



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105295993 B

(45) 授权公告日 2016.06.01

(21) 申请号 201510699100.2

(22) 申请日 2015.10.26

(73) 专利权人 湖北汉兴科技有限公司

地址 434300 湖北省荆州市公安县斗湖堤潺
陵大道青吉工业园

(72) 发明人 尚杰 李前兴

(74) 专利代理机构 广州市红荔专利代理有限公
司 44214

代理人 张文

(51) Int. Cl.

C10G 50/00(2006.01)

C07C 9/08(2006.01)

C07C 4/00(2006.01)

审查员 李健

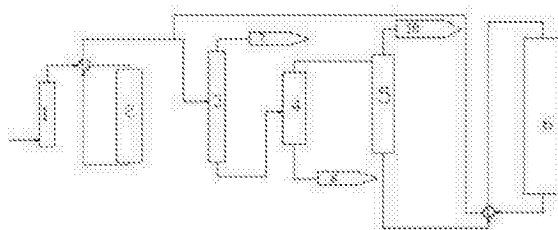
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种改进型液化气芳构化的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种改进型液化气芳构化的方法,属于液化气深加工技术领域,所述的改进型液化气芳构化的方法的具体步骤为:1)原料预处理;2)一次芳构化反应;3)产物分离;4)脱丙烷;5)二次芳构化反应来生产95%以上的丙烷,本发明在原液化气芳构化的基础上增加脱丙烷和二次芳构化步骤,改进后油收率大约45%左右;改进后生产的饱和碳四烯烃含量在1%左右,其余组分主要为异丁烷和正丁烷,脱丙烷塔产出的丙烷纯度达95%以上,可单独出售,也可按一定比例与饱和碳四配制成车用液化气,并且改进后的液化气芳构化的方法操作简单,能够满足生产的需要。



1. 一种改进型液化气芳构化的方法,其特征在于:所述的改进型液化气芳构化的方法的具体步骤为:

1)原料预处理

在水洗塔中脱除C4 液化气原料中的甲醇,以保证进入芳构化反应的原料甲醇含量不超过500PPM,水洗后的C4 液化气原料作为芳构化反应部分的反应进料,分离出的副产品甲醇送出水洗塔;

2)一次芳构化反应

将脱除了甲醇的C4 液化气原料,在非临氢和催化剂的条件下,在一次芳构化反应器中经过碳四烯烃叠合、脱氢环化、异构和齐聚系列反应,生成轻芳烃馏分;

3)产物分离

在吸收解吸塔和稳定塔中将芳构化反应产物进行分离,分别分离出干气、C3~C4 液化气、轻芳烃,作为产品或副产品送出吸收解吸塔和稳定塔;

4)脱丙烷

在脱丙烷塔中将稳定塔塔顶采出的C3~C4 液化气进一步分离成粗丙烷和粗丁烷,在脱丙烷塔顶将粗丙烷送出脱丙烷塔;

5)二次芳构化反应

将脱丙烷塔中产生的粗丁烷泵入第二芳构化反应器中,粗丁烷中碳四组分中的10%的烯烃及异丁烷在非临氢和催化剂的条件下,在二次芳构化反应器中经过碳四烯烃叠合、脱氢环化、异构和齐聚系列反应,生产出粗油和富气,粗油和富气返回进入吸收解吸塔中部的液相进料口,再次经过稳定塔和脱丙烷塔产生95%以上的丙烷。

2. 根据权利要求1所述的一种改进型液化气芳构化的方法,其特征在于:所述的2)一次芳构化反应温度为280~400℃和5)二次芳构化反应温度为400~500℃,操作压力均为1.1~1.3MPa、进料空速均为1.0~1.5h⁻¹。

3. 根据权利要求1所述的一种改进型液化气芳构化的方法,其特征在于:所述的2)一次芳构化反应和5)二次芳构化反应中所用的催化剂均为ZSM-5分子筛催化剂。

4. 根据权利要求3所述的一种改进型液化气芳构化的方法,其特征在于:所述的催化剂中活性组分的重量为催化剂质量分数的0.05~10%。

5. 根据权利要求1所述的一种改进型液化气芳构化的方法,其特征在于:所述的步骤3)产物分离中,吸收解吸塔塔顶压力为1.0~1.1 MPa,塔顶温度为30~40℃,塔底温度为50~80℃。

