



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101896261 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 24

(21) 申请号 200880120743. 5

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

(22) 申请日 2008. 11. 19

代理人 王长青

(30) 优先权数据

(51) Int. Cl.

07120962. 1 2007. 11. 19 EP

B01J 8/18(2006. 01)

07120963. 9 2007. 11. 19 EP

B01J 8/26(2006. 01)

07121003. 3 2007. 11. 19 EP

C07C 1/20(2006. 01)

07121005. 8 2007. 11. 19 EP

C07C 11/02(2006. 01)

07121008. 2 2007. 11. 19 EP

07121014. 0 2007. 11. 19 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/065863 2008. 11. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/065870 EN 2009. 05. 28

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 J·梵韦斯特尼恩 L·A·丘特

F·文特

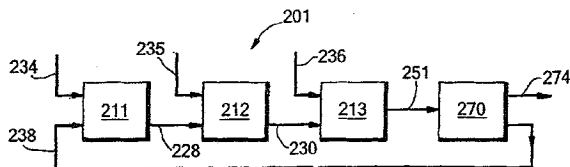
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 4 页

(54) 发明名称

制备烯烃产品的方法

(57) 摘要

制备烯烃产品的方法,该方法包括在直通型反应器单元内使包括含氧化合物原料和烯烃组分的反应混合物与含氧化合物转化催化剂接触,所述含氧化合物转化催化剂包括具有一维 10 元环通道的分子筛,所述直通型反应器单元确定从直通型反应器单元到烯烃反应流出物下游出口的流体流动轨道,其中在直通型反应器单元的上游烯烃原料入口处添加烯烃辅助原料,和其中将含氧化合物原料加入反应器内,以便将含氧化合物原料在沿着原料轨道的多个位置处加入到反应混合物中。



1. 制备烯烃产品的方法,该方法包括在直通型反应器单元内使包括含氧化合物原料和烯烃组分的反应混合物与含氧化合物转化催化剂接触,所述含氧化合物转化催化剂包括具有一维 10 元环通道的分子筛,所述直通型反应器单元确定从直通型反应器单元到烯烃反应流出物下游出口的流体流动轨道,其中在直通型反应器单元的上游烯烃原料入口处添加烯烃辅助原料,和其中将含氧化合物原料加入反应器内,以便将含氧化合物原料在沿着原料轨道的多个位置处加入到反应混合物中。

2. 权利要求 1 的方法,其中对于沿着流动轨道的选定位置来说,含氧化合物与烯烃之比保持低于预定阈值,所述阈值低于所有含氧化合物均在上游原料入口处加入的情形。

3. 权利要求 2 的方法,其中含氧化合物与烯烃之比涉及与氧键合的烷基与烯烃双键的摩尔比,具体涉及与氧键合的烷基与选定烯烃物种的摩尔比。

4. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中含氧化合物转化催化剂也流经反应器,和其中含氧化合物转化催化剂在沿着流动轨道的多个位置处加入到反应器内。

5. 权利要求 1-4 任一项的方法,其中反应器系统的截面积沿流动方向增大。

6. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中直通型反应器包括多个序列反应区。

7. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中直通型反应器单元包括提升管反应器,优选多个序列提升管反应器。

8. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中直通型反应器单元包括流化床反应器。

9. 权利要求 8 的方法,其中允许含氧化合物原料在上游含氧化合物入口处进入反应器系统内,和其中调节含氧化合物原料的流动性能,以便含有气泡的含氧化合物原料沿着流动轨道行进,沿着该路径通过交换和 / 或扩散将含氧化合物加入到反应混合物中。

10. 权利要求 1-9 任一项的方法,其中含氧化合物原料包括具有与氧键合的烷基、优选与氧键合的甲基的含氧化合物物种,特别是甲醇和 / 或二甲醚。

11. 权利要求 1-10 任一项的方法,其中至少一部分烯烃原料由循环部分烯烃反应流出物获得。

12. 权利要求 1-11 任一项的方法,其中具有 10 元环通道的一维分子筛包括至少一种 MTT- 型和 / 或 TON- 型的分子筛。

13. 权利要求 1-12 任一项的方法,其中含氧化合物转化催化剂包括基于含氧化合物转化催化剂内的全部分子筛计至少 50wt%、优选至少 65wt% 的具有 10 元环通道的一维分子筛。

14. 权利要求 1-13 任一项的方法,其中在高于 470°C 的温度下,优选在高于或等于 480°C 的温度下,更优选在高于或等于 490°C 的温度下,使反应混合物与含氧化合物转化催化剂接触。

15. 权利要求 1-14 任一项的方法,其中烯烃产品包括基于烯烃产品内的全部烃计高于或等于 50mol% 的乙烯和 / 或丙烯。

## 制备烯烃产品的方法

[0001] 本发明涉及制备烯烃产品的方法,所述烯烃产品具体包括低级烯烃例如乙烯和/或丙烯,更具体最大化该方法的乙烯选择性。更具体地,本发明涉及将含氧化合物原料转化成烯烃、具体包括低级烯烃的方法。

[0002] WO-A-01/62689 公开了将含氧化合物转化成含烯烃产品的方法,其中将含氧化合物沿着反应器催化剂床的流动轴在多个阶段处引入到反应器系统内。对于在流化床反应器中,对于甲醇经 ZSM-34、SAPO-34 的反应以及甲醇与甲苯经 ZSM-5 催化剂的反应来说,已经表明当使用多个原料注射器时,乙烯选择性得到改进。

[0003] 但在已知方法中,改进的选择性伴随着较低的甲醇转化率。在实施例 1 中采用 ZSM-34 的实验中,有大量甲醇未被转化。此外,对于 SAPO-34 来说,发现随着注射器数量增大,转化率下降。因此,在已知方法中,在 375-470°C 的相对低的反应温度下,含氧化合物的转化率已经成为问题。鉴于转化率较低,提出了增强催化剂的活性,或者允许较低的转化率,任选随后循环未反应的含氧化合物。提高反应温度不是一种选择,因为这加快了催化剂的失活。

[0004] 需要将含氧化合物转化成烯烃的改进方法,其中可增大对所需的烯烃物种、特别是乙烯的选择性,同时提供足够的活性和稳定性,以便可在工业规模的方法中实现高的含氧化合物转化率。

[0005] 本发明提供制备烯烃产品的方法,所述方法包括在直通型反应器单元内使包括含氧化合物原料和烯烃组分的反应混合物与含氧化合物转化催化剂接触,所述含氧化合物转化催化剂包括具有一维 10 元环通道的分子筛,所述直通型反应器单元确定从直通型反应器单元到烯烃反应流出物下游出口的流体流动轨道,其中在直通型反应器单元的上游烯烃原料入口处添加烯烃辅助原料,和其中将含氧化合物原料加入反应器内,以便将含氧化合物原料在沿着原料轨道的多个位置处加入到反应混合物中。

[0006] 本发明的方法允许在用于选定烯烃的具有一维 10 元环通道的分子筛内优化含氧化合物转化反应的选择性。已发现,含这种分子筛的含氧化合物转化催化剂特别有效地转化含氧化合物原料例如甲醇和/或二甲醚以及烯烃辅助原料成轻质烯烃,特别是乙烯和/或丙烯。

[0007] 在不希望受特定假设或理论束缚的情况下,申请人目前认为,在具有一维 10 元环通道的分子筛例如 MTT 型分子筛和/或 TON 型分子筛内,以有利的方式发生烯烃的烷基化和随后的裂化,导致低的副产物例如芳烃、饱和物、C5+ 烃物种、甲烷、碳的氧化物的产量,和高的轻质烯烃产率。例如,目前认为可由甲醇和/或二甲醚原料和 C4 烯烃辅助原料获得高的乙烯选择性,其中最佳反应路径包括利用含氧化合物的甲基使 C4 烯烃烷基化,接着裂化所得 C5 烯烃成乙烯和丙烯分子。

[0008] 申请人意识到,在这一实例中,可通过在反应混合物内低的含氧化合物浓度或分压下操作,提高乙烯选择性。这将防止 C5 烯烃进一步烷基化,而 C5 烯烃进一步烷基化将导致较少的乙烯裂化产物。

[0009] 可在比例如 SAPO-34 明显更高的温度下操作具有一维 10 元环通道的分子筛,例如

MTT-型(沸石 ZSM-23)或 TON-型(沸石 ZSM-22)材料,这允许在可接受的失活行为下的高的转化率。优选地,含氧化合物和烯烃组分的反应混合物与含氧化合物转化催化剂接触,在高于 470°C、优选高于或等于 480°C 的温度下、更优选高于或等于 490°C 的温度下反应。

