



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101163541 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 200580046232. X

C10G 50/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 10. 28

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

0411961 2004. 11. 09 FR

FR 2129913 A, 1972. 11. 03, 说明书第 2 页第 20 — 32 行, 第 3 页第 25 行 — 第 4 页第 28 行, 第 6 页第 5 — 26 行, 附图 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 07. 09

CN 1390916 A, 2003. 01. 15, 第 3 页具体实施方式、图 1.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/FR2005/002721 2005. 10. 28

US 6919049 B2, 2005. 07. 19, 第 6 栏第 50 行至第 8 栏第 55 行, 附图 1.

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/051185 FR 2006. 05. 18

CN 1045411 A, 1990. 09. 19, 第 19 页第 15 行至第 20 页第 24 行, 附图.

(73) 专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃马迈松

审查员 刘天佐

(72) 发明人 S · 洛雷特 P · 方特 S · 拉科姆贝

L · 西蒙

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司 72001

代理人 刘维升 林森

(51) Int. Cl.

B01J 8/00 (2006. 01)

B01J 8/04 (2006. 01)

B01J 8/08 (2006. 01)

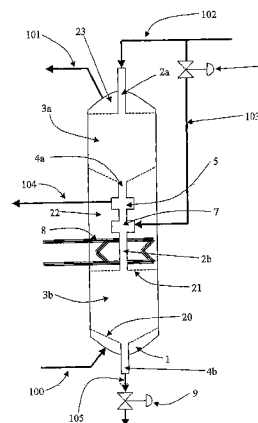
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54) 发明名称

在每一区中添加再生或新鲜催化剂的多区移动床反应装置

(57) 摘要

本发明涉及可以进行高吸热或放热反应的具有分级反应区的反应装置。由于在每一反应区的进口处补充了新鲜或再生催化剂, 该装置减小了这些反应区之间的催化活性的不一致, 并且提供了联合的换热器。本发明还涉及使用该装置的化学转化方法, 例如放热或吸热气相和 / 或液相反应, 尤其用于制备柴油馏分的 C2-C12 馏分的低聚反应。



1. 包括沿着基本上垂直的轴伸长的形状的催化反应器的反应装置, 其中该反应器包括相同直径的几个垂直分级的催化反应区, 该反应器适合于循环连续下行至每一反应区中的至少一种移动床颗粒催化剂, 包括在反应器的底部引入反应流体的装置 (100) 和在反应器的顶部排出所述反应流体的装置 (101), 在反应器顶部引进新鲜或再生催化剂的装置 (102), 以及在该反应室的下部排出用过的催化剂的装置 (105), 其中该反应器尤其包括:

a) 上反应区 Za(3a) 和刚好位于反应区 Za 之下的反应区 Zb(3b), 其中反应区 Za 和 Zb 是一方面通过反应流体通道和另一方面通过催化剂从反应区 Za 到反应区 Zb 的通道而直接连接的两个连续反应区,

b) 用于在上反应区 Za(3a) 从反应器的顶部引入再生催化剂和 / 或新鲜催化剂的装置 (2a),

c) 在反应区 Za(3a) 和 Zb(3b) 之间的、用于收集由上反应区 Za 获得的用过的催化剂的在所述反应器中的装置 (4a), 装置 (4a) 连接于:

d) 在用于收集用过的催化剂的所述装置 (4a) 和中间区 Za(3a) 下面的、用于将这样收集的用过的催化剂的至少一部分与经由管道 (103) 引入的添加的新鲜催化剂或再生催化剂混合的在所述反应器中的装置 (7), 该用于混合的装置连接于:

e) 管道 (103), 其位于催化剂从区 Za(3a) 到区 Zb(3b) 的所述通道的外部, 和

f) 用于在反应区 Zb(3b) 中引入在所述用于混合的装置中这样形成的催化剂混合物的装置。

2. 根据权利要求 1 所述的装置, 包括连接于所述收集装置的、用于排出由上反应区 Za 获得的所述用过的催化剂的一部分的装置 (104)。

3. 根据权利要求 1 和 2 的至少一项所述的装置, 其中两个连续反应区 Za 和 Zb 通过一环路连接, 该环路用于循环流经所述反应器内部或外部的换热装置 (8) 的反应流体。

4. 根据权利要求 3 所述的装置, 其中所述换热装置 (8) 位于反应器内部, 在位于两个连续反应区 Za 和 Zb 之间的中间区 (22) 中。

5. 根据权利要求 4 所述的装置, 其中所述换热装置 (8) 是位于所述中间区中催化剂从反应区 Za 到反应区 Zb 的路径的缩窄段的换热器。

6. 根据权利要求 1 至 2 的任一项所述的装置, 其中所述中间区包括用于引入一种或多种附加反应流体 (106) 和将该一种或多种流体与在连续反应区 Za 和 Zb 之间循环的反应流体混合的装置 (10)。

7. 使用根据权利要求 1-6 的任一项所述的装置化学转化烃原料的方法。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 用于具有 2-12 个碳原子的烯烃原料的低聚。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中压力为 0.1-10MPa, 温度是 40-600°C, 小时体积流速 VVH 为 0.01-100h⁻¹, 其中该催化剂在每一反应区中以 1cm/h 到 200cm/h 的速度循环。

10. 根据权利要求 7-9 的任一项所述的方法, 其中下列操作条件进行选择: 温度, 压力, VVH, 以便将每一反应区内的温度变化限制在 2-50°C 之间的一个或多个值。

在每一区中添加再生或新鲜催化剂的多区移动床反应装置

技术领域

[0001] 本发明涉及其内部进行至少一种具有显著热效应的催化反应的反应装置,该热效应通常是放热(所谓的放热反应)或有时为吸热(所谓的吸热反应)。

[0002] 本发明还涉及烯烃原料的低聚方法(即,限于基本上 2-6 个单体或基本分子的聚合或加成)。本发明尤其涉及一种烯烃加成到存在于原料的另一化合物,例如烯烃,含硫化合物,含氮化合物或芳烃分子上的反应,其中所述加成反应的目的是提高该化合物的分子量。

