



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105793217 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201480062210.1

(22)申请日 2014.11.19

(30)优先权数据

61/906,637 2013.11.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/066417 2014.11.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/077341 EN 2015.05.28

(71)申请人 鲁姆斯科技公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 崔书权 巴拉·拉马钱德兰

(74)专利代理机构 北京金思港知识产权代理有限公司 11349

代理人 邵毓琴 李晶

(51)Int.Cl.

C07C 6/02(2006.01)

C07C 6/04(2006.01)

C07C 4/06(2006.01)

C07C 5/22(2006.01)

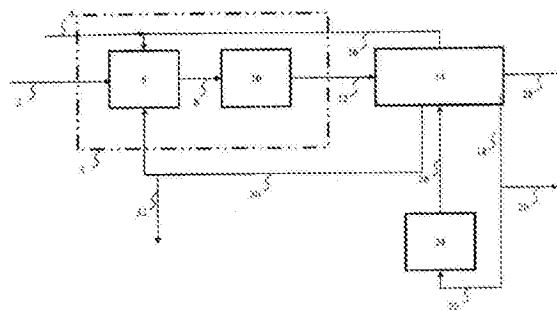
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

烯烃转化方法

(57)摘要

公开了一种用于生产C₄烯烃的方法,所述方法可包括:使包括α戊烯的烃混合物与异构化催化剂接触以形成包括β戊烯的异构化产物;使乙烯和所述β戊烯与第一复分解催化剂接触以形成包括丁烯和丙烯以及任何未反应的乙烯和C₅烯烃的第一复分解产物;以及将所述第一复分解产物分馏以形成乙烯馏分、丙烯馏分、丁烯馏分和C₅馏分。



1. 一种用于生产C₄烯烃的方法,所述方法包括:
使包括 α 戊烯的烃混合物与异构化催化剂接触以形成包括 β 戊烯的异构化产物;
使乙烯和所述 β 戊烯与第一复分解催化剂接触,以形成包括丁烯和丙烯以及任何未反应的乙烯和C₅烯烃的第一复分解产物;以及
将所述第一复分解产物分馏以形成乙烯馏分、丙烯馏分、丁烯馏分和C₅馏分。
2. 根据权利要求1所述的方法,还包括使所述丙烯与可跟所述第一复分解催化剂相同或不同的第二复分解催化剂接触,以将所述丙烯的至少一部分转化成乙烯和2-丁烯并形成第二复分解产物。
3. 根据权利要求2所述的方法,还包括将所述第一复分解产物和所述第二复分解产物进送至共用分馏系统。
4. 根据权利要求3所述的方法,还包括撤出丙烯产物流。
5. 根据权利要求4所述的方法,还包括调节撤出所述丙烯产物流的速率以产生丁烯与丙烯产物的选定比率。
6. 根据权利要求1所述的方法,还包括将所述乙烯馏分和所述C₅馏分中的至少一个再循环至接触烃混合物的步骤和接触乙烯和所述 β 戊烯的步骤中的至少一个。
7. 根据权利要求1所述的方法,还包括以下步骤中的至少一个:
经由异构化和分馏中的至少一个将所述丁烯馏分中的异丁烯与所述丁烯馏分中的正丁烯分离;
使所述异丁烯骨架异构化以形成正丁烯;以及
使所述异丁烯醚化。
8. 一种用于生产C₄烯烃的方法,所述方法包括:
将乙烯和包括包含1-戊烯、2-甲基-1-丁烯和3-甲基-1-丁烯中至少一个的C₅烯烃混合物的C₅烯烃流进送至异构化/复分解反应器,所述异构化/复分解反应器包括包含异构化催化剂的第一反应区和包含第一复分解催化剂的第二反应区;
使所述C₅烯烃流在所述第一反应区中与所述异构化催化剂接触,以形成包括包含2-戊烯和2-甲基-2-丁烯中至少一个的内戊烯的异构化产物;
使所述内戊烯在存在所述复分解催化剂的情况下在所述第二反应区中与乙烯接触,以形成包括丙烯、包含1-丁烯和异丁烯中至少一个的丁烯以及任何未反应的乙烯和未反应的C₅烯烃的第一复分解产物;
将所述第一复分解产物进送至分馏系统;
将所述第一复分解产物在所述分馏系统中分馏以形成乙烯馏分、丙烯馏分、丁烯馏分和戊烯馏分;
将所述丙烯馏分进送至复分解反应器并且使所述丙烯与可跟所述第一复分解催化剂相同或不同的第二复分解催化剂接触,以将所述丙烯的至少一部分转化成乙烯和2-丁烯并回收第二复分解产物;
将所述第二复分解产物进送至所述分馏系统。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中,将所述乙烯进送至所述异构化/复分解反应器的所述第一反应区和所述第二反应区中间。
10. 根据权利要求8所述的方法,还包括将所述乙烯馏分和所述戊烯馏分中的至少一个

再循环至接触烃混合物的步骤和接触乙烯和所述内戊烯的步骤中的至少一个。

11. 根据权利要求8所述的方法,还包括将包含混合C₅烃的烃流分馏以形成所述烃混合物,其中所述烃混合物包括小于0.5重量%的环戊烯。

12. 根据权利要求11所述的方法,还包括对所述烃流和所述烃混合物中至少一个中的二烯进行选择性地氢化。

13. 根据权利要求8所述的方法,还包括以下步骤中的至少一个:

经由异构化和分馏中的至少一个将所述丁烯馏分中的异丁烯与所述丁烯馏分中的正丁烯分离;

