

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2008年3月6日 (06.03.2008)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2008/025247 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 1/24 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01) C07C 11/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2007/002537
- (22) 国际申请日: 2007年8月22日 (22.08.2007)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200610112557.X
2006年8月23日 (23.08.2006) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国科学院大连化学物理研究所(DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 刘中民(LIU, Zhong-min) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 齐越(QI, Yue) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 吕志辉(LV, Zhihui) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 何长青(HE, Changqing) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 许磊(XU, Lei) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning
- 116023 (CN)。 张今令(ZHANG, Jinling) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 王贤高(WANG, Xiangao) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。
- (74) 代理人: 中科专利商标代理有限公司(CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD); 中国北京市海淀区王庄路1号清华同方科技大厦B座25层, Beijing 100083 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告。

(54) Title: A PROCESS FOR RECOVERING REGENERATED HEAT DURING THE PRODUCTION OF LOWER OLEFINS FROM METHANOL

(54) 发明名称: 一种甲醇制取低碳烯烃过程中再生热量的回收方法

(57) Abstract: Disclosed is a process for recovering regenerated heat during the production of lower olefins from methanol by using fluidized bed. The process is characterized in that, before contacting with methanol, the regenerated catalysts at high temperature enter a heat absorbing cracking reaction area in which said catalysts contact with hydrocarbons. The cracking reaction of said hydrocarbons absorbs a part of heat carried by the regenerated catalysts in order to reduce the temperature of said catalysts to satisfy the temperature requirement of the methanol conversion.

(57) 摘要:

本发明提供一种流化床工艺甲醇制取低碳烯烃过程中再生热量的回收方法。该方法的特征在于, 再生后的高温催化剂与甲醇接触之前先进入一个裂解反应吸热区, 在该吸热区内与烃类接触, 利用烃类裂解反应吸收再生后催化剂携带的部分热量, 使催化剂温度降低, 满足甲醇转化的温度要求。

WO 2008/025247 A1

一种甲醇制取低碳烯烃过程中再生热量的回收方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种再生热量的回收方法，具体地说，涉及一种甲醇制取低碳烯烃过程中再生后的高温催化剂所携带热量的回收方法。

背景技术

- 10 乙烯、丙烯等低碳烯烃是化学工业的基础原料。传统上乙烯和丙烯的来源主要是烃类蒸汽裂解，所用原料为石脑油、轻柴油和加氢裂化尾油等。近年来，随着石油价格的大幅上涨，采用上述原料获取乙烯和丙烯的生产成本不断攀升。同时，传统方法生产乙烯和丙烯主要采用高温管式炉裂解工艺，能耗比较高。这些因素促使人们发展烯烃生产的新工艺。

- 15 采用非石油原料制取低碳烯烃是近年来受到较多关注的工艺路线。其中，由煤或天然气经合成气转化为甲醇，然后再由甲醇转化成低碳烯烃的工艺路线受到了广泛的关注。甲醇(或由甲醇先脱水生成二甲醚)在分子筛催化剂上选择性生成低碳(C₂-C₄)烯烃的过程，通常称为MTO过程。

- 20 近年来，采用连续反应-再生的流化床MTO工艺得到较多关注。流化床工艺的基本原理是将原料甲醇与催化剂在反应器内混合使其流化，并在一定温度下转化为含有乙烯、丙烯等产物的混合物，催化剂经反应后产生积碳而部分或全部失活。气态反应产物从反应器流出进入分离装置，失活催化剂则连续地从反应器中流出进入再生器进行再生，即在含氧气氛中燃烧除去积碳，然后回到反应器再与反应原料接触。

- 25 在以上连续反应-再生的流化床工艺中，失活催化剂的表面积碳是以高温燃烧的方式清除的。通常，燃烧反应的温度高于600℃，最高可达700℃以上。若不计散热的损失，则积碳的燃烧产生的热量以两种方式转移出再生器：排出的高温再生烟气带走一部分热量，而另一部分热量被再生后的高温催化剂带走。

一方面，高温的再生烟气带出的热量，通常以生产蒸汽或发电等方法加以回收利用，例如，美国专利US20050238543 A1公开了一种从再生烟气中回收热量的方法，包括将再生烟气经多次换热而降温，取出的热量用于产生蒸汽等。

