

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 11/02

C07C 1/20

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96115333.4

[45] 授权公告日 2001 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1065853C

[22] 申请日 1996.5.24 [24] 颁证日 2001.3.29

[21] 申请号 96115333.4

[73] 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

[72] 发明人 蔡光宇 孙承林 刘中民 何长青
罗保林 姜增全 杨立新 常彦君
巩明利 石仁敏 易林林

[56] 参考文献

CN1067878A 1993. 1. 13 C07C1/04

EP81683 1983. 6. 22 C07C1/20

审查员 陈 伟

[74] 专利代理机构 中国科学院沈阳专利事务所

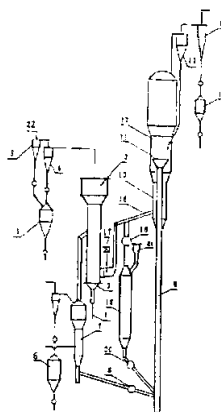
代理人 汪惠民

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 一种由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃方法

[57] 摘要

一种由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃的方法采用 SAPO-34 分子筛催化剂,在密相床循环流化反应装置上进行该反应中催化剂连续循环进行反应和再生,且该反应过程放出的大量反应热易于导出,不飞温,过程易于控制,甲醇、二甲醚处理量要比相同规模的固定床反应方式大十倍以上。在常压及 500~570℃,甲醇或二甲醚的重量空速 1~10h⁻¹下,甲醚的转化率大于 98%,乙烯、丙烯等低碳烯烃的选择性大于 90%。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用磷硅铝分子筛为催化剂使甲醇或二甲醚裂解制取乙烯, 丙烯等低碳烯烃的方法, 其特征是采用上行式密相床循环流化式工艺方法, 即流体向上流过颗粒床, 微球催化剂的粒度为 30~60 微米, 催化剂颗粒失活后经烧炭再生直接加入流化反应器中参与反应。

2. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于催化剂在反应过程中连续循环再生; 其过程为由反应器分出的催化剂经脱气分离出烃类后, 送到再生器中进行烧炭再生, 再进入到反应器中。

3. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于磷硅铝沸石催化剂以 SAPO-34 分子筛为主体。

4. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于反应条件为:

反应温度: 450~600℃;

反应压力: 0~0.1MPa;

甲醇或二甲醚进料重量空速为 1~10h⁻¹。

5. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于反应条件为:

反应温度: 500~570℃;

反应压力: 0.01~0.05MPa;

甲醇或二甲醚进料重量空速为 2~6h⁻¹。

说明书

一种由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃方法

本发明涉及一种用于由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃的新工艺方法。

乙烯、丙烯是两种需求量特别大的基本有机化工原料，目前制取乙烯、丙烯等低碳烯烃的途径主要是通过轻油（来自石油）裂解反应过程。随着石油资源的日益匮乏，发展由煤或天然气等非石油资源的技术路线制取乙烯、丙烯愈来愈引起国内外的重视。

美国Mobil公司曾在1984年将甲醇制汽油 (Methanol To gasoline, MTG) 工艺改进后用于甲醇制低碳烯烃 (即MTO法), [Chang, C. D等, J. Catal., 88, 289 (1984)] 即总过程是首先以煤或天然气作原料生成合成气 ($\text{CO} + \text{H}_2$), 再由合成气合成甲醇, 最后将粗甲醇转化为低碳烯烃。美国专利U. S. P. 4499327报道了由甲醇在磷酸硅铝分子筛 (SAPO) 上裂解制乙烯、丙烯的结果。本申请人在早期曾提出过甲醇在中孔沸石改性ZSM-5上裂解制低碳烯烃技术 (CN92106213.3) 及由合成气经二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃工艺方法 (CN91106157.6)。该方法中, 二甲醚进行催化裂解反应生成乙烯、丙烯等低碳烯烃, 采用磷硅铝沸石催化剂。本申请人也曾提出过一种制备磷硅铝沸石分子筛, 即SAPO-34分子筛的制备方法, 它是采用廉价二乙胺或三乙胺为导向剂水热法制得 (专利申请CN92111889.9以及CN93112015.2)。这是一种对甲醇或二甲醚裂解制低碳烯烃反应具有很高活性和选择的催化剂。