[0010] 在一个实施方案中,对于沿着流动轨道的选定位置来说,含氧化合物与烯烃之比保持在预定的阈值以下,所述阈值低于所有含氧化合物在上游原料入口处加入的情形。含氧化合物与烯烃之比可涉及与氧键合的烷基与烯烃双键的摩尔比,特别涉及与氧键合的烷基与选定烯烃物种的摩尔比。特定实例是与氧键合的甲基与 C5 烯烃的摩尔比,和理想的是,对于提高的乙烯选择性保持低的这一比值。要理解,同样可以使用例如重量比、体积比或分压比,这些与摩尔比直接相关。

[0011] 在一个实施方案中,含氧化合物转化催化剂同样流经反应器,和含氧化合物转化催化剂沿着流动轨道在多个位置处加入反应器内。合适地,含氧化合物转化催化剂在与含氧化合物原料基本相同的位置加入。按照这一方式,重时空速度(WHSV)(定义为相对于反应器内单位重量的催化剂每小时反应物和反应产物的重量通量)可维持高于选定的最小值,以便实现足够的转化率。

[0012] 特别地,可沿流动方向即在上游原料入口和下游出口之间,增大直通型反应器系统的截面积。可在一个或多个步骤中增大,但也可或多或少地连续增大。优选在其中加入附加的含氧化合物催化剂的位置处增大截面积。增大截面积可部分或完全补偿因附加的原料和/或催化剂导致的体积流量增大,以便反应器内的流速不会增大到超过妨碍例如转化率、催化剂稳定性和/或磨耗的临界值。

[0013] 在一个实施方案中,直通型反应器包括多个序列反应区,这些反应区可以在一个反应器容器内或者在单独的反应器容器内。

[0014] 序列(或串联)排列要理解为前一反应区或反应器的至少一部分流出物被进料到随后的反应区或反应器内,所述随后的反应区或反应器与第一反应区或反应器流体连通或者直接或间接相连。具有单独的反应区允许含氧化合物沿着通过反应器的流动轨道容易地加入,例如在反应区的上游侧加入。

[0015] 在一个实施方案中,直通型反应器单元包括提升管反应器,优选多个序列提升管反应器段。这允许有效设计反应器单元。可在各个提升管反应器段的入口处分段进料含氧化合物和任选的含氧化合物转化催化剂。通过增大随后的提升管段的截面,可容易地容纳增大的体积流量。提升管反应器允许通过改变催化剂的失活性能的再生和循环有效地处理催化剂的失活。

[0016] 提升管反应器要理解为直立例如基本垂直的反应器,其中原料或原料混合物可在该反应器的下端与催化剂一起添加,和可在反应器的顶部获得含反应产物和催化剂的流出物。催化剂一般被流化,和在提升管内的流速高于催化剂颗粒的最小流化速度。

[0017] 在进一步的实施方案中,直通型反应器单元包括流化床反应器。在这一实施方案中,允许含氧化合物原料在上游含氧化合物入口处进入反应器系统,和利用这一流动性能,包含含氧化合物原料的气泡沿着流动轨道行进。按照这一方式,沿着该路径通过交换和/或扩散,将含氧化合物加入到反应混合物中。因此,尽管含氧化合物原料存在于反应器内,但只要它存在于气泡内,就不会形成包围催化剂并与之相互作用的反应混合物的一部分。仅仅当含氧化合物例如通过扩散或者与周围反应混合物交换从气泡中迁移出来,它才可参

与反应。因此沿着流动轨道在反应混合物内保持低的含氧化合物的浓度。

[0018] 在特定的实施方案中,至少一部分烯烃原料由循环部分含烯烃的产物获得。

[0019] 参考附图通过实施例更加详细地描述本发明,其中:

[0020] 图 1 示意性给出了反应网络;

[0021] 图 2 示意性给出了在模型计算中所使用的第一反应器系统;

[0022] 图 3 示意性给出了在模型计算中所使用的第二反应器系统;

[0023] 图 4 示意性给出了在模型计算中所使用的第三反应器系统;

[0024] 图 5 示意性给出了在本发明中使用的串联提升管反应器系统的第一个实施方案;

[0025] 图 6 和 7 给出了在不同温度下分别经 SAPO-34 和 ZSM-34 的 C5 = 裂化实验的产物分布的实验结果;和

[0026] 图 8 和 9 给出了在在线生产的不同时刻,分别经 SAPO-34 和 ZSM-34 转化含氧化合物原料和烯烃辅助原料转化成烯烃产品的产物分布的实验结果。

[0027] 经具有一维 10 元环通道的分子筛,本发明的方法能在高的选择性和转化率下将含氧化合物原料转化成烯烃,在其它情况下,这将是很难办到的。在 EP-A-0485145 的表 2B 中描述了这种情况,其中表明在不存在任何烯烃的情况下,具有 10 元环通道的一维分子筛例如 TON- 型沸石不能以合理的速度转化含氧化合物。即使当使用甲醇和正丁烯的混合物时,这一文献教导了仅仅微量地形成乙烯和丙烯;大部分反应产物是 C4+ 烃。

[0028] 含烯烃的产物有利地是含低级烯烃的产物,特别是含乙烯和 / 或丙烯的产物,更特别地基于来自反应的全部烃产物计,含烯烃的产物含有至少 50mol%、特别地至少 50wt% 的低级烯烃(乙烯和丙烯)。当循环一部分产物时,该循环物流优选不算作来自该方法的含烯烃的产物。在优选的实施方案中,本发明涉及在提高的乙烯选择性即在反应产物内提高的乙烯 / 丙烯比下,特别是在乙烯 / 丙烯的摩尔比为至少 0.5、例如 0.5-1.5 下,将含氧化合物转化成含烯烃的产物的方法。

[0029] 参考图 1,表明在烯烃辅助原料存在下将含氧化合物转化成烯烃的反应网络的具体实例,以下将讨论作为本发明基础的原理。图 1 中描绘的动力学反应网络 190 表示在含二甲醚(DME)和 / 或甲醇(MeOH)的含氧化合物存在下烷基化和裂化 C2-C7 烯烃。在不希望受特定理论或假设束缚的情况下,目前认为这一反应网络是在含一维 10 元环通道的分子筛中将甲醇转化成轻质烯烃乙烯和丙烯的有用的模型代表。

[0030] 反应条件使得高于 C7 的烯烃几乎不形成且可忽略不计。在烷基化中,假定 DME 与烯烃反应产生甲醇,和 2 个甲醇分子脱水成 DME。作为烷基化的反应产物获得水。在图 1 中针对从乙烯烷基化成丙烯给出了这一循环,和应当清楚它也可应用于 C3 = 和更高级烯烃的烷基化步骤。在现行的操作条件下,C2-C4 烯烃未被裂化。裂化一个 C5 = 分子生成一个 C2 = 和一个 C3 = 分子,裂化 C6 = 分子生成 2 个 C3 = 分子,和裂化 C7 = 分子生成一个 C3 = 和一个 C4 = 分子。这由箭头 192、193、194 描述。C2 烯烃和任选的 C3 烯烃可作为产物抽出,和在优选的实施方案中,C4 烯烃任选地与一部分甚至全部 C3 烯烃一起循环回到该工艺中,以便在特别优选的实施方案中,在正常的操作中不需要外部的烯烃辅助原料。

[0031] 在这一实例中,阐述了高浓度的含氧化合物有利于烷基化反应,导致更加复杂的反应产物,裂化所述更加复杂的反应产物将生成大量的物种。因此,据认为对于特定烯烃产品的选择性来说,例如对于高的乙烯选择性来说,有利的是在与含氧化合物转化催化剂接

触的反应混合物内保持低的含氧化合物原料浓度。

[0032] 根据本发明,这通过将含氧化合物原料加入到反应器内以便沿着原料轨道在多个位置处将含氧化合物原料加入到反应混合物中来实现。

[0033] 基于反应网络 190 建立动力学模型,和基于含氧化合物 (DME 和 / 或 MeOH) 与各种烯烃原料经沸石 ZSM-23 转化的实验确定该模型的参数。然后在以下讨论的各种反应器模型中使用该动力学模型。在这一方法中使用 Aspen Custom Modeller 以及专用的软件程序。

[0034] 该模型没有考虑链烷烃的产量或转化率。已知经沸石催化剂形成一些链烷烃。实践中感兴趣的一种选择是将反应产物中的 C4 = 烯烃循环到反应器系统的入口。已知分离 C4 烯烃与 C4 链烷烃是困难的,且经济上可能不具吸引力。因此,循环物流可含有 C4 链烷烃 (C4, 0) 以及 C4 =。在以下的一些实例中,包括了 C4 链烷烃的作用。为了模拟它们在该方法中的生产,在含氧化合物原料内包括少量和从产物部分中取出相应的排放物流。净效应是在该方法中具有 C4, 0 含量,其中进一步假定所述效应是惰性的。