- 30 另一方面，再生后的高温催化剂所带出的热量常常用于反应供热。传统上，流化

床反应工艺通常应用于烃类催化裂化等吸热反应，反应热的一部分是通过再生过程中被再生后的高温催化剂提供的。即失活催化剂在再生器内的含氧气氛中燃烧除去积碳，得到再生和加热，然后回到反应器，同时将热量由前者传递给后者，以提供至少部分反应热。

- 5 但是，这种热量利用的方式并不适用于甲醇转化为烯烃反应。因为甲醇转化生成烯烃为强放热反应，催化剂在反应器内是被加热的，只有进入反应器的催化剂温度低于反应床层的温度，才能保持反应温度的稳定。甲醇转化为低碳烯烃的优化反应温度为 350-600°C，低于催化剂烧炭的再生温度(600-700°C)，即再生后的催化剂温度。因此，再生后的高温催化剂必须放出再生过程中得到的热量，降温后再进入反应器，才能满足甲醇转化为低碳烯烃反应的需要。
- 10

发明内容

本发明的一个目的在于提供一种甲醇制取低碳烯烃过程中再生后的高温催化剂热量的回收方法。

- 15 本发明人经过深入细致的研究，完成了本发明。

在本发明的一个方面，提供一种甲醇制取低碳烯烃过程中回收再生后的高温催化剂中的热量的方法，该方法包括以下步骤：使再生后的高温催化剂先进入一个裂解反应吸热区，然后进入甲醇转化反应器，其中

- 将烃类引入所述裂解反应吸热区中，并使之与所述再生后的高温催化剂接触发生裂解反应；
- 20

所述再生后的高温催化剂的温度为 500 至 800°C。

在本发明的一个优选方面，采用的催化剂为硅铝沸石或/和磷硅酸盐分子筛催化剂，以及它们的元素改性产物，其微孔孔径为 0.3-0.6nm。

- 在本发明的另一个优选方面，催化剂的基质材料为氧化硅、氧化铝或粘土中的一种或几种。
- 25

在本发明的一个优选方面，裂解反应吸热区的温度为 400-700°C。

在本发明的另一个优选方面，催化剂在裂解反应吸热区的入口和出口之间的温度差为 50-300°C。

- 在本发明的一个优选方面，裂解反应吸热区内引入的烃类为甲醇生成烯烃反应中 C₄ 以上的产物，或/和其它 C₄-C₂₀ 的烃类。
- 30

在本发明的另一个优选方面，裂解反应吸热区内引入的烃类为石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或/和煤油。

在本发明的一个优选方面，将烃类在裂解反应吸热区产生的产物合并入由甲醇取低碳烯烃所得到的产物中。

5 在本发明的另一个优选方面，所述的裂解反应吸热区为甲醇转化装置中的一个单独反应段。

在本发明的一个优选方面，所述的裂解反应吸热区为甲醇转化反应器的提升段。

采用本发明所涉及的方法，可以回收甲醇制低碳烯烃过程中再生后催化剂携带的部分热量，调整再生后催化剂的温度，使之符合甲醇转化制烯烃反应的温度要求。

10

具体实施方式

为实现上述目的，本发明提供的甲醇制取低碳烯烃过程中再生热量的回收方法，是将再生后的高温催化剂流入一个裂解反应吸热区，在该吸热区内通过烃类催化裂解反应吸收催化剂携带的热量，催化剂温度下降后进入甲醇转化反应器。

15 在所述的方法中，采用的催化剂为硅铝沸石或/和磷硅酸盐分子筛催化剂，以及他们的元素改性产物，其微孔孔径为 0.3-0.6nm。

在所述的方法中，催化剂的基质材料为氧化硅、氧化铝或粘土中的一种或几种。

在所述的方法中，裂解反应吸热区的温度为 400-700℃。

20 在所述的方法中，催化剂在裂解反应吸热区的入口和出口之间的温度差为 50-300℃。

在所述的方法中，裂解反应吸热区内通入的烃类为甲醇生成烯烃反应中 C4 以上的产物，或/和其他 C4-C20 的烃类。

在所述的方法中，裂解反应吸热区内通入的烃类为石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或/和煤油。