使所述异丁烯骨架异构化以形成正丁烯;

使所述异丁烯醚化。

14. 根据权利要求8所述的方法,还包括撤出丙烯产物流。

15. 根据权利要求14所述的方法,还包括调节撤出所述丙烯产物流的速率以产生丁烯与丙烯产物的选定比率。

16. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述异构化/复分解反应器为下流式反应器,所述异构化反应区包括:位于所述反应器上部的一个或多个异构化催化剂床;以及位于所述反应器下部的一个或多个复分解催化剂床。

17. 一种用于生产C₄烯烃的系统,所述系统包括:

流体管道,用于将乙烯和包括包含1-戊烯、2-甲基-1-丁烯和3-甲基-1-丁烯中至少一个的C₅烯烃混合物的C₅烯烃流进送至异构化/复分解反应器,所述异构化/复分解反应器包括包含异构化催化剂的第一反应区和包含第一复分解催化剂的第二反应区;

所述异构化/复分解反应器,用于使所述C₅烯烃流在所述第一反应区中与所述异构化催化剂接触,以形成包括包含2-戊烯和2-甲基-2-丁烯中至少一个的内戊烯的异构化产物,并且使所述内戊烯在所述第二反应区中与所述复分解催化剂接触,以形成包括丙烯、包含1-丁烯和异丁烯中至少一个的丁烯以及任何未反应的乙烯和未反应的C₅烯烃的第一复分解产物;

分馏系统,用于将所述第一复分解产物在所述分馏系统中分馏以形成乙烯馏分、丙烯馏分、丁烯馏分和戊烯馏分;

复分解反应器,用于使所述丙烯馏分与可跟所述第一复分解催化剂相同或不同的第二复分解催化剂接触,以将所述丙烯的至少一部分转化成乙烯和2-丁烯并回收第二复分解产物;

用于将所述第二复分解产物进送至所述分馏系统的流体管道。

18. 根据权利要求17所述的系统,还包括控制系统和相关联的流体管道,用于选择性地撤出丙烯产物流并控制丁烯产物与丙烯产物的比率。

烯烃转化方法

技术领域

[0001] 本文所公开的实施方式总体上涉及对C₅烯烃流(例如可由来自裂化过程的C₅烃馏分形成)进行处理以经由异构化和复分解将C₅烯烃转化成丁烯。

背景技术

[0002] 已知经由复分解将戊烯转化成丙烯。例如,当将直链戊烯进送至具有包含异构化和复分解催化剂的混合物的催化剂床的常规复分解反应器时,可发生下列反应:

[0003] (a)1-戊烯→2-戊烯 (异构化);

[0004] (b)2-戊烯+乙烯→1-丁烯+丙烯 (复分解);

[0005] (c)1-丁烯→2-丁烯 (异构化);

[0006] (d)2-丁烯+乙烯→2-丙烯 (复分解)。

[0007] 1-戊烯被异构化成2-戊烯。1-戊烯与乙烯的复分解反应是非生产性的(产物与反应物相同)。用于生产丙烯的总体直链C₅烯烃反应因此可示为:

[0008] 1摩尔直链戊烯+2摩尔乙烯→3摩尔丙烯。

[0009] 然而,丁二烯的需求日益增加。丁二烯是用于生产多种合成橡胶、聚合树脂和化学中间体的多用途原材料。丁二烯的最大用途是生产主要用于轮胎产品中的丁苯橡胶和聚丁二烯橡胶。丁二烯也是制造丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物和腈橡胶所用的组分之一。对丁二烯需求的增长是由于轮胎的需求增长以及天然橡胶产量的下降所致的。

[0010] 丁二烯的主要来源是对石脑油和瓦斯油进行蒸汽裂化以制备乙烯和丙烯中的副产物。蒸汽裂化是将烃分子暴露于非常热的蒸汽以引起它们分裂成为较小分子的过程。将丁二烯与蒸汽裂化过程的其他产物分离通常包括使用萃取蒸馏。用于生产丁二烯的其他潜在来源包括将包含丁烯和丁烷化合物及其混合物的原料转化成丁二烯。

发明内容

[0011] 本文所公开的实施方式总体上涉及由C₅原料生产丁烯。本文所公开的方法提供了将低价值流C₅物质(C₅物质的需求正在减少,这是例如由于要求降低RVP的规章变化并因此使C₅在燃料中的共混受到限制)转化成高价值产品,包括丁烯或丁烯和丙烯。

[0012] 一方面,本文所公开的实施方式涉及用于生产C₄烯烃的方法,所述方法包括:使包含 α 戊烯的烃混合物与异构化催化剂接触以形成包含 β 戊烯的异构化产物;使乙烯和 β 戊烯与第一复分解催化剂接触以形成包含丁烯和丙烯以及任何未反应的乙烯和C₅烯烃的第一复分解产物;以及将所述第一复分解产物分馏以形成乙烯馏分、丙烯馏分、丁烯馏分和C₅馏分。

[0013] 另一方面,本文所公开的实施方式涉及用于生产C₄烯烃的方法。所述方法可包括:将乙烯和包含包括1-戊烯、2-甲基-1-丁烯和3-甲基-1-丁烯中至少一个的C₅烯烃混合物的C₅烯烃流进送至异构化/复分解反应器,所述异构化/复分解反应器包括包含异构化催化剂

