(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120137697 A
(43)申请公布日 2025.06.13

(21)申请号 202510324229.9

(22)申请日 2020.04.10

(62)分案原申请数据
202080101892.8 2020.04.10

(71)申请人 加索芬有限公司
地址 荷兰阿姆斯特丹

(72)发明人 雷蒙德·保罗·弗莱彻
埃尔伯特·阿尔扬·德格拉夫

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102
专利代理师 戴涛

(51)Int.Cl.
C10G 69/04(2006.01)
C07C 4/06(2006.01)
C07C 11/06(2006.01)
C10G 11/04(2006.01)
C10G 11/05(2006.01)

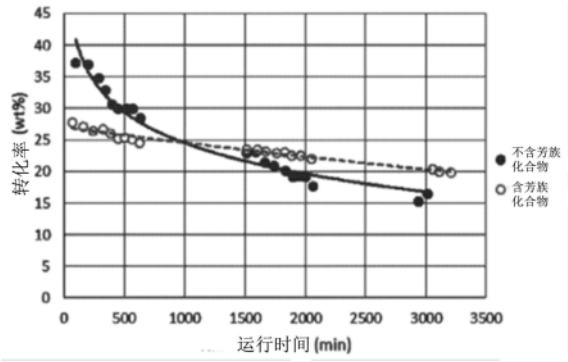
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

制备丙烯的方法

(57)摘要

本发明关于一种制备丙烯的方法,所述方法从烯烃含量为5-50wt%且在35℃至280℃之间沸腾超过90vol%的烃类混合物中制备丙烯,或者从包含链烷烃、环烷类化合物和/或芳族化合物以及可选地高达10wt%的烯烃的烃类进料中制备丙烯,首先在反应器中通过使进料与低酸密度裂化催化剂接触,分离丙烯,并随后在反应器中于较高温度下使残留物与高酸密度裂化催化剂接触,分离丙烯,并将残留物循环至第一裂化反应器和第二裂化反应器。可以在第一和第二裂化步骤中加入芳族化合物以改善循环时间。



CN 120137697 A

1.从包含链烷烃、环烷类化合物和/或芳族化合物以及可选地高达10wt%的烯烃的烃类进料中制备丙烯的方法,其中所述方法包括以下步骤:

(aa)将温度为450℃至700℃、与循环流混合的进料供应至包含高酸密度裂化催化剂的连续运作固定床反应器中,其中混合物在3 bar以下的除芳族化合物外的烃分压和1至30 h^{-1}的重时空速下与高酸密度裂化催化剂接触;

(bb)从步骤(aa)的流出物中分离丙烯和可选的其他低沸点化合物,其中留下高沸点馏分;

(cc)将部分高沸点馏分循环至步骤(aa)的反应器,其中可选地通过将包含另一种烃类混合物的芳族化合物额外供应至反应器,使步骤(aa)中被供应至反应器的混合物中芳族化合物的总含量维持在5至50wt%之间。

2.根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(bb)中,在部分真空下运作的蒸馏塔中从步骤(aa)的流出物中分离丙烯和其他低沸点化合物,而高沸点馏分则作为蒸馏塔的底部产物而获得。

3.根据权利要求1所述的方法,其中步骤(aa)中的所述高酸密度裂化催化剂是包含中孔或大孔沸石的非均相催化剂,选自ZSM-5、ZSM-11或β-沸石。

4.根据权利要求1所述的方法,其中步骤(aa)中的所述高酸密度裂化催化剂是包含二氧化硅-氧化铝比率为2至1000的中孔或大孔沸石的非均相催化剂。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(aa)中的除芳族化合物外的烃分压低于1 bar。

6.根据权利要求1所述的方法,其中步骤(aa)中所述高酸密度裂化催化剂是非均相催化剂,其包含高达80wt%的二氧化硅-氧化铝比率为2至1000的ZSM-5、1-20wt%的P_2O_5以及粘合剂。

7.根据权利要求1所述的方法,在步骤(bb)中,在部分真空下可运作的脱丁烷蒸馏塔中从步骤(aa)的流出物中分离丙烯和其他低沸点化合物,而第二高沸点馏分则作为脱丁烷蒸馏塔的底部产物而获得。

8.根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(dd)中,在反应器中存在的芳烃转化催化剂的存在下,使部分高沸点馏分与氢气接触,以获得富含芳族化合物的馏分,其中全部或部分富含芳族化合物的馏分作为另一种烃类混合物再循环到步骤(aa)。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中步骤(dd)中的接触发生在400℃至550℃的温度、0.5至5h^{-1}的重时空速下,烃分压低于10 bar,氢分压低于10bar。

10.根据权利要求8所述的方法,其中所述芳烃转化催化剂是包含ZnO、中孔沸石和粘合剂的非均相催化剂。

制备丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从烯烃含量为5-50wt%且在35℃至280℃之间沸腾超过90vol%的烃类混合物中,和/或从包含链烷烃、环烷类化合物、芳族化合物以及可选地高达10wt%的烯烃的烃类进料中通过在反应器中将进料与裂化催化剂接触来制备丙烯的方法。

背景技术

[0002] 通过蒸汽裂化工艺生产的丙烯占50%以上。典型的原料是当精炼原油源时获得的直馏石脑油,其通常包括不饱和化合物,如可选地与芳族化合物混合的链烷烃和环烷类化合物。