6. 根据权利要求1所述的一种改进型液化气芳构化的方法,其特征在于:所述的步骤4)脱丙烷中脱丙烷塔塔顶温度为30~40℃、压力为1.4~1.6MPa,脱丙烷塔塔底温度为80~100℃,脱丙烷塔塔底液位为30~60%。

一种改进型液化气芳构化的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改进型液化气芳构化的方法,属于液化气深加工技术领域。

背景技术

[0002] 液化气芳构化的目的是将来自界区的碳四组分在ZSM-5分子筛催化剂的作用下,通过芳构化反应转化为含有苯、甲苯及二甲苯的混合芳烃,同时生成含有氢气、甲烷及碳二至碳五馏分的气相,然后通过一系列的分离,最终产出符合标准的轻芳烃,同时副产低烯烃的液化气及少量的干气。

[0003] 液化石油气等轻烃的芳构化机理十分复杂。一般认为,轻烃在分子筛的酸中心上芳构化反应时经历下列步骤:a)通过在酸中心上发生化学吸附生成正碳离子得到活化;b)正碳离子进一步脱氢和裂解生成乙烯、丙烯、丁烯和戊烯。这些小烯烃是芳烃分子的建筑单元。该步反应属于吸热反应;c)小烯烃分子在B酸中心上低聚(二聚、三聚)生成C6-C8烯烃,后者再通过异构化和环化生成芳烃前体(带6元环的前体)。该步反应属于强放热反应;d)芳烃前体在L酸中心上通过脱氢生成苯、甲苯和C8等芳烃。这步反应属于吸热反应。在上述反应中,原料在酸中心上生成正碳离子的步骤最为关键,它决定了芳构化反应的活性和选择性。

[0004] C3-C8之间的轻烃分子都可以在催化剂的酸中心上通过脱氢和裂解生成乙烯、丙烯、丁烯和戊烯。当反应温度和催化剂的酸度相同时,从不同碳数的轻烃原料出发,可以得到具有同样热力学平衡分布的乙烯、丙烯、丁烯和戊烯。由于基本建筑单元的种类和浓度分布相近,所以从不同碳数的轻烃原料出发都可以得到苯、甲苯和C8等芳烃产物,并且原料对芳烃产物的分布影响不大。但是,若两种芳构化原料的碳数不同(如C3、C4、C5、C6、C7、C8)、结构不同(如直链烃、支链烃和环烷烃)和碳-碳键饱和程度不同(如烷烃、单烯烃、二烯烃),则其芳构化的活性、热效应和芳烃产率会有一定差别。一般来说,碳数越小的原料在酸中心上生成正碳离子越困难,其芳构化活性越低;在同碳数下,烯烃比烷烃更容易生成正碳离子,因而其活性较高;另外,异构烷烃因可以生成相对稳定的叔碳正碳离子,因此其芳构化活性高于正构烷烃。当用烯烃含量较低的C4液化气制芳烃时,由于原料中烷烃含量高,活化时需要发生更多的裂解或脱氢反应,因此,虽然此后的烯烃低聚、环化反应为强放热,但整个芳构化反应会表现为净吸热。另一方面,当用烯烃含量较高的原料,如裂解抽余碳四或裂解碳五为原料生产芳烃时,由于这些烯烃可以直接通过吸附变成正碳离子,进而发生低聚、环化反应生成芳烃前体,减少了裂解或脱氢反应生成正碳离子环节,所以整个芳构化反应会表现为净放热反应。

[0005] 但是,虽然烯烃容易芳构化,但是在实际生产中,烯烃浓度过高时容易容易造成产品气中烯烃含量高,导致轻芳烃以烯烃计的收率下降及饱和液化气质量不合格,在催化剂使用后期更为明显,并且,烷烃的芳构化的产率较低。

