



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109665933 B

(45) 授权公告日 2022. 05. 24

(21) 申请号 201710953421.X

(22) 申请日 2017.10.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109665933 A

(43) 申请公布日 2019.04.23

(73) 专利权人 中国石化工程建设有限公司
地址 100101 北京市朝阳区安慧北里安园
21号

专利权人 中石化炼化工程(集团)股份有限
公司

(72) 发明人 马立国 王鑫泉 杨照

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
11218

专利代理师 孙向民 廉莉莉

(51) Int.Cl.

C07C 9/10 (2006.01)

C07C 9/12 (2006.01)

C07C 11/08 (2006.01)

C07C 11/09 (2006.01)

C07C 5/03 (2006.01)

C07C 5/05 (2006.01)

C07C 5/09 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103146428 A, 2013.06.12

CN 102294203 A, 2011.12.28

CN 104030876 A, 2014.09.10

CN 103787813 A, 2014.05.14

审查员 吴相国

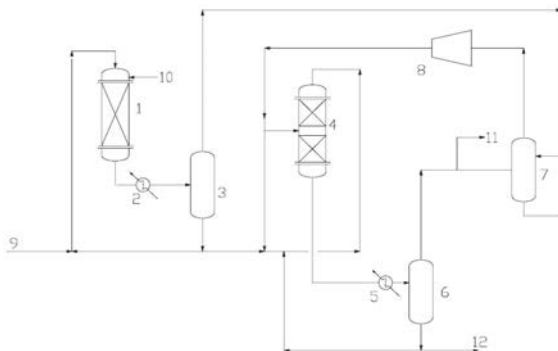
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种碳四全加氢装置和全加氢方法

(57) 摘要

本发明公开了一种碳四全加氢装置和全加氢方法。所述装置包括：一段液相加氢反应器、一段液相加氢冷却器、一段液相加氢分离罐、二段液相加氢反应器、二段液相加氢冷却器、二段液相加氢分离罐、循环氢压缩机吸入罐、循环氢压缩机。本发明可以处理所有碳四，流程简单，投资省，操作方便。



1. 一种碳四全加氢方法,其特征在于,该方法在如下碳四全加氢装置中进行,所述装置包括:一段液相加氢反应器、一段液相加氢冷却器、一段液相加氢分离罐、二段液相加氢反应器、二段液相加氢冷却器、二段液相加氢分离罐、循环氢压缩机吸入罐、循环氢压缩机;其中,

碳四进料管线连接一段液相加氢反应器入口;

氢气进料管线连接一段液相加氢反应器入口;

一段液相加氢反应器出口依次连接一段液相加氢冷却器和一段液相加氢分离罐,一段液相加氢分离罐顶部连接循环氢压缩机吸入罐;

一段液相加氢分离罐底部出料管线分两路,一路与碳四进料管线合并,然后连接一段液相加氢反应器入口;另一路与循环氢合并后连接二段液相加氢反应器入口;

二段液相加氢反应器出口依次连接二段液相加氢冷却器和二段液相加氢分离罐;

二段液相加氢分离罐顶部依次连接循环氢压缩机吸入罐、循环氢压缩机后与来自一段液相加氢的碳四馏分管线合并,然后连接二段液相加氢反应器;

二段液相加氢分离罐底部出料管线分两路,一路与二段液相加氢进料碳四管线合并,然后连接二段液相加氢反应器;另一路作为加氢产品采出管线;

循环氢压缩机出口管线分两路,一路与来自一段液相加氢的碳四馏分管线合并后连接二段液相加氢反应器,另一路连接二段液相加氢反应器中部;

所述方法包括:

(a) 界外来的碳四和新鲜氢气进入一段液相加氢反应器反应,将炔烃、二烯烃加氢为单烯烃和饱和烃,或将部分单烯烃加氢为饱和烃;

(b) 一段液相加氢反应器出料经一段液相加氢冷却器冷却后经一段液相加氢分离罐闪蒸分离,顶部分离出的富氢气送往二段液相加氢的循环氢压缩机吸入罐,一段液相加氢分离罐底部物料分两股,一股作为循环物料返回一段液相加氢反应器,另一股作为二段液相加氢反应的进料;

(c) 作为二段液相加氢反应进料的一段液相加氢后的碳四馏分,与循环氢压缩机来的循环氢混合后进入二段液相加氢反应器将剩余烯烃加氢饱和;

