



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107082734 A

(43)申请公布日 2017.08.22

(21)申请号 201611033163.5

C07C 11/06(2006.01)

(22)申请日 2010.03.23

(30)优先权数据

12/410,851 2009.03.25 US

(62)分案原申请数据

201080003614.5 2010.03.23

(71)申请人 鲁姆斯科技公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 克尔曼·杜康达 戴维·斯彭斯

苏尼尔·潘迪崔欧

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 吴胜周

(51)Int. Cl.

C07C 6/04(2006.01)

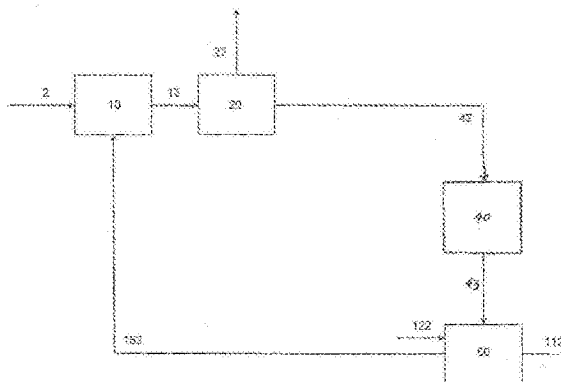
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

由丁烷制丙烯的生产

(57)摘要

本发明涉及一种从包含丁烷的C₄原料有效制备烯烃的组方法,更具体地涉及一种制备丙烯和丁二烯的方法。所述方法将脱氢单元和烯烃转化单元组合以将丁烷原料转化为丙烯和丁二烯产物。组合的CATADIENE-OCT方法用正丁烷制备丙烯的产率超过70%。



1. 一种用于制备烯烃的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (a) 将包含丁烷的流进料至脱氢单元中,以制备脱氢单元产物流,所述脱氢单元容纳有用于将丁烷转化为丁烯和丁二烯的催化剂;
 - (b) 将所述脱氢单元产物流进料至丁二烯提取单元中,以制备丁二烯产物流和提余液流;
 - (c) 将所述提余液流进料至选择性加氢单元中,以制备选择性加氢单元产物流,所述选择性加氢单元被配置成将丁二烯转化为丁烯;
 - (d) 将所述选择性加氢单元产物流和包含乙烯的流进料至烯烃转化单元中,以使丁烯与乙烯反应而形成丙烯;以及
 - (e) 回收丙烯。
2. 权利要求1所述的方法,所述方法还包括将未反应的丁烯再循环至所述脱氢单元中的步骤。
3. 权利要求1所述的方法,其中所述脱氢单元是CATADIENEB脱氢单元。
4. 权利要求3所述的方法,其中所述烯烃转化单元是Olefin Conversion Technology单元。
5. 一种用于制备烯烃的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (a) 将包含丁烷的流进料至脱氢单元中,以制备脱氢单元产物流,所述脱氢单元容纳有用于将丁烷转化为丁烯和丁二烯的催化剂;
 - (b) 将所述脱氢单元产物流进料至丁二烯提取单元中,以制备丁二烯产物流和包含丁烯和残留丁二烯的提余液流;
 - (c) 将所述提余液流进料至选择性加氢单元中,以制备选择性加氢单元产物流,所述选择性加氢单元能够将所述残留丁二烯转化为丁烯;
 - (d) 将所述选择性加氢单元产物流进料至脱异丁烯塔中,以制备异丁烷/异丁烯流和脱异丁烯塔产物流,所述脱异丁烯塔能够从所述加氢单元产物流中分离异丁烷和异丁烯;
 - (e) 将所述脱异丁烯塔单元产物流和包含乙烯的进料流进料至烯烃转化单元中,以形成烯烃转化单元产物流,所述烯烃转化单元能够使丁烯与乙烯反应而形成丙烯;以及
 - (f) 从所述烯烃转化单元产物流中回收丙烯。
6. 权利要求5所述的方法,所述方法还包括以下步骤:
 - (g) 在将所述丁二烯提取单元产物流进料至所述选择性C₄加氢单元中之前,将所述丁二烯提取单元产物流进料至脱油装置单元中,所述脱油装置单元能够从所述丁二烯提取单元产物流中移除C₅₊烃。
7. 权利要求5所述的方法,所述方法还包括以下步骤:
 - (g) 将来自所述烯烃转化单元的未反应丁烯再循环至所述脱氢单元中。
8. 权利要求5所述的方法,其中所述脱氢单元是CATADIENEB脱氢单元。
9. 权利要求8所述的方法,其中所述烯烃转化单元是Olefin Conversion Technology单元。
10. 一种用于制备丁二烯和丙烯的系统,所述系统包括:
脱氢单元,所述脱氢单元能够将丁烷转化为丁烯和丁二烯;
丁二烯提取单元;以及