[0035] 实施例 1

[0036] 对包括三个序列等温活塞流反应器的反应器系统 201 进行模型计算。图 2 中描述了该反应器系统 201,它包括通过管线 228 和 230 流体连通的三个序列等温反应器 211、212、213。三个反应器也可被视为反应区且可排列在单一反应器容器内。在计算中,含氧化合物原料 (DME, MeOH) 经管线 234、235、236 进料,按照这一方式,它在沿着原料轨道的多个位置处加入反应混合物中。C4 烯烃经管线 238 进料到第一反应器 211 中。通常如管线 274 所示,在分离系统 270 内从管线 251 内的烯烃流出物中分离 C4 烯烃之后,抽出产物 (乙烯、丙烯和水)。大部分 C4 = 以及 C4, 0 一起经管线 238 循环回到第一反应器 211 中。经直通型反应器系统 201 的流动轨道至少由反应器 211 的入口端延伸到反应器 213 的出口端。

[0037] 在该模型中假设催化量对反应器 211、212、213 分别为 5, 7.5 和 12.5 吨。假设 40wt% 的催化剂是沸石。假设 522°C 的均匀温度和 1bar 的压力。在等温模型中,不需要考虑催化剂流经系统的实际流量,因此,没有示出催化剂的分离和添加。

[0038] 表 1 中给出了由图 5 的参考标记表示的各物流的组成。

[0039] 表 1

[0040]

物流 (kmol/h)	238	234	228	235	230	236	251
DME	0	922	0	922	0	922	0
MeOH	0	326	0	326	1	326	1
H <sub>2</sub> O	0		1248		2495		3743
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	0		355		794		1194
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0		985		1134		1309

$C_4^=$	806		426		630		849
$C_4^0$	418	22	440		440		440
$C_5^=$	0		6		11		5
$C_6^=$	0		0		0		0
$C_7^=$	0		0		0		0
总计	1224	1270	3459	1248	5505	1248	7540
总计 (t/h)	69	54	124	53	176	53	229

[0041] 在这一分段反应器排布中,观察到高的乙烯选择性,所得  $C_2^= / C_3^=$  的摩尔比为 0.91。

[0042] 对比例 2

[0043] 对包括单一等温活塞流反应器的反应器系统 301 进行模型计算用于对比。图 3 中描述了该反应器系统 301,它包括单一的等温反应器 311,非本发明的单一的含氧化合物原料管线 334,和进料  $C_4$  烯烃的原料 / 循环管线 338。通常如管线 374 所示,在分离系统 370 内由反应器流出物 328 中分离  $C_4$  烯烃之后,抽出产物(乙烯、丙烯和水)。循环大部分  $C_4^=$  和  $C_4^0$ 。

[0044] 对于反应器 311 来说,假设催化剂用量为 12.5 吨,其中催化剂的 40wt% 是沸石。假设 522°C 的均匀温度和 1bar 的压力。

[0045] 表 2 中给出了由图 3 的参考标记表示的各物流的组成。

[0046] 表 2

[0047]

物流 (kmol/h)	循环 338	原料 334	产物 328
DME		2766	0
MeOH		978	1
$H_2O$			3743
$C_2^=$			674
$C_3^=$			1646
$C_4^=$	897		944
$C_4^0$	418	22	440

$C_5 =$			7
$C_6 =$			0
$C_7 =$			0
总计	1315	3766	7455
总计 (t/h)	74	160	234

[0048] 观察到比实施例 1 的分段反应器系统低得多的乙烯选择性。在产物内  $C_2 = /C_3 =$  的摩尔比仅仅为 0.41。

[0049] 实施例 3

[0050] 对包括流化床反应器的本发明的进一步的反应系统 401 进行模型计算。在图 4 中，流化床反应器 411 具有单一的含氧化合物原料管线 434，和  $C_4$  烯烃原料 / 循环管线 438。通常如管线 474 所示，在分离系统 470 内从管线 428 内的烯烃流出物中分离  $C_4$  烯烃之后，抽出产物（乙烯、丙烯和水）。循环  $C_4 =$ 。

[0051] 将含氧化合物原料注射到流化床反应器内，以便形成包含含氧化合物的气泡 480，所述包含含氧化合物的气泡 480 沿着流动轨道经反应器 411 向上升。尽管含氧化合物仍然在气泡内，但它没有形成包围含氧化合物转化催化剂 484 并与之接触的反应混合物 482 的一部分。只有当如箭头 486 所示含氧化合物例如通过扩散或交换移动离开气泡 480 时，它才对反应混合物 482 有贡献。这一行为可称为自动分段 (auto-staging)，和根据本发明，在沿着原料轨道的多个位置处，将含氧化合物或多或少连续地加入到反应混合物中。

[0052] 为了研究在气泡内旁通的这一效果，调整对比例 2 中所使用的简单等温活塞流反应器模型，结合旁通一部分原料气体。将反应器分成两个区：在一个区中气体部分  $f_0$  以活塞流方式流经催化剂（乳化区）；和在一个区中剩余气体在其内流动（同样为活塞流方式），但其中不存在催化剂（气泡区）。这一气泡区与乳化区沿着反应器的长度接触，且在由可变的传质系数  $r_1$ （无量纲）模拟的两个区之间存在气体组分的连续交换。在该模型内，只有流经催化剂的气体经历反应。

[0053] 按照这一方式，可通过参数  $r_1$  改变两个区之间的气体交换程度和通过改变旁通过催化剂区的气体分数  $(1-f_0)$ ，检验旁通的效果。

[0054] 对于反应器 411 来说，针对 5 吨的催化剂用量产生结果，其中 40wt% 的所述催化剂是分子筛。假设 522°C 的均匀温度和 1bar 的压力。

[0055] 表 3 中给出了由图 4 的参考标记表示的各物流的组成，其中在这一实例中，选择  $f_0 = 0.5$ ，和  $r_1 = 5.106$ 。

[0056] 表 3

[0057]

物流 (kmol/h)	循环 438	原料 434	产物 474
DME		2744	0



MeOH		1015	2
H <sub>2</sub> O			3792
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>			887
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>			1558
C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1021		0
C <sub>5</sub> <sup>=</sup>			10
C <sub>6</sub> <sup>=</sup>			0
C <sub>7</sub> <sup>=</sup>			0
总计	1021	3793	6249
总计 (t/h)	57	159	159

[0058] 此处, C<sub>2</sub><sup>=</sup> / C<sub>3</sub><sup>=</sup> 的摩尔比为 0.57, 明显高于对比例 2。已发现对于任何  $f_e$  值来说在高  $r_1$  的极限内或者  $f_e = 1$  (所有气体流经催化剂), 将获得与活塞流反应器相同的结果。对于较低的  $f_e$  值和较低的  $r_1$  值来说, 可预见旁通的效果明显增大了 C<sub>2</sub><sup>=</sup> 的选择性。

[0059] 现参考图 5, 该图示意性描述了实施本发明方法的串联提升管反应器系统的实施方案。

[0060] 反应器系统 1 具有三个提升管反应器段 6、7、8, 它们各自具有串联排列的单一的提升管反应器 11、12、13。具有提升管 11 的段 6 是第一提升管反应器段, 具有提升管 12 的段 7 是第二段 (提升管), 和具有提升管 13 的段 8 是第三段 (提升管)。每一提升管在其下端具有带一个或多个入口的入口端 16、17、18, 和在其上端处具有带一个或多个出口的出口端 21、22、23。第一提升管 11 的出口 25 通过导管 28 例如下降管与第二提升管 12 的入口端 17 相连。同样, 第二提升管 12 的出口 29 通过导管 30 与第三提升管 13 的入口端 18 相连。

[0061] 另外, 排列每一提升管, 以在其入口端通过导管 34、35、36 接收含氧化合物, 所有这些导管均与含氧化合物原料管线 37 相连。另外, 第一提升管 11 具有用于来自管线 38 的烯烃辅助原料入口, 和用于经管线 40 的含氧化合物催化剂入口。所示原料管线 34、28 和 40 分开进入入口端 16, 但要理解在进入入口端 16 之前, 可以组合任何两根或所有三根原料管线。

[0062] 将进一步的氧化催化剂经管线 41 加入到来自提升管 11 的流出物中, 所述流出物将进入第二提升管 12 的入口端 17, 其中要理解, 可替代地将催化剂直接加入入口端 17。类似地, 将氧化催化剂经管线 42 加入提升管 13 的入口端 18。