(d) 二段液相加氢反应器出料经二段液相加氢冷却器冷却后进入二段液相加氢分离罐闪蒸分离,顶部分离出的富氢气送往循环氢压缩机吸入罐、循环氢压缩机,与一段液相加氢分离罐顶部富氢气一并经循环氢压缩机升压后作为二段循环氢气;

所述一段液相加氢反应器为鼓泡床反应器或滴流床反应器,反应物料从反应器底部或顶部进入,反应器入口温度为 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$,压力为 $1.5\sim 4.5\text{MPaG}$,反应温升为 $5\sim 100^{\circ}\text{C}$,氢油体积比为 $10\sim 150$,液体体积空速为 $0.5\sim 6\text{h}^{-1}$,催化剂为钨系或镍系催化剂;

所述二段液相加氢反应器为鼓泡床反应器或滴流床反应器,反应物料从反应器底部或顶部进入,反应器入口温度为 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$,压力为 $1.5\sim 4.5\text{MPaG}$,反应温升为 $5\sim 150^{\circ}\text{C}$,氢油体积比为 $100\sim 600$,液体体积空速为 $0.5\sim 6\text{h}^{-1}$,催化剂为钨系或钨镍系催化剂;

所述碳四为富含碳四炔烃或二烯烃以及单烯烃的混合碳四、油田伴生气、炼厂碳四或乙烯厂抽余碳四。

2. 如权利要求1所述的碳四全加氢方法,其特征在于,二段循环氢气分两股,一股与一段液相加氢后的碳四馏分合并进入二段液相加氢反应器入口,另一股进入二段液相加氢反

应器中部。

3. 如权利要求1所述的碳四全加氢方法,其特征在于,二段液相加氢分离罐底部出料分两股,一股返回与二段液相加氢反应进料合并后进入二段液相加氢反应器入口,另一股作为加氢后的饱和碳四产品。

4. 如权利要求1所述的碳四全加氢方法,其特征在于:

步骤(b)中,一段液相加氢反应器出料经一段液相加氢冷却器冷却至20~60℃后进入一段液相加氢分离罐;

步骤(d)中,二段液相加氢反应器出料经二段液相加氢冷却器冷却至20~60℃后进入二段液相加氢分离罐。

一种碳四全加氢装置和全加氢方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳四轻烃领域,更进一步说,涉及一种碳四全加氢装置和全加氢方法。

背景技术

[0002] 随着石油化工加工深度的不断深入,对液化气、油田伴生气、炼油装置及乙烯装置副产的C₄馏分中各组分的合理利用日益受到重视。乙烯裂解副产C₄馏分中含有的1,3-丁二烯可通过丁二烯抽提装置提取出来用于生产合成橡胶,抽余液中的异丁烯可通过醚化装置与甲醇反应生成MTBE,并可通过进一步精密分馏获得高纯度的1-丁烯,但随着近几年国内MTBE产能剧增,尤其是PO/MTBE装置大量副产MTBE,未来MTBE供需接近平衡,且部分国家和地区已经将MTBE列为污染物并禁止使用,因此抽余液的利用是需要解决的问题。同时丁二烯抽提装置副产的碳四炔烃,炔烃浓度一般20%wt左右,甚至达到40%wt,这些富含炔烃的残余馏分未能有效利用,又因高浓度炔烃易聚合爆炸,存在安全问题,一般采用抽余液进行稀释,降低炔烃浓度后将其作为燃料烧掉。如果将其处理转化为有价值的馏分加以利用,将大大提高乙烯装置综合效益。炼厂重整、常减压和加氢裂化等装置副产大量碳四。当前这些C₄混合物绝大部分作为液化气燃料烧掉,化工利用率较低。而另一方面随着油品质量升级和国V汽柴油的推广,烷基化油需求会愈来愈旺盛,同时乙烯裂解原料轻质化趋势,需要大量饱和和直链C₄烷烃,使得C₄综合利用尤其是分离、加氢工艺路线,愈来愈引起人们的重视。

[0003] 炼厂碳四来源广泛,主要分为两种类型,一种是含烯烃 $\leq 5\text{wt}\%$ 的饱和碳四,另一种是烯烃含量30~50wt%的不饱和碳四,烷基化装置的原料是异丁烷、丁烯,正丁烷则是惰性组分,而乙烯装置需要大量的直链烷烃,尤其是正丁烷作为裂解原料后,乙烯收率较高。