25 在所述的方法中，裂解反应吸热区产生的含有乙烯和丙烯的产物合并入甲醇转化生成的产物中。

依照本发明，可以采用吸热的烃类裂解反应回收甲醇制取低碳烯烃过程中的部分再生热量。本发明的特点在于：对于具有连续反应特点的反应-再生流化床工艺的甲醇制取低碳烯烃过程，再生后的高温催化剂与甲醇接触之前先进入一个裂解反应吸热区，在该吸热区内通入 C₄-C₂₀ 烃类与再生后的高温催化剂接触，利用烃类裂解反应吸收催化

30

剂携带的热量，催化剂温度降至甲醇转化所需要的温度后，进入甲醇转化反应器。同时裂解反应所产生低碳烯烃可以加入到甲醇生成的烯烃产品中。

本发明提供以下回收甲醇制取低碳烯烃过程中的部分再生热量的方法：在采用流化床工艺的甲醇制取低碳烯烃过程中，甲醇原料与催化剂在反应器内混合使其流化，并在一定温度下转化为含有乙烯、丙烯和其它烃类的产物混合物；催化剂反应后产生积碳而部分或全部失活；气态反应产物从反应器流出进入分离装置，失活催化剂则连续地从反应器中流出进入再生器进行再生；失活催化剂进入再生器之前先经过气提器，用水蒸汽等惰性气体除掉催化剂上残留的烃类，然后在再生器内的含氧气氛中燃烧除去积碳；积碳燃烧放出热量，这部分热量一部分由再生烟气带出，另一部分则由再生后的催化剂带出；在再生器内加热到 600-700℃ 的催化剂，在经过水蒸汽等惰性气体除掉残留的氧气后，进入一个裂解反应吸热区，该反应吸热区可以是一个单独的密相反应段，也可以同时是将催化剂输送到甲醇转化反应器的提升段。在该反应吸热区内，烃类原料与再生后的催化剂接触，发生裂解吸收催化剂携带的热量。该反应吸热区的温度为 400-700℃，催化剂在流出了上述反应吸热区后，温度比该吸热区入口处降低 50-300℃，达到甲醇转化为烯烃反应器所要求的温度，然后进入甲醇转化为烯烃的反应器。上述裂解反应吸热区内生成的包括乙烯和丙烯在内的产物，可以合并到甲醇转化的产物中。

上述催化剂包含微孔孔径为 0.3-0.6nm 的硅铝沸石或/和磷硅酸盐分子筛催化剂，如 ZSM-5、ZSM-11、SAPO-34、SAPO-11 等，以及它们的元素改性产物。上述催化剂还包含基质材料，为氧化硅、氧化铝或粘土中的一种或几种。上述反应吸热区所采用烃类的碳数在 4-20 之间，它可以是甲醇生成烯烃反应中 C₄ 以上的产物，也可以是其他 C₄-C₂₀ 的烃类，包括石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油和煤油等。

具体实施例

以下通过实施例对本发明做出详细描述，但本发明并不局限于这些实施例。

实施例 1:

丁烯-2 在 SAPO-34 分子筛催化剂上的裂解。催化剂的制备过程如下：SAPO-34 (大连化学物理研究所，硅铝比 0.2) 与粘土、铝溶胶和硅溶胶 (均购自浙江宇达化工有限公司) 混合并在水中分散成浆料，喷雾成型后为粒径分布为 20-100 微米的微球。上述微球经 600℃ 焙烧 4 小时，即为本实施例使用的催化剂。催化剂中 SAPO-34 含量为 30

重量%。反应在内径为 20mm 的流化床微反装置内进行。反应条件如下：催化剂装填量为 10g，丁烯-2(抚顺石化公司，纯度 98%，顺、反丁烯-2 比例为 1)进料质量空速为 1.0hr^{-1} ，反应压力为 0.1MPa。反应产物采用 Varian CP-3800 气相色谱、Pona 柱和氢火焰检测器分析，取样时间为 2 分钟。

- 5 反应热采用原料和产物的热力学常数计算得到，其中 C5 的热力学数据为 10 种烷烃、烯烃、二烯烃及环烷烃异构体的平均值，C6 为 12 种烷烃、烯烃、二烯烃及环烷烃异构体的平均值。各物质在反应条件下均假定为理想气体。