[0003] 丙烯也作为流体催化裂化(fluid catalytic cracking,FCC)工艺的副产品在炼油厂环境中被制备。自90年代末以来,一些FCC装置一直以较严重的程度运行,以使丙烯的产率达到新鲜FCC进料的10-12wt%。为了进一步提高丙烯产率,已经围绕炼油厂的FCC配置研发了不同的方法,据报道,丙烯产率已达到新鲜FCC进料的20wt%。提高丙烯产率的一种途径是向FCC催化剂中添加中孔沸石,例如DE4114874中所述。已经研发了多种变体,其中中孔催化剂和FCC催化剂在FCC提升管反应器中接触烃馏分。这些方法的缺点是,中孔沸石催化剂将与FCC催化剂一起经历再生步骤,使得中孔沸石催化剂退化。

[0004] 在FCC工艺中获得的石脑油馏分也可以在单独的工艺中接触,其中进料在固定床反应器中与裂化催化剂接触。WO99/29804中描述了一种这样的方法,该公开描述了固定床反应器方法,其中富含烯烃的原料与结晶的硅酸盐催化剂接触。在实施例中,使用结晶的硅酸盐催化剂对轻裂化石脑油(light cracked naphtha,LCN)进行裂化。丙烯产率为基于进料的约18wt%。使用ZSM-5和使用1-己烯进料的实验显示,使用Si/Al原子比为350(SAR=750)的ZSM-5的最高丙烯产率为28.8wt%,而使用Si/Al原子比为40和25(SAR=80,SAR=50)的ZSM-5的实验显示出较低的丙烯产率和更多的焦炭形成。

[0005] GB2345294描述了一种方法,其中含烯烃的C_4残油液进料在固定床反应器中与裂化催化剂接触。该催化剂由含有银而不是质子的ZSM-5组成,其中ZSM-5的SAR为300。反应温度为600℃,重时空速为47 h^{-1}。

发明内容

[0006] 现有技术方法的缺点在于丙烯产率低,而催化剂上焦炭的形成多。这导致了循环时间(即,脱焦操作之间的时间)短,其中丙烯可以在一个反应器中制备。本发明的目的是提供一种方法,该方法能够以高产率制备丙烯,同时催化剂上焦炭的形成被维持在获得可接受的循环时间的水平。

[0007] 申请人现在发现,以下的方法不会具有这样的缺点。从烯烃含量为5-50wt%且在35℃至280℃之间沸腾超过90vol%的烃类混合物中,和/或从包含链烷烃、环烷类化合物和/或芳族化合物以及可选地高达10wt%的烯烃的烃类进料中制备丙烯的方法,其中所述方法包括以下步骤:

(a)将温度为450℃至750℃、可选地与循环流混合的烃类混合物进料至反应器,在反应器中,进料在3 bar以下的烃分压和0.5至100 h^{-1}的重时空速下与低酸密度裂化催化剂接触;

(b)从步骤(a)的流出物中分离丙烯和可选的其他低沸点化合物,其中留下第一高沸点馏分;

(c)将温度为400℃至750℃、全部或部分可选地与循环流混合的第一高沸点馏分进料至反应器,在反应器中,第一高沸点馏分在3 bar以下的烃分压和0.5至100 h^{-1}的重时空速下与高酸密度裂化催化剂接触,其中在步骤(a)中进料至反应器的可选地与循环流混合的烃类混合物的温度低于在步骤(c)中进料至反应器的可选地与循环流混合的第一高沸点馏分的温度;

(d)从步骤(c)的流出物中分离丙烯和可选的其他低沸点化合物,其中留下第二高沸点馏分;和

(e)将全部或部分第二高沸点馏分循环至步骤(a)和/或步骤(c)作为可选的循环流。

[0008] 申请人现在发现,包含链烷烃或者链烷烃和烯烃的烃类混合物能够在两个裂化步骤中有效地转化为丙烯和其他更低的烯烃。在第一步骤(a)中,烯烃和环烷烃(如有)主要被转化为丙烯、其他更低的烯烃和链烷烃。这是在低酸密度裂化催化剂存在下在相对温和的反应条件下实现的。在这些条件下,焦炭的形成被最小化。第一高沸点馏分将具有比上述烯烃进料更高的链烷烃含量。这使得通过与高酸密度裂化催化剂接触,可以在更苛刻的条件下对该进料进行裂化。因此,提供了一种可将烃类混合物中的烯烃和链烷烃、甚至C_5链烷烃以高产率转化为丙烯的方法。此外,申请人发现可以保持较少的焦炭形成。据信,这是第一高沸点馏分几乎不含烯烃或至少含少量烯烃的原因。下面将描述进一步的优点。

[0009] 在步骤(a)中使用的进料为烃类混合物。该混合物将包括可选地与芳族化合物和/或环烷类化合物混合的链烷烃以及烯烃含量为5-50wt%且在35℃至280℃之间沸腾超过90vol%、优选在35℃至240℃之间沸腾超过90vol%的烯烃。烃类混合物将适当地包括仅次于烯烃的链烷烃、环烷类化合物和/或芳族化合物。这种混合物可以从任何来源获得。合适地,烃类混合物包括从流体催化裂化工艺的流出物中分离的馏分,或者是从流体催化裂化工艺的流出物中分离的馏分,例如轻度催化裂化石脑油、中度催化裂化石脑油和重度催化裂化石脑油。其他示例包括延迟焦化石脑油、热解石脑油和沸腾床石脑油。这种混合物还可以包括芳族化合物、链烷烃和/或环烷类化合物,并且适当地包括芳族化合物、链烷烃和环烷类化合物。烃类混合物还可以包括或者是从蒸汽裂化工艺的流出物中分离的馏分。