[0004] 中国专利文献CN102294203A公开了一种催化热裂解制乙烯中的碳四二段加氢装置及工艺,通过采用二段选择性加氢,避免了1,3-丁二烯深度加氢引起反应器结焦、降低催化剂使用寿命和装置运行周期的问题,可直接对混合碳四进行加氢,提高了原料的利用率。但是该专利只是选择加氢,没有涉及全加氢流程装置和方法。

[0005] 中国专利文献CN102188985A公开了一种碳四馏分选择加氢催化剂及其制备方法,该催化剂可将碳四馏分中的炔烃选择性加氢,丁二烯基本不损失,催化剂具有高活性、高选择性并且制备方法简单,应用广泛。但该发明主要是对碳四馏分中炔烃的选择性加氢,没有烷、烯混合物中单烯烃的加氢方法,且只是催化剂的制备,没有涉及分离方法。

[0006] 中国专利文献CN105566032公开了富炔碳四的选择性加氢工艺,即将丁二烯抽提装置副产的碳四炔烃首先经精馏塔分离,塔顶物料经选择性加氢除炔后采出,该发明主要针对的仍然是炔烃的选择性加氢,没有涉及炔烃、二烯烃、单烯烃的全加氢以及碳四分离等等。

发明内容

[0007] 为解决现有技术中低价值的碳四炔烃、炼厂碳四、丁二烯抽余液等综合利用问题,本发明提供了一种碳四全加氢装置及全加氢方法。通过一段液相加氢、二段液相加氢工艺,

本发明可以处理所有富含碳四炔烃或二烯烃以及单烯烃的物料,包括液化气、油田伴生气、炼厂碳四和乙烯厂抽余碳四等,并且流程简单,投资省,操作方便。

[0008] 本发明的目的之一是提供一种碳四全加氢装置,所述装置包括:一段液相加氢反应器、一段液相加氢冷却器、一段液相加氢分离罐、二段液相加氢反应器、二段液相加氢冷却器、二段液相加氢分离罐、循环氢压缩机吸入罐、循环氢压缩机;其中,

[0009] 碳四进料管线连接一段液相加氢反应器入口;

[0010] 氢气进料管线连接一段液相加氢反应器入口;

[0011] 一段液相加氢反应器出口依次连接一段液相加氢冷却器和一段液相加氢分离罐,一段液相加氢分离罐顶部连接循环氢压缩机吸入罐;

[0012] 一段液相加氢分离罐底部出料管线分两路,一路与碳四进料管线合并,然后连接一段液相加氢反应器入口;另一路与循环氢合并后连接二段液相加氢反应器入口;

[0013] 二段液相加氢反应器出口依次连接二段液相加氢冷却器和二段液相加氢分离罐;

[0014] 二段液相加氢分离罐顶部依次连接循环氢压缩机吸入罐、循环氢压缩机后与来自一段液相加氢的碳四馏分管线合并,然后连接二段液相加氢反应器。

[0015] 根据本发明,优选地,循环氢压缩机出口管线分两路,一路与来自一段液相加氢的碳四馏分管线合并后连接二段液相加氢反应器,另一路连接二段液相加氢反应器中部。如二段反应温升较低,也可不必设置连接二段液相加氢反应器中部的管线。

[0016] 根据本发明一种实施方式,二段液相加氢分离罐是为了分离氢气和碳四,根据本发明,二段液相加氢分离罐底部出料管线可分两路,一路与二段液相加氢进料碳四管线合并,然后连接二段液相加氢反应器;另一路作为加氢产品采出管线。如二段反应温升较低,也可不必设置返回管线。

[0017] 具体可采用以下技术方案:本发明提供一种碳四全加氢装置,所述装置包括:一段液相加氢反应器、一段液相加氢冷却器、一段液相加氢分离罐、二段液相加氢反应器、二段液相加氢冷却器、二段液相加氢分离罐、循环氢压缩机吸入罐、循环氢压缩机;

[0018] 碳四经碳四进料管线连接一段液相加氢反应器顶部;

[0019] 氢气经氢气进料管线连接一段液相加氢反应器顶部;

[0020] 一段液相加氢反应器底部依次连接一段液相加氢冷却器和一段液相加氢分离罐,一段液相加氢分离罐顶部连接二段循环氢管线;