[0003] 本发明更具体地涉及由含有 2-12 个碳原子,优选 3-7 个碳原子,更尤其 4-6 个碳原子的烯烃馏分起始的低聚反应,其中该低聚反应可以制备汽油、柴油或润滑剂馏分,更尤其柴油馏分的烃类。

[0004] 本发明涉及一种反应装置,包括具有垂直叠置并被换热区分隔的几个反应区和每一反应区可以供给催化剂(包括添加再生或新鲜催化剂)的反应器。

背景技术

[0005] 专利 US 2002/0011428A1 描述了用于实施加氢处理反应的多级移动床反应器。一个系统,其它专利的对象(尤其专利 US5076908)使得可以从每一级反应器连续或间歇添加和排出催化剂。原料从一级反应器流入到下一级反应器。相反,一级的催化剂不流入到下一级。结果发现,这种系统还能用于实施低聚反应。而且,上述系统不能有效控制每一反应区内的温度分布。

[0006] 专利 WO 02/04575 描述了在沸石上的低聚方法,采用能够用于进行该低聚反应的管式固定床反应器或任何其它反应器。该专利描述了可以从反应器中连续或间歇添加和排放催化剂的方法。相反,监控反应的放热性的问题没有被解决。

[0007] 专利 EP1236506A1 描述了设有内部换热器的具有小床层厚度的多级反应器,主要在长链烷烃的脱氢反应的范围内使用。该系统可以精确控制每一反应区内的温度。

[0008] 描述了叠置或多级反应器的上述两篇专利申请然而没有描述可以在不同级或不同反应器之间保持足够和/或充分均匀的催化剂活性的手段。

[0009] 通常,催化剂,尤其用于通过低聚生产柴油馏分的包括沸石的催化剂的钝化是很快。因此,需要规则地起动催化剂的替换以保持就选择性和收率来说的反应器的性能水平。用于带有催化剂循环和再生(连续或间歇)的催化反应的技术是由室内含有的大量催化剂颗粒组成的移动床的技术,其中所述催化剂颗粒在重力作用下从反应器顶部移动到反应器的底部(在非常低的平均速度下,连续或间歇)。该催化剂颗粒常常具有基本上球形形状以促进它们的流动,典型尺寸为 0.5-5mm,优选 1-4mm 的直径。该技术使得可以在反应器的操作期间用新鲜或再生催化剂在反应器顶部逐渐替换催化剂。

[0010] 催化剂的循环速率被限制,然而,在消耗催化剂的反应器底部的活性通常比催化剂再生的反应器顶部要低得多。这导致了各反应区的催化活性的不同,引起转化率和/或选择性的损失。

[0011] 此外,对于具有强吸热性或强放热性(例如低聚反应)的反应,优选在反应装置,尤其反应器内安装用反应流体换热的装置,以便将反应器进口和出口之间的温差保持在所需界限内。

[0012] 本发明描述了一种反应装置和使用该装置化学转化烃类的方法,可以防止或限制催化活性的差异,尤其具有既定的催化剂再生容量(必需限制的),以及提供了解决与实施强放热或吸热反应,尤其低聚反应有关的问题的最佳方法。

[0013] 发明概述

[0014] 以下将用在烯烃原料(常常包括20-100wt%的烯烃)范围内烯烃的放热低聚反应的特定例子来说明本发明,但本发明的应用领域可延伸至在气相和/或液相中的所有吸热或放热反应,这些反应通常需要保持催化活性和热监控,尤其是一种烯烃加成到存在于该原料中的另一化合物如烯烃、含硫化合物、含氮化合物或芳烃分子上的反应,其中所述加成反应目的在于提高该化合物的分子量。

[0015] 尤其,该装置尤其适合于实施含有2-12个碳原子,优选3-7个碳原子,更优选4-6个碳原子的烯烃馏分的低聚反应,可以获得在汽油、柴油或润滑油馏分范围内的烃类,更尤其柴油馏分的烃类,典型的蒸馏范围是160-370℃,尤其200-365℃。

[0016] 重要的是避免不同反应区之间的催化活性的显著差异,这会产生转化率损失。

[0017] 另外,该低聚反应是强放热的。温度太高促进了低聚化合物的裂解反应,因此是不理想的。

[0018] 在某些反应区中的温度太低限制了至充分重质的化合物的转化,这种充分重质的化合物是柴油馏分的组合物所寻求的。因此希望精确监控各个反应区内的温度。尤其,可以有利地根据所述反应区内的催化剂的活性来调节催化反应区的温度水平。

[0019] 为了解决上述技术问题,本发明提出了一种反应装置,其包括用于保持有效催化活性、在不同反应区之间具有很小差异的装置,通常在各反应区的进口添加新鲜或再生催化剂,以便与由上游反应区获得的(部分)用过的催化剂的至少一部分混合。本发明还提出了在用于添加新鲜或再生催化剂的催化剂路径的缩窄部整合了用于加热或冷却反应流体的热装置的该装置的一个优选变型。

[0020] 与现有技术相比,选择性和转化率因此显著提高,尤其对于低聚反应来说。

[0021] 本发明还提出了在该装置进行化学反应的方法,尤其烯烃原料低聚的方法。

[0022] 附图简要说明

[0023] 图1示出了反应装置的基本构造图。

[0024] 图2示出了在两个反应区之间注入附加反应流体的反应装置的一个变型的图。

[0025] 图3示出了在反应室外部包括至少一部分换热装置的反应装置的一个变型的图。

[0026] 发明详述

[0027] 参考图1-3可以更好地理解本发明,这些图说明了本发明的不同实施方案,然而,不限制本发明的范围。

[0028] 本发明的基本构造用图1来说明。

[0029] 一般来说,本发明涉及一种反应装置,包括沿着基本上纵轴的伸长形状的催化反应器,其中该反应器在同一室内包括几个垂直分级的催化反应区,该反应器适于循环在每一反应区中连续下行的至少一种移动床颗粒催化剂,包括引入装置(100)和排出反应流体

的装置 (101), 在反应室顶部引进新鲜或再生催化剂的装置 (102), 以及在该反应室的下部排出用过的催化剂的装置 (105), 其中该反应器尤其包括:

