應器選自軸向床固定床反應器、徑向床固定反應器和移動床反應器。

200808682

十一、圖式：無

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為： 無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無