



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105367366 B

(45)授权公告日 2017. 10. 27

(21)申请号 201410428789.0

C07C 11/06(2006.01)

(22)申请日 2014.08.27

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105367366 A

CN 101205162 A, 2008.06.25,

CN 101475429 A, 2009.07.08,

CN 102070390 A, 2011.05.25,

(43)申请公布日 2016.03.02

US 2002/198430 A1, 2002.12.26,

CA 2297301 A1, 2001.07.18,

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

审查员 吴相国

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72)发明人 陈伟 卢和泮 杨卫胜 李俊杰

(51)Int.Cl.

C07C 4/06(2006.01)

C07C 7/08(2006.01)

C07C 11/04(2006.01)

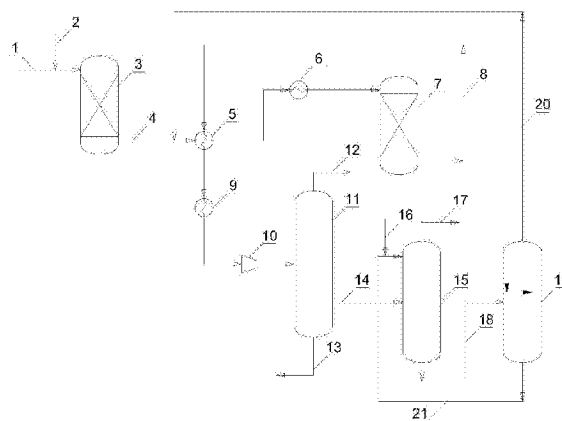
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法

(57)摘要

本发明涉及一种利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法,主要解决现有技术中混合碳四利用率不高及附加值低的问题。本发明通过采用以下步骤:(a)采用选择性加氢技术,使混合碳四中的丁二烯加氢为单烯烃;(b)采用烯烃催化裂解技术,使混合碳四中的烯烃催化裂解为乙烯、丙烯;(c)通过精馏技术,分离出未反应的混合碳四;(d)采用萃取精馏技术,除去未反应混合碳四中的烷烃,剩余碳四烯烃循环作为催化裂解原料的技术方案,较好地解决了该问题,可用于增产乙烯、丙烯,提高混合碳四化工综合利用率的工业应用中。



1. 一种利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法,包括以下步骤:

(a) 混合碳四原料和氢气进入选择性加氢反应器,原料中的丁二烯被加氢为单烯烃,加氢反应产物经过换热及预热后进入催化裂解反应器;

(b) 催化裂解反应器内,反应空速为 $15\sim 30\text{hr}^{-1}$,碳四烯烃催化裂解为乙烯、丙烯,催化裂解反应产物经过换热、冷却、压缩后,进入精馏塔进行分离;

(c) 精馏塔顶采出乙烯、丙烯轻组分,塔釜采出碳五及以上重组分,侧线采出未反应碳四;

(d) 未反应碳四进入萃取精馏塔中部,萃取剂从萃取精馏塔上部加入,塔顶采出碳四烷烃,塔釜得含碳四烯烃及萃取剂的馏出物,萃取精馏塔总理论板数 $40\sim 60$,操作压力 $0.3\text{MPaG}\sim 0.9\text{MPaG}$,溶剂比 $4\sim 15$,回流比 $3\sim 10$;

(e) 萃取精馏塔釜馏出物进入溶剂回收塔中部,塔顶碳四烯烃作为催化裂解原料返回催化裂解反应器,塔釜萃取剂返回萃取精馏塔上部,循环使用。

2. 根据权利要求1所述利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法,其特征在于丁二烯被选择性加氢为丁烯-1和/或丁烯-2,采用的催化剂为负载在氧化铝载体上的包含选自镍、锌或钨中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法,其特征在于选择性加氢反应器入口温度 $20\sim 150^{\circ}\text{C}$,反应压力 $0.6\sim 4.0\text{MPaG}$,反应空速 $1\sim 20\text{hr}^{-1}$,氢气与丁二烯摩尔比 $0.9\sim 1.2$ 。