10 丁烯-2 在分子筛催化剂上的转化反应结果和反应热如表 1 所示。反应温度为 500°C 。从表中数据可知，该条件下反应产物中乙烯和丙烯的选择性为 78.1%，在该产物分布条件下，裂解反应的反应吸热为 471KJ/Kg 。

表 1: 实施例 1 中丁烯-2 裂解反应产物和反应热 (500°C)

产物分布 (wt%)	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₅	C ₆ ⁺
	0.62	18.40	0.25	59.70	10.70	10.01	0.31
$\Delta H(\text{J/Kmol})$	2.26×10^7						
反应吸热 (KJ/Kg)	4.71×10^2						

C₆⁺表示 C₆ 及 C₆ 以上的产物。

实施例 2:

- 15 重复实施例 1 所述的程序，不同之处在于反应温度为 550°C 。

丁烯-2 在分子筛催化剂上的转化反应结果和反应热如表 2 所示。从表中数据可知，该条件下反应产物中乙烯和丙烯的选择性为 82.21%，在该产物分布条件下，裂解反应的反应吸热为 704KJ/Kg 。

表 2: 实施例 2 中丁烯-2 裂解反应产物和反应热 (550°C)

产物分布 (wt%)	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₅	C ₆ ⁺
	1.01	27.30	0.44	54.91	7.81	5.39	3.14
$\Delta H(\text{J/Kmol})$	3.38×10^7						
反应吸热 (KJ/Kg)	7.04×10^2						

- 20 C₆⁺表示 C₆ 及 C₆ 以上的产物。

实施例 3:

重复实施例 1 所述的程序，不同之处在于反应温度为 600℃。

丁烯-2 在分子筛催化剂上的转化反应结果和反应热如表 3 所示。从表中数据可知，该条件下反应产物中乙烯和丙烯的选择性为 80.97%，在该产物分布条件下，裂解反应的反应吸热为 825KJ/Kg。

5

表 3: 实施例 3 中丁烯-2 裂解反应产物和反应热(600℃)

产物分布(wt%)	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₅	C ₆ ⁺
	4.16	44.03	1.20	36.94	6.40	1.69	5.57
ΔH(J/Kmol)	3.96*10 ⁷						
反应吸热(KJ/Kg)	8.25*10 ²						

C₆⁺表示 C₆及 C₆以上的产物。

实施例 4:

10 煤油在 ZSM-5 分子筛催化剂上的裂解，催化剂的制备步骤和反应操作同实施例 1，但将其中 SAPO-34 分子筛替换为 ZSM-5(南开大学分子筛厂，硅铝比 50)，原料替换为煤油(3 号航空煤油，齐鲁石化)。反应热计算方法同实施例 1，煤油的燃烧焓取为-7513 kJ. Kg⁻¹。

15 煤油在分子筛催化剂上的转化反应结果和反应热如表 4 所示。反应温度为 550℃。煤油的其他热力学函数以正十二烷计。从表中数据可知，该条件下反应产物中乙烯和丙烯的选择性为 28.91%，在该产物分布条件下，裂解反应的反应吸热为 2238KJ/Kg。

表 4: 实施例 4 中煤油裂解反应产物和反应热(550℃)

产物分布(wt%)	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	C ₅ ⁺
	1.70	10.61	2.78	18.30	11.22	22.36	33.03
反应吸热(KJ/Kg)	22.38*10 ²						

C₅⁺表示 C₅及 C₅以上的产物。

20 实施例 5:

重复实施例 4 所述的程序，不同之处在于反应温度为 600℃。

煤油在分子筛催化剂上的转化反应结果和反应热如表 5 所示。煤油的燃烧焓取为-7513 kJ. Kg⁻¹，煤油的其他热力学函数以正十二烷计。从表中数据可知，该条件下反

应产物中乙烯和丙烯的选择性为 36.97%，在该产物分布条件下，裂解反应的反应吸热为 2821KJ/Kg。

表 5: 实施例 5 中煤油裂解反应产物和反应热 (600°C)

