



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101172917 B

(45) 授权公告日 2010.09.01

(21) 申请号 200610117863.2

(22) 申请日 2006.11.02

(73) 专利权人 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
专利权人 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 杨为民 刘俊涛 钟思青 朱志焱
刘红星

(74) 专利代理机构 上海浦东良风专利代理有限
责任公司 31113
代理人 张惠明

(56) 对比文件

CN 1352627 A, 2002.06.05, 实施例 1.
WO 2005/095308 A1, 2005.10.13, 说明书
[0001]-[0021]、[0110]-[0180] 段.
WO 2005/051872 A1, 2005.06.09, 说明书
[0001]-[0006]、[0018]-[0019]、[0152]-[0191]、
[0284]-[0300] 段.
CN 1489563 A, 2004.04.14, 全文.

审查员 孟超

(51) Int. Cl.

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

B01J 29/40 (2006.01)

B01J 29/18 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

生产乙烯和丙烯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生产乙烯和丙烯的方法。主要解决以往技术中催化剂的寿命较短、能耗大的技术问题。本发明通过采用以甲醇、二甲醚和乙醇为原料,其中甲醇与二甲醚的重量比为 0 ~ 100 : 100 ~ 0,甲醇和二甲醚重量与乙醇重量比为 0.5 ~ 6 : 1,在反应温度为 400 ~ 580℃,反应重量空速为 0.1 ~ 20 小时⁻¹,反应压力为 0.01 ~ 2MPa 条件下,原料与结晶硅铝酸盐催化剂接触,生成含有乙烯和丙烯的反应流出物,经分离得到乙烯和丙烯产品的技术方案,较好地解决了该问题,可用于乙烯和丙烯的工业生产中。

1. 一种生产乙烯和丙烯的方法,以甲醇、二甲醚和乙醇为原料,其中甲醇与二甲醚的重量比为 $0 \sim 100 : 100 \sim 0$, 甲醇和二甲醚重量与乙醇重量比为 $0.5 \sim 6 : 1$, 在反应温度为 $400 \sim 580^{\circ}\text{C}$, 反应重量空速为 $0.1 \sim 20 \text{ 小时}^{-1}$, 反应压力为 $0.01 \sim 2\text{MPa}$ 条件下, 原料与结晶硅铝酸盐催化剂接触, 生成含有乙烯、丙烯的反应流出物, 经分离得到乙烯、丙烯产品; 其中, 结晶硅铝酸盐催化剂为选自硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 $40 \sim 400$ 的 ZSM-5 分子筛、硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 $20 \sim 600$ 的 β 分子筛或硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 $20 \sim 600$ 的丝光沸石中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述生产乙烯和丙烯的方法, 其特征在于反应温度为 $450 \sim 510^{\circ}\text{C}$, 反应重量空速为 $0.5 \sim 10 \text{ 小时}^{-1}$, 反应压力为 $0.05 \sim 1\text{MPa}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述生产乙烯和丙烯的方法, 其特征在于甲醇和二甲醚重量与乙醇重量比为 $0.5 \sim 3 : 1$ 。

生产乙烯和丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产乙烯和丙烯的方法,特别是关于乙醇为稀释剂的甲醇与二甲醚催化转化生产乙烯和丙烯的方法。

[0002] 背景技术

[0003] 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。

[0004] 丙烯主要用于生产聚丙烯、异丙苯、羧基醇、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。预计未来丙烯需求增长速度快于供应。

[0005] 鉴于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,因此补充丙烯需求需要借助于其他各种增产丙烯新技术。

[0006] 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。

[0007] 文献 CN1166478A,公开一种由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃的方法,该方法以磷酸铝分子筛为催化剂,采用上行式密相床循环流化式工艺方法,在优选的反应温度 $500 \sim 570^{\circ}\text{C}$,空速 $2 \sim 6 \text{ 小时}^{-1}$ 及 $0.01 \sim 0.05\text{MPa}$ 条件下,使甲醇或二甲醚裂解制取乙烯、丙烯等低碳烯烃。该方法一方面,温度较高,目的产物的选择性低,同时采用流化床技术具有投资成本及操作成本较高的技术缺点。

[0008] 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%。但该方法同样存在乙烯丙烯选择性低、投资成本及操作成本较高的技术缺点。

[0009] 文献 CN1704390A 公开了一种甲醇转化制烯烃的方法,该方法采用 Zn-SAPO-34 分子筛以及粘结剂作为甲醇转化制烯烃的催化剂,在反应温度 $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$,反应压力为常压,甲醇重量空速为 $1.0 \sim 10 \text{ 小时}^{-1}$,水/甲醇重量比为 $0 \sim 5$ 条件下反应生成低碳烯烃。该方法催化剂寿命短,需借助流化床工艺,流程复杂。

[0010] 上述文献报道的技术,主要存在催化剂的寿命较短,需要采用流化床技术,投资高,能耗大等问题。

[0011] 本发明所要解决的技术问题是克服以往文献技术中存在的催化剂的寿命较短,投资高,能耗大的问题,提供一种新的生产乙烯和丙烯的方法。该方法具有催化剂稳定性好,能量有效利用率高,丙烯收率高的优点。