本发明的目的是提供一种适于工业化采用的以甲醇或二

甲醚为原料制取乙烯,丙烯等低碳烯烃的方法。

为实现上述目的,本发明在已有技术基础上进行改进,建立了一套适于工业化生产中应用的工艺方法。本发明的工艺中,仍然选用对甲醇或二甲醚裂解制乙烯,丙烯或低碳烯烃有优异催化性能的磷硅铝沸石SAPO-34分子筛作为催化剂,但为了解决该催化剂易积碳失活的特点,采用了流动床式工艺,并设计了一种可使催化剂连续再生的工艺流程,解决了实现连续裂解反应的技术问题。具体地说,本发明采用SAPO-34分子筛催化剂的甲醇或二甲醚裂解制乙烯,丙烯等低碳烯烃反应是利用上行式密相床循环流化式工艺方法,且该流程中含有一套可使催化剂连续再生的工艺过程,即由反应器分出的带有反应产物的催化剂经脱气(脱除烃类)后,送到再生器中进行烧炭再生,再进入到反应器中,在裂解反应过程中,催化剂的循环再生过程,连续进行。上述反应在密相床循环流化反应装置中进行,该装置主要由密相床反应器,反应脱气段,提升管,催化剂烧炭再生器,再生气脱气段,连续式催化剂进料系统,反应原料预热器等组成。在此反应装置上实现了催化剂的连续进,排料,反应和再生的连续化。其反应的条件为反应温度 $450\sim 600^{\circ}\text{C}$,最佳为 $500\sim 570^{\circ}\text{C}$,反应压力为 $0\sim 0.1\text{MPa}$,最佳为 $0.01\sim 0.05\text{MPa}$,甲醇或二甲醚的进料重量空速为 $1\sim 10\text{h}^{-1}$,最佳为 $2\sim 6\text{h}^{-1}$,催化剂的循环量 $1\sim 4\text{Kg/h}$ 。甲醇或二甲醚单程转化率可达98%,产物中乙烯,丙烯及丁烯选择性可大于90%,其中乙烯+丙烯选择性可大于80%。

本发明的技术细节由下述诸例加以详尽描述。

实施例1

将磷酸(85%),硅溶胶(SiO_2 ,28%),氧化铝,三乙胺去离子水按5:4:1:2:11比例制成胶体,置于内衬聚乙氟乙烯的不锈钢

合成釜中，拧紧合成釜盖，加热至200℃，维持36小时，经多次洗涤得到分子筛原粉，经XRD(X光衍射分析仪)检测，证明为SAPD-34，标记为样品A。

实施例2

称取实施例1样品A10g，在550℃温度下焙烧4小时，得到已烧除导相剂的SAPA-34分子筛，再与10g的硅溶胶混合，经喷雾干燥得到微球催化剂，标记为B，其粒度在30~60μm。

实施例3

称取实施例3所制催化剂B5g，装于由石英玻璃制成的小型流化床反应器内，反应器内径为20mm，底部设有孔径为15~30μm的烧结玻璃分布板上，反应器上方出口处塞有石英玻璃毛用以阻挡催化剂颗粒溢出反应器出口处。反应器总高度为600mm，其中上方还有高度为250mm为Φ60mm的扩大段，及利于催化剂的沉降，反应产物经平面六通取样阀进气相色谱仪，实现在线分析。原料甲醇或二甲醚重量空速为6h⁻¹，反应温度550℃，常压，反应结果为甲醇转化率100%，C₂~C₇烯烃选择性90.56%，乙烯，丙烯选择性为82.35%。

实施例4

根据实施例1的比例，全部用工业级原料，在1M³不锈钢合成釜，采用蒸汽夹套加热方式，得到分子筛原粉，经洗染，过滤，凉干，烘干，再与硅溶胶混合制成胶体状物，再经喷雾干燥设备喷球，得到粒度为30~60μm，平均为41μm的微球催化剂，使用前需经550℃空气气氛下焙烧4小时，得到微球催化剂C。

实施例5

称取实施例4催化剂C4000g装入在φ100mm流化床反应器中进行反应，在通氮气的气氛下加热流化反应装置各有关部位，使预热器出口温度达到450℃，反应器温度达到500℃，有催化

剂流经的管道均需保持温度在250℃以上,以防蒸汽冷凝而使催化剂发生堆积。

其甲醇或二甲醚裂解反应工艺流程见图1。

图中:

1. 反应器入口,设有阀门与预热器;
2. 流化床反应器底部气体分布器;
3. 流化床反应器;
4. 反应器出口一级旋风分离器;
5. 反应器出口二级旋风分离器;
6. 反应器出口一、二级旋风分离器底部收集催化剂料罐;
7. 下脱气段,用于脱除反应器溢流口下来的催化剂所携带的烃类组份等,用 N_2 脱除;
8. 下滑阀,将已失活的催化剂送至提升管底部,可自动、手动操作;
9. 提升管,用空气将下滑阀放出或由催化剂加料罐放出的催化剂提升到上脱气段及再生器中;
10. 上脱气段,用 N_2 将烧除炭的催化剂上所携带的空气脱除。
11. 穿流板,提升管提升到再生器内的催化剂在其上均匀分布并进行烧炭操作,烧炭再生好的催化剂沉降到上脱气段中;
12. 再生器,已失活催化剂的烧炭再生操作主要在此部位进行;
13. 再生器出口一级旋风分离器;
14. 再生器出口二级旋风分离器;
15. 再生器二级旋风分离器接料罐;
16. 上斜管,再生完全催化剂自此管加进反应器或紧急停车时将催化剂卸入催化剂加料罐中;

17. 催化剂加料系统, 用脉冲氮气控制进入反应器的催化剂量;

18. 考克阀, 用于开关上脱气段内怠化剂进入催化剂加料罐。

19. 催化剂贮罐, 用于贮存新鲜催化剂或紧急停车时将上脱气段及再生器中催化剂卸入此罐中;

20. 手柄阀, 用于向提升管底部排放催化剂;