[0006] 因此,有必要对现有的液化气的芳构化的方法进行改进,使得液化气在芳构化过程中的产率更高,产生的副产物较少。

发明内容

[0007] 为了克服上述现有技术的不足,本发明提供了一种改进型液化气芳构化的方法,该方法在原有的液化气芳构化的基础上再增加脱丙烷和第二芳构化操作,能够得到95%以上的丙烷,并且工艺新颖,操作简单,能够克服现有技术副产物较多,产生的丙烷纯度较低的问题。

[0008] 为了达到上述目的,本发明提出如下技术方案:

[0009] 所述的改进型液化气芳构化的方法的具体步骤为:

[0010] 1)原料预处理

[0011] 在水洗塔中脱除C4 液化气原料中的甲醇,以保证进入反应部分的原料甲醇含量不超过500PPM,水洗后的C4 液化气原料作为芳构化反应部分的反应进料,分离出的副产品甲醇送出水洗塔;

[0012] 2)一次芳构化反应

[0013] 将脱除了甲醇的C4 液化气原料,在非临氢和催化剂的条件下,在一次芳构化反应器中经过碳四烯烃叠合、脱氢环化、异构和齐聚系列反应,生成轻芳烃馏分;

[0014] 3)产物分离

[0015] 在吸收解吸塔和稳定塔中将芳构化反应产物进行分离,分别分离出干气、C3~C4 液化气、轻芳烃,作为产品或副产品送出吸收解吸塔和稳定塔;

[0016] 4)脱丙烷

[0017] 在脱丙烷塔中将稳定塔塔顶采出的C3~C4 液化气进一步分离成粗丙烷和粗丁烷,在脱丙烷塔顶将粗丙烷送出脱丙烷塔;

[0018] 5)二次芳构化反应

[0019] 将脱丙烷塔中产生的粗丁烷泵入第二芳构化反应器中,粗丁烷中碳四组分中的10%的烯烃及异丁烷在非临氢和催化剂的条件下,在二次芳构化反应器中经过碳四烯烃叠合、脱氢环化、异构和齐聚系列反应,生产出粗油和富气,粗油和富气返回进入吸收解吸塔中部气、液相进料口,再次经过稳定塔和脱丙烷塔产生95%以上的丙烷。

[0020] 进一步地,所述的2)一次芳构化反应温度280~400℃、操作压力1.1~1.3MPa、进料空速1.0~1.5h⁻¹和5)二次芳构化反应温度:400~500℃、操作压力1.1~1.3MPa、进料空速1.0~1.5h⁻¹,其中,一次芳构化反应温度控制较低是为了抑制催化剂结焦及防止干气产率过高,二次芳构化反应温度控制较高是为了提高异丁烷的转化率。

[0021] 进一步地,所述的2)一次芳构化反应和5)二次芳构化反应中所用的催化剂均为ZSM-5分子筛催化剂。

[0022] 进一步地,所述的催化剂中活性组分的重量为催化剂质量分数的0.05~10%。

[0023] 进一步地,所述的步骤3)产物分离中,吸收解吸塔塔顶压力为1.0~1.1 MPa,塔顶温度为30~40℃,塔底温度为50~80℃。

[0024] 进一步地,所述的步骤4)脱丙烷中脱丙烷塔塔顶温度为30~40℃、压力为1.4~1.6MPa,脱丙烷塔塔底温度为80~100℃,脱丙烷塔塔底液位为30~60%。

[0025] 本发明的有益效果:

[0026] 本发明在原液化气芳构化的基础上增加脱丙烷和二次芳构化步骤,原方法原料中

的碳四烯烃含量在40%左右,油收率约30%左右,改进后油收率大约45%左右;原方法生产的饱和液化气烯烃含量在10%左右,含25%丙烷,其余组分主要为异丁烷和正丁烷,达不到车用液化气质量标准,只能做民用燃气出售;改进后生产的饱和碳四烯烃含量在1%左右,其余组分主要为异丁烷和正丁烷,脱丙烷塔产出的丙烷纯度达95%以上,可单独出售,也可按一定比例与饱和碳四配制成车用液化气,并且改进后的液化气芳构化的方法操作简单,能够满足生产的需要。