[0021] 一段液相加氢分离罐底部出料管线分两路,一路与碳四合并,然后连接一段液相加氢反应器入口;另一路与循环氢合并后连接二段液相加氢反应器入口;

[0022] 二段液相加氢反应器出口依次连接二段液相加氢冷却器和二段液相加氢分离罐;

[0023] 二段液相加氢分离罐顶部依次连接循环氢压缩机吸入罐、循环氢压缩机后与来自一段液相加氢的碳四馏分管线合并,然后连接二段液相加氢反应器。

[0024] 本发明的目的之二是提供一种采用上述装置的碳四全加氢方法,所述方法包括:

[0025] 碳四经一段液相加氢、二段液相加氢后得到饱和碳四。得到的饱和碳四富含正丁烷、异丁烷,可作为后续化工装置的原料。

[0026] 具体可包括如下步骤:

[0027] (a) 界外来的碳四和新鲜氢气进入一段液相加氢反应器反应,将炔烃、二烯烃加氢为单烯烃和饱和烃,或将部分单烯烃加氢为饱和烃;

[0028] (b) 一段液相加氢反应器出料经一段液相加氢冷却器冷却后经一段液相加氢分离罐闪蒸分离,顶部分离出的富氢气送往二段液相加氢的循环氢压缩机吸入罐,一段液相加氢分离罐底部物料分两股,一股作为循环物料返回一段液相加氢反应器,另一股作为二段液相加氢反应的进料;

[0029] (c) 作为二段液相加氢反应进料的一段液相加氢后的碳四馏分,与循环氢压缩机来的循环氢混合后进入二段液相加氢反应器将剩余烯烃加氢饱和;

[0030] (d) 二段液相加氢反应器出料经二段液相加氢冷却器冷却后进入二段液相加氢分离罐闪蒸分离,顶部分离出的富氢气送往循环氢压缩机吸入罐、循环氢压缩机,与一段液相加氢分离罐顶部富氢气一并经循环氢压缩机升压后作为二段循环氢气。

[0031] 根据本发明,优选地,二段循环氢气分两股,一股与一段液相加氢后的碳四馏分合并进入二段液相加氢反应器入口,另一股进入二段液相加氢反应器中部。如上所述,若二段反应温升较低,也可不必进入二段液相加氢反应器中部。

[0032] 根据本发明,二段液相加氢分离罐顶部气相大部分作为循环氢气返回二段液相加氢反应进料,并通过泄放管线维持循环氢系统内非氢气体含量稳定。

[0033] 如二段反应温升较高,优选地,步骤(d)中,二段液相加氢分离罐底部出料分两股,一股返回与二段液相加氢反应进料合并后进入二段液相加氢反应器,另一股作为液相加氢后的饱和碳四产品。

[0034] 根据本发明,优选地,步骤(b)中,一段液相加氢反应器出料经一段液相加氢冷却器冷却至20~60℃后进入一段液相加氢分离罐;

[0035] 步骤(d)中,二段液相加氢反应器出料经二段液相加氢冷却器冷却至20~60℃后进入二段液相加氢分离罐。

[0036] 具体地,可采用以下技术方案:

[0037] (a) 界外来的碳四和新鲜氢气进入一段液相加氢反应器反应顶部或底部,将炔烃、二烯烃加氢为单烯烃和饱和烃,或将部分单烯烃加氢为饱和烃;

[0038] (b) 一段液相加氢反应器出料经一段液相加氢冷却器冷却至20~60℃左右后经一段液相加氢分离罐闪蒸分离,顶部分离出的富氢气送往二段液相加氢的循环氢压缩机吸入罐,一段液相加氢分离罐底部物料分两股,一股作为循环物料返回一段液相加氢反应器,另一股作为二段液相加氢反应的进料;

[0039] (c) 作为二段液相加氢反应进料的一段液相加氢后的碳四馏分,与循环氢压缩机来的循环氢混合后进入二段液相加氢反应器将剩余烯烃液相加氢饱和;

[0040] (d) 二段液相加氢反应器出料经二段液相加氢冷却器冷却至20~60℃左右后进入二段液相加氢分离罐闪蒸分离,顶部分离出的富氢气与一段液相加氢分离罐顶部富氢气合并后经循环氢压缩机升压作为二段循环氢气;

[0041] (e) 二段循环氢气分两股,一股与一段液相加氢后的碳四馏分合并进入二段液相加氢反应器入口,另一股进入二段液相加氢反应器中部;