[0010] 作为上述烯烃进料的替代或附加,根据本发明的方法还可以将更多的链烷烃和/或环烷烃混合物转化为丙烯。这种烃类进料包括链烷烃、环烷类化合物和/或芳族化合物以及可选地高达10wt%的烯烃。优选地,这种附加的或替代的进料,在35℃至280℃之间沸腾超过90vol%,优选在35℃至240℃之间沸腾超过90vol%。当用作附加进料时,该进料优选连同第一高沸点馏分(第一高沸点馏分可选地与循环流混合)直接进料至步骤(c)的反应器中。当用作替代进料时,优选在步骤(a)中使用该进料。

[0011] 这种更适合的链烷烃和/或环烷烃混合物的烯烃含量低于10wt%,更优选低于5wt%,甚至更优选低于1wt%。这种混合物的示例例如是直馏石脑油和轻质直馏石脑油的炼

油厂石脑油馏分，或者如加氢裂化器或加氢处理工艺的炼油厂加氢处理过程中获得的馏分，也称为加氢处理石脑油和加氢裂化石脑油。其他示例是聚合石脑油和重整石脑油以及天然气液体。

[0012] 步骤(a)中烯烃的转化是吸热反应。所需的能量可以以各种方式添加到反应器中。一种优选的方法是向烯烃混合物中加入惰性烃类，如链烷烃、环烷类化合物和/或芳族化合物。进料的每烯烃质量的热容量随后将增加。这有利地通过将在步骤(b)获得的部分第一高沸点馏分循环至步骤(a)来实现。因此，烯烃含量在5至50wt%之间且在35℃至280℃之间、优选在35℃至240℃之间沸腾超过90vol%的烃类混合物的重量分数在反应器的总进料中可为25-75wt%。

[0013] 申请人已经发现，在步骤(a)和步骤(c)中被进料至反应器的混合物中芳族化合物的存在增加了循环时间，稳定了活性并且有助于最大化转化率。当进入反应器的进料具有低烯烃含量时，随着从上述更多的链烷烃和/或环烷烃混合物作为起始进料，这种影响最为显著。当从烯烃进料开始时，可能更优选在步骤(c)的进料中具有芳族化合物。芳族化合物的存在基本上不会影响选择性。不希望受到以下理论的约束，该理论认为芳族化合物的存在是通过在催化剂表面上的竞争吸附或通过焦炭前体的稀释来减少裂化催化剂上的焦炭形成。其次，基本上惰性的芳族化合物的存在可以通过向吸热裂化提供热量来增加反应器中的转化率。芳族化合物优选是基本上与烯烃混合物的沸点在相同的范围内或略高于其沸点的芳族化合物。合适的芳族化合物的示例是苯、甲苯、二甲苯、乙苯和具有8个或更多个碳原子、优选最多并包括11个碳原子的其他芳族化合物。

[0014] 芳族化合物可以存在于本方法步骤(a)和(c)中所用的上述烯烃或链烷烃/环烷烃进料中，或者可以存在于所述循环流中。优选地，有目的地将芳族化合物添加到上述方法中。对于步骤(a)中进入反应器的烯烃进料，优选存在至少10wt%的芳族化合物，更优选至少20wt%，甚至更优选至少30wt%，进一步优选至少40wt%，以及甚至更优选50wt%的芳香族化合物。芳族化合物含量的最佳值可由本领域技术人员确定，其中单程的最大转化率可以是决定因素。芳族化合物含量的上限可以是80wt%，而更优选的是，在步骤(a)中进料到反应器的包含可选的一种或多种循环流的烃类混合物中，芳族化合物的含量在10至80wt%之间，更优选在20至70wt%之间、甚至更优选在30至60wt%之间和最优选在40至50wt%之间。

[0015] 对于步骤(c)中提供给反应器的混合物，优选其含有至少5wt%、更优选至少10wt%的芳族化合物，甚至更优选至少20wt%、优选至多80wt%、更加优选至多40wt%。当步骤(a)中的烯烃转化率使得步骤(b)中获得的第一高沸点馏分中的烯烃含量低于10wt%，更优选低于5wt%时，这种芳族化合物含量是尤其优选的。当芳族化合物含量在上述范围之外时，这样的烯烃含量也同样是优选，以在所希望的循环时间和选择性下进行步骤(c)。

[0016] 如上所述，优选在步骤(a)和/或步骤(c)中有目的地向进入反应器的进料中加入芳族化合物。这些芳族化合物可来自例如炼油厂或蒸汽裂化器的其他部分。优选地，在单独的工艺步骤中，通过在反应器中存在的芳族转化催化剂的存在下，使步骤(f)中的部分第一高沸点馏分和/或全部或部分第二高沸点馏分与氢气接触来制备芳族化合物，以获得富含芳族化合物的馏分。通过将全部或部分富含芳族化合物的馏分循环至步骤(a)和/或步骤(c)，可获得所需的芳族化合物含量。部分富含芳族化合物的馏分也可循环至步骤(f)本身。优选地，部分芳族化合物从这些循环流中分离，以避免实质上惰性的芳族化合物的积聚。这

对于本身而言并不是不利的,因为这些芳族化合物(如苯、甲苯和二甲苯)代表了要这样使用的理想化合物。

[0017] 这种芳族转化步骤(f)本身是已知的,且被称为重整。可使用如UOP提供的已知的重整工艺进行步骤(f)。可在温度为400℃至700℃之间、优选400℃至650℃之间、甚至更优选400℃至550℃之间,重时空速(weight hourly space velocity,WHSV)为0.1至50 h^{-1}、优选0.5至25 h^{-1}、甚至更优选0.5至5 h^{-1},烃分压在10 bar以下且氢分压在10 bar以下进行步骤(f)。