附图说明

[0027] 图1为原液化气芳构化装置连接图;

[0028] 图2为改进后液化气芳构化装置连接图;

[0029] 图中1-水洗塔、2-一次芳构化反应器、3-吸收解吸塔、4-稳定塔、5-脱丙烷塔、6-二次芳构化反应器、7-干气出装置、8-轻芳烃出装置、9-低烯烃液化气出装置、10-丙烷出装置。

具体实施方式

[0030] 下面将结合本发明的实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0031] 如图1-2所示,

[0032] 所述的改进型液化气芳构化的方法的具体步骤为:

[0033] 1)原料预处理

[0034] 在水洗塔1中脱除C4 液化气原料中的甲醇,以保证进入反应部分的原料甲醇含量不超过500PPM,水洗后的C4 液化气原料作为芳构化反应部分的反应进料,分离出的副产品甲醇送出水洗塔1;

[0035] 2)一次芳构化反应

[0036] 将脱除了甲醇的C4 液化气原料,在非临氢和催化剂的条件下,催化剂为ZSM-5分子筛催化剂,催化剂中活性组分的重量为催化剂质量分数的0.05~10%,在一次芳构化反应器2中经过碳四烯烃叠合、脱氢环化、异构和齐聚系列反应,生成轻芳烃馏分,芳构化反应温度:280~400℃、操作压力1.1~1.3MPa、进料空速1.0~1.5h⁻¹;

[0037] 3)产物分离

[0038] 在吸收解吸塔3和稳定塔4中将芳构化反应产物进行分离,吸收解吸塔3塔顶压力为1.0~1.1 MPa,塔顶温度为30~40℃,塔底温度为50~80℃,稳定塔4塔顶温度为30~40℃、压力为0.7~0.9MPa,稳定塔4塔底温度为120~150℃,稳定塔4塔底液位为30~60%,分别分离出干气、C3~C4 液化气、轻芳烃,作为产品或副产品送出吸收解吸塔3和稳定塔4,干气从干气出装置7中排出,稳定塔5底部设有轻芳烃出装置8可将轻芳烃排出;

[0039] 4)脱丙烷

[0040] 在脱丙烷塔5中将稳定塔4塔顶采出的C3~C4 液化气进一步分离成粗丙烷和粗丁烷,在脱丙烷塔5塔顶将粗丙烷送出脱丙烷塔5,脱丙烷塔5中塔顶温度为30~40℃、压力为

1.4~1.6MPa,塔底温度为80~100℃,塔底液位为30~60%.,脱丙烷塔顶部设有丙烷出装置10,最终产物从丙烷出装置10排出;

[0041] 5)二次芳构化反应

[0042] 将脱丙烷塔5中产生的粗丁烷泵入第二芳构化反应器6中,粗丁烷中碳四组分中的10%的烯烃及部分异丁烷发生在非临氢和催化剂的条件下,催化剂为ZSM-5分子筛催化剂,催化剂中活性组分的重量为催化剂质量分数的0.05~10%,在二次芳构化反应器6中经过碳四烯烃叠合、脱氢环化、异构和齐聚系列反应,芳构化反应温度:400~500℃、操作压力1.1~1.3MPa、进料空速 $1.0\sim 1.5\text{h}^{-1}$,生产出粗油和富气,粗油和富气返回进入吸收解吸塔3中部气、液相进料口,再次经过稳定塔4和脱丙烷塔5产生95%以上的丙烷从丙烷出装置10排出。

[0043] 实施例1

[0044] 所述的改进型液化气芳构化的方法的具体步骤为:

[0045] 1)原料预处理

[0046] 在水洗塔1中脱除C4 液化气原料中的甲醇,以保证进入反应部分的原料甲醇含量500PPM,水洗后的C4 液化气原料作为芳构化反应部分的反应进料,分离出的副产品甲醇送出水洗塔1;