[0030] a) 上反应区 Za(3a) 和刚好位于反应区 Za 之下的反应区 Zb(3b), 其中反应区 Za 和 Zb 是一方面通过反应流体通道和另一方面通过催化剂从反应区 Za 到反应区 Zb 的通道而直接连接的两个连续反应区,

[0031] b) 用于在上反应区 Za(3a) 引入再生催化剂和 / 或新鲜催化剂 (102) 的装置 (2a),

[0032] c) 用于收集由上反应区 Za 获得的用过的催化剂的装置 (4a), 装置 (4a) 连接于:

[0033] d) 诸如混合室 (7) 之类的装置, 用于将这样收集的用过的催化剂的至少一部分与添加的新鲜催化剂或再生催化剂混合, 该装置连接于:

[0034] e) 用于在反应区 Zb(3b) 中引入这样形成的催化剂混合物的装置。

[0035] 根据本发明, 两个反应区 Za 和 Zb 是连续反应区, 这意味着这些反应区之一的流出物进给另一个反应区, 而不通过其它反应区。它们一般通过催化剂通道的缩窄处来分隔, 位于由 Za 获得的 (通常部分) 用过的催化剂的集合处。

[0036] 本发明通过添加再生和 / 或新鲜催化剂使得可以提高进给 Zb 区的催化剂的催化活性和因此减小各反应区之间的催化活性差。

[0037] 如图 1 所示的装置优选包括连接于收集装置的用于排出从上反应区 Za 获得的所述用过的催化剂的一部分的装置 (104)。这使得在引入再生和 / 或新鲜催化剂之前消除一部分 (例如 10-70%, 通常 15-50%) 的用过的催化剂。

[0038] 因此, 通常在不显著增加进入 Zb 的催化剂的总流速的情况下, 甚至通过保持在 Za 和 Zb 中循环的催化剂的流速恒定, 进给 Zb 的混合物中的催化剂的平均活性也提高。在恒定的新鲜和 / 或再生催化剂的总流速下, 本发明使得可以获得不同反应区之间的催化活性的一定再平衡。

[0039] 该添加的再生和 / 或新鲜催化剂还可以例如占在反应器顶部进给 Za 或者进给 Zb 的催化剂的 10-70%, 通常 15-50%。

[0040] 通常, 两个连续反应区 Za 和 Zb 通过一环路连接, 该环路用于循环流经所述反应器内部或外部的换热装置 (8) 的反应流体, 该换热装置 (8) 例如是用于加热或冷却反应流体的加热炉或换热器 (通常具有辅助热流体)。优选地, 该换热装置 (8) 被设置在反应器内部, 在位于两个连续反应区 Za 和 Zb 之间的中间区中。这能够有利地是在催化剂从反应区 Za 到反应区 Zb 的路径的缩窄处的、位于中间区的换热器。

[0041] 任选地, 中间区包括用于引入一种或多种附加反应流体 (106) 的装置 (10) 和用于将该一种或多种流体与在连续反应区 Za 和 Zb 之间循环的反应流体混合的装置。尤其有用的是, 添加新化学试剂来进行在上游反应区中进行的反应之后的反应, 例如芳烃分子或芳烃化合物的混合物的烷基化反应, 和 / 或引入富含氢的气体 (包括 50mol% 以上和通常 70mol% 以上的 H_2) 以增加所存在的氢量。该气体在返回到下游反应区之前还可以具有加热或更通常冷却流出物的热效应。

[0042] 本申请中所述的本发明的装置及其所有变型尤其可以在烃类化学转化的方法, 尤其具有 2-12 个碳原子的烯烃原料的低聚方法的范围内使用, 其中所述方法构成本发明的另一个目的。

[0043] 在这种方法中, 尤其低聚方法中, 典型条件如下所示: 压力为 0.1-10MPa, 优

选 0.3–7MPa, 温度为 40–600 °C, 优选 60–400 °C, 小时体积流量 VVH 为 0.01–100h⁻¹, 优选 0.4–30h⁻¹, 以及该催化剂在每一反应区中以 1cm/h 到 200cm/h 和优选 2cm/h 到 100cm/h 的速度 (平均) 循环。

[0044] 本发明尤其适合于以下的方法, 其中下列操作条件进行选择: 温度, 压力, VVH, 以便将每一反应区内的温度变化限制在 2–50 °C 之间的一个或多个值。

[0045] 附图的详细说明:

[0046] 现在再次参考图 1。在所示装置中, 该催化剂向下流经所有反应区, 原料也流经所有反应区, 但与催化剂流向相反。所示反应器为轴向反应器类型。然而, 反应流体与催化剂同向循环 (即, 从顶部到底部) 的构型在本发明的范围内也是完全可行的。此外, 反应区还可以是径向反应器类型, 不仅仅是轴向反应器类型。

[0047] 新鲜和 / 或再生催化剂通常主要经由管道 (102) 和然后管 (2a) 进给反应器的顶部。该催化剂连续或间歇地缓慢流入到反应区 Za, 图 1 中表示为 (3a), 它是上反应区。在该反应区的下部, 催化剂在收集区 (4a) 中被收集, 然后它流入到室 (5) 内。该部分用过的催化剂的一部分, 经由管 (104) 排出, 通常进行再生。室 (5) 可以设有促进颗粒产物如催化剂抽提的装置 (未示出), 例如抽提螺杆或风力输送鼓或流化床或本领域技术人员已知的其它装置。还可以使用相对于水平线倾斜至少 60° 的管 (104) 和任选注入催化剂的通风气体 (例如氮气) 以促进催化剂的排空。

[0048] 存在于室 (5) 内的催化剂的未抽提部分流入到混合室 (7), 以便与经由管道 (103) 和阀门 (6) 引入的另一部分的新鲜和 / 或再生催化剂混合。可以使用相对于水平线倾斜至少 60° (其末段的夹角) 的管 (103), 任选注入催化剂的通风气体 (例如氮气) 以促进新鲜和 / 或再生催化剂的引入。

[0049] 混合室 (7) 可以设有促进新鲜 / 再生催化剂和部分用过的催化剂的混合的装置 (未示出)。尤其可以使用用于搅拌区 (7) 中的催化剂的旋转框或位于区 (7) 中并由外部马达驱动的搅拌叶片。还可以使用流化床或任何其它已知的颗粒混合系统。