[0042] (f) 二段液相加氢分离罐底部出料分两股,一股返回与二段液相加氢反应进料合并后进入二段液相加氢反应器,另一股作为加氢后的饱和碳四产品。

[0043] 二段液相加氢分离罐顶部气相大部分作为循环氢气返回二段液相加氢反应进料,并通过泄放管线维持循环氢系统内非氢气体含量稳定。

[0044] 本发明的各设备的工艺条件可采用现有技术中通常采用的工艺条件,例如,可优选采用以下工艺条件:

[0045] 所述一段液相加氢反应器为鼓泡床反应器或滴流床反应器,即反应物料从反应器底部或顶部进入,反应器入口温度为20~80℃,优选为30~50℃,压力为1.5~4.5MPaG,优选为2.0~3.0MPaG,反应温升为5~100℃,优选为10~60℃,氢油体积比为10~150,优选为20~100,液体体积空速为0.5~6h⁻¹,优选为0.5~5h⁻¹,催化剂为钯系或镍系催化剂;

[0046] 所述二段液相加氢反应器为鼓泡床反应器或滴流床反应器,即反应物料从反应器底部或顶部进入,反应器入口温度为20~80℃,优选为30~50℃,压力为1.5~4.5MPaG,优选为2.0~3.0MPaG,反应温升为5~150℃,优选为10~60℃,氢油体积比为100~600,优选为150~500,液体体积空速为0.5~6h⁻¹,优选为0.5~5h⁻¹,催化剂为钯系或钨镍系催化剂。

[0047] 根据本发明,所述碳四包括但不限于富含碳四炔烃或二烯烃以及单烯烃的混合碳四、油田伴生气、炼厂碳四或乙烯厂抽余碳四。

[0048] 本发明的特点是:

[0049] 1) 通过一段液相加氢将二烯烃、炔烃加氢为单烯烃和饱和烃,通过二段液相加氢将剩余不饱和烯烃全部转化为饱和烃;

[0050] 2) 两段加氢均采用液相体系,催化剂全部浸入体系中,氢气溶解在碳四中进入反应器,省去了气液相之间的传质,消除了润湿因子的影响,反应器温度梯度降低,催化剂床层接近等温操作。消除了局部热点,减少催化剂床层积碳和结焦,延长了催化剂使用寿命;

[0051] 3) 由于采用液相反应,反应开车温度低,不需要加热器,节省投资和能耗;运行过程中相关设备压力和温度也较低,避免了烯烃聚合和结焦;并且,液相反应设备和管道尺寸较小,投资省,操作方便;

[0052] 4) 本发明原则上可以处理所有碳四,包括低烯烃碳四、高烯烃碳四、富炔和二烯碳四等,尤其是处理含炔烃和二烯烃的碳四馏分,本发明优势明显。

[0053] 本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0054] 通过结合附图对本发明示例性实施方式进行更详细的描述,本发明的上述以及其它目的、特征和优势将变得更加明显,其中,在本发明示例性实施方式中,相同的参考标号通常代表相同部件。

[0055] 图1为本发明一种实施方式的碳四全加氢的生产装置示意图,其中二段液相加氢分离罐底部物料分两股。

[0056] 图2为对比实施方式的碳四加氢的生产装置示意图,其中,一段为液相加氢,二段为气相加氢。

[0057] 附图标记说明:

[0058] 一段液相加氢反应器1、一段液相加氢冷却器2、一段液相加氢分离罐3、二段液相加氢反应器4、二段液相加氢冷却器5、二段液相加氢分离罐6、循环氢压缩机吸入罐7、循环氢压缩机8、碳四原料9、新鲜氢10、驰放气11、饱和碳四12、二段气相加氢进出料换热器13、二段气相加氢进料加热器14。

具体实施方式

[0059] 下面将参照附图更详细地描述本发明的优选实施方式。

[0060] 实施例1

[0061] 采用如图1所示的碳四加氢装置进行碳四加氢。所述装置包括：一段液相加氢反应器1、一段液相加氢冷却器2、一段液相加氢分离罐3、二段液相加氢反应器4、二段液相加氢冷却器5、二段液相加氢分离罐6、循环氢压缩机吸入罐7、循环氢压缩机8；其中，