[0018] 芳族转化催化剂可以是任何的重整催化剂或者是包含ZnO、中孔沸石和粘合剂的非均相催化剂。适当地,中孔沸石是ZSM-5,而粘合剂是氧化铝。适当地,粘合剂包括一些P_2O_5。优选的催化剂包括25-60wt%的ZSM-5、5-35wt%的ZnO和2.5-20wt%的P_2O_5和氧化铝粘合剂。这种催化剂可优选通过将ZSM-5沸石(例如50份的ZSM-5晶体,SAR30,Zeolyst)添加至一定量的水来制备。此水性混合物可被添加至例如35份干基的凝胶氧化铝(Catapal B,Sasol)以及例如10份干基的硝酸锌(工业级,Alpha Aesar)中,然后捏合。可以将例如5份的P_2O_5作为稀释的磷酸加入到该捏合物质中。将混合物挤出,并且例如在120℃下干燥1小时并在600℃下煅烧1小时。

[0019] 可进行步骤(f)的反应器可以是固定床反应器、径向床反应器、移动床反应器、鼓泡床反应器或流化床反应器。优选的反应器是固定床反应器。在本发明的一些实施方案中,反应器不是固定床反应器。

[0020] 在步骤(b)和步骤(d)中,从步骤(a)和步骤(c)的流出物中分别分离丙烯和可选的其他低沸点化合物,而留下高沸点馏分。所述其他低沸点化合物可以例如是乙烷、乙烯、氢气、水、丙烷和丁烯。这种分离可包括蒸馏和/或闪蒸。由于丙烯对丙烯和丙烷总量的选择性提高,因此形成的丙烷减少。这是有利的,因为需要较不困难的丙烯和丙烷分离以获得例如聚合物级的丙烯。在这种分离中,可以从低沸点化合物中分离乙烯。包括丁烷和丁烯的C_4馏分可以这样回收或作为所述高沸点化合物的一部分一起回收。

[0021] 步骤(a)的反应器可以是固定床反应器,例如径向床反应器、移动床反应器、鼓泡床反应器或流化床反应器。步骤(c)的反应器可以是固定床反应器、径向床反应器、移动床反应器、鼓泡床反应器或流化床反应器。步骤(a)和/或步骤(c)的反应器可尤其不是固定床反应器。用于步骤(a)和/或步骤(c)的上述反应器可设有允许过热蒸汽或其他过热介质流过的内管道。此蒸汽将通过间接热交换将能量添加至在步骤(a)和/或步骤(c)发生的吸热反应,使得反应器内的反应物的转化具有较高转化水平。

[0022] 在步骤(a)的反应器中存在的催化剂可以是具有相对较低的酸密度的任何裂化催化剂。所述低酸密度在酸位点之间具有相对较大的距离,这避免了反应中间化合物可以形成焦炭。催化剂在烯烃的转化中具有活性,而链烷烃则几乎不反应。可能的低酸密度催化剂是无定形催化剂,例如包含无定形二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化锆和/二氧化硅-硼酸盐作为无定形低酸密度组分的催化剂。步骤(a)中优选的低酸密度催化剂是包含中孔或大孔沸石的非均相催化剂,该中孔或大孔沸石的二氧化硅-氧化铝比率为2至1000,优选10至1000,更优选10至300,甚至更优选20至300,最优选20至100。例如,可以从二氧化硅-氧化铝比率相对较低的新鲜催化剂开始。适时地,该比率可因为脱铝处理而提高至较高比率。可通过在较高温度下操作来补偿所导致的活性降低。合适的中孔或大孔沸石的示例为ZSM-5、

ZSM-11和β-沸石。合适的低酸密度催化剂的示例包括高达70wt%的ZSM-5、1-20wt%的P_2O_5和粘合剂。合适的粘合剂的示例为氧化铝,例如勃姆石,可选地与黏土混合以增强强度。催化剂优选包括25-80wt%、更优选25-70wt%、甚至更优选35-50wt%的ZSM-5。

[0023] 在步骤(c)的反应器中存在的催化剂可以是具有相对较高酸密度的任何裂化催化剂。当第一高沸点馏分包含的烯烃含量高时,尤其在烯烃含量高于进料至步骤(a)的烃类混合物中的烯烃含量的情况下,也可使用较低酸密度的催化剂,例如用于步骤(a)的上述催化剂。因此,高酸密度催化剂和低酸密度催化剂可优选包括二氧化硅-氧化铝比率相对较低的大孔或中孔沸石。优选地,高酸密度催化剂的二氧化硅-氧化铝比率低于低酸密度催化剂的二氧化硅-氧化铝比率。合适的中孔或大孔沸石的示例为ZSM-5、ZSM-11和β-沸石。步骤(c)中合适的高酸密度催化剂的示例为包含高达80wt%、优选高达70wt%的ZSM-5、1-20wt%的P_2O_5和粘合剂,所述ZSM-5的二氧化硅-氧化铝比率为2至1000,优选10至1000,更优选10至300,甚至更优选25至100。合适的粘合剂示例为氧化铝,例如勃姆石,可选地与黏土混合以增强强度。催化剂优选包括25-80wt%、更优选25-70wt%、甚至更优选35-50wt%的ZSM-5。