[0050] 这样形成的催化剂的混合物的催化活性要高于由反应区 Za 获得的用过的催化剂。该混合物通过缩窄路径 (2b), 然后供给反应区 Zb, 图 1 中表示为 (3b), 它立即小于 Za (从反应区的观点来看)。

[0051] 由反应区 Zb (3b) 获得的用过的催化剂在抽提管 (4b) 内循环, 然后经由具有阀门 (9) 的管 (105) 从反应器排出。然后, 根据移动床相关领域技术人员所熟知的技术, 经由采用液体或气体输送流体 (例如氮气) 的颗粒输送系统将它运送到再生区 (未示出)。在管 (105) 的水平或低于阀门 (9) 的水平, 尤其可以使用具有用过的催化剂的配制剂的烧瓶, 这使得可以储存预定量的催化剂, 之后经由风力输送顺序排空, 通常采用催化剂的一级通风用流体和二级输送流体。

[0052] 可以引入、抽提、混合或输送颗粒产物的技术是本领域技术人员所公知的通用技术, 不属于本发明。

[0053] 未示出的催化剂再生区可以设有气体分级器或可以分离在各个催化剂输送的操作期间产生的细颗粒的任何其它装置。再生催化剂 (尤其在碳沉积物的可控氧化之后) 通常经由管 (102) 和 (103) 与添加的新鲜催化剂部分一起再循环。该环路的一部分催化剂 (通常用过的催化剂) 一般被排出, 以便可以添加新鲜催化剂而保持催化剂总用量恒定。

[0054] 反应流体,例如 C_4 - C_6 烯烃原料(基本上具有 4-6 个碳原子),经由管(100)进给进料室 1,先后通过填充了催化剂的初始反应区 Zb(3b)和不含催化剂的中间区(22),然后返回到填充了催化剂的最终反应区 Za(3a),然后返回到室(23),之后用管(101)排空。反应区 Za 和 Zb 有利地在上部和下部设有穿孔栅格(在图中以虚线示出)以便使反应流体通路成为可能。这些栅格可以在下部倾斜 60° 或更多的角度,以促进催化剂的流动。

[0055] 具有热流体循环的换热器(8)位于反应器内部中间区(22)(它本身位于反应器内部)中,以便与在 Zb 和 Za 之间移动的反应流体进行换热。该换热器有利地位于催化剂通路的缩窄部 2b,因为这样不占用反应器内部的空间。

[0056] 该换热器一般采用在管内循环的加热或冷却流体,所有的管例如形成了延伸到中间区(22)中的反应流体内的一个或多个销。该换热器然而可以是本领域技术人员已知的任何类型,本发明决不限于该换热器的特定技术。

[0057] 各种加压流体可以用作加热或冷却流体:水蒸气、空气、水、氢或富含氢的再循环气体、氮气、熔融盐、芳族油等。

[0058] 图 2 示出了根据本发明的另一反应装置,包括与图 1 的装置的那些相同的元件。另外,它包括用于供给附加反应流体、添加的试剂部分和 / 或添加的氢部分的管(106)。该流体经由分配管线(10)分配到中间区(22)内,以促进它与由反应区 Zb 获得的反应流体均匀混合。该混合还通过不含催化剂的中间区(22)来促进。

[0059] 在图 3 的装置中,该反应装置包括位于反应器外部的换热器(8)。由反应区 Zb 获得的反应流体通过管(11)来收集,进给换热器(8),然后,在添加附加反应流体之后,经由也属于该反应装置的一部分的管(108)和分配管道(12)再引入到反应器中。

[0060] 与现有技术的已知装置相比,根据本发明的反应装置的优点是:

[0061] - 性能水平(转化率、选择性、收率)明显改善

[0062] - 由于所使用的装置,尤其所使用的换热装置的简单和紧凑,安装的可靠性更高

[0063] - 由于紧凑,建造和安装的成本减低。

[0064] 图 1 的反应器的典型操作如下所示:规定添加部分的再生催化剂或任选的新鲜催化剂的流速,使得在每一反应区保持所确定的活性水平。例如,该催化剂添加流速可以根据在该反应区出口的反应流体的特性来规定。该特性可以是能够在线测量的温度、组成、转化率或任何其它物理化学特性。联系能够在线测量的这些值的一个或多个与催化剂的活性水平的关联取决于所实施的反应、催化剂类型和它的循环速度。一种简单的方式尤其是控制反应区 Zb 中的转化率或该区中的反应流体的温度变化(ΔT),或由再生和 / 或新鲜催化剂的添加流速所导致的该区的出口温度。如果 ΔT 的测量值小于所提供的值(通常取决于原料的初始组成),或者该区的出口温度的值对应于不充分的反应,提高该区中的再生和 / 或新鲜催化剂的添加流速,相反,如果该区中的转化率(由 ΔT 或出口温度推断)太高,那么减小添加部分。在进行混合之前,可以同时排出与添加的催化剂部分相同量的用过的催化剂,以保持反应区 Zb 中的催化剂总流速恒定。

[0065] 该添加的催化剂部分的流速因此可以完全自动化。或者,可以在一定时间(例如每天一次或两次)由操作者调节,尤其根据温度和 / 或上述 ΔT 。

[0066] 换热器(8)中的反应流体的加热或冷却尤其可以通过在换热器(8)中循环的热流体的流速或温度水平来控制。

[0067] 图 2 和 3 的装置类似地运行。在这些装置中,使用由管(106)进给的添加的试剂和 / 或氢部分。该添加部分通常具有控制的流速和温度。

[0068] 在根据本发明的反应装置内循环的催化剂可以是各种类型的。对于低聚反应装置来说,尤其可以使用允许低聚的任何类型的酸催化剂,例如无定形硅石-氧化铝类催化剂或固体磷酸类催化剂或离子交换树脂类催化剂,或然后使用表现了形状选择性的催化剂,例如沸石催化剂,如 MFI、FER、EUO、TON、LTL、MOR、MTT、MEL、MWW、MTW 结构类型的沸石催化剂或沸石 NU-86, NU-87, NU-88 和 IM-5。