[0062] 碳四进料管线连接一段液相加氢反应器1顶部入口；

[0063] 氢气进料管线连接一段液相加氢反应器1顶部入口；

[0064] 一段液相加氢反应器1底部出口依次连接一段液相加氢冷却器2和一段液相加氢分离罐3，一段液相加氢分离罐3顶部连接二段循环氢管线；

[0065] 一段液相加氢分离罐3底部出料管线分两路，一路与碳四合并，然后连接一段液相加氢反应器1顶部入口；另一路与循环氢合并后连接二段液相加氢反应器4顶部入口

[0066] 二段液相加氢反应器4底部出口依次连接二段液相加氢冷却器5和二段液相加氢分离罐6；

[0067] 二段液相加氢分离罐6顶部依次连接循环氢压缩机吸入罐7、循环氢压缩机8后与来自一段液相加氢的碳四进料管线合并，然后连接二段液相加氢反应器2顶部入口。

[0068] 二段液相加氢分离罐6底部分两路，一路连接二段液相加氢碳四进料，另一路作为加氢产品采出管线。

[0069] 加氢方法如下：

[0070] (a) 界外来的碳四9和新鲜氢气10进入一段液相加氢反应器1反应，将炔烃、二烯烃加氢为单烯烃和饱和烃，或将部分单烯烃加氢为饱和烃；

[0071] (b) 一段液相加氢反应器1出料经一段液相加氢冷却器2冷却至40℃后经一段液相加氢分离罐3闪蒸分离，顶部分离出的富氢气送往二段液相加氢的循环氢压缩机吸入罐7，一段液相加氢分离罐3底部物料分两股，一股作为循环物料返回一段液相加氢反应器1，另一股作为二段液相加氢反应的进料；

[0072] (c) 作为二段液相加氢反应进料的一段液相加氢后的碳四馏分，与循环氢压缩机8来的循环氢混合后进入二段液相加氢反应器4将单烯烃加氢饱和；

[0073] (d) 二段液相加氢反应器4出料经二段液相加氢冷却器5冷却至40℃后进入二段液相加氢分离罐6闪蒸分离，顶部分离出的富氢气与一段液相加氢分离罐3顶部富氢气合并后经循环氢压缩机8升压作为二段循环氢气；

[0074] (e) 二段循环氢气分两股，一股与一段液相加氢后的碳四馏分合并进入二段液相加氢反应器4入口，另一股进入二段液相加氢反应器4中部；

[0075] (f) 二段液相加氢分离罐6底部出料分两股，一股返回与二段液相加氢反应进料合并，稀释进料烯烃浓度后进入二段液相加氢反应器4，另一股作为加氢后的饱和碳四产品12。

[0076] 对比例1

[0077] 采用如图2所示的装置和工艺流程。

[0078] 与实施例1不同的是，对比例1采用一段液相加氢，二段气相加氢的工艺流程，装置需增设二段气相加氢进出料换热器13和二段气相加氢进料加热器14以加热二段碳四进料

的温度并回收出料的热量。

[0079] 比较实施例1和对比例1的工艺方法,结果如表1所示。

[0080] 表1

[0081]