烯烃转化单元,所述烯烃转化单元能够将丁烯转化为丙烯。

11. 权利要求10所述的系统,所述系统还包括选择性加氢单元,所述选择性加氢单元能够将丁二烯转化为丁烷。

12. 权利要求11所述的系统,所述系统还包括脱油装置,所述脱油装置从所述丁二烯提取单元的流出物中移除C₅₊烃。

13. 权利要求10所述的系统,其中所述脱氢单元是CATADIENEB脱氢单元。

14. 权利要求13所述的系统,其中所述烯烃转化单元是Olefin Conversion Technology单元。

由丁烷制丙烯的生产

[0001] 本申请是申请日为2010年3月23日、申请号为201080003614.5且发明名称为“由丁烷制丙烯的生产”的中国发明专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种工业化学工艺中用于制备烯烃的改进方法,更具体地涉及一种用于由包含丁烷的C₄流制备丙烯和丁二烯的改进方法。

[0003] 背景

[0004] 高纯度烯烃,如丙烯和丁二烯,传统上通过蒸气裂解和/或催化裂解的方法制备。例如,丙烯通常以乙烯工厂的主要副产物之一的形式或者以采用流化催化裂解器的炼油厂的次要副产物的形式被制备。因为现有工业系统有限的效率和石油资源的高成本,制备高纯度烯烃的成本正在不断地增长。

[0005] 在聚丙烯的制备中需要聚合级丙烯,聚合级丙烯可用于其他丙烯衍生物的制备。聚合级丙烯的特征在于具有非常低的杂质浓度,所述杂质包括少量的链烷烃(饱和烃)如丙烷、乙烷和丁烷。不同于聚合级丙烯,商业化学级丙烯的特征在于饱和烃较高的浓度。典型的化学级丙烯的纯度范围为95%至99.0%丙烯,而对聚合级丙烯,纯度典型地高于99.5%。

[0006] 在商业化学工厂中经常制备的另一种烯烃是丁二烯。丁二烯是一种通用原材料,其用于非常多种合成橡胶、聚合物树脂和化学中间体的制备。丁二烯的最大用途是制备丁苯橡胶和聚丁二烯橡胶,它们主要被用于轮胎产品。丁二烯也是下列产品的制备中使用的组分之一: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丁腈橡胶。

[0007] 丙烯的直接制备工艺包括具体地针对C₄烃至丙烯的转化的技术,如鲁姆斯科技公司(Lummus Technology, Inc.)的烯烃转化技术(Olefins Conversion Technology, OCT)和CATOFINB脱氢工艺。在OCT工艺中,来自C₄原料的正丁烯与乙烯在固定床催化复分解反应器中反应生成聚合级丙烯。在OCT工艺中催化剂促进两个主要的化学反应:(1)乙烯和2-丁烯复分解形成丙烯;以及(2)随着2-丁烯在复分解反应中被消耗,1-丁烯被异构化为2-丁烯。CATOFINB脱氢工艺使用带有催化剂的固定床反应器,所述催化剂被选择为使丙烷至丙烯的转化最优化。

[0008] 其他制备丙烯的方法也已经被描述过。例如,美国专利号6,420,619描述了使用C₃-C₆烃馏分的按序蒸馏、加氢和异构化来制备丙烯,C₃-C₆烃馏分来自形成2-丁烯的裂化方法。之后,2-丁烯与乙烯催化复分解形成丙烯。美国专利号7,074,976描述了从烯烃制备丙烯的方法,所述方法使用加氢、异构化和歧化的组合以形成直链内烯烃。之后,直链内烯烃被转化为丙烯。