[0024] 可在使用前对步骤(a)和/或步骤(c)的催化剂进行蒸制。这是为了使催化剂部分初始失活,以限制活性范围。在更加受限的活性范围内,可通过调节温度来控制转化。如果活性范围太大是不可能通过调节温度来控制转化的。可通过使反应器中的催化剂与包含1-100 vol%、优选5-100 vol%、更优选5-10 vol%、甚至更优选70-95 vol%蒸汽的气体接触来进行蒸制。优选的压力可以在约大气压力和最大压力10 bar之间。优选的温度在300℃至800℃之间,更优选400℃至750℃,最优选450℃至600℃。接触时间可以从1小时至5天,其中接触时间优选约1天。

[0025] 由于其较高二氧化硅-氧化铝比率而必须更换的步骤(c)的已平衡催化剂可有利地用作步骤(a)的催化剂。

[0026] 用于步骤(a)和步骤(c)的包含沸石的催化剂可从具有所需的二氧化硅-氧化铝比率的沸石开始制备。沸石在蒸馏水中被适当地制成泥浆状,并与氧化铝凝胶混合。所述凝胶例如通过使用硝酸和来自Sasol的Catapal B来制备。混合物被挤出,得到包含沸石和氧化铝粘合剂的颗粒。所述颗粒例如在空气中于600℃下煅烧1小时。随后用磷酸浸透经煅烧的颗粒,并再次煅烧,例如在600℃下煅烧1小时。

[0027] 根据本发明的方法,重时空速基于进料至反应器的总烃类来定义。因此,还包括可选的循环流和/或被加入的富含芳族化合物的流。这同样适用于进入反应器的进料的温度。温度值指的是进料至反应器的总烃类的温度。

[0028] 优选地,步骤(a)的重时空速为0.5至100 h^{-1}、优选0.5至50 h^{-1}、更优选1至25 h^{-1}、及最优选1至10 h^{-1}。进一步优选的是1至5 h^{-1}。步骤(c)的重时空速为0.5至100 h^{-1}、优选1至100 h^{-1}、更优选1至50 h^{-1}、及最优选2至30 h^{-1}或2至20 h^{-1}。优选地,步骤(a)的重时空速大于步骤(c)的重时空速。烃分压优选低于1 bar,更优选低于0.5 bar,甚至更优选低于0.2 bar。步骤(a)和步骤(c)中除芳族化合物外的烃分压优选低于1 bar,更优选低于0.5 bar,最优选低于0.2 bar。

[0029] 步骤(a)的可选地与循环流混合的烃类混合物的温度为450℃至750℃,优选450℃至650℃,更优选500℃至650℃。

[0030] 步骤(c)中的可选地与循环流混合的第一高沸点馏分的温度为400℃至750℃,优

选450℃至700℃,更优选450℃至650℃,最优选500℃至650℃。

[0031] 步骤(a)、步骤(c)和/或步骤(f)中的反应器优选为多于一个反应器的配置。例如,这种配置可以是一组并联运作的反应器。这些反应器可以是以上所列的反应器或者是这些所列反应器的组合。

[0032] 如上所述,申请人发现芳族化合物的存在有利于获得长循环时间、稳定活性并且有助于最大化地转化链烷烃/环烷烃混合物。基于此理由,本发明还涉及以下方法。

[0033] 从包含链烷烃、环烷类化合物、芳族化合物以及可选地高达10wt%的烯烃的烃类起始进料中制备丙烯的方法,通过向烃类起始进料加入芳族化合物,产生含有10-70wt%、优选20-50wt%、更优选25-40wt%的芳族化合物的改善进料,其中起始进料中芳族化合物含量低于这些范围的下限值,并且其中所述改善进料在酸性裂化催化剂的存在下被催化裂化为丙烯和其他反应产物。

[0034] 添加至烃类起始进料的芳族化合物可以是包含在柴油沸腾范围中沸腾的芳族化合物的任何芳族化合物。适当地,上述芳族化合物被加至烃类起始进料。所述酸性裂化催化剂可以如本申请所述那样。反应器和条件可以是如本发明所述的反应器和条件。或者,反应器可以是流化床。添加至烃类起始进料的芳族化合物可以是从本方法的反应产物中分离的芳族化合物,其在本方法中被重复使用。看来,芳族化合物并没有以显著的水平而被裂化为其他产物,并且在改善进料中的芳族化合物的总量与反应器流出物中的芳族化合物的总量大致一致。

[0035] 在根据本发明的以下方法中描述这种循环过程。从包含链烷烃、环烷类化合物、芳族化合物以及可选地高达10wt%的烯烃的烃类进料中制备丙烯的方法,其中所述方法包括以下步骤:

(aa)将温度为450℃至700℃,优选550℃至700℃、与循环流混合的所述进料进料至包含高酸密度裂化催化剂的连续运作反应器,在反应器中,混合物在3 bar以下、优选1 bar以下、更优选0.5 bar以下及最优选0.2 bar以下的除芳族化合物外的烃分压和1至30 h^{-1}、优选2至30 h^{-1}的重时空速下与高酸密度裂化催化剂接触;

(bb)从步骤(aa)的流出物中分离丙烯和可选的其他低沸点化合物,其中留下高沸点馏分;

(cc)将高沸点馏分循环至步骤(aa)的反应器,其中可选地通过将进一步包含烃类混合物的芳族化合物额外进料至反应器,使步骤(aa)中被进料至反应器的混合物中芳族化合物的总含量维持在5至50wt%之间,优选10至40wt%之间,更优选20至30wt%之间。