21. 催化剂加料斗, 用于加入新鲜催化剂;

22. 反应后气体产物接气液分离器。

上述工艺流程采用上行式循环流化床的反应装置, 高温常压反应, 催化剂连续反应和再生。其工艺物料大致走向为: 原料气 (气相二甲醚) 由二甲醚贮罐经汽化器、阀门、流量计通往预热器流经反应器 3 下方的进气管 1 进入反应器的分布器 2 与催化剂在反应器接触, 发生二甲醚裂解制乙烯, 丙烯等低碳烯烃的反应。从反应器出来的物料经反应器出口处的一、二级旋风分离器 4、5 使反应产物与催化剂分离, 气相产物经列管式冷凝器冷却以达到气液分离 22。其中气相部分经气表计量, 催化剂不间断从再生气脱气段下方的上斜管经催化剂加料系统 17 进入反应器 3 底部, 已结失活的催化剂自反应器中上部的溢口排往反应脱气段 7, 反应脱气段中的失活催化剂经下斜管上的滑阀 8 送入提升管 9 底部, 再由提升气 (空气) 提升至催化剂烧炭再生器 12, 烧炭再生完全的催化剂落入再生脱气段 11, 脱除空气后的催化剂再经上斜管 16, 催化剂进料系统 17 不断送入反应器内, 完成催化剂的反应, 再生循环。反应过程的其它操作按常规技术进行。

在上述反应装置上二甲醚的进料量为 5Kg/h, 反应温度为 550℃, 二甲醚转化率 98.10%, C₂~C₄ 选择性 90.68%, C₂~C₃ 选择性: 81.01%。

说明书附图

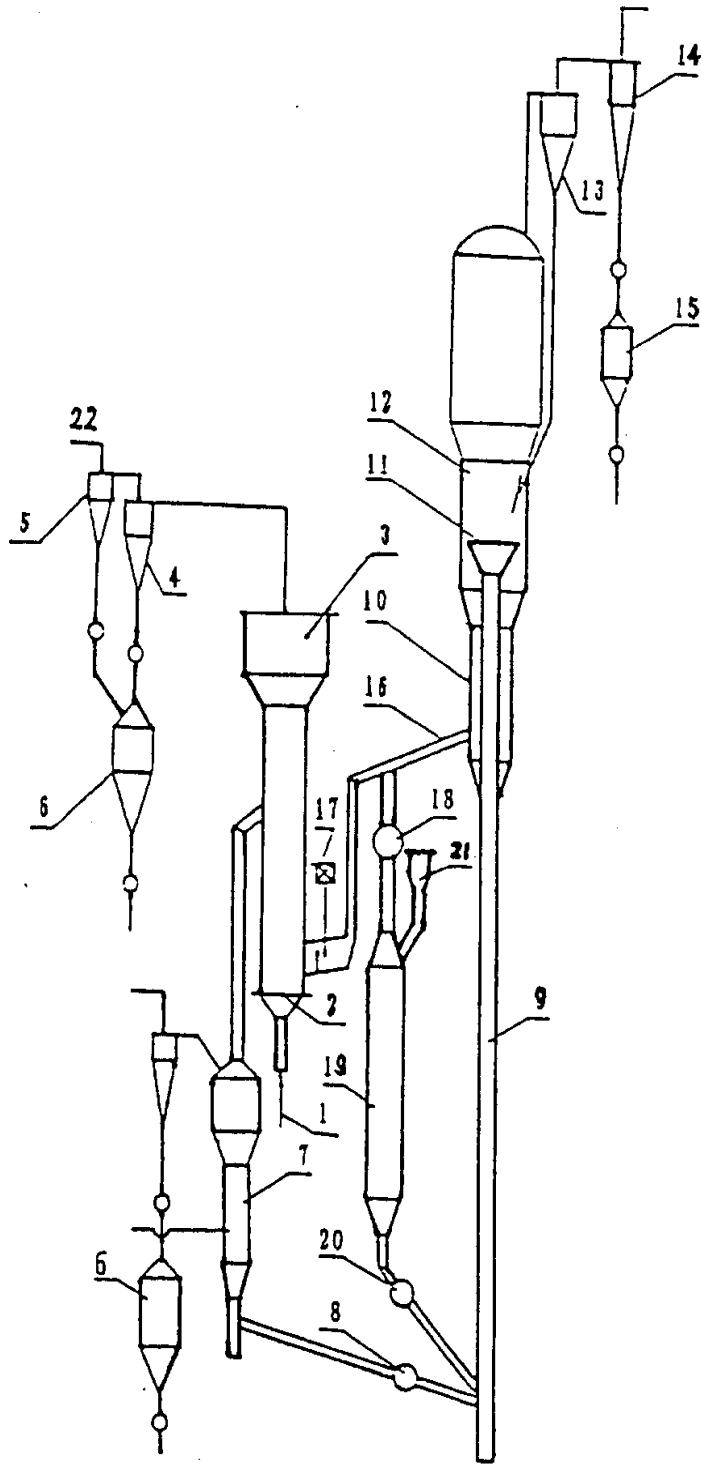


图 1