[0009] 丁二烯可以使用CATADIENEB工艺制备。这个技术是用于轻质烃催化脱氢制备相同碳数的二烯烃的单步方法。使用CATADIENEB工艺,可以将C₄原料转化为丁二烯。其他的丁二烯制备工艺也已经被描述。例如,美国专利号7,417,173描述了用正丁烷制备丁二烯的方法,所述方法使用脱氢、冷凝和相分离以制备基本上由丁二烯组成的产物流。

[0010] 在上面讨论的丙烯或丁二烯的制备工艺中,没有一个描述了将包含丁烷的低价值原料转化同时制备丙烯和丁二烯。在工业上,对工业化学工艺中用于制备如丙烯和丁二烯

的烯烃的改进、经济而有效的方法,存在正在发展而尚未被满足的需求。本发明通过在组合工艺中同时制备丙烯和丁二烯克服了现有技术的缺陷。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及一种工业化学工艺中用于制备烯烃的改进方法,更具体地涉及一种从主要包含丁烷的C₄流制备丙烯和丁二烯的改进方法。

[0013] 一方面,本发明涉及一种用于制备烯烃的方法,所述方法包括以下步骤:提供包含丁烷的原料。丁烷原料被引入能够将丁烷转化为丁烯和丁二烯的脱氢单元,例如CATADIENEB脱氢单元,以制备脱氢单元产物流。来自脱氢单元的产物流包含丁二烯和丁烯。在例如丁二烯提取单元中,将丁二烯与丁烯分离,制备包含丁烯和残留丁二烯的提余液流。将提余液流中的丁烯进料至烯烃转化单元,例如OCT单元,在那里该流中的2-丁烯与乙烯合并并转化为丙烯。可以在脱丁烷塔中将丙烯产物与未反应的丁烯和丁烷分离,并且可以将所分离的丁烯和丁烷再循环回到脱氢单元以提高方法的总产率。

[0014] 为增加该方法的乙烯产率,可以将包含丁烯和残留丁二烯的提余液流进一步处理以将残留丁二烯转化为丁烯。在本发明的这个实施方案中,将提余液流进料至容纳有选择性催化剂的选择性加氢单元(SHU)以促进丁二烯向正丁烯的转化。任选地,在SHU之前可以包括脱油装置以移除可能存在于提余液流中的任意重质C₅₊尾馏分(tails)。

[0015] 可以将来自SHU的流出物进料至脱异丁烷塔单元,以将可能存在于该流中的异丁烷和异丁烯与丁烯分离。接下来将来自SHU单元的丁烯进料至烯烃转化单元,在那里该流中的2-丁烯与乙烯合并并转化为丙烯。如前所述,可以在脱丁烷塔中将丙烯产物与未反应的丁烯和丁烷分离,并且可以将所分离的丁烯和丁烷再循环回到脱氢单元以提高方法的总产率。

[0016] 本发明的方法可以将低价值丁烷原料转化为高价值的丁二烯和丙烯产物。正丁烯从正丁烷的制备与之后正丁烯在例如OCT单元的高选择性复分解工艺中的使用相配合,使得资本投入更低、能耗低和丙烯制备路线的产率高。与由正丁烷制备丙烯的产率只有约15%至20%的丁烷热裂化相比,本方法具有更好的经济性。本发明的方法可以带来高达70-72%的产率。这些优点仅仅是作为非限制性实例而给出的,对于本领域技术人员,考虑到这里所给出的描述,其它的益处和其它的优点将是明显的。

[0017] 附图简述

[0018] 图1是本发明的方法的一个实施方案的图,其中使用脱氢单元、丁二烯提取单元和烯烃转化单元处理C₄原料。

[0019] 图2是本发明方法的一个实施方案的图,其中使用脱氢单元、丁二烯提取单元、任选的脱油装置、C₄加氢单元、脱异丁烯塔单元、烯烃转化单元和任选的脱丁烷塔处理C₄进料,之后再循环。