[0063] 将最后的提升管 13 的出口经管线 51 与收集器和气 / 固分离器单元 50 相连。单元 50 也可与最后的提升管的出口端一体化。它可以是与多个旋风分离器组合的大的收集

器容器,所述多个旋风分离器可容纳在收集器容器内部。单元 50 具有蒸汽出口 52 的和催化剂出口 54,催化剂原料管线 40、41、42 与催化剂出口 54 相连。另外提供催化剂再生单元 60,排列所述单元 60,以经管线 62 接收催化剂,和将再生的催化剂经管线 64 返回到单元 50 中。

[0064] 在反应器系统 1 的正常操作过程中,含氧化合物、烯烃辅助原料和氧化催化剂分别经管线 34、38、40 进料到第一提升管 11 的入口端 16,和形成含氧化合物和烯烃组分的反应混合物。在第一提升管 11 内经氧化催化剂的转化形成第一反应器的烯烃流出物,所述流出物包括含烯烃的气态产物和催化剂。随后在这一实例中,全部反应器流出物经管线 28 与来自管线 35 的含氧化合物以及经管线 41 的附加的催化剂一起进料到第二提升管 12 的入口端 17。尽管还可进料烯烃辅助原料到第二提升管 12 中,但这不需要且不是一定有利的,因为来自反应器 11 的流出物已经含有烯烃。

[0065] 经管线 41 添加附加的氧化催化剂。因此,在第二提升管内含氧化合物转化催化剂的质量流量(单位时间的质量)高于第一提升管反应器。正如附图中所示,将它与管线 29 内的反应器流出物预混,但也可将它直接加入到入口端 17 中。第二提升管的截面大于第一提升管。有用的设计规则是从一个提升管到下一个增大截面,以便重时空速度保持基本上恒定,即与前一提升管反应器相比偏离不高于 50%。对于圆筒形提升管来说,截面的增大也可表达为直径的增大。

[0066] 合适地选择重时空速度,以便在反应器的出口处实现所需的转化率。

[0067] 当重时空速度基本上恒定时,流经提升管的时间对于相同高度的提升管来说相同(如它们在该实例中所示)。

[0068] 在第二提升管 12 内的转化率类似于第一提升管 11,其中作为烯烃组分的烯烃辅助原料的作用由来自第一提升管的流出物内的烯烃产品取代。

[0069] 在一个实施方案中,来自提升管反应器之一的各气态流出物中含氧化合物的浓度低于 10wt%,特别低于 5wt%,优选低于 2wt%,更优选低于 1wt%,仍更优选低于 0.1wt%。按照这一方式,实现各提升管反应器内含氧化合物基本上完全转化。在最后的反应器流出物处这是特别有益的,因为否则未反应的含氧化合物必须在处理工段从流出物中分离出来。在工业方法中,分离例如未反应的甲醇与该方法中形成的水是不希望的且昂贵的步骤。

[0070] 在一个实施方案中,来自提升管反应器段之一或优选来自所有提升管反应器的各气态流出物独立地具有低于 10wt% 的 C5+ 烯烃(戊烯和更高级烯烃)浓度,优选低于 5wt%,更优选低于 2wt%,还更优选低于 1wt%,仍更优选低于 0.1wt%。特别地,C5+ 烯烃可包括至少 50wt% 戊烯,更特别至少 80wt%、甚至更特别至少 90wt% 戊烯。特别地气态流出物中戊烯的浓度可以低于 10wt%,优选低于 5wt%,更优选低于 2wt%,还更优选低于 1wt%,仍更优选低于 0.1wt%。

[0071] 按照这一方式,在该方法中,在含氧化合物加入其中的随后的提升管入口处,C5+ 烯烃(特别是 C5 烯烃)与含氧化合物之比保持最小。不希望受特定假设束缚,目前认为,保持小的 C5+ 烯烃/含氧化合物之比、特别是 C5 烯烃/含氧化合物之比有益于乙烯的选择性,更具体地是在含氧化合物包括与氧键合的甲基的情况下。目前认为,戊烯应当优先裂化得到乙烯和丙烯,这与通过和含氧化合物反应烷基化成高级烯烃相对。据认为裂化高级烯烃导致最终产物内较低的乙烯浓度。

[0072] 原则上以与针对第二提升管 12 的入口端 17 讨论的相同的方式,将来自第二提升管 12 的流出物进料到第三提升管 13 的入口端 18 内,并与经管线 36 的附加的含氧化合物原料以及经管线 42 的氧化催化剂组合。

[0073] 第三提升管 13 的截面同样高于第二提升管。可优选设计每一提升管和各自的催化剂流量,以便在该提升管内实现含氧化合物基本上完全转化,对于最后的提升管来说,这可能是最理想的,以致于来自最后提升管的流出物基本上不会含氧化合物。

[0074] 来自最后提升管 13 的出口端 23 的流出物包括含烯烃的产品和催化剂。在收集和/或固分离单元 50 内分离产品与催化剂。

[0075] 在典型的操作条件下,在比提升管反应器的平均接触时间长得多的时间规模上发生含氧化合物催化剂例如因焦化导致的失活。在这些情况下,不需要在单元 50 内再生所有催化剂。因此只输送一部分催化剂到催化剂再生单元 60 中就足够了,其中一般在高于或等于约 600°C 的温度下部分或基本上完全烧掉焦炭。输送到再生单元 60 内的这部分的大小取决于平均失活或焦化程度,和取决于再生条件,例如部分或完全烧掉焦炭。

[0076] 要理解,还可排列更多的气/固分离器,例如针对提升管反应器的每一出口排列一个分离器。在后一情况下,来自每一提升管反应器的流出物分离成催化剂,和来自除最后一个以外的每一提升管反应器的气体产物均被合适地进料到随后的提升管反应器内。显然,需要将大量的氧化催化剂加入到随后的提升管反应器的入口端内。可在一个或多个共用的收集容器内收集分离的催化剂,和可在一个或多个共用的再生器单元内进行再生(完全或部分)。

[0077] 在管线 52 内的含烯烃的产物物流优选至少部分作为烯烃辅助原料循环到第一反应器入口管线 38。优选地,在一个或多个精馏步骤之后进行,以从含烯烃产品中分离最佳的烯烃辅助原料组合物,和获得所需的产物物流,例如主要含乙烯和丙烯的物流。优选的烯烃辅助原料组成如前所述。

[0078] 图 5 示意性给出了例如包括一个或多个蒸馏塔的分系统 70,所述蒸馏塔将含烯烃产品物流 52 精馏成含轻质污染物例如一氧化碳、二氧化碳、甲烷的轻质馏分 73;含例如乙烯和任选的丙烯的轻质烯烃产品馏分 74;含例如 C<sub>4</sub> 烯烃的中间馏分 76;和在管线 78 内的一个或多个重质产物馏分,例如含有 5、6 或 7+ 烃的馏分。此外,提供用于抽出富含水的馏分的出口管线 79。中间馏分 76 可合适地循环到管线 38 中。

[0079] 实施例 4

[0080] 作为本发明的进一步的实施例,给出了在图 5 的结构中含三个序列提升管的反应器系统的模型计算。使用图 5 的参考标记表示各系统的组件和物流。提升管 11、12、13 具有相同的高度和增大的直径。经管线 34 到达第一提升管的含氧化合物原料由 17.3 kmol/h 二甲醚 (DME)、6.1 kmol/h 甲醇 (MeOH) 和 0.4 kmol/h C<sub>4</sub> 链烷烃组成。此外,经管线 38 添加 16.4 kmol/h C<sub>4</sub> 烯烃和 7.8 kmol/h C<sub>4</sub> 链烷烃的烯烃辅助原料。这些数据亦在表 4 中针对管线 34 和 38 的栏内给出。50910 kg/h 的催化剂经管线 40 进料。假设催化剂含有 40% 的氧化沸石。

[0081] 在管线 28 内的来自提升管 11 的流出物除了催化剂以外,还包括表 4 中针对管线 28 所示的反应产物。来自提升管 11 的包括催化剂的全部流出物被进料到提升管 12 中。附加的含氧化合物原料经管线 35 添加,如表 4 所示,和经管线 41 添加 25760 kg/h 的催化剂。

[0082] 在管线 30 内的来自提升管 12 的流出物除了催化剂以外,还包括表 4 中针对管线 30 所示的反应产物。来自提升管 12 的包括催化剂的全部流出物被进料到提升管 13 中。附加的含氧化合物原料经管线 36 添加,如表 4 所示和经管线 42 添加 48920kg/h 的催化剂。

[0083] 另外,在计算中,考虑沿着反应器的温度曲线和压力分布。

[0084] 表 4 中还示出了在管线 51 内的反应产物的组成。所有的烯烃辅助原料 38 作为来自反应产物的馏分获得。根据反应产物内乙烯和丙烯的浓度,可计算高的乙烯与丙烯的摩尔比 :0.82。此外,采用这一进一步扩展的模型,观察到例如当与实施例 1 相比时,乙烯的反应选择性高。