4. 根据权利要求1所述利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法,其特征在于混合碳四催化裂解为乙烯、丙烯,采用的催化剂为硅铝分子筛催化剂。

5. 根据权利要求1所述利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法,其特征在于催化裂解反应器反应温度 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$,反应压力 $0\sim 0.2\text{MPaG}$ 。

6. 根据权利要求1所述利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法,其特征在于萃取剂选自二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙腈中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法,其特征在于溶剂回收塔总理论板数 $5\sim 20$,操作压力 $0.3\text{MPaG}\sim 0.9\text{MPaG}$,回流比 $1\sim 6$ 。

8. 根据权利要求1所述利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法,其特征在于溶剂回收塔顶碳四烯烃全部返回催化裂解反应器。

利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法。

背景技术

[0002] 乙烯、丙烯是石油化工最基本的原料,是生产各种有机化工产品的基础,主要通过蒸汽裂解和催化裂化来生产。而作为蒸汽裂解装置和催化裂化装置主要副产物之一的混合碳四,其中含有数量不等的异丁烷、正丁烷、异丁烯、丁二烯、丁烯-1、丁烯-2等,这些组分是用途广泛的化工原料,特别是碳四烯烃。目前混合碳四一般经过丁二烯抽提、异丁烯醚化后,剩余的碳四大部分作为液化气燃料使用,附加值较低。随着碳四产量的不断增长,如何提高碳四资源综合利用率是企业降本增效、提升经济效益的有力途径。

[0003] CA2297301介绍了一种提高碳四及碳四以上混合物价值的方法。该法采用沸石分子筛催化剂直接将碳四原料转化为低碳烯烃,并分离得到乙烯、丙烯。该法包含两个催化裂解反应器、一个选择性加氢反应器、一个醚化反应器等,流程复杂,且乙烯、丙烯收率低,经济性差。CN101279879B介绍了一种综合利用混合碳四生产丙烯的方法。该法先通过催化裂解技术使混合碳四中的烯烃催化裂解为乙烯、丙烯,然后采用异构化技术将丁烯-1异构化为丁烯-2,最后通过歧化技术使丁烯-2与乙烯发生反应来生产丙烯。该法没有涉及含丁二烯原料的处理,一部分未反应的碳四直接排放,导致碳四烯烃损失较大,并且没有处理混合碳四中的烷烃,使得大量烷烃在系统内循环,导致设备庞大。US6075173介绍了一种利用碳四烃生产异丁烯和丙烯的方法。该法通过选择性加氢使丁二烯加氢为单烯烃,同时将丁烯-1异构化为丁烯-2,然后采用精馏分离,塔顶采出异丁烯和少量丁烯-1,塔釜含丁烯-2和丁烷的馏分与乙烯混合后,通过歧化反应来生产丙烯。US6686510B2是US6075173的改进工艺。该法在对选择性加氢反应产物进行精馏分离时,在精馏塔内或塔外耦合了一个异构化反应过程,使丁烯-1进一步异构化为丁烯-2,从而在精馏塔顶得到较高纯度的异丁烯。此两种方法没有充分利用异丁烯且对于异丁烯含量较高的原料,丙烯的收率低,且消耗大量的乙烯资源。

发明内容

[0004] 本发明涉及一种利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法。本发明所要解决的技术问题是现有技术中混合碳四利用率不高、附加值低的问题。提供了一种新的利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法。该方法具有混合碳四综合利用率高、乙烯和丙烯收率高、经济性好的特点。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法,包括以下步骤:(a)混合碳四原料和氢气进入选择性加氢反应器,原料中的丁二烯被加氢为单烯烃,加氢反应产物经过换热及预热后进入催化裂解反应器;(b)催化裂解反应器内,碳四烯烃催化裂解为乙烯、丙烯,催化裂解反应产物经过换热、冷却、压缩后,进入精馏塔进行分离;(c)精馏塔顶采出乙烯、丙烯轻组分,塔釜采出碳五及以上重组分,侧