[0020] 发明详述

[0021] 本发明涉及一种工业化学工艺中用于制备烯烃的改进方法,更具体地涉及一种由包含丁烷的C₄原料和流制备丙烯和丁二烯的改进方法。该方法通过脱氢单元和用于将丁烯转化为丙烯的烯烃转化单元的组合将包含丁烷的原料转化为丙烯和丁二烯产物。

[0022] 可以用下面描述的方法将包含丁烷的进料流转化为丁二烯和丙烯。在该方法的一个实施方案中,首先将包含丁烷的进料流输送至脱氢单元,在那里丁烷转化为丁二烯和丁

烯。在丁二烯提取单元中将来自脱氢单元的产物流中的丁二烯从产物流中提取出来。将来自丁二烯提取单元的包含丁烯和残余丁二烯的提余液进料至烯烃转化单元,在那里该流中的2-丁烯与乙烯合并并转化为丙烯。可以在脱丁烷塔中将丙烯产物与未反应的丁烯和丁烷分离,并且可以将所分离的丁烯和丁烷再循环回到脱氢单元以提高方法的总产率。

[0023] 在该方法的另一个实施方案中,将来自丁二烯提取单元的包含丁烯和残留丁二烯的提余液流进一步处理以将残留的丁二烯转化为丁烯。在本发明的这个实施方案中,将提余液流进料至容纳有用于促进丁二烯向丁烯转化的选择性催化剂的选择性加氢单元(SHU)。任选地,可以在SHU之前包括脱油装置以移除可能存在于提余液流中的任意重质 C_{5+} 尾馏分。

[0024] 可以将来自SHU的流出物进料至脱异丁烷塔单元以将该流中可能存在的异丁烷和异丁烯与该流中的丁烯分离并移除。接下来将包含丁烯的流进料至烯烃转化单元,在那里将该流中的2-丁烯与乙烯合并并转化为丙烯。可以在脱丁烷塔中将丙烯产物与未反应的丁烯和丁烷分离并且可以将所分离的丁烯和丁烷再循环回到脱氢单元以提高方法的总产率。

[0025] 如这里使用的,术语“丁烷”是指所有饱和 C_4 化合物,如正丁烷和异丁烷。

[0026] 如这里所使用的,术语“丁烯”是指所有1个不饱和度的 C_4 化合物,如1-丁烯、2-丁烯和异丁烯。

[0027] 图1是本发明的方法的一个实施方案的框图,其中使用CATADIENEB脱氢单元、丁二烯提取单元和烯烃转化单元处理包含丁烯的进料流。进料流可以是基本上纯的丁烷或可以包含其它烃,虽然进料流应该典型地包含丁烷作为主要烃。

[0028] 参考图1,进料流(2)进料至容纳有用于将丁烷转化为丁二烯和丁烯的催化剂的脱氢单元(10)。脱氢单元中使用的催化剂典型地是铬/氧化铝催化剂,并可以包括,还可以将包含再循环的、未反应的丁烷和丁烯的流(152)从烯烃转化单元(60)(在后面进一步描述)进料至脱氢单元(10)。如图1所示,可以将再循环流(152)直接进料至脱氢单元(10),或可以将再循环流(152)与进料流(2)合并并将合并后的流(没有显示)进料至脱氢单元(10)。在该方法中可以使用任意合适的脱氢单元和催化剂。

[0029] 在本发明的一个实施方案中,脱氢单元是CATADIENEB脱氢单元。在CATADIENEB工艺中,在铬/氧化铝催化剂上将丁烷脱氢。脱氢反应器典型地运行在12-15厘米汞柱绝对压力下和约1100-1260°F(600-800°C)运行。可以用多个反应器模拟连续操作。反应器中的停留时间为约5-15分钟。由于焦炭的形成,必须周期性地将反应器停机并典型地使用预热过的空气,通过燃烧焦炭而再生。

[0030] 可以将来自脱氢反应器的流出物冷却并压缩并进料至冷却分离系统以制备高含量 C_4 组分的流。

[0031] 将来自脱氢单元(10)的产物流(12)进料至丁二烯提取单元(20)。丁二烯提取单元(20)将高纯度丁二烯产物与包含在脱氢单元产物流(12)中的其他烃如丁烯分离。将高纯度丁二烯以流(22)形式移除并送去进行进一步处理或储存。丁二烯提取单元(20)可以在略高于大气压至约10.0巴表压的压力范围和20-60°C之间的温度下运行。