的第一反应区和包含第一复分解催化剂的第二反应区；使所述C₅烯烃流在所述第一反应区中与所述异构化催化剂接触，以形成包含包括2-戊烯和2-甲基-2-丁烯中至少一个的内戊烯的异构化产物；使所述内戊烯在存在所述复分解催化剂的情况下在所述第二反应区中与乙烯接触以形成包含丙烯和包括1-丁烯和异丁烯中至少一个的丁烯以及任何未反应的乙烯和未反应的C₅烯烃的第一复分解产物；将所述第一复分解产物进送至分馏系统；将所述第一复分解产物在所述分馏系统中分馏以形成乙烯馏分、丙烯馏分、丁烯馏分和戊烯馏分；将所述丙烯馏分进送至复分解反应器，并且使所述丙烯与可跟所述第一复分解催化剂相同或不同的第二复分解催化剂接触，以将所述丙烯的至少一部分转化成乙烯和2-丁烯并回收第二复分解产物；以及将所述第二复分解产物进送至所述分馏系统。

[0014] 另一方面，本文所公开的实施方式涉及用于生产C₄烯烃的系统。所述系统可包括：流体管道，其用于将乙烯和包含包括1-戊烯、2-甲基-1-丁烯和3-甲基-1-丁烯中至少一个的C₅烯烃混合物的C₅烯烃流进送至异构化/复分解反应器，所述异构化/复分解反应器包括包含异构化催化剂的第一反应区和包含第一复分解催化剂的第二反应区；所述异构化/复分解反应器，其用于使所述C₅烯烃流在所述第一反应区中与所述异构化催化剂接触以形成包括包含2-戊烯和2-甲基-2-丁烯中至少一个的内戊烯的异构化产物，并且使所述内戊烯在所述第二反应区中与所述复分解催化剂接触以形成包括丙烯、包含1-丁烯和异丁烯中至少一个的丁烯以及任何未反应的乙烯和未反应的C₅烯烃的第一复分解产物；分馏系统，其用于将所述第一复分解产物在所述分馏系统中分馏以形成乙烯馏分、丙烯馏分、丁烯馏分和戊烯馏分；复分解反应器，其用于使所述丙烯馏分与可跟所述第一复分解催化剂相同或不同的第二复分解催化剂接触，以将所述丙烯的至少一部分转化成乙烯和2-丁烯并回收第二复分解产物；以及用于将所述第二复分解产物进送至所述分馏系统的流体管道。

[0015] 通过以下说明和所附权利要求，其他方面和优点将显而易见。

附图说明

[0016] 图1为根据本文所公开的实施方式用于生产丁烯的方法的简化工艺流程图。

[0017] 图2为根据本文所公开的实施方式用于生产丁烯的方法的简化工艺流程图。

[0018] 图3为根据本文所公开的实施方式用于生产丁烯的方法中使用的异构化/复分解反应器的简化工艺流程图。

具体实施方式

[0019] 一方面，本文的实施方式涉及处理C₅烃以形成诸如丁烯的轻质烯烃。另一方面，本文所公开的实施方式涉及经由一体化的异构化和复分解方法将C₅烯烃转化成丁烯，以及经由丁烯产物裂化来生产丁二烯。本文所公开的实施方式提供了用于生产C₄烯烃的系统和方法。

[0020] 可用于本文实施方式中的原料包括多种含C₅烃流，尤其是含有 α 戊烯（包括1-戊烯、2-甲基-1-丁烯和3-甲基-1-丁烯）的那些。可用于本文所公开的实施方式中的混合戊烯原料可包括直链戊烯和异戊烯。混合戊烯原料还可包括多种其他烃组分，包括C₄至C₆石蜡和烯烃。在一些实施方式中，混合戊烯原料可为来自催化或蒸汽裂化装置的C₅烃馏分，其中C₅馏分可包括直链戊烯、异戊烯、正戊烷和异戊烷。在一些实施方式中，混合戊烯原料可包括浓

度大于40摩尔%、50摩尔%或60摩尔%的异戊烯。

[0021] 烃流中的 α 戊烯可与异构化或加氢异构化催化剂接触以形成包括内戊烯的异构化产物,例如将1-戊烯转化成2-戊烯,以及将2-甲基-1-丁烯和3-甲基-1-丁烯转化成2-甲基-2-丁烯。乙烯和内戊烯然后可与第一复分解催化剂接触以形成包括包含1-丁烯和异丁烯的丁烯、丙烯以及任何未反应的乙烯和 C_5+ 烯烃的第一复分解产物。所述第一复分解产物然后可经分馏以形成乙烯馏分、丙烯馏分、丁烯馏分和 C_5+ 馏分。

[0022] 丙烯馏分或其一部分可作为产物流回收。替代地或另外地,所述方法中丁烯的产量可通过以下方式增加:使丙烯与可跟第一复分解催化剂相同或不同的第二复分解催化剂接触,以将丙烯的至少一部分转化成乙烯和2-丁烯并且形成第二复分解产物。在一些实施方式中,可在共用分馏系统中将第一复分解产物和第二复分解产物分馏。提供附加的丙烯复分解阶段提供了产物混合物的灵活性,从而允许调节撤出丙烯产物流的速率以产生丁烯与丙烯产物的选定比率。