[0069] 这些沸石酸催化剂可以原样或改性后使用,其中所述改性优选影响该催化剂的酸性,术语酸性表示酸性部位的固有力和酸性部位的浓度。

[0070] 这些改性能够影响沸石的骨架,例如如果它通过蒸汽处理或酸处理来脱铝,和 / 或能够影响沸石的表面,例如通过 (i) 用碱性类阳离子交换质子, (ii) 在沸石表面上的惰性相沉积。

[0071] 优选的操作条件是通过固体酸类的催化剂以标准方式用于烯烃的低聚的那些:

[0072] -100-300°C 的温度

[0073] -0.1-7MPa 的压力

[0074] -0.01-100h⁻¹ 的 VVH(体积流速,表示为原料的体积流速与反应区中含有的催化剂体积的比率)。

[0075] 根据本发明的装置尤其适合于烯烃低聚反应,但可以更广泛地用于在气相和 / 或液相中进行的任何类型的放热或吸热反应,对于这些反应来说,精细控制每一反应区中的温度分布是必要的,尤其一种烯烃加成到存在于原料中的另一化合物如烯烃、含硫化合物、含氮化合物、芳烃分子的反应,所述加成反应目的在于提高该化合物的分子量,尤其噻吩化合物用烯烃的烷基化反应,烯烃的复分解。根据本发明的装置还能够用于轻烯烃如具有 4 或 5 个碳原子的烯烃的骨架异构化反应。

[0076] 在放热反应的情况下,热冷却流体(冷却剂)可以是适于在良好条件下进行热交换的任何流体,尤其通过发现至少 5°C 和优选至少 10°C 的反应流体和冷却流体之间的平均温度差。

[0077] 本发明决不限于特定的冷却流体或加热流体。

[0078] 实施例

[0079] 以下实施例涉及根据本发明的反应装置在馏分 C3、C4 和 C6 的低聚反应中的应用。

[0080] 实施例 1、3 和 5 根据现有技术。实施例 2、4 和 6 根据本发明,分别与实施例 1、3 和 5 组合,以显示出根据本发明的装置与固定床技术相比的效果。

[0081] 实施例 1(根据现有技术)

[0082] 本实施例涉及不饱和 C3 馏分在固定床上的低聚反应。

[0083] 用具有 57 的 Si/Al 摩尔比的脱铝丝光沸石类催化剂在用氧化铝粘结剂形成球体之后测试丙烯的低聚反应。该反应在普通固定床反应器中进行。将所使用的催化剂成型为直径 3mm 的球体。

[0084] 用于本试验的原料是含有 94wt% 丙烯和 6wt% 丙烷的由蒸汽裂化获得的原料。

[0085] 选择条件,以便优化所生产的低聚产物中的柴油馏分的形成。

[0086] 操作条件如下所示:

[0087]	反应器进口处的原料的温度	210℃
[0088]	压力	5.5MPa
[0089]	VVH	0.7h ⁻¹

[0090] (VVH = 原料的体积流速 / 催化剂的体积)

[0091] 所获得的结果在表 1 中提供。

[0092] 表 1

[0093]	沸石	MOR
[0094]	Si/Al 摩尔比	57
[0095]	球体组成	20wt% Al ₂ O ₃ /80wt%沸石
[0096]	反应器进口温度(℃)	210
[0097]	试验开始时的反应器出口温度(℃)	247
[0098]	催化剂的钝化(每天的转化率损失%)	1.4
[0099]	C5+ 低聚物(wt%)	83.3
[0100]	柴油馏分(> 180℃, wt%)	77.6
[0101]	发动机十六烷值*	38

[0102] *氢化后

[0103] 实施例 2(根据本发明)

[0104] 实施例 2 对应于与实施例 1 相同的反应,使用相同的催化剂,在根据本发明的反应装置例如图 1 的装置中实施。

[0105] 该反应器包括表示为 Zb(起始区(3b))和 Za(最终区(3a))的两个串联反应区,被包括构成换热器的水冷却系统的中间区分隔。

[0106] 原料、试验条件和催化剂与实施例 1 相同。

[0107] 原料和催化剂按反向流循环。

[0108] 原料的体积流速 / 催化剂的体积(VVH)根据两个反应区中的总催化剂质量来计算。新鲜和再生催化剂以使得保持两个反应区中的稳定转化率的方式添加。

[0109] 由上反应区获得的用过的催化剂的 20%被排出,用相同量的再生催化剂替换,以增加下反应区中的催化活性。

[0110] 调节冷却液体的温度,使得在第二反应区的进口处的反应温度等于 210℃。所使用的冷却流体是在 25℃下引入的水。

[0111] 所获得的结果在表 2 中提供。

[0112] 表 2

[0113]	沸石	MOR
[0114]	Si/Al 摩尔比	57
[0115]	反应区进口温度 Zb(℃)	210
[0116]	反应区出口温度 Zb(℃)	227
[0117]	反应区进口温度 Za(℃)	210
[0118]	反应区出口温度 Za(℃)	225
[0119]	C5+ 低聚物(wt%)	86.5
[0120]	柴油馏分(> 180℃, wt%)	81.2