[0032] 将包含丁烯和残留丁二烯的提余液流(42)从丁二烯提取单元(20)进料至选择性加氢单元(“SHU”)(40),在那里提余液中的残留丁二烯转化为丁烯。包含处理过的提余液流的SHU产物流(43)在烯烃转化单元(60)中与乙烯合并,并转化为丙烯。如图1中所示,可以直

接通过流 (122) 将乙烯进料至烯烃转化单元。备选地, 可以将乙烯与SHU产物流 (43) 合并, 并将合并后的流 (未显示) 进料至烯烃转化单元 (60) 以制备丙烯产物流 (112) 和包含未反应丁烯的再循环流 (152)。

[0033] 在本发明的一个实施方案中, 烯烃转化单元是鲁姆斯科技公司 (Lummus Technology, Inc.) 的烯烃转化技术 (Olefin Conversion Technology, OCT) 单元。在OCT单元中, 在进料至固定床复分解反应器之前, 将乙烯进料和丁烯进料混合并加热。反应器中使用的催化剂促进乙烯与丁二烯反应形成丙烯, 并同时将1-丁烯异构化为2-丁烯。将反应器中乙烯与丁烯的比例控制在最小化源自副反应的C₅₊烯烃副产物的值。典型的丁烯转化率在约55%至75%的范围内, 并且对丙烯的选择性大于90%。

[0034] 在OCT单元中, 将来自复分解反应器的产物冷却并在乙烯塔中分馏将乙烯移除用于再循环。将该再循环流的一小部分排放以除去来自本方法的甲烷、乙烷和其他轻质杂质。将乙烯塔塔底馏分进料至脱丁烷塔, 在那里将未反应的丁烯与丙烯分离, 用于再循环。将丙烯产物流送去进行进一步处理或储存。

[0035] 图2是本发明方法的另一个实施方案的框图, 其中使用CATADIENEB脱氢单元、丁二烯提取单元、任选的脱油装置、C₄选择性加氢单元、脱异丁烯塔单元和烯烃转化单元处理C₄进料流。

[0036] 现在参考图2, 在本发明的这个实施方案中, 将包含丁烷的进料流 (2) 和包含未反应的丁烯的再循环流 (152) 进料至如上所述的脱氢单元 (10)。在一个实施方案中, 脱氢单元是CATADIENEB脱氢单元。如上所述将进料流中的丁烷转化为丁二烯和丁烯。

[0037] 将来自脱氢单元 (10) 的产物流 (12) 进料至丁二烯提取单元 (20), 在那里将丁二烯与丁烷分离。将丁二烯产物流 (22) 送去进行进一步处理或储存。

[0038] 将丁二烯提取单元提余液流 (42) 和氢气流 (62) 进料至选择性C₄加氢单元 (SHU) (40)。这些流的压力典型地在约6-17巴表压之间, 并且温度在约50至100°C之间。可以将氢气流 (62) 直接进料至SHU, 或可以在将其进料至SHU之前先将其与丁二烯提取单元产物流 (42) 合并。可以使用任意适用于将丁二烯转化为丁烯的加氢反应器和催化剂。SHU (40) 典型地是容纳有催化剂的固定床反应器, 所述催化剂能够选择性地丁二烯提取单元提余液流中残留的丁二烯转化为丁烯。可以在约6-17巴表压的压力下并在约50至100°C之间运行SHU (40)。

[0039] 任选地, 在本发明的另一个实施方案中, 如图2中的虚线显示的, 在通过管线 (52) 将丁二烯提取单元提余液流 (32) 进料至如前所述运行的SHU (40) 之前, 可以先将其进料至脱油装置单元 (30)。脱油装置单元 (30) 移除可能存在于丁二烯提取单元产物流中的任意重质C₅₊化合物, 之后将该流进料至SHU。接下来将脱油装置单元流出物流 (52) 进料至SHU (40)。