产物分布 (wt%)	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	C ₅ ⁺
	5.36	14.80	5.12	22.17	4.61	15.16	32.78
反应吸热 (KJ/Kg)	28.21*10 ²						

C₅⁺表示 C₅及 C₅以上的产物。

5

实施例 6:

汽油在 ZSM-5 分子筛催化剂上的转化反应结果和反应热如表 6 所示。催化剂的制备步骤和反应操作同实施例 4，但将其中原料替换为汽油 (抚顺石化催化汽油，烯烃含量 40%)。反应温度为 640°C。汽油的热力学函数以各种戊烯平均值计。从表中数据可知，该条件下反应产物中乙烯和丙烯的收率为 44.01%，在该产物分布条件下，裂解反应的反应吸热为 361KJ/Kg。

表 6: 实施例 6 中汽油裂解反应产物和反应热 (640°C)

产物收率 (wt%)	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	C ₅ ⁺
	2.52	17.22	1.96	26.79	2.18	10.99	38.34
反应吸热 (KJ/Kg)	3.61*10 ²						

C₅⁺表示 C₅及 C₅以上的产物。

15

实施例 7:

重复实施例 6 所述的程序，不同之处在于反应温度为 610°C。

汽油在分子筛催化剂上的转化反应结果和反应热如表 7 所示。汽油的热力学函数以各种戊烯平均值计。从表中数据可知，该条件下反应产物中乙烯和丙烯的收率为 39.68%，在该产物分布条件下，裂解反应的反应吸热为 367KJ/Kg。

表 7: 实施例 7 中汽油裂解反应产物和反应热 (610°C)

产物收率 (wt%)	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	C ₅ ⁺
	2.28	16.63	1.98	23.05	2.85	9.45	43.76
反应吸热 (KJ/Kg)	3.67*10 ²						

C₅⁺表示 C₅及 C₅以上的产物。

实施例 8:

甲醇转化规模为 60 万吨/年的甲醇制烯烃装置, 以平均每年正常开工 300 天计, 每天甲醇处理量为 2000 吨。该转化装置采用反应-再生流化床工艺, 主要包括甲醇转化反应器和催化剂再生器, 在由再生器流向甲醇转化反应器的催化剂输送路线上, 设置一个裂解吸热反应器, 该反应器采取流化床方式。再生后的高温催化剂先通过上述裂解反应吸热区, 然后进入甲醇转化反应器。

采用 SAPO-34 流化催化剂(催化剂的制备步骤同实施例 1), 催化剂循环量为 2000 吨/天。再生后的催化剂(经汽提后)温度为 650℃, 催化剂进入甲醇转化反应器前要求温度降为 430℃。

在上述裂解吸热反应器, 利用丁烯-2(来源如实施例 1)催化裂解吸收再生后催化剂携带的热量, 并使其降温至 550℃。催化剂热容为 840J/(Kg·K), 则降温过程中催化剂释放热量为 1.68×10^8 KJ/天。催化剂流出上述吸热反应器, 在进入甲醇转化反应器前, 通过管线散热降温至 430℃, 散热的热量损失为 2.02×10^8 KJ/天。为控制管线散热损失, 需要对再生后催化剂输送管线进行适当保温。

裂解反应器中丁烯-2 预热到 200℃进料, 反应温度为 550℃。丁烯-2 的热容 $C_p=1456$ J/(Kg·K), 根据实施例 2, 丁烯-2 催化裂解反应热取 704KJ/Kg。每吨丁烯-2 从进料到完全反应的吸热量为 12.14×10^5 KJ/Kg, 丁烯-2 单程转化率为 75%, 则丁烯-2 进料量为 184 吨/天, 可使催化剂温度从 650℃降至 550℃。

在上述反应工艺中, 通过丁烯-2 催化裂解可回收的热量占再生后催化剂携带热量的 45%, 回收的热量用于丁烯-2 的催化裂解, 可增产乙烯 37.8 吨/天, 丙烯 76.0 吨/天。

对比例 1:

甲醇转化规模为 60 万吨/年的甲醇制烯烃装置, 以平均每年正常开工 300 天计, 每天甲醇处理量为 2000 吨。该转化装置采用与实施例 8 相似的反应-再生流化床工艺, 主要包括甲醇转化反应器和催化剂再生器, 但不设置裂解反应吸热区, 催化剂通过输送路线由再生器直接流向甲醇转化反应器。