[0036] 步骤(aa)中的高酸密度催化剂可如早前步骤(c)所述那样。用于运作此方法的优选条件和催化剂与上述步骤(c)至步骤(e)所述的一样。同样优选的是,添加芳族转化,其在存在于反应器中的芳族转化催化剂的存在下在步骤(dd)中使用高沸点馏分与氢气,以获得富含芳族化合物的馏分,并且其中全部或部分富含芳族化合物的馏分被循环至步骤(aa)作为进一步的烃类混合物。条件和催化剂如上述那样。

[0037] 用于该方法的进料可在35℃至280℃之间沸腾超过90vol%,优选在35℃至240℃之间沸腾超过90vol%。适当地,所述进料的烯烃含量少于10wt%,优选少于5wt%,更优选不含有烯烃。所述混合物的示例为在炼油厂加氢处理过程(例如加氢裂化工艺或加氢处理工艺)中获得的石脑油馏分。

[0038] 本发明还涉及适于从包含烃类混合物的烯烃中制备丙烯的工艺配置,该配置包括:

(i)一个或多个并联运作的第一反应器,其含有无定形非均相裂化催化剂或者含有二氧化硅-氧化铝比率为1至1000的中孔或大孔沸石的非均相裂化催化剂;

(ii)第一蒸馏和/或闪蒸分离单元,其流体连接至一个或多个第一反应器的出口,所述第一反应器至少具有给含有馏分的丙烯的出口以及给高沸点化合物的出口;

(iii)将高沸点化合物从蒸馏和/或闪蒸分离单元的出口循环至一个或多个并联运作的第一反应器的入口的装置;

(iv)含有非均相裂化催化剂的一个或多个并联运作的第二反应器,所述非均相裂化催化剂包含高达80wt%的二氧化硅-氧化铝比率为2至1000(优选25至50)的ZSM-5、1-20wt%的P_2O_5和粘合剂,其中第二反应器的入口流体连接至第一蒸馏和/或闪蒸分离单元的给高沸点化合物的出口;

(v)第二蒸馏和/或闪蒸分离单元,其流体连接至(iv)的一个或多个第二反应器的出口,所述第二蒸馏和/或闪蒸分离单元至少具有给含有馏分的丙烯的出口以及给高沸点化合物的出口;

(vi)将高沸点化合物从第二蒸馏和/或闪蒸分离单元的出口循环至一个或多个并联运作的第一反应器的入口以及循环至一个或多个并联运作的第二反应器的入口的装置。

[0039] 第一反应器和/或第二反应器可以是固定床反应器、流化床反应器、鼓泡床反应器、沸腾床反应器、例如径向床反应器或移动床反应器或这些反应器的组合。优选地,第一反应器和第二反应器为固定床反应器,且在本发明的一个实施例中,第一反应器和/或第二反应器不是固定床反应器。第一反应器和第二反应器可设有允许过热蒸汽或其他过热介质流过的内管道。此蒸汽将通过间接热交换将能量添加至在步骤(a)和/或步骤(c)发生的吸热反应,使得反应器内的反应物的转化具有较高转化水平。

[0040] 优选地,所述工艺配置还包括入口装置(vii),用于给进一步的烃类进料流体连接至一个或多个并联的第二反应器的入口。闪蒸分离单元可适当地与汽液分离步骤结合,以对可能存在于气态流出物中的任何C_5以上的化合物进行回收。

[0041] 优选地,所述工艺配置还包括(viii)一个或多个并联运作的芳族转化反应器,其流体连接至第二蒸馏和/或闪蒸分离单元的给高沸点化合物的出口,并且流体连接至将芳族转化反应器的部分流出物循环至一个或多个第一反应器的入口、一个或多个第二反应器的入口以及芳族转化反应器的入口的装置。适合地,芳族转化反应器具有给氢气的入口,并且具有包含如上所述的ZnO、中孔沸石和粘合剂的非均相催化剂的床。芳族转化反应器可以是固定床反应器、流化床反应器、鼓泡床反应器、沸腾床反应器、径向床反应器或移动床反应器。

[0042] 根据本发明的一步方法或两步方法的步骤(c)为能量密集型的过程,其可获得大量的轻质烯烃,如乙烯、丙烯和丁烯。可通过进料/流出物热交换器和之后的天然气燃气炉来把烃类进料加热至反应器入口温度450℃或以上。然后,可通过空气冷却热交换器和目标温度适当地为25℃至30℃的冷水热交换器的组合来进一步降低反应器流出物的温度。然后,可通过单级平衡闪蒸来分离低沸点馏分,其中作为低沸点产物的顶置蒸汽在产品回收单元中被进一步分离。高沸点和不反应的液态烃类可被有利地循环。温度例如是25℃至30

℃的这一循环料与新鲜的烃类进料结合,并被重新加热至反应器入口温度450℃或以上。

[0043] 另一个较低的能量密集型过程如下改变了上述的基本过程。利用在进料/流出物热交换网络中的进料来对反应器流出物进行热交换,然后,反应器流出物被进料至蒸馏塔(例如,脱丁烷蒸馏塔)。离开进料/流出物热交换的反应器流出物的运作温度可在200℃至300℃之间。反应器流出物的丁烯和较轻组分作为低沸点化合物从蒸馏塔的顶部取出。反应器流出物的戊烷和较重组分为蒸馏塔的底部产物,即,高沸点化合物。在上述的基本配置中将所述底部产物作为如上所述的循环料进行处理。离开脱丁烷蒸馏塔底部流的循环流的运作温度可以是250℃至350℃之间。优选的循环料-新鲜进料比率在2.0至4.0之间变化(循环料质量流速/新鲜进料质量流速)。例如,67wt%的反应器进料由循环料组成。上述另一工艺消除了向该循环流的反应器进料中注入高达420℃能量当量的需要,从而显著节约了能源。该另一工艺流程的负面后果在于脱丁烷蒸馏塔的压降可能是3.0 psig。这比在空气冷却随后在水冷热交换器中对反应器流出物进行冷却所产生的约2.0 psig的压降要高。当使用该另一工艺时,可将这多出来的1.0 psig压降添加至反应器入口运作压力。