[0040] 如图2所示, 接下来将来自SHU (40) 的产物流 (72) 进料至脱异丁烯塔单元 (50), 例如, CD Hydro脱异丁烯塔。还将氢气 (92) 进料至脱异丁烯塔单元 (50)。脱异丁烯塔单元 (50) 将异丁烷和异丁烯与进入单元的进料流中的丁烯分离。通过管线 (82) 将异丁烷和异丁烯移除。该单元还将1-丁烯异构化为2-丁烯。脱异丁烯塔单元 (50) 可以在约5-7巴表压之间的压力下和在约50至80°C的温度之间运行。

[0041] 将脱异丁烯塔单元产物流 (102) 进料至烯烃转化单元 (60), 例如上述OCT单元。脱异丁烯塔单元产物流 (102) 包含丁烯、丁烷和痕量丁二烯。在烯烃转化单元中, 脱异丁烯塔

单元产物流中的2-丁烯与乙烯合并,并转化为丙烯。如图2所示,可以通过流(122)将乙烯直接进料至烯烃转化单元。备选地,可以将乙烯与脱丁烯塔流(102)合并,并且将合并后的流(没有显示)进料至烯烃转化单元以制备丙烯产物流(112)和包含未反应的丁烯和丁烷的再循环流(152)。将再循环流(152)进料回到脱氢单元(10),并将丙烯产物流(112)送去进行进一步处理或储存。在本发明的一个实施方案中,烯烃转化单元是鲁姆斯科技公司(Lummus Technology, Inc.)的烯烃转化技术(Olefin Conversion Technology, OCT)单元。

[0042] 与传统系统相比,组合的脱氢-烯烃转化系统能够以更高的产率制备丙烯和丁二烯。优选地,组合的脱氢-烯烃转化单元可以将包含丁烷的C₄原料转化为丙烯和丁二烯,其中丙烯和丁烯相对于丁烷的产率高于约50%至70%或更高。

[0043] 本领域技术人员将认识到,可以在不偏离本发明的范围的情况下对上述方法做出多种变更或变化。因此,前述优选实施方案的描述和下面的实施例意在示例性地而非限制性地描述本发明。

[0044] 申请人特别地将所有被引用的参考文献的全部内容结合到本公开中。更进一步地,当以范围、优选范围或上限优选值和下限优选值的列举形式给出数量、浓度或其它值或参数时,其应该理解为具体公开由任意范围上限或优选值以及任意范围下限或优选值的任意一对构成的所有范围,而无论是否单独公开了范围。在这里列举数值范围时,除非另作说明,该范围意在包括其端点,以及该范围中的所有整数和分数。在定义范围时并非要将本发明的范围限制在所述的特定值。

实施例

[0045] 实施例1

[0046] 测定如图2所示并且在上面描述的组合系统的总产率,所述系统包括CATADIENEB脱氢单元和烯烃转化技术(Olefin Conversion Technology, OCT)单元。将丁烷进料流进料至CATADIENEB脱氢单元以制备丁二烯和丁烯。接下来将CATADIENE脱氢单元产物进料至丁二烯提取单元,在其中将丁二烯与丁烯分离并回收。

[0047] 接下来将包含丁烯的丁二烯提取单元产物流与氢气一起进料至选择性C₄加氢单元,以将任意残存丁二烯转化为丁烯。将选择性C₄加氢单元产物流和氢气流进料至CD Hydro脱异丁烯塔单元。CD Hydro脱异丁烯塔单元将异丁烷和异丁烯与进料流中的丁烯分离。

[0048] 将CD Hydro脱异丁烯塔单元产物流和乙烯进料流进料至OCT单元。在OCT单元中,2-丁烯与乙烯反应制备聚合级丙烯。将丙烯与未反应的丁烯分离并回收。

[0049] 相对于规格化的100磅丁烷进料,乙烯进料为24磅。从系统回收的丙烯和丁二烯(即产物)的规格化量分别为72磅和16磅,表明总产物/总进料的产率为71%。

[0050] 实施例2

[0051] 测定传统正丁烷裂解器系统的总产率。将正丁烷进料至在典型条件下运行的传统裂解器单元。裂解器单元同时制备丙烯和乙烯产物。将丙烯和乙烯从裂解器单元产物分离并回收。