[0047] 2)一次芳构化反应

[0048] 将脱除了甲醇的C4 液化气原料,在非临氢和催化剂的条件下,催化剂为ZSM-5分子筛催化剂,催化剂中活性组分的重量为催化剂质量分数的0.05%,在一次芳构化反应器2中经过碳四烯烃叠合、脱氢环化、异构和齐聚系列反应,生成轻芳烃馏分,芳构化反应温度:300℃、操作压力1.1MPa、进料空速 1.0h^{-1} ;

[0049] 3)产物分离

[0050] 在吸收解吸塔3和稳定塔4中将芳构化反应产物进行分离,吸收解吸塔3塔顶压力为1.0MPa,塔顶温度为30℃,塔底温度为70℃,稳定塔4塔顶温度为40℃、压力为0.7MPa,稳定塔4塔底温度为120℃,稳定塔4塔底液位为30%-70%,分别分离出干气、C3~C4 液化气、轻芳烃,作为产品或副产品送出吸收解吸塔3和稳定塔4,干气从干气出装置7中排出,稳定塔5底部设有轻芳烃出装置8可将轻芳烃排出;

[0051] 4)脱丙烷

[0052] 在脱丙烷塔5中将稳定塔4塔顶采出的C3~C4 液化气进一步分离成粗丙烷和粗丁烷,在脱丙烷塔5塔顶将粗丙烷送出,脱丙烷塔5中的塔顶温度为30℃,塔底温度为85℃,脱丙烷塔操作压力1.5MPa,脱丙烷塔顶部设有丙烷出装置10,最终产物丙烷出装置10排出;

[0053] 5)二次芳构化反应

[0054] 将脱丙烷塔5中产生的粗丁烷泵入第二芳构化反应器6中,粗丁烷中碳四组分中的10%的烯烃及异丁烷发生在非临氢和催化剂的条件下,催化剂为ZSM-5分子筛催化剂,催化剂中活性组分的重量为催化剂质量分数的0.05%,在二次芳构化反应器6中经过碳四烯烃叠合、脱氢环化、异构和齐聚系列反应,芳构化反应温度:400℃、操作压力1.1MPa、进料空速 1.0h^{-1} ,生产出粗油和富气,粗油和富气返回进入吸收解吸塔3中部气、液相进料口,再次经过稳定塔4和脱丙烷塔5产生95%以上的丙烷从丙烷出装置10排出。

[0055] 实施例2

[0056] 所述的改进型液化气芳构化的方法的具体步骤为：

[0057] 1)原料预处理

[0058] 在水洗塔1中脱除C4 液化气原料中的甲醇,以保证进入反应部分的原料甲醇含量400 PPM,水洗后的C4 液化气原料作为芳构化反应部分的反应进料,分离出的副产品甲醇送出水洗塔1;

[0059] 2)一次芳构化反应

[0060] 将脱除了甲醇的C4 液化气原料,在非临氢和催化剂的条件下,催化剂为ZSM-5分子筛催化剂,催化剂中活性组分的重量为催化剂质量分数的5%,在一次芳构化反应器2中经过碳四烯烃叠合、脱氢环化、异构和齐聚系列反应,生成轻芳烃馏分,芳构化反应温度:350℃、操作压力1.2MPa、进料空速 1.3h^{-1} ;

[0061] 3)产物分离

[0062] 在吸收解吸塔3和稳定塔4中将芳构化反应产物进行分离,吸收解吸塔3塔顶压力为1.1MPa,塔顶温度为40℃,塔底温度为65℃,稳定塔4塔顶温度为40℃、压力为0.7MPa,稳定塔4塔底温度为145℃,稳定塔4塔底液位为45%,分别分离出干气、C3~C4 液化气、轻芳烃,作为产品或副产品送出吸收解吸塔3和稳定塔4,干气从干气出装置7中排出,稳定塔5底部设有轻芳烃出装置8可将轻芳烃排出;

[0063] 4)脱丙烷

[0064] 在脱丙烷塔5中将稳定塔4塔顶采出的C3~C4 液化气进一步分离成粗丙烷和粗丁烷,在脱丙烷塔5塔顶将粗丙烷送出脱丙烷塔5,脱丙烷塔5中的塔顶温度为40℃,塔底温度为95℃,脱丙烷塔操作压力1.5MPa,脱丙烷塔顶部设有丙烷出装置10,最终产物丙烷出装置10排出;