[0012] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种生产乙烯和丙烯的方法,以甲醇、二甲醚和乙醇为原料,其中甲醇与二甲醚的重量比为 $0 \sim 100 : 100 \sim 0$,甲醇和二甲醚重量与乙醇重量比为 $0.5 \sim 6 : 1$,在反应温度为 $400 \sim 580^{\circ}\text{C}$,反应重量空速为 $0.1 \sim 20 \text{ 小时}^{-1}$,反应压力为 $0.01 \sim 2\text{MPa}$ 条件下,原料与结晶硅铝酸盐催化剂接触,生成含有乙烯、丙烯的反应流出物,经分离得到乙烯、丙烯产品;其中,结晶硅铝酸盐催化剂为选自硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 $40 \sim 400$ 的 ZSM-5 分子筛、硅铝摩尔比 $8\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 $20 \sim 600$ 的 β 分子筛或硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 $20 \sim 600$ 的丝光沸石中的至少一种。

[0013] 上述技术方案中反应温度优选范围为 $450 \sim 510^{\circ}\text{C}$,反应重量空速优选范围为 $0.5 \sim 10 \text{ 小时}^{-1}$,反应压力优选范围为 $0.05 \sim 1\text{MPa}$;甲醇和二甲醚重量与乙醇重量比优选范围为 $0.5 \sim 3 : 1$ 。

[0014] 本发明中采用乙醇为稀释剂,实现了甲醇与二甲醚的催化转化制乙烯和丙烯的反应。由于甲醇及二甲醚制取低碳烯烃是强放热过程,对于采用固定床工艺而言,脱水过程的集中放热可以导致催化剂床层较高的温升,尤其催化剂活性中心的温度可能高出催化剂表观温度几十度甚至 100°C 以上,而过高的局部温升对催化剂寿命的影响是非常致命的,尤其可大大加剧催化剂结焦失活过程,稳定周期缩短。同时,集中强放热对于反应器设计及工程放大也带来较大难度,并附带增大较多的能耗。而乙醇脱水制乙烯过程是强吸热反应,反应过程具有较高的绝热温降。本发明中充分结合乙醇脱水及甲醇与二甲醚制烯烃反应特点及本质,将两反应在同一反应器中进行,通过原料量的合理配比,使反应吸热、放热量处于平衡状态,避免了催化剂床层温度的飞升,有效保护了催化剂,延长了催化剂寿命,提高了稳定性。同时,由于两反应的吸热量与放热量原位互补,使反应热量在反应过程中就得到了有效利用。乙醇脱水反应过程与甲醇及二甲醚的催化转化制乙烯、丙烯反应的协同作用对提高乙烯及丙烯的收率也具有显著促进作用。

[0015] 采用本发明的技术方案,在结晶硅铝酸盐 ZSM-5 分子筛硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 $40 \sim 400$,反应温度为 $450 \sim 510^{\circ}\text{C}$,反应重量空速为 $0.5 \sim 10 \text{ 小时}^{-1}$,反应压力为 $0.05 \sim 1\text{MPa}$,甲醇和二甲醚原料与乙醇重量比为 $0.5 \sim 3 : 1$ 的条件下,丙烯收率率可达 45% ,催化剂寿命可超过 450 小时 ,取得了较好的技术效果。

[0016] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0017] 【实施例 1 ~ 5】

[0018] 按照硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 100 的比例配置含硅、铝、模板剂和水的料浆,室温下搅拌 24 小时 。然后在 $110 \sim 230^{\circ}\text{C}$ 的温度下晶化 $40 \sim 100 \text{ 小时}$,之后将晶化液进行洗涤、烘干、焙烧后即得到 ZSM-5 分子筛。将 100 克 的 ZSM-5 分子筛加入 60 克 硅胶混合后,挤出成型,并在 200°C 烘干, 530°C 焙烧后制得反所需硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 100 的 ZSM-5 型

催化剂。

[0019] 将制得的 ZSM-5 分子筛催化剂 3 克放入内径为 18 毫米的固定床反应器内, 实验前通氮气在 550°C 活化 2 小时后降温至反应温度, 实验中使用的原料中二甲醚与甲醇与乙醇重量比为 0 : 5 : 1, 在反应温度为 480°C, 以表压计反应压力 0.02MPa 条件下, 甲醇不同空速条件下反应的结果如表 1 :

[0020] 表 1 不同空速反应结果

[0021]

编号	1	2	3	4	5
空速, 小时 ⁻¹	1.13	2.74	3.81	4.93	6.63
乙烯收率, %	20.15	19.33	17.76	15.81	14.63
丙烯收率, %	40.88	42.57	44.59	45.84	47.45
甲醇转化率, %	100	100	99.87	99.35	98.93
乙醇转化率, %	100	100	100	99.87	99.35