[0085] 表 4 仅仅示出了反应器流出物的主要组分。表 5 列出了在流出物 51 内表 4 中没有列出的微量副产物的浓度,总计约为反应产物的 12wt%。

[0086] 表 4

[0087]

管线 ->	38	34	28 (不包括催化剂)	35	30 (不包括催化剂)	36	51 (不包括催化剂)
DME	0	17	0	17	0	17	0
MeOH	0	6	0	6	0	6	0
H <sub>2</sub> O	0		23		47		70
C2 =	0		7		14		21
C3 =	0		19		22		26
C4 =	16		9		13		17
C4,0	8	0	8	0	8	0	8
C5 =	0		0		0		0
C6 =	0		0		0		0
C7 =	0		0		0		0
T(C)	522	341	528	293	531	52	528

[0088] 表 5

[0089]

副产物	kmol/h
CO+CO <sub>2</sub>	0.4
C1	0.8

其它 C2 物种	0.1
其它 C3 物种	1.0
其它 C4 物种	0.4
其它 C5 物种	0.9
其它 C6+ 物种	0.5

[0090] 可在本发明中用作原料的含氧化合物的实例包括醇类,例如甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇;酮类,例如丙酮和甲乙酮;醛类,例如甲醛、乙醛和丙醛;醚类,例如二甲醚、二乙醚、甲乙醚、四氢呋喃和二噁烷;环氧化物,例如环氧乙烷和环氧丙烷;和酸类,例如乙酸、丙酸、甲酸和丁酸。进一步的实例是碳酸二烷基酯,例如碳酸二甲酯,或羧酸的烷基酯,例如甲酸甲酯。在这些实例当中,优选醇类和醚类。

[0091] 优选的含氧化合物的实例包括醇类,例如甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇;和二烷基醚,例如二甲醚、二乙醚、甲乙醚。环醚,例如四氢呋喃和二噁烷也是合适的。

[0092] 在本发明的方法中所使用的含氧化合物优选是包括至少一个与氧键合的烷基的含氧化合物。烷基优选是 C1-C4 烷基,即包括 1-4 个碳原子;更优选烷基包括 1 或 2 个碳原子,和最优选 1 个碳原子。含氧化合物可包括一个或多个这种与氧键合的 C1-C4 烷基。优选地,含氧化合物包括一个或两个与氧键合的 C1-C4 烷基。

[0093] 更优选使用具有至少一个 C1 或 C2 烷基、仍更优选至少 1 个 C1 烷基的含氧化合物。

[0094] 优选地,含氧化合物选自二甲醚、二乙醚、甲乙醚、甲醇、乙醇和异丙醇及它们的混合物组成的烷醇类和二烷基醚类。

[0095] 最优选含氧化合物是甲醇或二甲醚。

[0096] 在一个实施方案中,含氧化合物作为合成气的反应产物获得。可以例如由化石燃料,例如由天然气或油,或者由煤的气化生成合成气。例如在 Industrial Organic Chemistry, Klaus Weissermehl and Hans-Jurgen Arpe, 第三版, Wiley, 1997, 第 13-28 页中讨论了用于这一目的合适方法。这一教科书还在第 28-30 页描述了由合成气制备甲醇。

[0097] 在另一实施方案中,由生物材料例如通过发酵制备含氧化合物。例如, DE-A-10043644 中所述的方法。

[0098] 含烯烃的产物要理解为由烯烃组成或者包括烯烃的产物。烯烃要理解为含至少两个通过双键相连的碳原子的有机化合物。该产物可包括不同烯烃的混合物。该产物可以是进一步含其它一种或多种其它烃和非烃组分例如饱和物、芳烃化合物、含氧化合物、水、一氧化碳、二氧化碳的混合物。

[0099] 在本发明中,含氧化合物与含氧化合物转化催化剂接触。

[0100] 含氧化合物转化催化剂要理解为能将含氧化合物转化成烯烃的催化剂。可使用已知在合适的条件下能将含氧化合物转化成烯烃的任何催化剂。实例包括含分子筛的催化剂,例如硅铝磷酸盐如 SAPO-34 (CHA 型) 和沸石催化剂如 ZSM-22、ZSM-23 和 ZSM-5。

[0101] 在本发明的说明书和权利要求中,将表述“分子筛”用于含小的规则孔隙和 / 或通

道且在含氧化合物转化成烯烃中显示出催化活性的材料。分子筛具体可以是沸石。沸石要理解为是硅铝酸盐分子筛。在说明书和权利要求中提到分子筛时,它具体可以是沸石。

[0102] 例如在 Ch. Baerlocher 和 L. B. McCusker, Database of Zeolite Structures : <http://www.iza-structure.org/databases/> 中定义了分子筛和沸石类型,该数据库在 Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC) 的支持下和基于 Atlas of Zeolite Structure Types (W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher) 第四版的数据设计并实施。

[0103] 含氧化合物转化催化剂可以是沸石催化剂。沸石催化剂要理解为由沸石组成或者含有沸石的催化剂。此处提到沸石是指纯沸石或者同时含其它组分的催化剂的沸石部分。

[0104] 优选地,至少一部分分子筛是含 10 元环通道的分子筛。更优选这一分子筛是具有一维 10 元环通道的分子筛。具有一维 10 元环通道的分子筛要理解为是在一个方向上只具有 10 元环通道的分子筛,所述 10 元环通道不与其它方向的其它 8、10 或 12 元环通道交叉。

[0105] 优选地,氧化催化剂包括选自 TON- 型(例如沸石 ZSM-22)、MTT- 型(例如沸石 ZSM-23)、STF- 型(例如 SSZ-35)、SFF- 型(例如 SSZ-44)、EUO- 型(例如 ZSM-50)和 EU-2- 型分子筛或它们的混合物中的分子筛。

[0106] MTT- 型催化剂更具体地在例如 US-A-4,076,842 中有述。对于本发明的目的,MTT 被视为包括其同型体,例如 ZSM-23、EU-13、ISI-4 和 KZ-I。

[0107] TON- 型分子筛更具体地在例如 US-A-4,556,477 中有述。对于本发明的目的,TON 被视为包括其同型体,例如 ZSM-22、 $\theta$ -1、ISI-I、KZ-2 和 NU-10。

[0108] EU-2- 型分子筛更具体地在例如 US-A-4,397,827 中有述。对于本发明的目的,EU-2 被视为包括其同型体,例如 ZSM-48。

[0109] 在进一步优选的实施方案中,使用 MTT- 型分子筛,例如 ZSM-23,和/或 TON- 型,例如 ZSM-22。

[0110] 在特别的实施方案中,含氧化合物转化催化剂除了具有一维 10 元环通道的分子筛以外,还包括基于含氧化合物转化催化剂内的全部分子筛计至少 1wt% 的具有多维通道的进一步的分子筛,特别是至少 5wt%,更特别至少 8wt%。已发现在含氧化合物转化催化剂内存在少部分多维分子筛改进稳定性(在延长运行中失活较慢)和水热稳定性。不希望受特定假设或理论束缚,目前认为,这是由于多维分子筛可转化更大分子,所述更大分子由一维分子筛产生,否则这些更大分子将形成焦炭。进一步的分子筛可以例如是 MFI- 型分子筛例如 ZSM-5 或 SAPO- 型分子筛例如 SAPO-34。具有一维 10 元环通道的分子筛与具有多维通道的进一步的分子筛的重量比可以是 1 : 1-100 : 1。

[0111] 优选地,进一步的分子筛是氧化硅与氧化铝之比 SAR 为至少 60、更优选至少 80、甚至更优选至少 100、仍更优选至少 150 的 MFI- 型分子筛,特别是沸石 ZSM-5。在较高的 SAR 下,在所产生的全部 C4 中 C4 饱和物的百分数最小。在特别的实施方案中,含氧化合物转化催化剂可包括基于含氧化合物转化催化剂内的全部分子筛计小于 35wt% 的进一步的分子筛,具体地小于 20wt%,更具体地小于 18wt%,仍更具体地小于 15wt%。