[0023] 乙烯馏分和 C_5+ 馏分还可再循环至异构化阶段或戊烯复分解阶段以提高系统中乙烯和戊烯的总体转化率。

[0024] 在异构化和复分解之前,可能希望对含 C_5 烯烃流进行某种的预处理。例如,通常希望限制进送以异构化的烃流中的环戊烯和/或二烯的含量。在一些实施方式中,所述方法可包括分馏含 C_5 烯烃流以形成至异构化阶段的 C_5 进料。根据催化剂对环戊烯的耐受性,可能希望限制进料中的环戊烯的量。在一些实施方式中,从分馏回收的烃混合物包含小于0.5重量%的环戊烯;在其他实施方式中小于0.4重量%、小于0.3重量%和小于0.25重量%。还可能希望在上述分馏阶段之前、之后或与其同时对烃流中的二烯进行选择性地氢化以去除环戊烯。例如,催化蒸馏可用于同时选择性地使二烯氢化并将环戊烯与 C_5 原料分离。

[0025] 在回收后,可对丁烯馏分进行进一步处理(如果需要的话)以形成丁二烯或其他最终产品。例如,可通过对丁烯馏分脱氢来产生丁二烯。还可经由异构化和分馏中的至少一个来将异丁烯与丁烯馏分中的正丁烯分离。异丁烯然后可发生骨架异构化以形成额外的正丁烯;或者,异丁烯可醚化以产生MTBE、ETBE或其他最终产品。

[0026] 现参照图1,示出了根据本文实施方式用于生产 C_4 烯烃的方法的简化工艺流程图。可将含 C_5 烯烃的流2(其可包括一种或多种 C_5 烯烃例如1-戊烯、2-甲基-1-丁烯和3-甲基-1-丁烯中的至少一个)进送至异构化/复分解反应系统5。异构化/复分解反应系统5可包括第一反应区6,第一反应区6包括一个或多个并联或串联的反应器,每个反应器包含异构化催化剂。异构化/复分解反应系统5还可包括第二反应区10,第二反应区10包括一个或多个并联或串联的反应器,每个反应器包含复分解催化剂。

[0027] 在其他实施方式中,如图3中所示,其中类似的数字表示类似的部件,异构化/复分解反应系统5包括一个或多个并联的反应器,每个反应器包括第一(上游)异构化反应区6和第二(下游)复分解反应区10。当包含于同一反应器中时,优选的是异构化催化剂床6与复分解反应床10隔离,使得不会发生所需丁烯反应产物的异构化和复分解,例如当异构化和复分解催化剂混合在一起时发生的异构化和复分解,这在由 C_5 烯烃生产丙烯的其他异构化和复分解过程中是常见的。在一些实施方式中,异构化/复分解反应器5为下流式反应器,异构化反应区6包括位于反应器上部的一个或多个异构化催化剂床,复分解反应区10包括位于反应器下部的一个或多个复分解催化剂床。

[0028] 在第一反应区6中, C₅烯烃和乙烯与异构化催化剂接触, 并且在合适的反应条件下反应, 以形成包含内戊烯(如2-戊烯和2-甲基-2-丁烯)的异构化产物流8。异构化反应条件可包括范围在20℃至约600℃(例如约200℃至约400℃)的温度, 和范围在约14psig至约2000psig(例如约200psig至约600psig)的压力。第一反应区6可被构造和操作为使得实现富含内戊烯的平衡混合物。例如, 在约300℃和400psig操作条件下的平衡混合物可具有高的内烯烃与 α 烯烃的比率, 例如对于供至下游复分解反应区的进料, 2-戊烯与1-戊烯的比率为约6(约5至约7), 并且2-甲基-2-丁烯与3-甲基-1-丁烯+2-甲基-1-丁烯的比率为约2(约1.5至约2.5)。

[0029] 然后, 可使异构化产物流8中的内戊烯与复分解催化剂在第二反应区10中在合适的反应条件下接触以形成第一复分解产物12。第一复分解产物12可包括丙烯、包含1-丁烯和异丁烯中至少一个的丁烯以及任何未反应的乙烯和未反应的C₅烯烃。

[0030] 可在复分解反应区10上游的任意点处将乙烯流4进送至反应系统5。例如, 乙烯可与C₅烯烃流2共进送至异构化反应区6。当进送至异构化反应区6时, 乙烯基本上不受异构化催化剂的影响。在其他实施方式中, 乙烯可进送至反应区6和反应区10的中间。对于包括多个复分解催化剂床的反应器而言, 如果需要, 可将额外的乙烯进送至多个床的中间。

[0031] 然后可将复分解产物12进送至分馏系统14以分离并回收各种产物和任何未反应的进料组分。在一些实施方式中, 例如所示出的, 可将复分解产物12在分馏系统14中分馏以形成乙烯馏分16、丙烯馏分18、丁烯馏分28和戊烯(C₅或C₅₊)馏分30。乙烯馏分16和/或戊烯馏分30可再循环至反应区5。还可撤出C₅₊吹扫32以限制系统内各种重质或不利化合物的积聚。

[0032] 可将丙烯馏分18进送至复分解反应区24, 复分解反应区24可包括一个或多个串联或并联操作的反应器或反应区, 这些反应器或反应区各自包含可跟反应区10中的复分解催化剂相同或不同的复分解催化剂。然后可使丙烯与复分解催化剂在适当的反应条件下接触, 以将丙烯的至少一部分转化成乙烯和2-丁烯。丙烯自动复分解产物26然后可从反应器24被回收并且经分馏以回收乙烯、2-丁烯和任何未反应的丙烯。在一些实施方式中, 可将复分解产物26连同复分解产物12一起进送至分馏系统14以进行分离, 从而回收所需产物和再循环流。如上所述, 根据需要, 可撤出丙烯产物流20。