[0044] 由于反应器的入口压力增加可对丙烯选择性造成负面影响,所以优选的是,所述脱丁烷蒸馏塔在部分真空下运作,以便消除所需的反应器入口压力增加。脱丁烷蒸馏塔的顶置储能罐将作为离心压缩机的分罐来运作。离心压缩机可优选产生约10至15 psia的总真空。这将消除在获得另一工艺流程的好处的同时增加反应器入口压力的需要。所述另一工艺的反应器入口压力可例如在反应器入口压力为18.5 psia下运作,而对于基本工艺而言为37.1 psia,使丙烯选择性进一步提升。

[0045] 离心压缩机排放可通过冷水热交换器来使运作温度降低至约30℃。被冷却的烃类流将被带至高压分离器以高效清除较高分子量化合物。源自该分离器的顶置蒸汽流将被带至二级增压离心压缩机,以便给产物分离加压。在产物回收段中,由于在较高压力下运作,所以可以以较低的能量需求对高压分离器的液态烃类流进行蒸馏。

附图说明

[0046] 图1示出了本申请实施例中不含芳族化合物和含芳族化合物时,随时间变化的转化率示意图。

[0047] 图2示出了本申请实施例中第一次进程和循环流的随时间变化的转化率示意图。

具体实施方式

[0048] 实施例1

在重时空速为30 h^{-1}下,于20℃至206℃之间沸腾且具有表1所列出的组分的流体催化裂化(fluid catalytic cracking,FCC)石脑油被进料至含有1.5克固定床催化剂的中试固定床反应器中。反应器中的温度为600℃。

[0049] 将具有SAR30的ZSM-5晶体(CBV 3024E,Zeolyst)与氧化铝(Sasol)被碾碎为55/45(wt/wt)的混合物并被挤出以制成成形体。所挤出的成形体在120℃下干燥过夜,并在流动空气中600℃下煅烧3小时。使用磷酸对煅烧后的挤出物浸渍到初湿湿度,然后在120℃下干燥过夜,并在流动空气中600℃下煅烧3小时。

[0050] 表1

总正链烷烃	4.4	%wt
总异链烷烃	31.1	%wt
总饱和环烷烃	6.9	%wt
总不饱和环烷烃	3.9	%wt
总正烯烃	12.3	%wt
总异烯烃	19.8	%wt
总二烯	0.2	%wt
总芳族化合物	21.4	%wt
合计	100.0	%wt

[0051] 反应产物的组成如表2所列。

[0052] 实施例2

除了使用甲苯代替20wt%的进料之外,重复实施例1。这使得总转化率(定义为:(H_2、C_1-C_4烃类和δ-芳族化合物的生产质量)/原料质量*100%)从22wt%下降至19wt%,且FCC石脑油本身的转化率从22wt%提升至24wt%。甲苯的添加表明了含有芳族化合物的循环料对裂化反应器的有利影响。在实施例1中,进料的转化率为22%。在实施例2中,转化率为:总进料基础上的绝对转化率为19%,或者进料的FCC石脑油部分上的转化率为24%。产物选择性并没有受到芳族化合物的添加的影响(如表2报道的结果所示)。

[0053] 表2

	实施例1	实施例2
进料	FCC石脑油	FCC石脑油+ 20wt%甲苯
反应产物（C_1-C_4 馏分+δ-芳族化合物的重量百分比）		
CH4	1%	1%
C2+	1%	1%
C2=	16%	16%
C3+	4%	3%
C3=	42%	43%
iC4+	1%	1%
nC4+	1%	1%
iC4=	9%	9%
nC4=	15%	15%
芳族化合物	10%	10%
总焦炭得率	0.13 wt%	0.08 wt%

[0054] 实施例3

除了进料为己烷且重时空速为60 h^{-1}之外，重复实施例1持续约3000分钟(50小时)。实时的进料转化率由图1的黑色圆点(不含芳族化合物)表示。

[0055] 实施例4

除了使用甲苯代替20wt%的进料之外，重复实施例3。实时的进料转化率由图1的空心圆点(含芳族化合物)表示。图1示出了，当加入甲苯时，进料的可裂化部分(己烷)的转化率在起始时较低。具有甲苯的实施例4显示了显著提升的稳定性，并且由于催化剂焦炭化而导致的随运行时间的催化剂失活被显著减少。甲苯的加入并没有对丙烯(两个实验均约35%)和丁烯(两个实验均约20-24%)的产物选择性产生负面影响。

[0056] 实施例5

在重时空速为10 h^{-1}下，具有表3所列出的组分且于20℃至220℃之间沸腾的非烯烃进料被进料至含有3克如实施例1中所述的固定床催化剂的中试固定床反应器中，持续约1200分钟。反应器中的温度为600℃。实时转化率如图2的黑色圆点(第一次进程)所示。

[0057] 表3

化合物	Wt%
总正链烷烃	23
总异链烷烃	44
总环烷烃	23
总烯烃	0
总芳族化合物	10
二甲苯	3.3
C_9芳族化合物	6.7
合计	100

[0058] 实施例6

重复实施例5,其中部分反应器液态流出物被循环至反应器,由此取代部分进料使得现在的进料由80wt%的循环料和20wt%的新鲜进料组成。该循环料包含2wt%的烯烃。实时转化率如图2的空心圆点(循环流)所示。