线采出未反应碳四；(d) 未反应碳四进入萃取精馏塔中部，萃取剂从萃取精馏塔上部加入，塔顶采出碳四烷烃，塔釜得含碳四烯烃及萃取剂的馏出物；(e) 萃取精馏塔釜馏出物进入溶剂回收塔中部，塔顶碳四烯烃作为催化裂解原料返回催化裂解反应器，塔釜萃取剂返回萃取精馏塔上部，循环使用。

[0006] 在上述技术方案中，混合碳四和氢气进入选择性加氢反应器，其中丁二烯被选择性加氢为丁烯-1和/或丁烯-2，所采用的催化剂优选为负载在氧化铝载体上的包含选自镍、锌或钨中的至少一种。选择性加氢反应器入口温度优选范围为20~150℃，反应压力优选范围为0.6~4.0MPaG，反应空速优选范围为1~20hr⁻¹，氢气与丁二烯摩尔比优选范围为0.9~1.2。

[0007] 选择性加氢反应产物经过换热并预热至所需温度后进入催化裂解反应器，反应生成乙烯、丙烯，采用的催化剂优选为硅铝分子筛催化剂，反应温度优选范围为500~600℃，反应压力优选范围为0~0.2MPaG，反应空速优选范围为15~30hr⁻¹。

[0008] 催化裂解反应产物经过换热并冷却至所需温度后进入压缩机，由压缩机压缩至所需压力后进入精馏塔进行分离，塔顶采出碳三及以下组分，塔釜采出碳五及以上组分，未反应的混合碳四从塔侧线采出，进入萃取精馏塔中部，萃取剂从塔上部加入，萃取剂优选为二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙腈中的至少一种。萃取精馏塔顶得碳四烷烃，塔釜含碳四烯烃和萃取剂的馏出物进入溶剂回收塔中部，塔顶碳四烯烃作为催化裂解原料全部返回至催化裂解反应器，塔釜萃取剂返回萃取精馏塔上部，循环使用，并根据需要适量补充新鲜萃取剂。萃取精馏塔总理论板数优选范围为40~60，操作压力优选范围为0.3MPaG~0.9MPaG，溶剂比优选范围为4~15，回流比优选范围为3~10。溶剂回收塔总理论板数优选范围为5~20，操作压力优选范围为0.3MPaG~0.9MPaG，回流比优选范围为1~6。

[0009] 上述技术方案中，混合碳四以重量百分比计，优选为包括10~60%的丁二烯；更优选为15~40%的丁二烯；

[0010] 上述技术方案中，混合碳四以重量百分比计，优选为包括5~60%的异丁烯；更优选为10~50%异丁烯；

[0011] 上述技术方案中，混合碳四以重量百分比计，优选为包括5~50%的丁烯-1和丁烯-2；更优选为10~40%的丁烯-1和丁烯-2；

[0012] 上述技术方案中，混合碳四以重量百分比计，优选为包括5~35%的丁烷；更优选为10~25%的丁烷。

[0013] 本发明通过采用选择性加氢技术、催化裂解技术及萃取精馏技术，充分利用了混合碳四原料中的烯烃生产乙烯、丙烯，提升了混合碳四的利用率和附加值，乙烯和丙烯收率高，取得了较好的技术效果。

附图说明

[0014] 图1为本发明一种利用混合碳四生产乙烯、丙烯的方法工艺流程示意图。

[0015] 图2为CA2297301工艺流程示意图。

[0016] 图1、图2中1为原料混合碳四，2为氢气，3为选择性加氢反应器，4为选择性加氢反应产物，5为换热器，6为预热器，7为催化裂解反应器，8为催化裂解反应产物，9为冷却器，10为压缩机，11为精馏塔，12为碳三及以下组分，13为碳五及以上组分，14为未反应混合碳四，

15为萃取精馏塔,16为新鲜萃取剂,17为碳四烷烃,18为未反应碳四烯烃和萃取剂的馏出物,19为溶剂回收塔,20为未反应碳四烯烃,21为循环萃取剂,22为第一催化裂解反应器,23为第一精馏塔,24为轻组分,25为乙烯,26为丙烯,27为碳四,28为重组分,29为选择性加氢反应器,30为甲醇,31为醚化反应器,32为第二精馏塔,33为MTBE,34为第二催化裂解反应器。