[0033] 现参照图2, 示出了根据本文实施方式用于生产C₄烯烃的方法的简化工艺流程图, 其中类似的数字表示类似的部件。在此实施方式中, 对混合C₅进料流34进行预处理以形成C₅烯烃进料流2。如所示的, 可将混合C₅流34(其可包括二烯(直链戊二烯、支链异戊二烯和环状环戊二烯))进送至催化蒸馏反应器系统36以使进料中的二烯和其他重质C₅组分(例如戊烷, 如果存在的话)同时反应和分离。在反应区38中, 二烯可经由氢化转化成其对应的烯烃。另外, 环戊二烯可经由二聚化转化以形成二环戊二烯, 二环戊二烯可连同塔底流40中的其他重质组分一起被回收。可对催化蒸馏反应器系统36中的分馏和氢化条件进行选择以限制塔顶馏出物2中的二烯含量, 并限制塔顶馏出物2中的环戊烯的量(必要时)。

[0034] 图2的方法还示出了对丁烯产物流28进行下游处理的一种可能性。如所示的, 可将丁烯产物流28(其包括1-丁烯和异丁烯)进送至催化蒸馏反应器系统42, 催化蒸馏反应器系统42可包括一个或多个包含异构化催化剂的反应区44。在催化蒸馏反应器系统42中, 1-丁烯可被异构化以形成2-丁烯, 从而有利于丁烯馏分28中的异丁烯与正丁烯同时分离。然后

可根据需要,将分离的产物异丁烯和2-丁烯分别用于下游工艺中。

[0035] 上述C₅至C₄烯烃转化方法(V2IV-OCT™)允许由包含戊烯(直链的、支链的和环状的)的任何原料工业流生产C₄烯烃(异丁烯+正丁烯)。此类流易于从含有C₅烯烃的各种工艺流获得,例如存在于以下中的那些:粗馏分、MTO(甲醇至烯烃)副产物流;蒸汽裂化装置热解汽油流;和FCC(流化床催化裂化)回收流。由C₅烯烃生产丁烯仅需少量的额外乙烯。

[0036] 所述方法的一些实施方式中的第一步骤是获得基本上不含C₅二烯(例如小于1000ppm)的C₅进料。这可经由对各种C₅二烯和馏分进行选择性的氢化来实现。选择性氢化使得增加了潜在可用的C₅烯烃例如来自直链戊二烯的直链戊烯。还可经由反应性蒸馏过程同时分馏和氢化C₅原料。然后可经由利用异构化和复分解来由戊烯生产丁烯。在一些实施方式中,复分解催化剂可为载于二氧化硅上的氧化钨,并且双键异构化催化剂可为氧化镁。采用丙烯复分解的整体方法需要两个单独的反应器(S-OCU(隔离的烯烃转化单元)反应器和复分解专用反应器)以及包括脱乙烯塔、脱丙烯塔和脱丁烯塔的简单分离组件。

[0037] 根据本文实施方式的方法提供了直链和支链C₅烯烃两者分别向直链丁烷和异丁烯的转化。C₄产物流中的异丁烯还可经由异构化和蒸馏(同时地,在催化蒸馏脱异丁烯塔(CD-DeIB™)中,或依序地)而进一步分离。然后可例如经由骨架异构化对异丁烯进行进一步处理,以生成额外的正丁烯(如果需要的话)。

[0038] 本文所公开的方法可允许生产者管理烯烃资产的灵活性增加,并且能够适应动态市场条件。本文提供了使用低价值C₅烯烃作为原料来生产近来需求增加的丁烯的全新方法。

[0039] 如图2中所示,将来自催化蒸馏反应器36的塔顶工艺流2送至反应区5。使用流2经由整体C₅至C₄方法生产直链和支链丁烯两者,流2主要由直链戊烯和支链C₅烯烃组成并且基本上不含C₅二烯且包含有限量的环戊烯。这些流可包含一些C₅和C₄烷烃,所述烷烃在所有后续反应器(反应器1和2)中是基本上呈惰性的,但需要从各个位置进行吹扫以避免在工艺回路中积聚。

[0040] 在上游双键异构化段6中,正戊烯和支链戊烯的双键异构化为仅发生的反应(反应1、反应2和反应3)并且在下游复分解催化剂反应区10的起始点处提供富含内双键戊烯中的戊烯(β戊烯,例如2-戊烯和2-甲基-2-丁烯)的平衡混合物。

[0041] 1-戊烯 \longleftrightarrow 2-戊烯 (反应1)

[0042] 3-甲基-1-丁烯 \longleftrightarrow 2-甲基-2-丁烯 (反应2)

[0043] 2-甲基-1-丁烯 \longleftrightarrow 2-甲基-2-丁烯 (反应3)

[0044] 在下游复分解段10中,由于与乙烯的交叉复分解反应对于任何α烯烃(例如1-戊烯、2-甲基-1-丁烯和3-甲基-1-丁烯)而言是非生产性的,在复分解段10中仅发生产生丙烯和丁烯(异丁烯和1-丁烯)的下列净反应。

[0045] 2-戊烯+乙烯 \longleftrightarrow 1-丁烯+丙烯 (反应4)

[0046] 2-甲基-2-丁烯+乙烯 \longleftrightarrow 异丁烯+丙烯 (反应5)

[0047] 然后将复分解反应器流出物进送至一次分离组件,该一次分离组件可包括脱乙烯塔、脱丙烯塔和脱丁烯塔。将产物丁烯从脱丁烯塔塔顶流分离并可送至允许将产物分离成异丁烯和直链正丁烯的CD-DeiB。直链正丁烯流可用于生产丁二烯或其他产物。可将异丁烯流送至MTBE单元以生产MTBE,或送至骨架异构化单元以转化成额外的直链丁烯(如果需要