	实施例1	对比例1
综合能耗,kg标油/t原料*	8.2	10.2
二段加氢催化剂使用周期,年	≥5	3
整体投资成本,相对值**	95	100

[0082] *注:装置处理量为20万吨/年碳四

[0083] **注:投资按照相对值,基准为传统二段气相加氢。

[0084] 由表1可见,本发明的装置和方法具有更低的能耗和成本,增长了催化剂使用周期,同时简化了流程。

[0085] 以上已经描述了本发明的各实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。

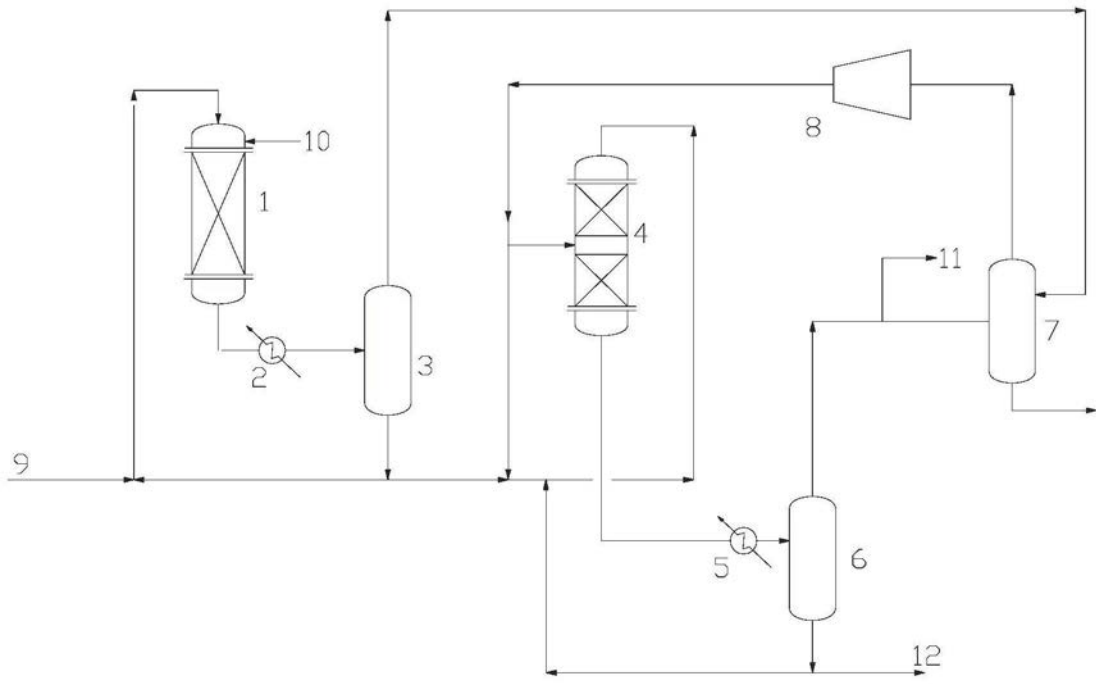


图1

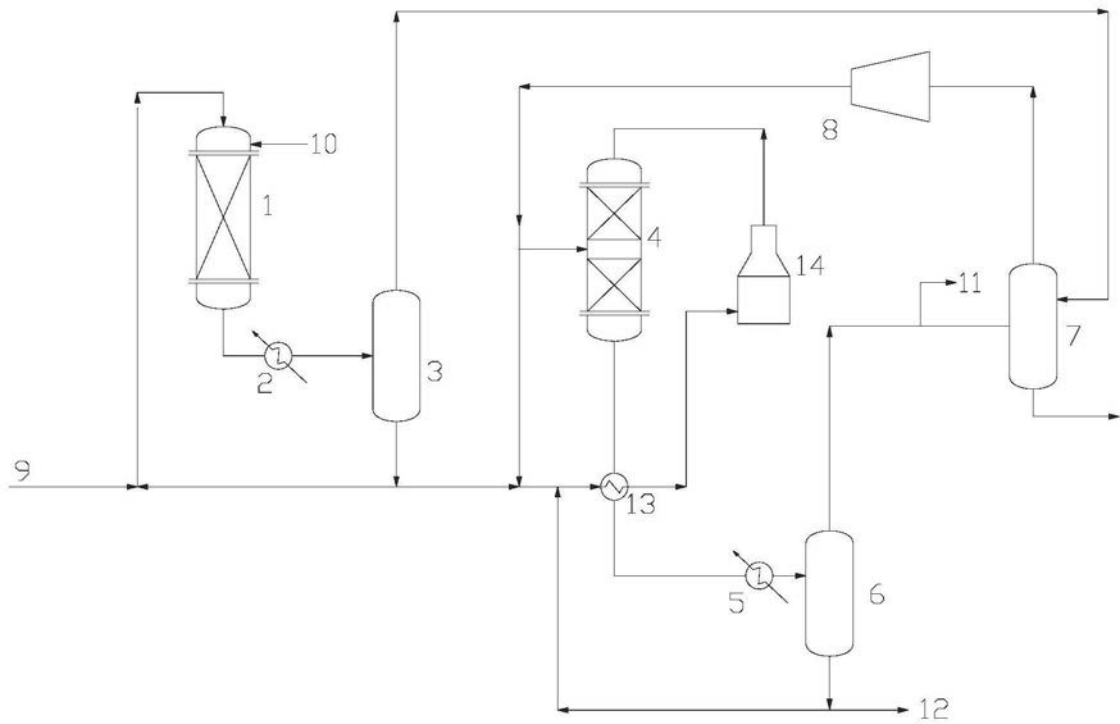


图2