[0022] 【实施例 6 ~ 11】

[0023] 按照实施例 1 的各个步骤及操作条件, 只是改变 :ZSM-5 分子筛催化剂的硅铝摩尔比 SiO₂/Al₂O₃ 为 200。实验中使用的原料中二甲醚与甲醇与乙醇重量比为 0 : 5 : 1, 在甲醇重量空速为 0.8 小时⁻¹, 以表压计反应压力 0.05MPa 条件下, 不同反应温度的结果如表 2 :

[0024] 表 2 不同反应温度的结果

[0025]

编号	6	7	8	9	10	11
温度, °C	559	530	478	449	429	404
乙烯收率, %	27.99	25.77	22.03	20.09	18.01	18.05
丙烯收率, %	41.47	43.38	45.15	42.66	39.99	37.39
甲醇转化率, %	100	100	100	99.87	97.53	91.21
乙醇转化率, %	100	100	100	100	99.70	99.50

[0026] 【实施例 12】

[0027] 按照实施例 1 的各个步骤及操作条件,只是改变:ZSM-5 分子筛催化剂的硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 400。实验中使用的原料中甲醇与二甲醚与乙醇重量比为 2 : 2 : 1,在甲醇与二甲醚重量空速为 10 小时⁻¹,以表压计反应压力 0.5MPa,温度 550℃条件下,乙烯收率为 24.73%,丙烯收率 44.5%,甲醇与二甲醚总转化率为 100%,乙醇转化率为 100%。

[0028] 【实施例 13】

[0029] 按照实施例 1 的各个步骤及操作条件,只是改变:ZSM-5 分子筛催化剂的硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 50。实验中使用的原料中甲醇与二甲醚与乙醇重量比为 6 : 3 : 2,在甲醇与二甲醚重量空速为 18 小时⁻¹,以表压计反应压力 1.5MPa,温度 580℃条件下,乙烯收率为 24.18%,丙烯收率 43.41%,原料甲醇与二甲醚总转化率为 100%,乙醇转化率为 100%。

[0030] 【实施例 14】

[0031] 按照实施例 1 的各个步骤及操作条件,只是改变:催化剂为硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 300 的 β 沸石。实验中使用的原料中甲醇与二甲醚与乙醇重量比为 1 : 7 : 4,在甲醇与二甲醚重量空速为 0.5 小时⁻¹,以表压计反应压力 0.1MPa,温度 450℃条件下,乙烯收率为 37.21%,丙烯收率 36.87%,原料甲醇与二甲醚总转化率为 98.96%,乙醇转化率为 100%。

[0032] 【实施例 15】

[0033] 按照实施例 1 的各个步骤及操作条件,只是改变:催化剂为硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 150 的丝光沸石。实验中使用的原料中甲醇与二甲醚与乙醇重量比为 1 : 4 : 1.5,在甲醇与二甲醚重量空速为 0.8 小时⁻¹,以表压计反应压力 0MPa,温度 480℃条件下,乙烯收率为 27.22%,丙烯收率 39.95%,原料甲醇与二甲醚总转化率为 100%,乙醇转化率为 100%。

[0034] 【实施例 16】

[0035] 按照实施例 1 的各个步骤及操作条件,只是改变:催化剂为硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 150 的丝光沸石。实验中使用的原料中甲醇与二甲醚与乙醇重量比为 1 : 0 : 1,在甲醇重量空速为 3.1 小时⁻¹,以表压计反应压力 0MPa,温度 500℃条件下,乙烯收率为 29.22%,丙烯收率 40.35%,甲醇转化率为 100%,乙醇转化率为 100%。

[0036] 【实施例 13】

[0037] 按照实施例 1 的各个步骤及操作条件,只是改变:ZSM-5 分子筛催化剂的硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 160。实验中使用的原料中甲醇与乙醇重量比为 6 : 0.2,在甲醇重量空速为 1.0 小时⁻¹,以表压计反应压力 0.2MPa,温度 480℃条件下,随时间变化乙醇转化率为 100%,乙烯收率、丙烯收率及甲醇转化率反应结果如表 3 所示:

[0038] 表 3 随时间变化反应结果

[0039]

反应时间,小时	乙烯收率	丙烯收率	甲醇转化率
1.27	18.61	44.78	98.95
20.55	18.69	44.72	99.08
70.78	18.92	45.14	99.26
92.03	18.76	45.17	99.35
120.28	18.73	45.11	99.05
140.53	19.01	44.91	99.30
180.82	18.73	45.55	99.29

反应时间,小时	乙烯收率	丙烯收率	甲醇转化率
203.08	18.96	45.1	100
225.5	18.38	45.33	99.32
267.1	18.15	45.8	99.44
290.9	18.50	45.17	99.28
310.42	17.97	45.45	100
340.68	18.32	44.68	99.47
360.98	18.85	44.73	99.69
380.25	19.45	45.82	100
400.57	18.98	45.67	99.13
416.85	18.37	44.67	99.97
432.18	17.19	44.21	98.83
442.47	17.74	43.65	98.61
454.05	17.61	42.45	97.03
465.07	17.48	42.28	96.84
480.1	17.54	42.22	95.80
490.05	16.75	40.82	95.42
500.1	14.38	36.63	95.17
510.5	12.47	34.42	94.09
535.93	9.38	32.29	92.41