采用 SAPO-34 流化催化剂(催化剂的制备步骤同实施例 1), 催化剂循环量为 2000 吨/天。再生后的催化剂(经汽提后)温度为 650℃, 催化剂进入甲醇转化反应器前要求

温度降为 430°C。

催化剂完全通过输送管线散热降温至 430°C，催化剂热容为 840J/(Kg·K)，则降温过程中散热的热量损失为 3.70×10^8 KJ/天。

权 利 要 求

1. 一种甲醇制取低碳烯烃过程中回收再生后的高温催化剂中的热量的方法，该方法包括以下步骤：使再生后的高温催化剂先进入一个裂解反应吸热区，然后进入甲醇转化反应器，其中
- 5 将烃类引入所述裂解反应吸热区中，并使之与所述再生后的高温催化剂接触发生裂解反应；
- 所述再生后的高温催化剂的温度为 500 至 800°C。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的方法，其中，采用的催化剂为硅铝沸石或/和磷硅酸盐分子筛催化剂，以及它们的元素改性产物，其微孔孔径为 0.3-0.6nm。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其中，催化剂的基质材料为氧化硅、氧化铝或粘土中的一种或几种。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其中，裂解反应吸热区的温度为 400-700°C。
- 15 5. 如权利要求 1 所述的方法，其中，催化剂在裂解反应吸热区的入口和出口之间的温度差为 50-300°C。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其中，裂解反应吸热区内引入的烃类为甲醇生成烯烃反应中 C₄ 以上的产物，或/和其它 C₄-C₂₀ 的烃类。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其中，裂解反应吸热区内引入的烃类为石脑油、汽油、凝析油、轻柴油、加氢尾油或/和煤油。
- 20 8. 如权利要求 1 所述的方法，其中，将烃类在裂解反应吸热区产生的产物合并入由甲醇取低碳烯烃所得到的产物中。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的裂解反应吸热区为甲醇转化装置中的一个单独反应段。
- 25 10. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的裂解反应吸热区为甲醇转化反应器的提升段。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07C 1/2-, C07C 11/04, C07C 11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; PAJ; CNKI; CPRS

methanol, ethylene, propylene, light olefin, methyl alcohol, lower olefin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1382198A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC), 27 Nov. 2002 (27.11.2002), pp. 15-17 of the description, eg. 7 and fig. 7	1-10
X	GB 2171718 A (INST FRANCAIS DU PETROLE), 03 Sep. 1986 (03.09.1986), pp. 2	1-10
A	US 4229608 A (MOBIL OIL CORP), 21 Oct. 1980 (21.10.1980), abstract	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search

23 Oct. 2007 (23.10.2007)

Date of mailing of the international search report

15 Nov. 2007 (15.11.2007)

Name and mailing address of the ISA/CN
 The State Intellectual Property Office, the P.R.China
 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
 100088
 Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

ZONG Qi

Telephone No. (86-10)62085600

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/002537

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1382198A	27.11.2002	WO 0123500 A1	05.04.2001
		AU 7708900 A	30.04.2001
		NO 20021521 A	29.05.2002
		BRPI 0014379 A	25.06.2002
		EP 1224245 A1	24.07.2002
		US 6437208 B1	20.08.2002
		US 2002169349 A1	14.11.2002
		KR 20020052184 A	02.07.2002
		JP 2003511484T T	25.03.2003
		ZA 200202405 A	30.04.2003
		MXPA 02003219 A	01.10.2002
		US 6740790 B2	25.05.2004
		AU 773024B B2	13.05.2004
		CN 1285706C C	22.11.2006
INMUMNP 200200369E	23.03.2007		
GB 2171718 A	03.09.1986	DE 3604636 A	21.08.1986
		NL 8600277 A	01.09.1986
		AU 5367986 A	21.08.1986
		FR 2577549 A	22.08.1986
		NO 860523 A	08.09.1986
		ZA 8601102 A	18.05.1987
		GB 2171718 B	12.10.1988
		CA 1252801 A	18.04.1989
		NL 191648B B	01.08.1995
		DE 3604636 C2	04.04.1996
US 4229608 A	21.10.1980	DE 2949169 A	26.06.1980
		BR 7908261 A	23.09.1980
		ZA 7906290 A	20.05.1981