[0017] 按图1所示的流程,混合碳四1和氢气2进入选择性加氢反应器3,经过选择性加氢反应,丁二烯被加氢为单烯烃。选择性加氢反应产物4经过换热器5和预热器6预热至反应所需温度,然后进入催化裂解反应器7。在催化裂解反应器中混合碳四中的烯烃裂解为乙烯、丙烯,催化裂解反应产物8经换热器5和冷却器9冷却至所需温度,然后通过压缩机10压缩至所需压力后进入精馏塔11进行分离。精馏塔顶采出碳三及以下组分12,塔釜采出碳五及以上组分13,未反应混合碳四14侧线采出后进入萃取精馏塔15中部,新鲜萃取剂16从萃取精馏塔上部加入,塔顶采出碳四烷烃17,塔釜未反应碳四烯烃和萃取剂的馏出物18进入溶剂回收塔19,塔顶未反应碳四烯烃20循环返回催化裂解反应器前,塔釜循环萃取剂21返回萃取精馏塔上部,并根据需要在萃取精馏塔上部适量补充新鲜萃取剂。

[0018] 下面通过具体实施例对本发明作进一步的说明,但是,本发明的范围并不只限于实施例所覆盖的范围。

具体实施方式

[0019] 【比较例1】

[0020] 按图2所示,混合碳四组成(重量%)为:丁二烯:40.0%,异丁烯:12.0%,丁烯-1:18.0%,丁烯-2:18.2%,丁烷:11.8%。采用CA2297301工艺流程,第一催化裂解反应器和第二催化裂解反应器采用硅铝比为280的硅铝分子筛催化剂,反应温度550℃,反应压力0.1MPaG;第一精馏塔为浮阀塔,塔板数110,塔顶压力1.2MPaG;选择性加氢催化剂为金属钨系催化剂,反应温度60℃,反应压力3.0MPaG;醚化催化剂为离子交换树脂,反应温度40℃,反应压力1.2MPaG;第二精馏塔为筛板塔,塔板数60,塔顶压力0.4MPaG。试验证明得到乙烯和丙烯分别为5.7%和17.0%(重量,针对原料混合碳四1中的烯烃)。

[0021] 【实施例1】

[0022] 按图1所示,混合碳四组成(重量%)为:丁二烯:40.0%,异丁烯:12.0%,丁烯-1:18.0%,丁烯-2:18.2%,丁烷:11.8%。采用本发明工艺流程,选择性加氢反应催化剂为氧化铝负载金属钨,反应器入口温度40℃,反应压力1.5MPaG,反应空速 6hr^{-1} ,氢气与丁二烯摩尔比1.08;催化裂解反应催化剂为硅铝比200的ZSM-5分子筛,反应温度530℃,反应压力0.10MPaG,反应空速 20hr^{-1} ;精馏塔总理论板数60(从上往下数,以下同),回流比5,第38块理论板侧线采出未反应混合碳四,塔顶压力1.5MPaG;萃取精馏塔总理论板数50,塔顶操作压力0.5MPaG,回流比5,萃取剂二甲基甲酰胺自第2块板进入,溶剂比8;溶剂回收塔总理论板数15,操作压力0.5MPaG,回流比3。试验证明得到乙烯和丙烯的收率分别为10.6%和37.6%(重量,针对原料混合碳四1中的烯烃)。

[0023] 【实施例2】

[0024] 按图1所示,混合碳四组成(重量%)为:丁二烯:25.0%,异丁烯:20.0%,丁烯-1:13.0%,丁烯-2:25.4%,丁烷:16.6%。采用本发明工艺流程,选择性加氢反应催化剂为氧