[0059] 图2示出了,当部分液态流出物被循环至反应器时,(进入反应器的总混合进料的)总转化率较高。当对比实施例5和6时,并没有以任何显著的方式对所需的C_3和C_4烯烃的选择性产生影响。

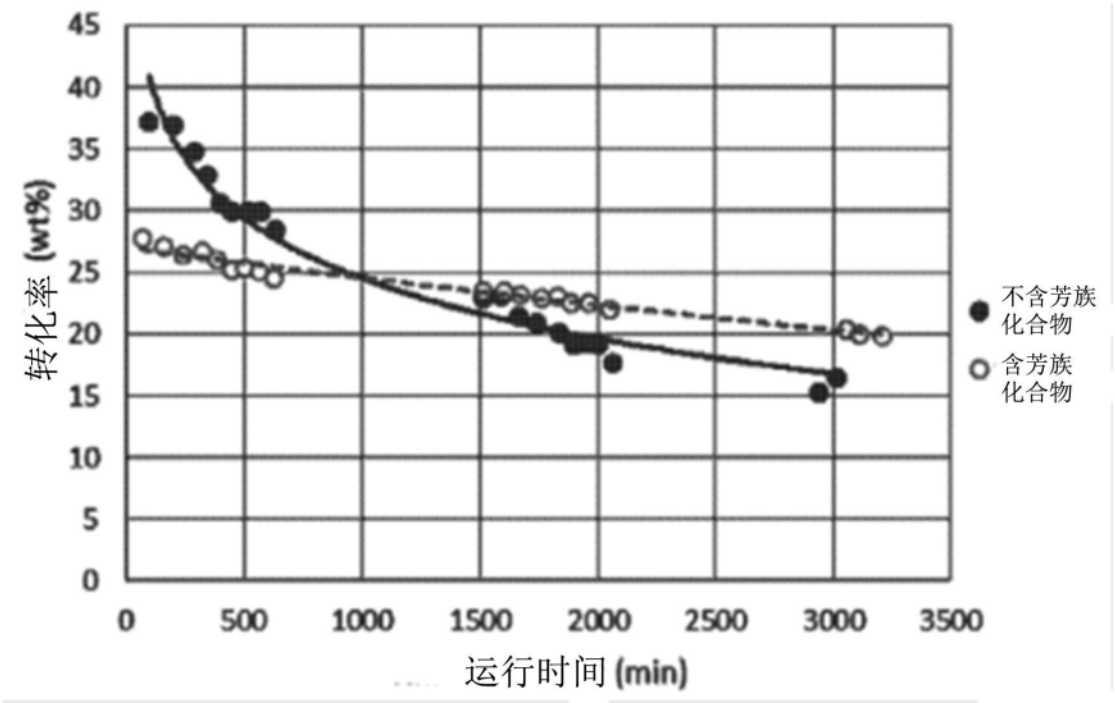


图1

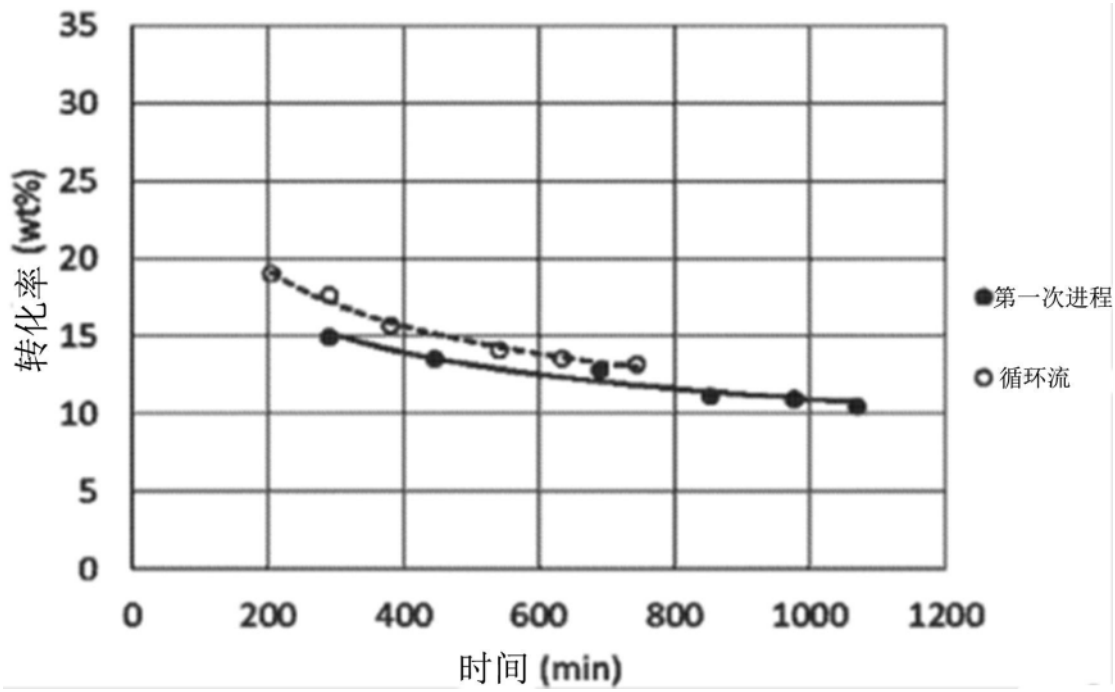


图2