[0052] 进料至系统的丁烷(即进料)的规格化量为100磅。从系统回收的丙烯和乙烯(即产物)的量分别是17磅和38磅。总产物/总进料的总产率是55%。丙烯的总产物/进料的产率是

17%。

[0053] 实施例3

[0054] 测定包括CATADIENEB脱氢单元和丁二烯提取单元的传统丁二烯生产系统的总产率。将丁烷进料至在典型条件下运行的CATADIENEB脱氢单元。接下来将CATADIENEB脱氢单元产物进料至丁二烯提取单元,在其中将丁二烯分离并回收。将未反应的丁烷或丁烯进料回到CATADIENEB单元以最大化丁二烯产率。

[0055] 进料至系统中的丁烷的规格化量为100磅。从系统中回收的丁二烯产物的规格化量为58磅。丁二烯的总产物/进料的产率是58%。

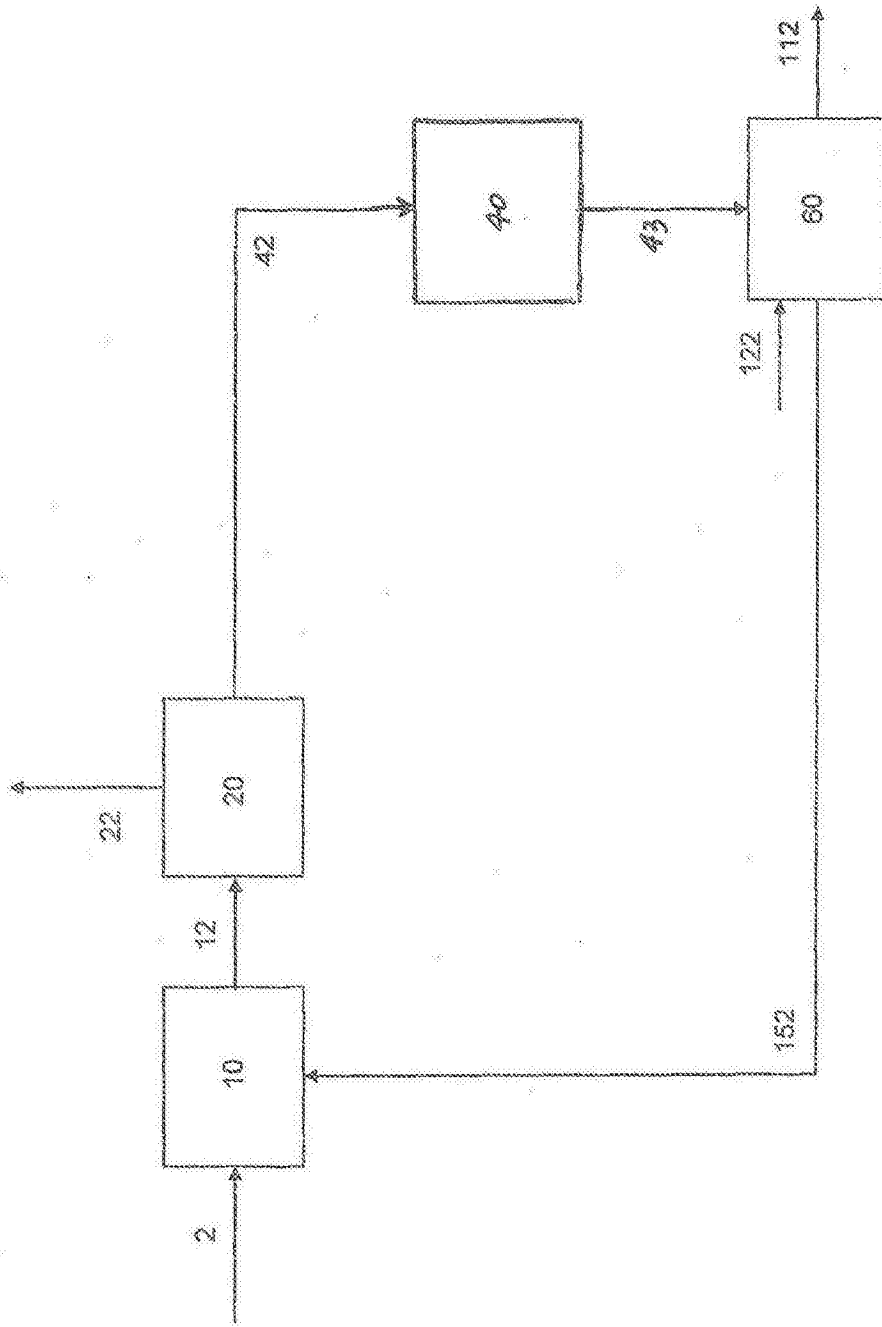


图1

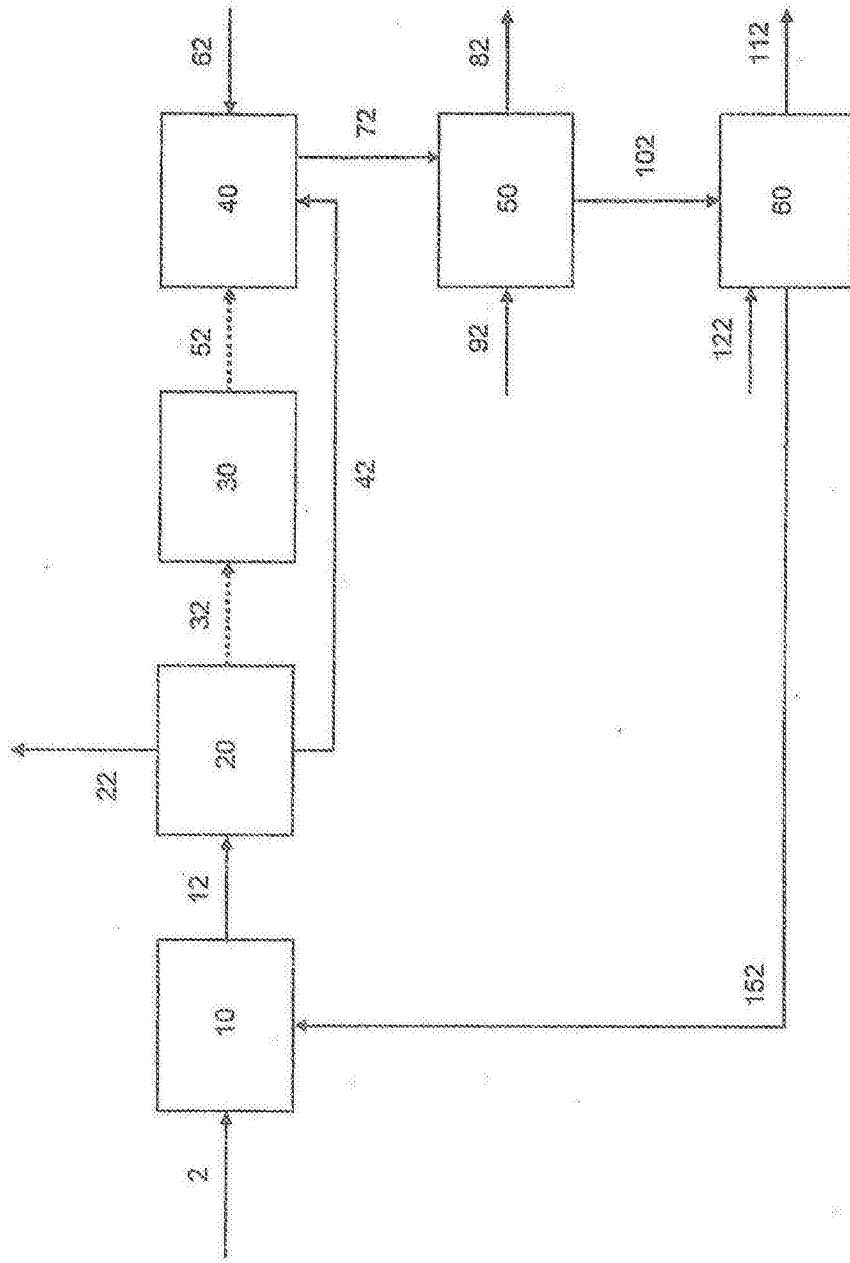


图2