- [0121] 发动机十六烷值 * 38
- [0122] * 氢化后
- [0123] 实施例 3 (根据现有技术)
- [0124] 实施例 3 为在固定床中进行的不饱和 C4 馏分的低聚反应。所使用的催化剂为直径 3mm 的球体形式。
- [0125] 使用具有 57 的 Si/Al 摩尔比的该脱铝丝光沸石类催化剂进行含有 60wt% 的不饱和和丁烯、30wt% 的异丁烯、11wt% 的正丁烷和 26wt% 的异丁烷的馏分的低聚反应。
- [0126] 该反应在普通固定床反应器中进行。
- [0127] 选择条件, 以便优化所生产的低聚产物中的柴油馏分的形成。
- [0128] 操作条件如下所示:
- [0129] 反应器进口处的原料的温度 210°C
- [0130] 压力 6.0MPa
- [0131] VVH 1.0h⁻¹
- [0132] (VVH = 原料的体积流速 / 催化剂的体积)
- [0133] 所获得的结果在表 3 中提供。
- [0134] 表 3
- | | |
|----------------------------|--|
| [0135] 沸石 | MOR |
| [0136] Si/Al 摩尔比 | 57 |
| [0137] 球体组成 | 40wt% Al ₂ O ₃ /60wt% 沸石 |
| [0138] 反应器进口温度 (°C) | 210 |
| [0139] 试验开始时的反应器出口温度 (°C) | 233 |
| [0140] 催化剂的钝化 (每天的转化率损失%) | 0.9 |
| [0141] 柴油馏分 (> 180°C, wt%) | 83.6 |
| [0142] 发动机十六烷值 * | 40 |
| [0143] * 氢化后 | |
- [0144] 实施例 4 (根据本发明)
- [0145] 实施例 4 包括在根据本发明的反应装置如图 1 的反应装置中通过使用相同的催化剂进行与实施例 3 相同的反应。
- [0146] 该反应在包括表示为 Zb (起始区 (3b)) 和 Za (最终区 (3a)) 的两个串联反应区的反应器内进行, 所述两个串联反应区被包括构成换热器的水冷却系统的中间区分隔。
- [0147] 原料、试验条件和催化剂与实施例 3 相同。
- [0148] 原料和催化剂按反向流循环。原料的体积流速 / 催化剂的体积 (VVH) 根据两个反应区中的总催化剂质量来计算。
- [0149] 新鲜和再生催化剂以使得保持两个反应区中的稳定转化率的方式添加。
- [0150] 由上反应区获得的用过的催化剂的 20% 被排出, 用相同量的再生催化剂替换, 以增加下反应区中的催化活性。
- [0151] 调节冷却液体的温度 (25°C 水), 使得在第二反应区的进口处的反应温度等于 210°C。
- [0152] 所获得的结果在表 4 中提供。

[0153] 表 4

[0154]	沸石	MOR
[0155]	Si/Al 摩尔比	57
[0156]	反应区进口温度 Zb(°C)	210
[0157]	反应区出口温度 Zb(°C)	222
[0158]	反应区进口温度 Za(°C)	210
[0159]	反应区出口温度 Za(°C)	219
[0160]	柴油馏分 (> 180°C, wt%)	88.1
[0161]	发动机十六烷值 *	40
[0162]	* 氢化后	

[0163] 实施例 5(根据现有技术)

[0164] 实施例 5 包括用具有 57 的 Si/Al 摩尔比的脱铝丝光沸石类催化剂进行不饱和 C6 馏分的低聚反应。该催化剂以直径 3mm 的球体的形式使用。

[0165] 该反应在普通固定床反应器中进行。

[0166] 用于本试验的原料含有 72wt% 的烯属不饱和 C6、7wt% 的链烷属不饱和 C6、18wt% 的烯属不饱和 C9 和 3wt% 的烯属不饱和 C12。选择条件,以便优化所生产的低聚产物中的柴油馏分的形成。操作条件如下所示:

[0167]	反应器进口处的原料的温度	230°C
[0168]	压力	6.0MPa
[0169]	VVH	1h ⁻¹
[0170]	(VVH = 原料的体积流速 / 催化剂的体积)	
[0171]	所获得的结果在表 5 中提供。	

[0172] 表 5

[0173]	沸石	MOR
[0174]	Si/Al 摩尔比	57
[0175]	球体组成	20wt% Al ₂ O ₃ /80wt% 沸石
[0176]	反应器进口温度 (°C)	230
[0177]	反应器出口温度 (°C)	244
[0178]	催化剂的钝化 (每天的转化率损失%)	1.2
[0179]	柴油馏分 (> 180°C, wt%)	60.7
[0180]	发动机十六烷值 *	40
[0181]	* 氢化后	

[0182] 实施例 6(根据本发明)

[0183] 实施例 6 包括在根据本发明的反应装置如图 1 的反应装置中进行与实施例 5 相同的反应。

[0184] 该反应在包括表示为 Zb(起始区(3b))和 Za(最终区(3a))的两个串联反应区的反应器内进行,所述两个串联反应区被包括构成换热器的水冷却系统的中间区分隔。

[0185] 原料、试验条件和催化剂与实施例 5 相同。

[0186] 原料和催化剂按反向流循环。原料的体积流速 / 催化剂的体积 (VVH) 根据两个反

应区中的总催化剂质量来计算。新鲜和再生催化剂以使得保持两个反应区中的稳定转化率的方式添加。

[0187] 由上反应区获得的用过的催化剂的 20% 被排出,用相同量的再生催化剂替换,以增加下反应区中的催化活性。

[0188] 调节冷却液体的温度,使得在第二反应区的进口处的反应温度等于 230℃。冷却流体是 25℃ 的水。所获得的结果在表 6 中提供。

[0189] 表 6

[0190]	沸石	MOR
[0191]	Si/Al 摩尔比	57
[0192]	反应区进口温度 Zb(℃)	230
[0193]	反应区出口温度 Zb(℃)	238
[0194]	反应区进口温度 Za(℃)	230
[0195]	反应区出口温度 Za(℃)	235
[0196]	柴油馏分 (> 180℃, wt %)	65.4
[0197]	发动机十六烷值 *	43

[0198] * 氢化后

[0199] 以上实施例表明,根据本发明的反应装置用于 C3-C6 的烯烃原料的低聚反应提供了几个主要的改进:

[0200] - 添加新催化剂可以至少部分再平衡各反应区之间的催化活性,这有利于柴油馏分的收率。

[0201] - 一部分催化剂的连续再生系统的操作可以不必停止装置来改变催化剂。

[0202] - 位于两个反应区之间的换热区可以改进两个反应区的温度的均匀性。例如,在实施例 5 和 6 的情况下,每一反应区的进口和出口之间的温差是 8℃ (区 1) 和 5℃ (区 2),而在固定床的情况下温差为 14℃。

[0203] 这种温度的均匀性与保持催化活性无显著差异的结合,使实施例 2 的柴油馏分的收率比实施例 1 提高 4.5 个点,使实施例 4 比实施例 3 提高 3.6 点,使实施例 6 比实施例 5 提高 4.7 个点。