[0112] 在本发明中所使用的优选的沸石不同于具有小孔 8 环通道的沸石或具有大孔 12 环通道的沸石。

[0113] 在一个实施方案中,使用氢型分子筛(沸石),例如 HZSM-22、HZSM-23、HZSM-48、

HZSM-5。优选地,基于含氧化合物转化催化剂内的全部分子筛计至少 50% w/w、更优选至少 90% w/w、仍更优选至少 95% w/w 和最优选 100%所使用的分子筛总量为氢型。当在有机阳离子存在下制备分子筛时,可通过在惰性或氧化氛围内加热除去有机阳离子,例如通过在超过 500°C 的温度下加热大于或等于 1 小时,来活化分子筛。典型地,获得钠或钾型沸石。然后可通过与铵盐的离子交换工序,接着进行另一热处理,例如在惰性或氧化氛围内在超过 500°C 的温度下加热大于或等于 1 小时,获得氢型。在离子交换之后获得的分子筛也称为铵型。优选地,沸石的氧化硅与氧化铝之比(SAR)在 1-1000 范围内。SAR 定义为相当于分子筛组成的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比。

[0114] 对于 ZSM-22 来说,优选 SAR 的范围为 40-150,具体范围为 70-120。在 SAR 为约 100 的情况下,观察到就活性和选择性来说的良好性能。

[0115] 对于 ZSM-23 来说,优选 SAR 的范围为 20-120,具体范围为 30-80。在 SAR 为约 50 的情况下,观察到就活性和选择性来说的良好性能。

[0116] 对于 ZSM-5 来说,优选高于或等于 60 的 SAR,具体高于或等于 80,更优选高于或等于 100,仍更优选高于或等于 150,例如高于或等于 200。

[0117] 分子筛可以原样使用或者在制剂内使用,例如在与所谓的粘合剂材料如二氧化硅粘合剂、氧化铝粘合剂、二氧化硅-氧化铝粘合剂、氧化锆粘合剂和/或填料材料如高岭土、高岭石、绿坡缕石、蒙脱石、膨润土、氧化铝、二氧化硅、氧化钛及任选地与活性基体组分的混合物或组合物内使用。其它组分也可存在于制剂内。典型地,在配制的催化剂内分子筛含量如具体的沸石含量范围基于全部配制催化剂计为 1-50wt%,优选 10-40wt%,更优选 20-40wt%。

[0118] 若原样使用一种或多种分子筛,特别是当不使用粘合剂、填料或活性基体材料时,分子筛本身就称为含氧化合物转化催化剂。在制剂中,与混合物中其它组分如粘合剂和/或填料材料组合的分子筛被称为含氧化合物转化催化剂。

[0119] 希望提供具有良好的机械或粉碎强度的含氧化合物转化催化剂,因为在工业环境中,催化剂常常进行粗糙的处理,这种粗糙处理倾向于使催化剂破碎成粉末状材料。后者将在处理中引起问题,例如在提升管反应器内催化剂颗粒的磨蚀。因此优选将分子筛掺入到粘合剂材料内。在制剂内合适的材料的实例包括活性和无活性材料以及合成或天然存在的沸石及无机材料如粘土、二氧化硅、氧化铝、硅铝酸盐。对于本发明的目的来说,优选低酸度的无活性材料,例如二氧化硅,因为它们可防止在使用酸性较引材料如氧化铝的情况下可能发生的不想要的副反应。

[0120] 串联排列的提升管反应器要理解为前一提升管反应器的至少一部分提升管反应器流出物被进料到随后的提升管反应器内,随后的提升管反应器与第一提升管反应器经一根或多根导管直接或间接相连。

[0121] 烯烃组合物或物流如烯烃产品、产物馏分、馏分、流出物、反应流出物等要理解为含一种或多种烯烃的组合物或物流,除非另有说明。也可存在其它物种。烯烃组合物或物流可包括一类烯烃或烯烃的混合物。

[0122] 烯烃要理解为含至少两个通过双键相连的碳原子的有机化合物。

[0123] 特别地,烯烃辅助原料可含有烯烃的混合物。除了烯烃以外,烯烃辅助原料可含有其它烃化合物,例如链烷烃化合物。优选地,烯烃辅助原料包含高于 50wt%、更优选高于

60wt%、仍更优选高于70wt%的烯烃部分,所述烯烃部分由烯烃组成。该烯烃辅助原料也可基本上由烯烃组成。

[0124] 在烯烃辅助原料内的任何非烯烃化合物优选是链烷烃化合物。这种链烷烃化合物的存在量优选在0-50wt%范围内,更优选在0-40wt%范围内,优选在0-30wt%范围内。

[0125] 烯烃可以是具有一个双键的单烯烃,或具有两个或更多个双键的多烯烃。优选地,在烯烃辅助原料内存在的烯烃是单烯烃。在烯烃辅助原料中,C4烯烃(也称为丁烯(1-丁烯、2-丁烯、异丁烯和/或丁二烯))、特别是C4单烯烃是优选组分。优选地,烯烃辅助原料和循环物流中的烯烃部分包括至少90wt%的C4烯烃,更优选至少99wt%。已发现作为辅助原料的丁烯对于高的乙烯选择性来说是特别有利的。

[0126] 烯烃辅助原料也可包括丙烯。对于最大化整个工艺的乙烯选择性来说,循环一部分或全部丙烯可能是有利的选择,但当希望最大化乙烯+丙烯产率时,循环丙烯不是优选的。优选地,基本上没有乙烯(即基于整个反应产物内的乙烯计,小于5wt%、优选小于1wt%的乙烯)被循环。

[0127] 优选地,含一种或多种烯烃的反应产物被分离成一种或多种馏分,优选至少拟作为产物的含烯烃的产物馏分和进一步的馏分。优选地,至少一部分进一步的馏分作为(全部或部分)烯烃辅助原料被循环到该工艺开始处。产物馏分可以是比循环馏分轻的馏分,且还可存在比循环馏分重的一种或多种进一步的馏分。产物馏分例如可以主要包括乙烯和丙烯,循环馏分主要包括丁烯,和进一步的馏分主要包括C5+馏分。

[0128] 在正常的操作过程中,烯烃辅助原料优选由至少50wt%、更优选至少80wt%、仍更优选90-100wt%的这种反应产物的循环馏分组成。在特别优选的实施方案中,烯烃辅助原料基本上由反应产物的循环馏分组成。如果不是这种情况,特别是在当得不到烯烃反应产物或者烯烃反应产物不足时的启动过程中,则一部分烯烃辅助原料可来自外部来源。

[0129] 一种特别合适的循环物流基本上即至少99wt%由1-丁烯、2-丁烯(顺式和反式)、异丁烯、正丁烷、异丁烯、丁二烯组成。本领域的技术人员知道如何由烯烃反应流出物获得这一馏分,例如通过蒸馏。

[0130] 可在本领域技术人员已知的任何反应器系统内进行该方法,且可以例如包含固定床、移动床、流化床、提升管反应器等。优选提升管反应器,特别是含多个串联排列的提升管反应器的提升管反应器系统。

[0131] 优选地,含一种或多种烯烃的反应产物被分离成一种或多种馏分,优选至少拟作为产物的含烯烃的产物馏分和进一步的馏分。优选地,至少一部分进一步的馏分作为(全部或部分)烯烃辅助原料被循环到该工艺开始处。产物馏分可以是比循环馏分轻的馏分,且还可存在比循环馏分重的一种或多种进一步的馏分。产物馏分例如可以主要包括乙烯和丙烯,循环馏分主要包括丁烯,和进一步的馏分主要包括C5+馏分。

[0132] 在正常的操作过程中,烯烃辅助原料优选由至少50wt%、更优选至少80wt%、仍更优选90-100wt%的这种反应产物的循环馏分组成。在特别优选的实施方案中,烯烃辅助原料基本上由反应产物的循环馏分组成。如果不是这种情况,特别是在当得不到或者烯烃反应产物不足时的启动过程中,则一部分烯烃辅助原料可来自外部来源。优选地,在正常的操作过程中,该方法中步骤a)的至少70wt%烯烃原料由提升管反应器流出物的精馏获得的循环物流形成,优选至少90wt%、更优选至少99wt%和最优选全部烯烃原料在正常操作



过程中由循环物流形成。在采用烯烃辅助原料的方法的优选实施方案中,烯烃原料包括至少 50wt% 的 C4 烯烃和至少总计 70wt% 的 C4 烃物种。据认为这将增大乙烯的选择性。

[0133] 在含氧化合物原料内的含氧化合物与在烯烃辅助原料内的烯烃的优选摩尔比取决于所使用的具体含氧化合物和其内与氧键合的反应性烷基的个数。优选地,在全部原料内,含氧化合物与烯烃的摩尔比范围为 10 : 1-1 : 10,更优选范围为 5 : 1-1 : 5,和仍更优选范围为 3 : 1-1 : 3。

[0134] 在其中含氧化合物只包括一个与氧键合的甲基如甲醇的优选的实施方案中,该摩尔比优选范围为 5 : 1-1 : 5,和更优选范围为 2.5 : 1-1 : 2.5。