的话)。

[0048] 可将来自脱丙烯塔塔顶流的分离的丙烯送至复分解专用反应器(反应器24)以形成额外的2-丁烯产物和乙烯再循环。此反应可被描述为:

[0049] 丙烯 \leftrightarrow 2-丁烯+乙烯 (反应6)

[0050] 将含有2-丁烯、乙烯和未反应的丙烯的产物流回加至分离组件的起点以使乙烯和丙烯分离和再循环。将由反应6形成的乙烯经由脱乙烯塔分离并且再循环回到反应区5,从而减少对(对于一些生产者而言可能受限的)新鲜乙烯进料4的需求。

[0051] 根据来自单元36的进入反应区5的塔顶流2中的环戊烯,可从C₅再循环流30进行吹扫32以防止环戊烯和其他C₅₊重质物质在回路中积聚。

[0052] 脱丙烯塔塔顶流可分流以生产聚合级丙烯(对于客户可能需要一些按需丙烯的情况),并进送至复分解专用反应器区24以生产丁烯。丁烯和丙烯产物的相对生产速率可基本上通过经由流20撤出多少来控制。因此,V2IV-OCT方法使用戊烯作为原料对丙烯与丁烯之间的烯烃生产管理提供额外的灵活性。

[0053] 本文所公开的实施方式还涉及用于生产C₄烯烃的系统。所述系统可包括:流体管道,其用于将乙烯和包括包含1-戊烯、2-甲基-1-丁烯和3-甲基-1-丁烯中至少一个的C₅烯烃混合物的C₅烯烃流进送至异构化/复分解反应器,所述异构化/复分解反应器包括包含异构化催化剂的第一反应区和包含第一复分解催化剂的第二反应区。所述系统还包括:所述异构化/复分解反应器,其用于使所述C₅烯烃流在所述第一反应区中与所述异构化催化剂接触以形成包括包含2-戊烯和2-甲基-2-丁烯中至少一个的内戊烯的异构化产物,并且使所述内戊烯在所述第二反应区中与所述复分解催化剂接触以形成包括丙烯、包含1-丁烯和异丁烯中至少一个的丁烯以及任何未反应的乙烯和未反应的C₅烯烃的第一复分解产物。然后可用分馏系统将所述第一复分解产物在所述分馏系统中分馏以形成乙烯馏分、丙烯馏分、丁烯馏分和戊烯馏分。

[0054] 在一些实施方式中,所述系统还可包括复分解反应器,其用于使所述丙烯馏分与可跟所述第一复分解催化剂相同或不同的第二复分解催化剂接触,以将所述丙烯的至少一部分转化成乙烯和1-丁烯并回收第二复分解产物。还可提供用于将所述第二复分解产物进送至所述分馏系统的流体管道。

[0055] 在本文所公开的实施方式中,异构化/复分解反应器5,6,10和/或复分解反应器24可在介于2个和40个大气压之间的压力下操作,在其他实施方式中在介于5个和15个大气压之间的压力下操作。反应器可操作为使得反应温度在约30°C至约600°C的范围内;在其他实施方式中在约200°C至约450°C的范围内;在其他实施方式中在250°C至约400°C的范围内。异构化反应和复分解反应可在一些实施方式中以约2至约200范围内、在其他实施方式中以约6至约40范围内的重时空速(WHSV)进行。

[0056] 可通过使烯烃与异构化和/或复分解催化剂在液相或气相(取决于烯烃的结构和分子量)中接触来进行反应。如果反应在液相中进行,则可使用针对反应的溶剂或稀释剂。饱和脂族烃例如戊烷、己烷、环己烷、十二烷和芳香烃例如苯和甲苯是合适的。如果反应在气相中进行,则可存在稀释剂,例如饱和脂族烃类如甲烷、乙烷和/或基本上呈惰性的气体,例如氮气和氩气。为了高产物产率,可在不存在显著量的去活材料如水和氧气的情况下进行反应。

[0057] 获得所需反应产物产率需要的接触时间取决于若干因素,例如催化剂的活性、温度、压力和要异构化和/或复分解的烯烃的结构。烯烃与催化剂接触的时长可介于0.1秒和4小时之间,优选地从约0.5秒至约0.5小时。异构化和复分解反应可以间歇式或连续方式用固定催化剂床、浆状催化剂、流化床或使用其他常规接触技术进行。

[0058] 复分解反应器内含有的催化剂可为任何已知的复分解催化剂,包括在载体上的VIA族和VIIA族金属的氧化物。催化剂载体可为任何类型并且可包括氧化铝、二氧化硅、它们的混合物、氧化锆、氧化镁、二氧化钛和沸石。在一些实施方式中,复分解催化剂为二氧化硅上的氧化钨。

[0059] 双键异构化催化剂可为任何已知的双键异构化催化剂。在一些实施方式中,双键异构化催化剂可为以下之一:氧化镁、氧化钙、氧化铝或混合Mg-Al氧化物(例如,源自水滑石的混合氧化物)以及其他可能的催化剂。

