

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610117348.4

[51] Int. Cl.

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008年4月23日

[11] 公开号 CN 101165022A

[22] 申请日 2006.10.20

[21] 申请号 200610117348.4

[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

共同申请人 中国石油化工股份有限公司上海石油
化工研究院

[72] 发明人 谢在库 刘俊涛 杨为民 钟思青

[74] 专利代理机构 上海浦东良风专利代理有限责任
公司

代理人 张惠明

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

提高乙烯及丙烯收率的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种提高乙烯及丙烯收率的方法。主要解决以往技术中存在乙烯及丙烯收率低的技术问题。本发明通过采用以含氧化合物为原料，依次包括以下步骤：(a) 原料通过第一反应区与反应区内的催化剂 I 接触，生成含乙烯、丙烯及碳四以上烯烃的流出物 I，经分离后得到碳四及以上烃类流出物 II、乙烯产品、丙烯产品；(b) 至少一部分来自步骤(a) 的流出物 II 进入第二反应器与催化剂 II 接触，生成含有乙烯、丙烯及碳四以上烃的流出物 III，流出物 III 进入后续工段分离的技术方案，较好地解决了该问题，可用于增产乙烯、丙烯的工业生产中。

1、一种提高乙烯及丙烯收率的方法，以含氧化合物为原料，依次包括以下步骤：

a) 原料通过第一反应区与反应区内的催化剂I接触，生成含乙烯、丙烯及碳四以上烯烃的流出物I，经分离后得到碳四及以上烃类流出物II、乙烯产品和丙烯产品；

b) 至少一部分来自步骤(a)的流出物II进入第二反应器与催化剂II接触，生成含有乙烯、丙烯及碳四以上烃的流出物III，流出物III进入后续工段分离。

2、根据权利要求1所述提高乙烯及丙烯收率的方法，其特征在于催化剂I或催化剂II均选自硅磷铝型或ZSM型分子筛。

3、根据权利要求2所述提高乙烯及丙烯收率的方法，其特征在于所述催化剂I或催化剂II均选自SAPO-34分子筛或ZSM-5分子筛。

4、根据权利要求1所述提高乙烯及丙烯收率的方法，其特征在于含氧化合物选自甲醇或二甲醚中的至少一种。

5、根据权利要求1所述提高乙烯及丙烯收率的方法，其特征在于第一反应区的反应温度为200~580℃，反应压力为0.01~1.5MPa，反应空速为0.1~50小时⁻¹；第二反应区的反应温度为300~650℃，反应压力为-0.09~1.0MPa，反应空速为0.1~100小时⁻¹。

6、根据权利要求5所述提高乙烯及丙烯收率的方法，其特征在于第一反应区的反应温度为400~550℃，反应压力为0.02~1.0MPa，反应空速为0.5~30小时⁻¹；第二反应区的反应温度为400~580℃，反应压力为-0.08~0.8MPa，反应空速为0.2~50小时⁻¹。

7、根据权利要求1所述提高乙烯及丙烯收率的方法，其特征在于第一反应区或第二反应区均选自固定床、移动床、流化床、循环流化床或提升管反应器。

8、根据权利要求7所述提高乙烯及丙烯收率的方法，其特征在于第一反应区或第二反应区均选自流化床、循环流化床或提升管反应器。

提高乙烯及丙烯收率的方法

技术领域

本发明涉及一种提高乙烯及丙烯收率的方法，特别是关于采用至少两个反应区，实现提高甲醇或二甲醚催化反应中乙烯及丙烯收率的方法。

背景技术

石油化工是国民经济中重要的支柱产业，为工业、农业、交通和国防等部门提供大量化工原料，是国民经济中关联和带动性较强的产业部门之一。而丙烯与乙烯则是构成现代石油化工最为重要的两大基础原料。

乙烯的大宗下游产品主要有聚乙烯、环氧乙烷、乙二醇、聚氯乙烯、苯乙烯、醋酸乙烯等。乙烯产量的大小是衡量一个国家石化工业乃至国民经济发达程度的标志。丙烯主要用于生产聚丙烯、异丙苯、羰基醇、丙烯腈、环氧丙烷、丙烯酸、异丙醇等，其中聚丙烯占世界丙烯需求的一半以上。目前，世界上67%的丙烯来自蒸汽裂解生产乙烯的副产品，30%来自炼油厂催化裂化(FCC)生产汽、柴油的副产品，少量(约3%)由丙烷脱氢和乙烯-丁烯易位反应得到。预计未来乙烯及丙烯需求增长速度快于供应。

鉴于乙烯及丙烯的需求增长率较高，而传统的生产模式呈现“供不应求”的紧张状况，因此补充乙烯及丙烯需求需要借助于其他各种增产乙烯丙烯技术。

含氧化合物是用于制备烯烃的有前途的备选原料。特别有前途的含氧化合物原料是醇类如甲醇、二甲醚、甲乙醚、二乙醚、碳酸二甲脂、和甲酸甲脂。这些含氧化合物许多可通过发酵、或由天然气衍生的合成气、石油液体、碳质材料包括煤、再循环塑料、城市垃圾、或任何适合的有机材料生产。由于来源多种多样，含氧化合物将成为用于烯烃生产的经济来源。