[0204] - 最后,反应器是紧凑型的,具有高催化体积,而且可以包括联合的换热器。

[0205] 这里引用的所有申请、专利和出版物以及 2004 年 11 月 9 日提交的相应法国申请 No. 0411961 的整个公开内容引入本文供参考。

[0206] 前述实施例可以通过用本发明的一般或具体描述的反应剂和 / 或操作条件替代前述实施例中所使用的那些来重复,可以获得同样的成功。

[0207] 本领域技术人员根据以上说明可以很容易地确定,在不偏离本发明的主旨和范围的情况下,可以对本发明的必要特征做出许多变化和调整以使其适于各种应用和条件。

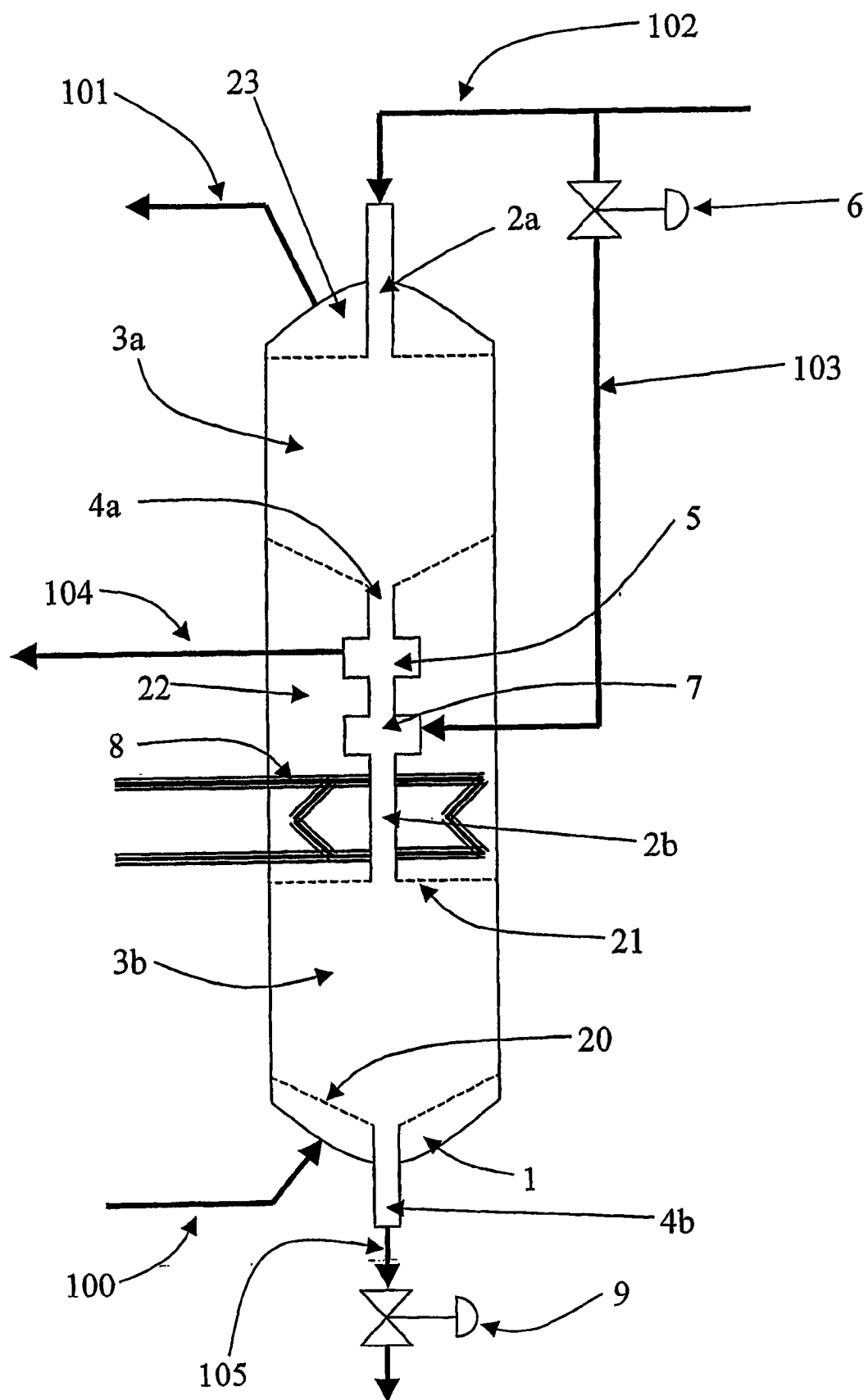


图 1

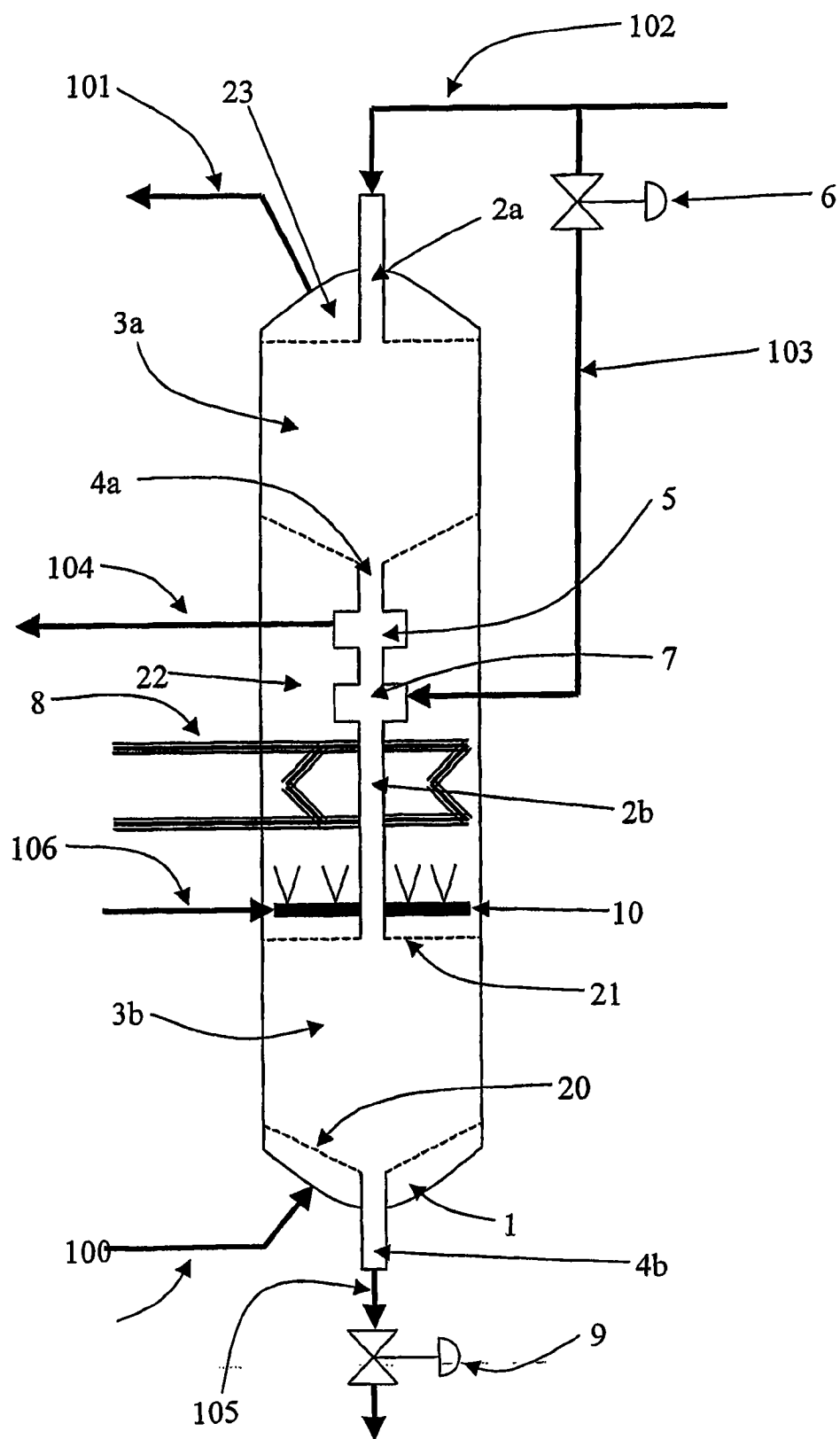


图 2

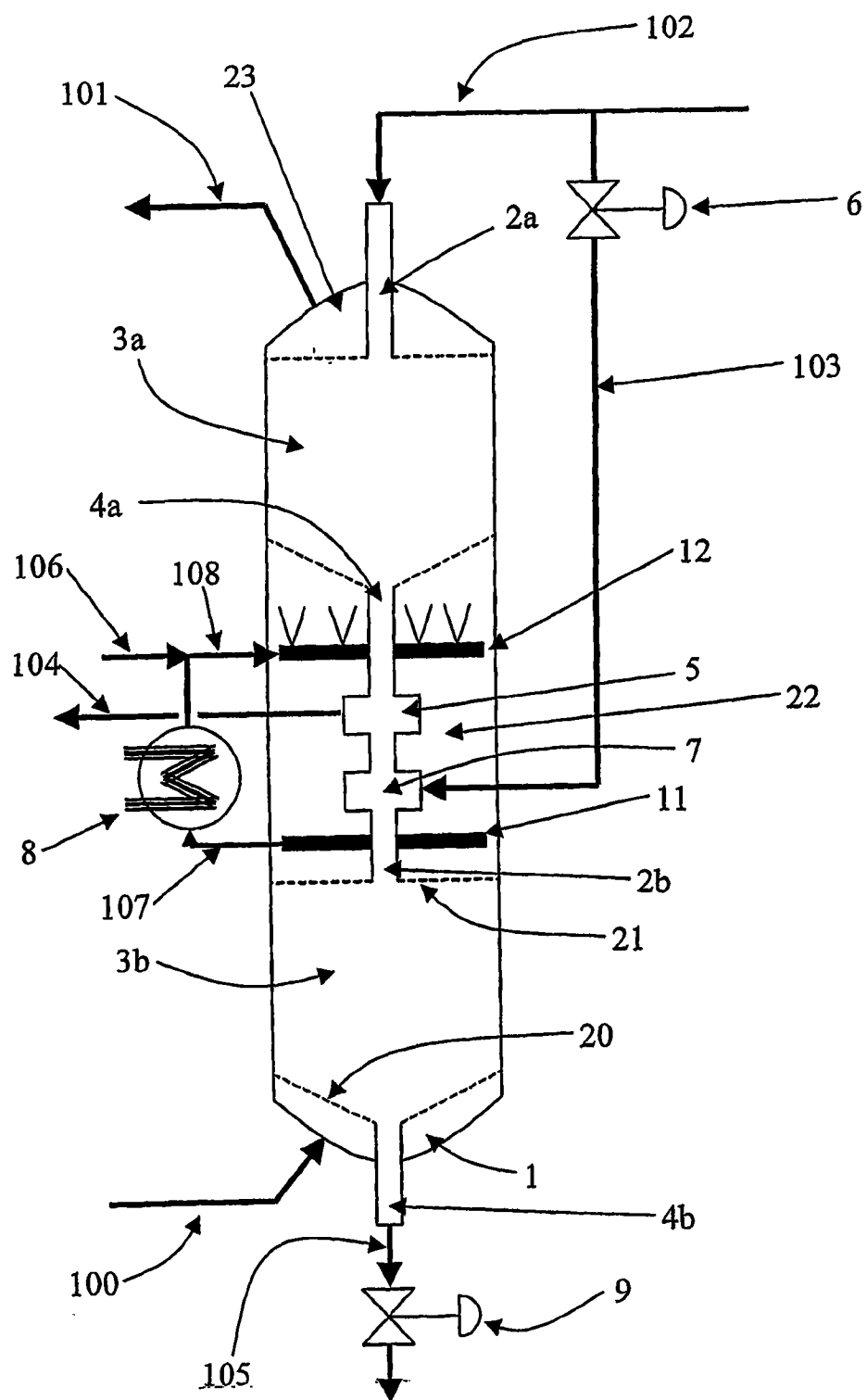


图 3