[0060] 在一些实施方式中,双键异构化催化剂可为氧化铝-二氧化钛催化剂。该催化剂可为包括催化烯烃位置异构化的活性位点的 γ -氧化铝-二氧化钛结晶混合物,并可呈粒料、挤出物等的形式,并且通常将具有的有效直径为0.5mm至5mm,例如在1mm至4mm的范围内,或在2mm至3mm的范围内。在一些实施方式中,氧化铝-二氧化钛催化剂可具有的钛组成从下限0.01重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%或25重量%至上限15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%或50重量%,其中任何下限可与任何上限进行组合。本文的 γ -氧化铝-二氧化钛催化剂可具有的表面积在一些实施方式中大于 $200\text{m}^2/\text{g}$,在其他实施方式中大于 $250\text{m}^2/\text{g}$,在其他实施方式中大于 $300\text{m}^2/\text{g}$,在其他实施方式中大于 $350\text{m}^2/\text{g}$,以及在其他实施方式中大于 $400\text{m}^2/\text{g}$ 。 γ -氧化铝-二氧化钛催化剂可耐受通常被认为例如对于MgO型催化剂而言是毒物的氧合物质,可充当保护下游催化剂床的氧合清除剂,并且在一些实施方式中除了异构化活性外可具有针对醇类脱水的活性。 γ -氧化铝-二氧化钛催化剂可对进料的环戊烯纯度更具耐受性,并可允许大于5重量%、大于7.5重量%或甚至大于10重量%的环戊烯存在于进料中,从而潜在地避免了从进料中去除环戊烯所需的典型上游工艺。这些 γ -氧化铝-二氧化钛催化剂可在例如异构化专用反应器中或在位于隔离的OCU中的异构化催化剂床中单独使用,或可与其他异构化催化剂或复分解催化剂混合使用。

[0061] 可将来自复分解反应器的流出物送至分离系统,以通过本领域中众所周知的技术将复分解流出物分离成碳数组。例如,分离系统的产物可包括乙烯流、丙烯流、C₄流和C₅₊流。可将丙烯流作为产流回收,其也可以进行进一步的纯化步骤以得到高纯度丙烯产物。可将C₅流再循环回到复分解反应器或预处理阶段如异构化或分馏。可将乙烯流作为产物流回收或可再循环回到复分解反应器,用作常规复分解反应的乙烯原料。

[0062] 如上所述,本文所公开的实施方式提供了将混合戊烯转化成丁烯的有效方法。有利地,本文的实施方式可提供低价值原料C₅物质向高价值最终产品(包括丁烯和任选的丙烯)的转化。可以很少或无乙烯整体净消耗实现转化。本文所公开的方法还提供了使用戊烯作为原料对丙烯与丁烯之间的烯烃生产提供额外的灵活性。

[0063] 虽然本公开包括数量有限的实施方式,受益于本公开内容的本领域技术人员将理解,在不脱离本公开的范围的情况下可设计出其他实施方式。因此,所述范围应仅受所附权利要求的限制。