一直以来，煤或天然气制合成气、合成气制甲醇和烯烃分离技术已经具有规模化成熟经验，但是由甲醇到烯烃的过程是合成气到烯烃这个工业链条的断点和难点，而该关键技术的解决可以由非石油资源生产基本有机原料乙烯、丙烯提供一条新的原料路线。尤其是近些年来，乙烯及丙烯的需求持续走高，而石油资源日趋匮乏的情况下。如何开辟出一条非石油资源生产乙烯，丙烯的煤化工新路线，对于极大地缓解我国石油供应紧张的局面，

促进我国重化工的跨越式发展和原料路线的结构性调整，具有重要的战略意义和社会、经济效益。

文献 CN1356299A，公开了一种由甲醇或二甲醚生产低碳烯烃的工艺方法及其系统。该工艺采用磷酸硅铝分子筛(SAPO-34)作为催化剂，利用气固并流下行式流化床超短接触反应器，催化剂与原料在气固并流下行式流化床超短接触反应器中接触、反应物流方向为下行；催化剂及反应产物出反应器后进入设置在该反应器下部的气固快速分离器进行快速分离；分离出的催化剂进入再生器中烧碳再生，催化剂在系统中连续再生，反应循环进行。该工艺二甲醚或甲醇的转化率大于 98%。

文献 CN1356299A，公开了一种由甲醇或二甲醚生产低碳烯烃的工艺方法及其系统。该工艺采用磷酸硅铝分子筛(SAPO-34)作为催化剂，利用气固并流下行式流化床超短接触反应器，催化剂与原料在气固并流下行式流化床超短接触反应器中接触、反应物流方向为下行；催化剂及反应产物出反应器后进入设置在该反应器下部的气固快速分离器进行快速分离；分离出的催化剂进入再生器中烧碳再生，催化剂在系统中连续再生，反应循环进行。该工艺二甲醚或甲醇的转化率大于 98%。但该方法存在乙烯及丙烯收率低的技术缺点。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是以往文献技术中存在目的产品乙烯丙烯收率低及选择性低的问题，提供一种新的提高乙烯及丙烯收率的方法。该方法具有目的产品乙烯、丙烯收率高，选择性好的优点。

为了解决上述技术问题，本发明采用的技术方案如下：一种提高乙烯及丙烯收率的方法，以含氧化合物为原料，依次包括以下步骤：(a)原料通过第一反应区与反应区内的催化剂I接触，生成含乙烯、丙烯及碳四以上烯烃的流出物I，经分离后得到碳四及以上烃类流出物II、乙烯产品和丙烯产品；(b)至少一部分来自步骤(a)的流出物II进入第二反应器与催化剂II接触，生成含有乙烯、丙烯及碳四以上烃的流出物III，流出物III进入后续工段分离。

上述技术方案中催化剂I或催化剂II均选自硅磷铝型或 ZSM 型分子筛；优选方案选自 SAPO-34 分子筛或 ZSM-5 分子筛。含氧化合物优选方案选自甲醇或二甲醚中的至少一种。第一反应区的反应温度为 200~580℃，反应压力为 0.01~1.5MPa，反应空速为 0.1~50 小时⁻¹；第二反应区的反应温度为 300~650℃，反应压力为-0.09~1.0MPa，反应空速为 0.1~100 小时⁻¹。第一反应区的反应温度优选范围为 400~550℃，反应压力优选范围为 0.02~1.0MPa，反应空速优选范围为 0.5~30 小时⁻¹；第二反应区的反应温度优选范围为 400~580℃，反应压力优选范围为-0.08~0.8MPa，反应空速优选范围为 0.2~50 小时⁻¹。第一反应

区或第二反应区均选自固定床、移动床、流化床、循环流化床或提升管反应器。第一反应区或第二反应区优选方案均选自流化床、循环流化床或提升管反应器。

含氧化合物如甲醇或二甲醚催化反应生成乙烯及丙烯的同时,不可避免要生成碳四及其以上烃类,影响乙烯丙烯的选择性及收率;提高乙烯丙烯收率或调节丙烯乙烯比的方法除催化剂种类的选择性外,工艺条件的选择或工艺流程的合理安排也是有效手段。本发明中将含氧化合物催化反应的生成物经分离后得到至少一部分碳四及以上烃类副产物进入至少第二个反应区进行反应,生成乙烯及丙烯,达到提高乙烯及丙烯收率的目的。