[0135] 在其中含氧化合物包括两个与氧键合的甲基如二甲醚的另一优选的实施方案中,该摩尔比优选范围为 5 : 2-1 : 10,和更优选范围为 2 : 1-1 : 4。最优选在这一情况下摩尔比范围为 1.5 : 1-1 : 3。

[0136] 除了含氧化合物和烯烃辅助原料以外,可将稀释剂进料到第一提升管反应器和/或任何随后的提升管反应器内。优选在没有稀释剂的情况下或者在采用最小量稀释剂如基于含氧化合物原料的总量计小于 200wt% 的稀释剂、特别是小于 100wt%、更特别地小于 20wt% 下操作。可使用本领域技术人员已知适合于这一目的的任何稀释剂。这种稀释剂例如可以是链烷烃化合物或这些化合物的混合物。但优选地,稀释剂是惰性气体。稀释剂可以是氩气、氮气和/或蒸汽。在这些当中,蒸汽是最优选的稀释剂。例如,含氧化合物原料和任选的烯烃辅助原料可采用例如范围为 0.01-10kg 蒸汽/kg 含氧化合物原料的蒸汽稀释。优选地,基于该方法中的全部含氧化合物和稀释剂原料计,稀释剂、特别是蒸汽小于该方法中全部原料的 50% 体积,更优选小于 30% 体积。

[0137] 可在宽的温度和压力范围下进行该方法。但优选地,在范围为 200-650°C 的温度下,使烃原料与含氧化合物转化催化剂接触。在进一步优选的实施方案中,温度范围为 250-600°C,更优选范围为 300-550°C,最优选范围为 450-550°C。

[0138] 在具有一维 10 元环通道的分子筛存在下,优选在高于 450°C 的温度下,优选在高于或等于 460°C 的温度下,特别是高于或等于 480°C 下,更优选在高于或等于 490°C 的温度下,进行含氧化合物的转化反应。在较高温度下观察到较高的活性和乙烯选择性。与具有较小孔隙或通道例如 8 元环通道的分子筛相反,具有 10 元环通道的一维分子筛可在含氧化合物转化条件下在所述高温下以可接受的焦炭导致的失活操作。以上提到的温度表示反应温度,和要理解反应温度可以是在反应区内各种原料物流和催化剂的温度平均。

[0139] 压力可以宽泛地变化,优选采用范围为 1-8bar 的压力,更优选采用范围为 1-5bar 的压力。

[0140] 为了描述在本发明方法中 ZSM-23(具有一维 10 元环通道的分子筛)和 SAPO-34 的催化性能的差别,在含氧化合物转化条件下以及针对 C5 烯烃焦化进行对比实验。SAPO-34 包括小的 8 元环通道。

[0141] 在图 6 和 7 中,在范围为 440-480°C 的温度内,经 SAPO-34(图 6)和 ZSM-23(图 7)研究 C5 = 烯烃的裂化。在不同温度下以 50,000ml · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup> 的 GHSV 裂化 2-甲基-2-丁烯(在惰性气体内 4% 体积)。比较两种催化剂的性能,观察到明显的差别:经 ZSM-23 裂化 2-甲基-2-丁烯导致高的乙烯和丙烯选择性及良好的活性。与 ZSM-23 相反,SAPO-34 在裂化 C5 = 中显示出低得多的活性,这可能是由于孔径局限性所致。此外,当温度升高时,

SAPO-34 也随着裂化活性下降显示出失活。另一方面, ZSM-23 显示出随温度升高增加的裂化活性, 这一直持续到高于对比所使用的温度。

[0142] 图 8 和 9 示出了当在 525°C 和  $30,000\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  的 GHSV 下, 使作为原料的 1-丁烯 (3% 体积) 和 DME (3% 体积) 在惰性气体内的混合物经 SAPO-34 (图 8) 和 ZSM-23 (图 9) 反应时的产物分布。显然, 在采用丁烯辅助原料的含氧化合物转化情况下, 当与 ZSM-23 相比时, SAPO-34 的失活快得多。