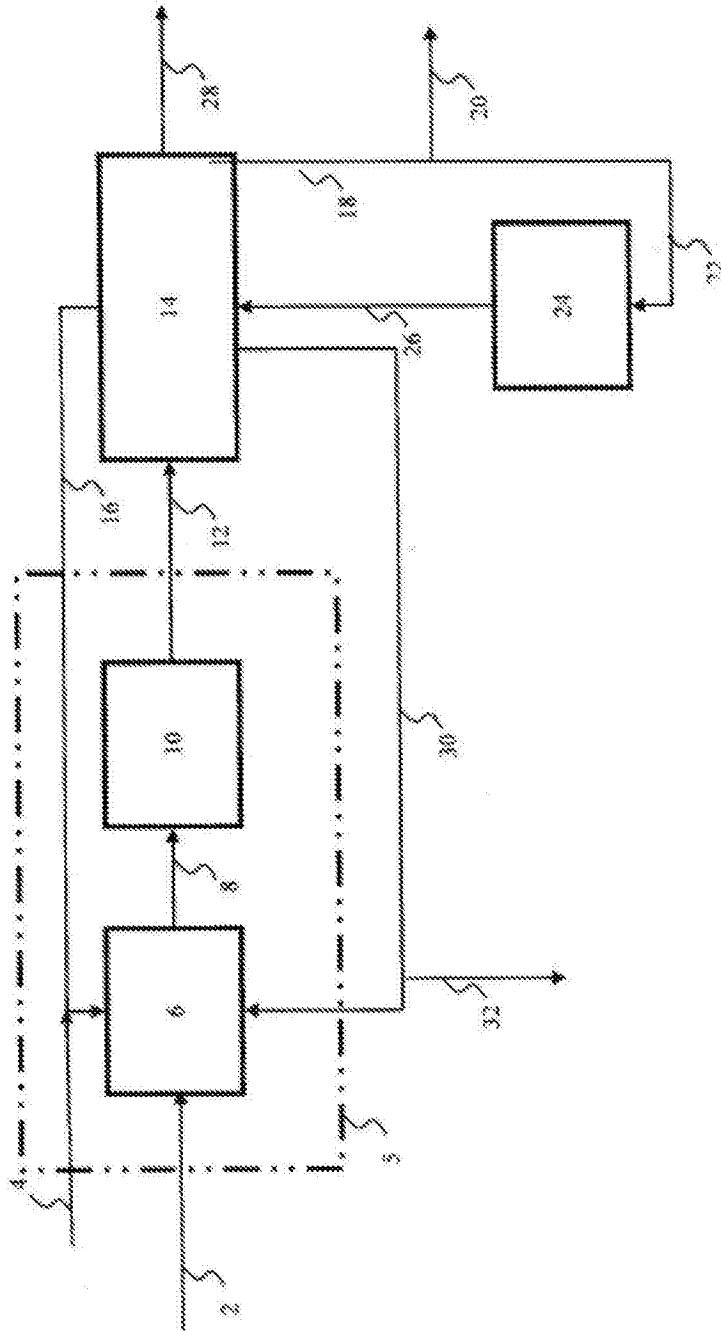


图1

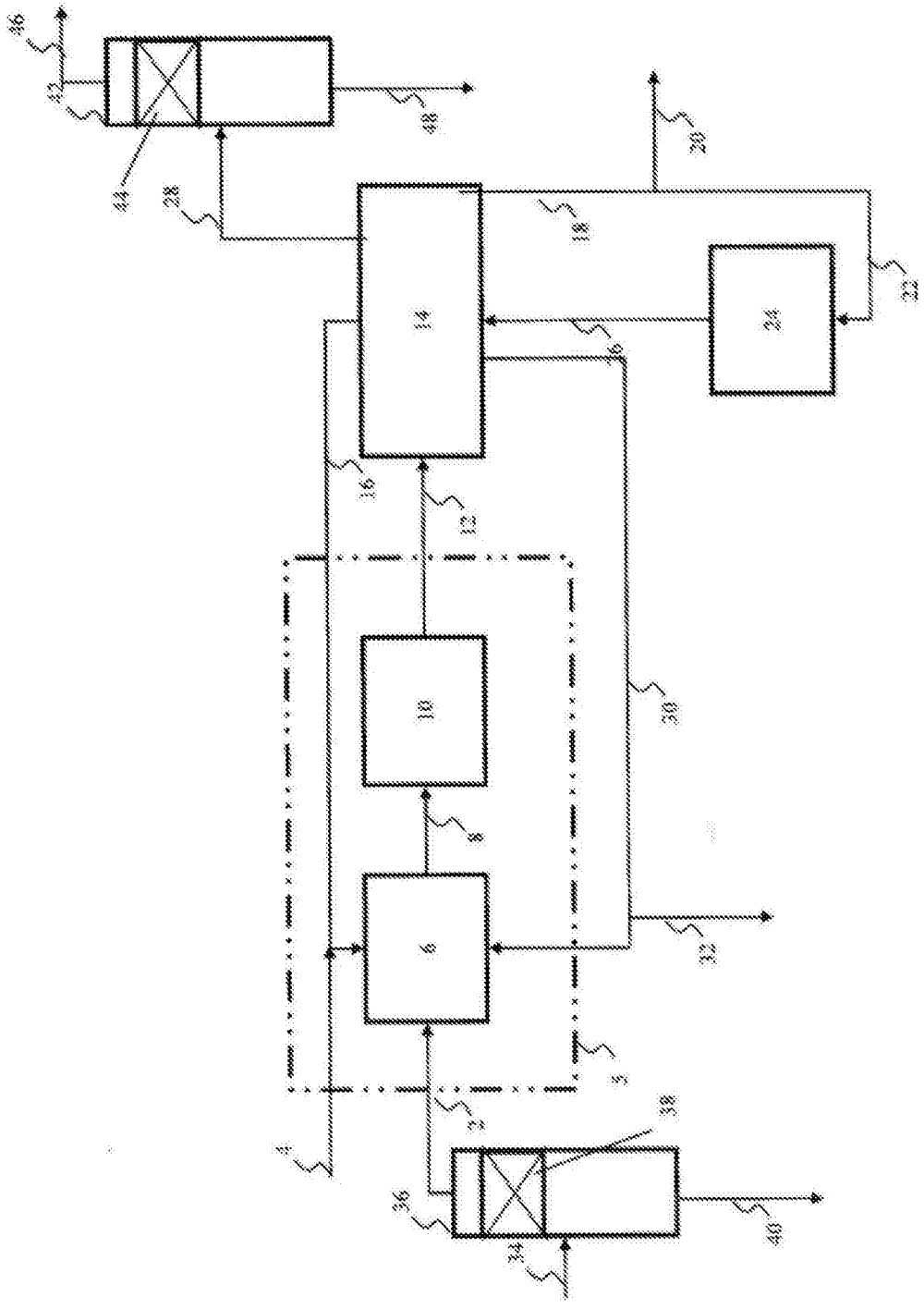


图2

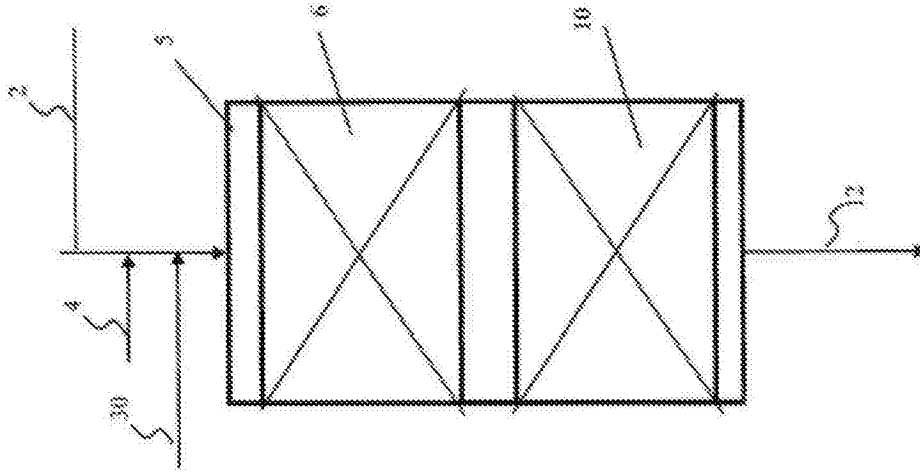


图3