[0065] 5)二次芳构化反应

[0066] 将脱丙烷塔5中产生的粗丁烷泵入第二芳构化反应器6中,粗丁烷中碳四组分中的10%的烯烃及异丁烷发生在非临氢和催化剂的条件下,催化剂为ZSM-5分子筛催化剂,催化剂中活性组分的重量为催化剂质量分数的5%,在二次芳构化反应器6中经过碳四烯烃叠合、脱氢环化、异构和齐聚系列反应,芳构化反应温度:450℃、操作压力1.2MPa、进料空速 1.3h^{-1} ,生产出粗油和富气,粗油和富气返回进入吸收解吸塔3中部气、液相进料口,再次经过稳定塔4和脱丙烷塔5产生95%以上的丙烷从丙烷出装置10排出。

[0067] 实施例3

[0068] 所述的改进型液化气芳构化的方法的具体步骤为：

[0069] 1)原料预处理

[0070] 在水洗塔1中脱除C4 液化气原料中的甲醇,以保证进入反应部分的原料甲醇含量300PPM,水洗后的C4 液化气原料作为芳构化反应部分的反应进料,分离出的副产品甲醇送出水洗塔1;

[0071] 2)一次芳构化反应

[0072] 将脱除了甲醇的C4 液化气原料,在非临氢和催化剂的条件下,催化剂为ZSM-5分子筛催化剂,催化剂中活性组分的重量为催化剂质量分数的10%,在一次芳构化反应器2中经过碳四烯烃叠合、脱氢环化、异构和齐聚系列反应,生成轻芳烃馏分,芳构化反应温度:400℃、操作压力1.3MPa、进料空速 1.5h^{-1} ;

[0073] 3)产物分离

[0074] 在吸收解吸塔3和稳定塔4中将芳构化反应产物进行分离,吸收解吸塔3塔顶压力为1.1MPa,塔顶温度为40℃,塔底温度为65℃,稳定塔4塔顶温度为40℃、压力为0.7MPa,稳定塔4塔底温度为145℃,稳定塔4塔底液位为45%,分别分离出干气、C3~C4 液化气、轻芳烃,作为产品或副产品送出吸收解吸塔3和稳定塔4,干气从干气出装置7中排出,稳定塔5底部设有轻芳烃出装置8可将轻芳烃排出;

[0075] 4)脱丙烷

[0076] 在脱丙烷塔5中将稳定塔4塔顶采出的C3~C4 液化气进一步分离成粗丙烷和粗丁烷,在脱丙烷塔5塔顶将粗丙烷送出脱丙烷塔5,脱丙烷塔5中的脱丙烷塔塔顶温度为40℃,塔底温度为95℃,脱丙烷塔操作压力1.5MPa,脱丙烷塔顶部设有丙烷出装置10,最终产物丙烷出装置10排出;

[0077] ,脱丙烷塔顶部设有丙烷出装置10,最终产物从丙烷出装置10排出;

[0078] 5)二次芳构化反应

[0079] 将脱丙烷塔5中产生的粗丁烷泵入第二芳构化反应器6中,粗丁烷中碳四组分中的10%的烯烃及异丁烷发生在非临氢和催化剂的条件下,催化剂为ZSM-5分子筛催化剂,催化剂中活性组分的重量为催化剂质量分数的10%,在二次芳构化反应器6中经过碳四烯烃叠合、脱氢环化、异构和齐聚系列反应,芳构化反应温度:500℃、操作压力1.3MPa、进料空速 1.5h^{-1} ,生产出粗油和富气,粗油和富气返回进入吸收解吸塔3中部气、液相进料口,再次经过稳定塔4和脱丙烷塔5产生95%以上的丙烷从丙烷出装置10排出。