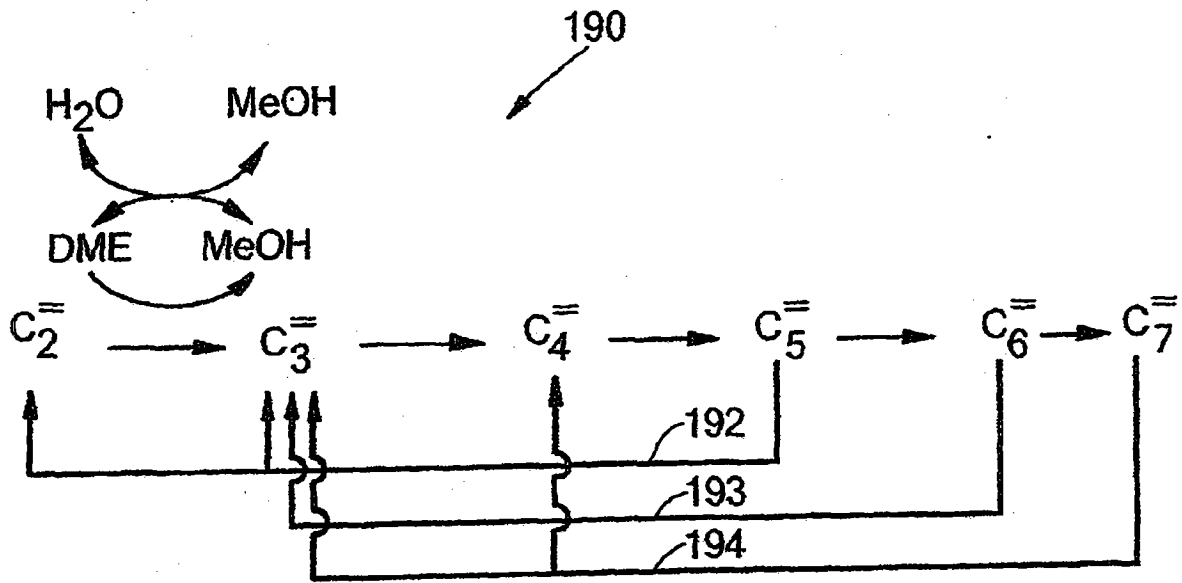


图 1

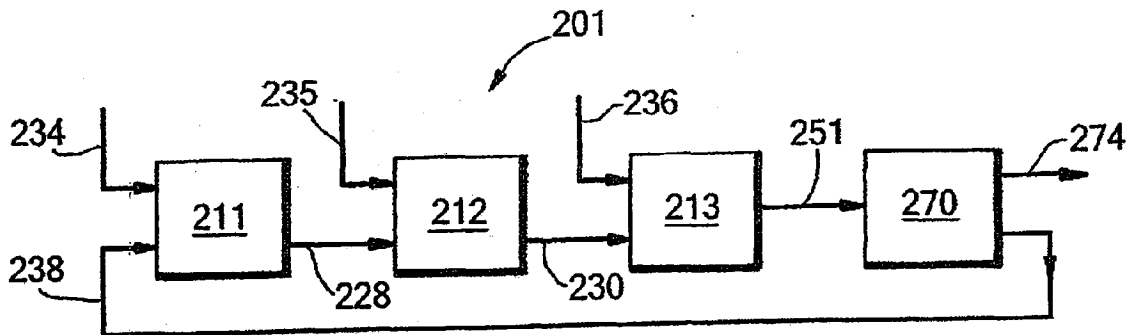


图 2

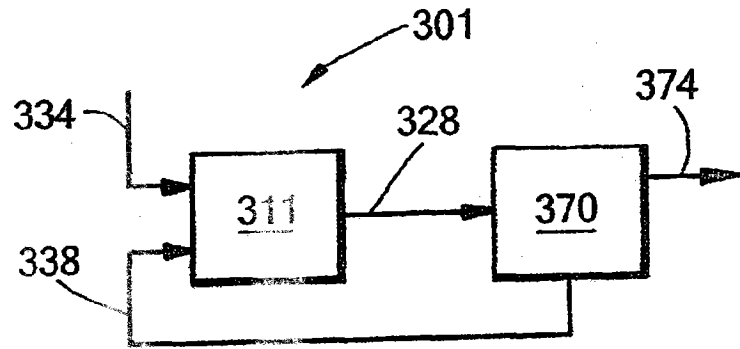


图 3

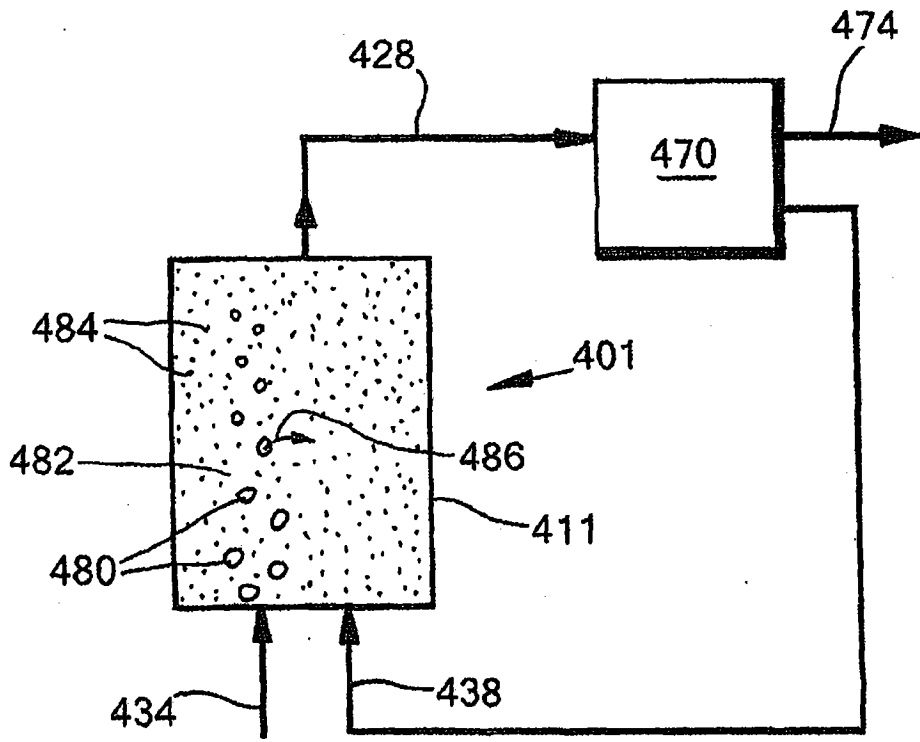


图 4

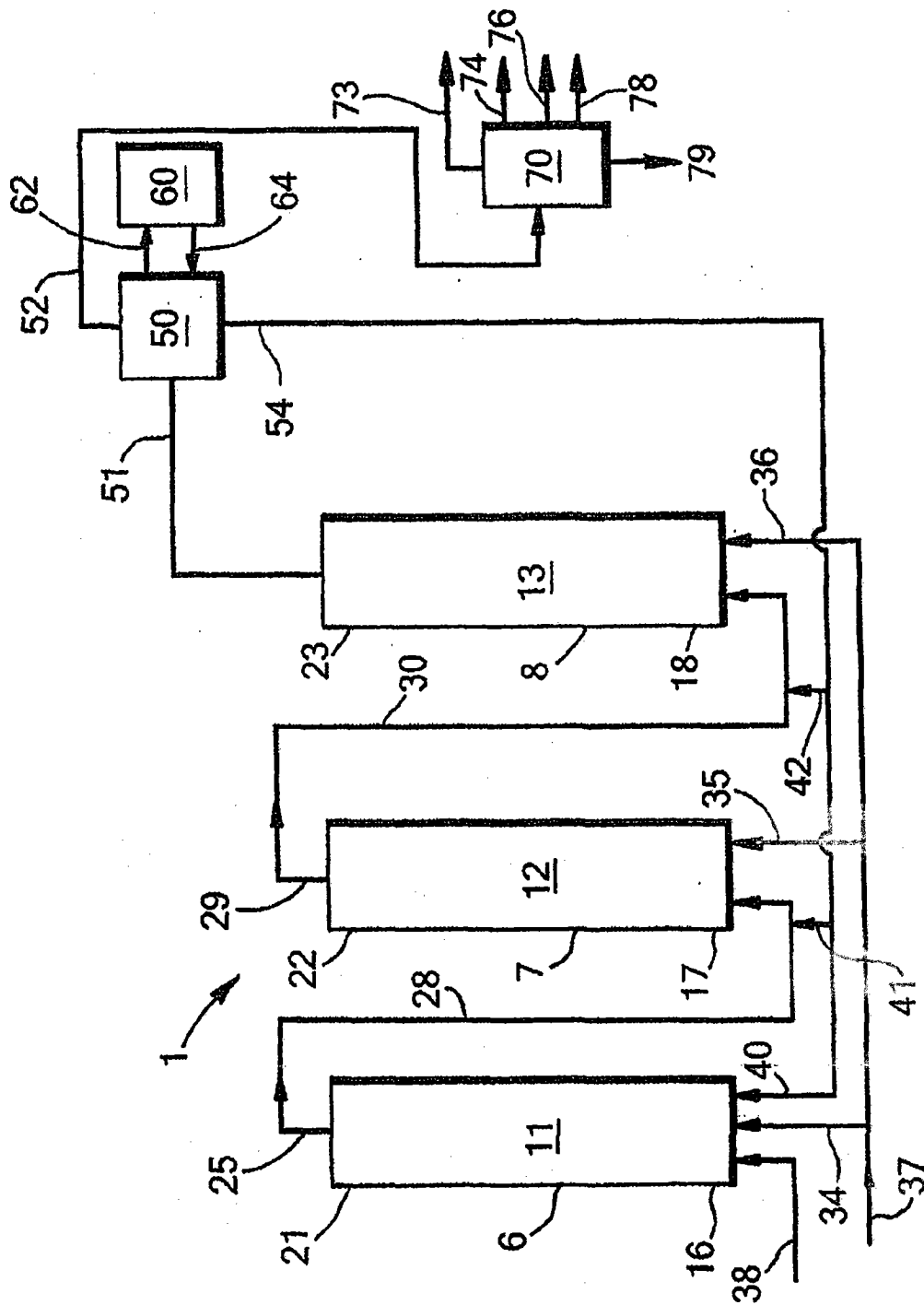


图 5

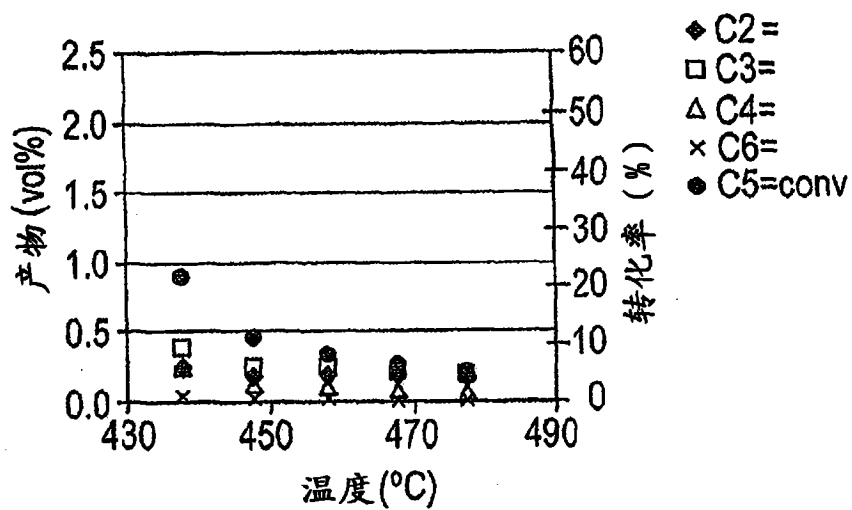


图 6

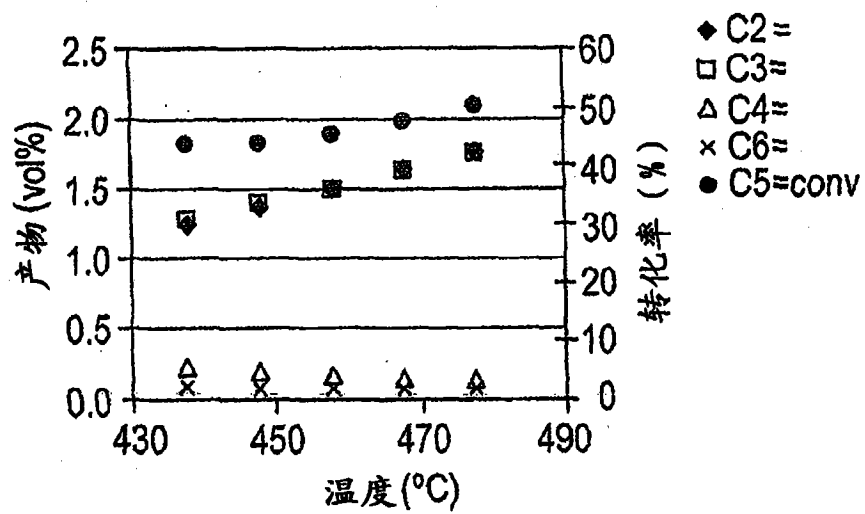


图 7