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002537

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

C07C 1/24 (2006.01) i

C07C 1/20 (2006.01) n

C07C 11/04 (2006.01) n

C07C 11/06 (2006.01) n

<p>A. 主题的分类</p> <p style="text-align: center;">参见附加页</p> <p>按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p style="text-align: center;">IPC: C07C 1/2-, C07C 11/04, C07C 11/06</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPI; EPODOC; PAJ; CNKI; CPRS</p> <p>methanol, ethylene, propylene, light olefin, methyl alcohol, lower olefin, 甲醇, 乙烯, 丙烯, 脱水, 催化, 再生</p>														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">类 型*</th> <th style="width: 60%;">引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th style="width: 30%;">相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>CN 1382198A (埃克森化学专利公司), 27.11 月 2002 (27.11.2002), 说明书第 15-17 页, 实施例 7 和图 7</td> <td style="text-align: center;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>GB 2171718 A (INST FRANCAIS DU PETROLE), 03.9 月 1986 (03.09.1986), 第 2 页</td> <td style="text-align: center;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>US 4229608 A (MOBIL OIL CORP), 21.10 月 1980 (21.10.1980), 摘要</td> <td style="text-align: center;">1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 1382198A (埃克森化学专利公司), 27.11 月 2002 (27.11.2002), 说明书第 15-17 页, 实施例 7 和图 7	1-10	X	GB 2171718 A (INST FRANCAIS DU PETROLE), 03.9 月 1986 (03.09.1986), 第 2 页	1-10	A	US 4229608 A (MOBIL OIL CORP), 21.10 月 1980 (21.10.1980), 摘要	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
X	CN 1382198A (埃克森化学专利公司), 27.11 月 2002 (27.11.2002), 说明书第 15-17 页, 实施例 7 和图 7	1-10												
X	GB 2171718 A (INST FRANCAIS DU PETROLE), 03.9 月 1986 (03.09.1986), 第 2 页	1-10												
A	US 4229608 A (MOBIL OIL CORP), 21.10 月 1980 (21.10.1980), 摘要	1-10												
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “&” 同族专利的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p>														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p style="text-align: center;">23.10 月 2007 (23.10.2007)</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p style="text-align: center;">15.11 月 2007 (15.11.2007)</p>												
<p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)</p> <p>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088</p> <p>传真号: (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p style="text-align: center;">宗 绪</p> <p>电话号码: (86-10) 62085600</p>												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/002537

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1382198A	27.11.2002	WO 0123500 A1	05.04.2001
		AU 7708900 A	30.04.2001
		NO 20021521 A	29.05.2002
		BRPI 0014379 A	25.06.2002
		EP 1224245 A1	24.07.2002
		US 6437208 B1	20.08.2002
		US 2002169349 A1	14.11.2002
		KR 20020052184 A	02.07.2002
		JP 2003511484T T	25.03.2003
		ZA 200202405 A	30.04.2003
		MXPA 02003219 A	01.10.2002
		US 6740790 B2	25.05.2004
		AU 773024B B2	13.05.2004
		CN 1285706C	22.11.2006
		INMUMNP 200200369E E	23.03.2007
GB 2171718 A	03.09.1986	DE 3604636 A	21.08.1986
		NL 8600277 A	01.09.1986
		AU 5367986 A	21.08.1986
		FR 2577549 A	22.08.1986
		NO 860523 A	08.09.1986
		ZA 8601102 A	18.05.1987
		GB 2171718 B	12.10.1988
		CA 1252801 A	18.04.1989
		NL 191648B B	01.08.1995
		DE 3604636 C2	04.04.1996
		US 4229608 A	21.10.1980
US 4229608 A	21.10.1980	DE 2949169 A	26.06.1980
		BR 7908261 A	23.09.1980
		ZA 7906290 A	20.05.1981

主题的分类:

C07C 1/24 (2006.01) i

C07C 1/20 (2006.01) n

C07C 11/04 (2006.01) n

C07C 11/06 (2006.01) n