化铝负载金属镍,反应器入口温度30℃,反应压力2.0MPaG,反应空速5hr⁻¹,氢气与丁二烯摩尔比1.05;催化裂解反应催化剂为硅铝比200的ZSM-5分子筛,反应温度550℃,反应压力0.06MPaG,反应空速18hr⁻¹;精馏塔总理论板数65(从上往下数,以下同),回流比6,第40块理论板侧线采出未反应混合碳四,塔顶压力1.5MPaG;萃取精馏塔总理论板数50,塔顶操作压力0.5MPaG,回流比5,萃取剂二甲基甲酰胺自第2块板进入,溶剂比6;溶剂回收塔总理论板数15,操作压力0.5MPaG,回流比3。试验证明得到乙烯和丙烯的收率分别为10.8%和38.1%(重量,针对原料混合碳四1中的烯烃)。

[0025] 【实施例3】

[0026] 按图1所示,混合碳四组成(重量%)为:丁二烯:22.0%,异丁烯:36.0%,丁烯-1:8.0%,丁烯-2:13.4%,丁烷:20.6%。采用本发明工艺流程,选择性加氢反应催化剂为氧化铝负载金属镍,反应器入口温度40℃,反应压力2.5MPaG,反应空速6hr⁻¹,氢气与丁二烯摩尔比1.05;催化裂解反应催化剂为硅铝比300的ZSM-5分子筛,反应温度550℃,反应压力0.08MPaG,反应空速20hr⁻¹;精馏塔总理论板数65(从上往下数,以下同),回流比7,第40块理论板侧线采出未反应混合碳四,塔顶压力1.7MPaG;萃取精馏塔总理论板数55,塔顶操作压力0.4MPaG,回流比5,萃取剂N-甲基吡咯烷酮自第2块板进入,溶剂比6;溶剂回收塔总理论板数18,操作压力0.4MPaG,回流比4。试验证明得到乙烯和丙烯的收率分别为11.1%和38.3%(重量,针对原料混合碳四1中的烯烃)。

[0027] 【实施例4】

[0028] 按图1所示,混合碳四组成(重量%)为:丁二烯:15.0%,异丁烯:50.0%,丁烯-1:6.0%,丁烯-2:5.4%,丁烷:23.6%。采用本发明工艺流程,选择性加氢反应催化剂为氧化铝负载金属钯,反应器入口温度30℃,反应压力1.8MPaG,反应空速8hr⁻¹,氢气与丁二烯摩尔比1.03;催化裂解反应催化剂为硅铝比300的ZSM-5分子筛,反应温度560℃,反应压力0.08MPaG,反应空速18hr⁻¹;精馏塔总理论板数68(从上往下数,以下同),回流比7,第42块理论板侧线采出未反应混合碳四,塔顶压力1.7MPaG;萃取精馏塔总理论板数55,塔顶操作压力0.4MPaG,回流比6,萃取剂N-甲基吡咯烷酮自第2块板进入,溶剂比5;溶剂回收塔总理论板数18,操作压力0.4MPaG,回流比4。试验证明得到乙烯和丙烯的收率分别为11.3%和38.6%(重量,针对原料混合碳四1中的烯烃)。