采用本发明的技术方案,在第一反应器采用 SAPO-34 分子筛催化剂,快速流化床反应器,第二反应器采用 SAPO-34 分子筛催化剂,采用提升管反应器,第一反应区的反应温度为 400~550℃,反应压力为 0.02~1.0MPa,反应空速为 0.5~30 小时⁻¹;第二反应器的反应条件反应温度为 400~580℃,反应压力为-0.08~0.8MPa,反应空速为 0.2~50 小时⁻¹条件下,乙烯及丙烯双烯收率可达 45%以上,取得了较好的技术效果。

下面通过实施例对本发明作进一步的阐述,但不应当以任何方式作为本发明的限制。

具体实施方式

【实施例 1】

以甲醇为原料,第一反应器采用快速流化床反应器,以 SAPO-34 分子筛为催化剂,第二反应器采用固定床反应器,以 ZSM-5 分子筛为催化剂,第一反应器反应温度为 460℃,反应空速为 7 小时⁻¹,反应压力为 0.1MPa;第二反应器反应温度为 480℃,反应空速为 8 小时⁻¹,反应压力为 0.11MPa。实验中,第一反应器反应产物经分离后,其余碳四及以上烃类进入第二反应器反应,总反应结果为:甲醇转化率 98%,乙烯收率 46.5%,丙烯收率 36.7%。

【实施例 2】

以二甲醚为原料,第一反应器采用快速流化床反应器,以 SAPO-34 分子筛为催化剂,第二反应器采用提升管反应器,以 SAPO-34 分子筛为催化剂,第一反应器反应温度为 560℃,反应空速 35 小时⁻¹,反应压力为 0.5MPa;第二反应器反应温度为 570℃,反应空速为 20 小时⁻¹,反应压力为 0.01MPa。实验中,第一反应器反应产物经分离后,丁烯-1 及丁烯-2 全部进入第二反应器反应,其余碳四及以上烃类进入第三反应器反应,实验中,第一反应器反应产物经分离后,其余碳四及以上烃类进入第二反应器反应,总反应结果为:二甲

醚转化率 89%，乙烯收率 35.2%，丙烯收率 30.3%。

【实施例 3】

以二甲醚为原料，水为稀释剂，二甲醚与水的质量比为 1：2，第一反应器采用提升管反应器，以 SAPO-34 分子筛为催化剂，第二反应器采用提升管反应器，以 SAPO-34 分子筛为催化剂，第一反应器反应温度 510℃，空速 25 小时⁻¹，反应压力为 1.2MPa；第二反应器反应温度 600℃，反应空速 10 小时⁻¹，反应压力为 1.5MPa。实验中，第一反应器反应产物经分离后，其余碳四及以上烃类进入第二反应器反应，总反应结果为：二甲醚转化率 95%，乙烯收率 44.2%，丙烯收率 33.1%。

【实施例 4】

以二甲醚及甲醇为原料，二甲醚与甲醇质量比为 1：1，第一反应器采用提升管反应器，以 SAPO-34 分子筛为催化剂，第二反应器采用提升管反应器，以 SAPO-34 分子筛为催化剂，第一反应器反应温度为 500℃，反应空速为 4 小时⁻¹，反应压力为 0.1MPa；第二反应器反应温度为 530℃，反应空速为 15 小时⁻¹，反应压力为 0.3MPa。实验中，第一反应器反应产物经分离后，其余碳四及以上烃类进入第二反应器反应，总反应结果为：甲醇及二甲醚总转化率 100%，乙烯收率 47.1%，丙烯收率 40.1%。

【实施例 5】

以二甲醚为原料，第一反应器采用流化床反应器，以 SAPO-34 分子筛为催化剂，第二反应器采用固定床反应器，以 ZSM-5 分子筛为催化剂，第一反应器反应温度为 480℃，反应空速为 2 小时⁻¹，反应压力为 0.02MPa；第二反应器反应温度为 530℃，反应空速为 5 小时⁻¹，反应压力为-0.05MPa。实验中，第一反应器反应产物经分离后，其余碳四及以上烃类进入第二反应器反应，总反应结果为：二甲醚转化率 100%，乙烯收率 46.1%，丙烯收率 41.7%。

【实施例 6】

以二甲醚为原料，第一反应器采用流化床反应器，以 SAPO-11 分子筛为催化剂，第二反应器采用流化床反应器，以 SAPO-11 分子筛为催化剂，第一反应器反应温度为 530℃，反应空速为 4 小时⁻¹，反应压力为 0.04MPa；第二反应器反应温度为 460℃，反应空速

为 1 小时^{-1} ，反应压力为 0.08 MPa 。实验中，第一反应器反应产物经分离后，其余碳四及以上烃类进入第二反应器反应，总反应结果为：二甲醚转化率 100%，乙烯收率 20.7%，丙烯收率 50.8%。

【比较例 1】

参照实施例 1 的各个步骤及反应条件，只是采用单独的第一反应器进行反应，反应结果为：甲醇转化率 97%，丙烯收率 35%。

【比较例 2】

参照实施例 4 的各个步骤及反应条件，只是采用单独的第一反应器进行反应，反应结果为：甲醇及二甲醚总转化率 99%，丙烯收率 41%。