[0080] 本发明在原液化气芳构化的基础上增加脱丙烷和二次芳构化步骤,原方法原料中的碳四烯烃含量在40%左右,油收率约30%左右,改进后油收率大约45%左右;原方法生产的饱和液化气烯烃含量在10%左右,含25%丙烷,其余组分主要为异丁烷和正丁烷,达不到车用液化气质量标准,只能做民用燃气出售;改进后生产的饱和碳四烯烃含量在1%左右,其余组分主要为异丁烷和正丁烷,脱丙烷塔产出的丙烷纯度达95%以上,可单独出售,也可按一定比例与饱和碳四配制成车用液化气,并且改进后的液化气芳构化的方法操作简单,能够满足生产的需要。

[0081] 以上对本发明实施例所提供的一种改进型液化气芳构化方法进行了详细介绍,本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想;同时,对于本领域的一般技术人员,依据本发明的思想,在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处,综上所述,本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

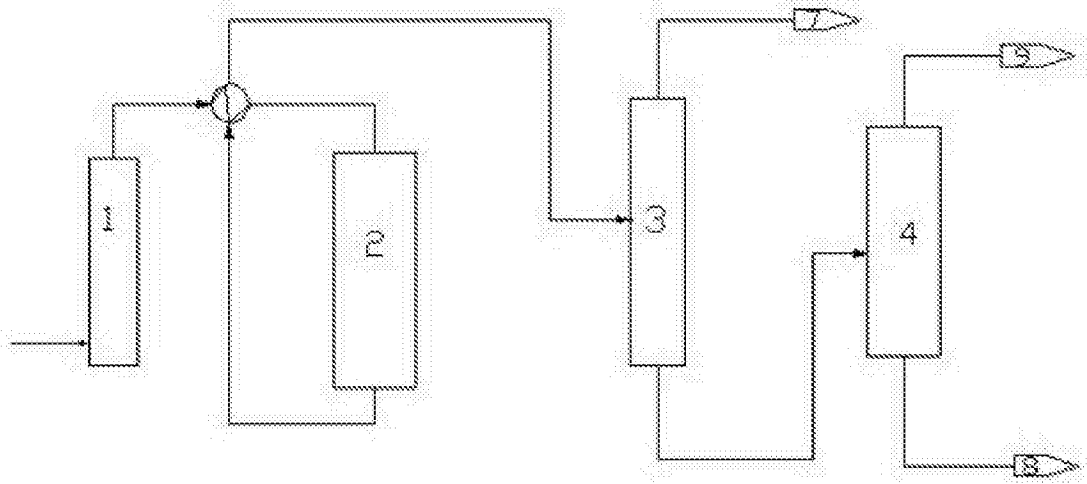


图1

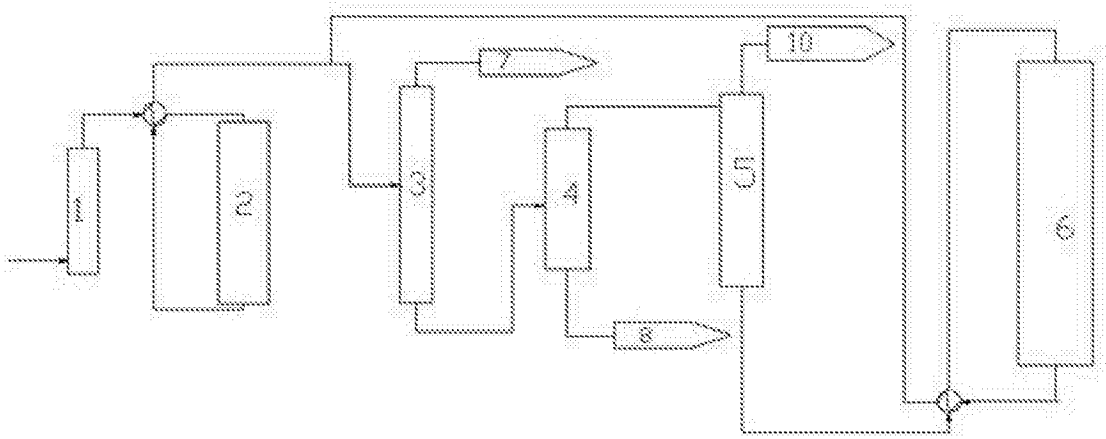


图2