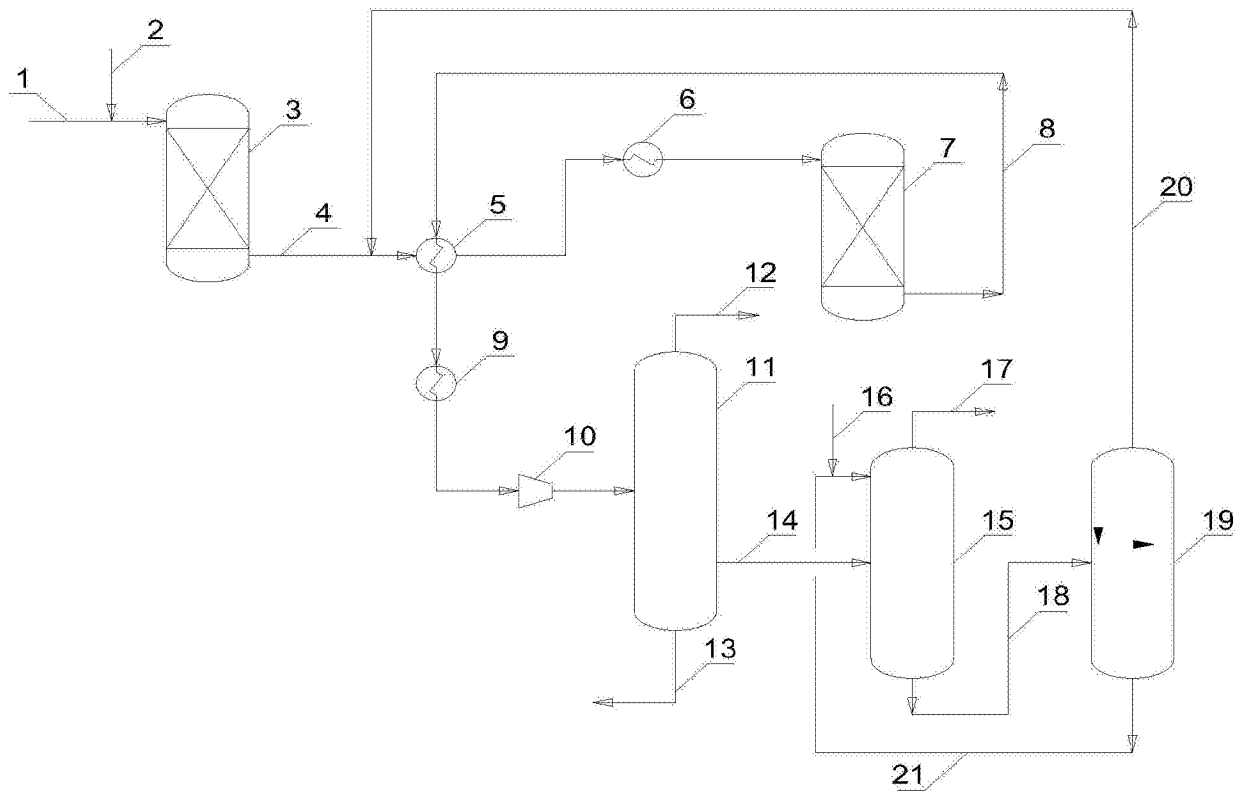


图1

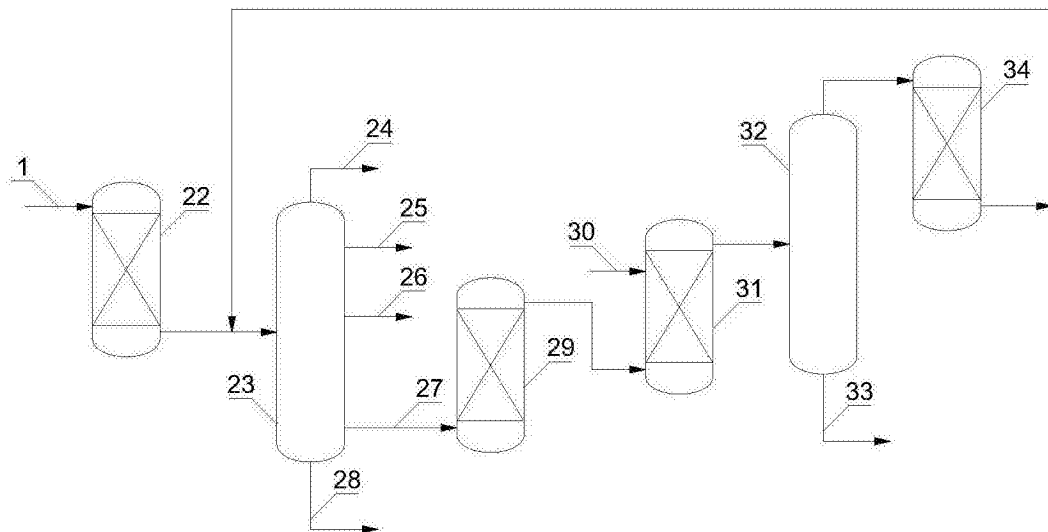


图2