



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101734987 A

(43) 申请公布日 2010.06.16

(21) 申请号 200810225944.3

C07C 11/06(2006.01)

(22) 申请日 2008.11.07

(71) 申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72) 发明人 张明森 柯丽 冯静 张飞

刘红梅 赵清锐 张杨

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

11218

代理人 韦庆文

(51) Int. Cl.

C07C 5/333(2006.01)

C07C 4/06(2006.01)

C07C 11/04(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种由 C4 烃制备乙烯、丙烯的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种利用含有烷烃的 C4 烃,经过催化脱氢和催化裂解,制备乙烯、丙烯的方法。原料 C4 烃进入催化脱氢反应器,在脱氢催化剂的作用下烷烃脱氢转化成为烯烃;催化脱氢的反应产物进入催化裂解反应器,在裂解催化剂的作用下 C4 烯烃被裂解成为乙烯、丙烯。该方法增加了裂解反应器进料的烯烃含量、提高了裂解反应器的效率,克服了烷烃不能充分利用的问题、提高了 C4 原料的利用率,脱氢反应与裂解反应连续进行,一次升温完成两步反应,降低了能耗。

1. 一种由 C4 烃制备乙烯、丙烯的方法,该方法依次包括以下步骤:

(1) 含有 C4 烷烃或含有 C4 烷烃和 C4 烯烃的原料 C4 烃,进入催化脱氢反应器,在脱氢催化剂的作用下进行脱氢反应,C4 烷烃被转化为相应的 C4 烯烃;所述脱氢催化剂中含有活性组分和载体,所述活性组分选自下列物质中的一种或几种:Pt、Pd、Ni、Co、Cr,所述载体选自下列物质中的一种或几种:氧化铝、氧化硅、硅藻土、浮石;

(2) 催化脱氢反应器的出口物料进入催化裂解反应器,在裂解催化剂的作用下进行裂解反应,C4 烯烃被裂解成为乙烯和丙烯;所述裂解催化剂中含有固体酸,所述固体酸选自下列物质及其改性物中的一种或几种:具有酸性的天然或合成分子筛、天然或合成的氧化硅、氧化铝。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:

所述原料 C4 烃中的 C4 烷烃包括:正丁烷、异丁烷中的一种或两种;所述原料 C4 烃中的 C4 烯烃包括:1-丁烯、顺 2-丁烯、反 2-丁烯、异丁烯中的一种或几种;所述 C4 烷烃的在所述原料 C4 中的含量为:20 ~ 100wt%。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:

在步骤 (1)、(2) 中,还要用惰性气体稀释进入催化脱氢反应器、催化裂解反应器的反应进料;所述惰性气体选自下列气体中的一种或几种: N_2 、He、Ar、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、CO、 CO_2 或水蒸气。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:

在步骤 (1) 中,所述催化脱氢反应器选自:固定床反应器、流化床反应器、移动床反应器;

所述催化脱氢反应器的进料温度为 450 ~ 650°C、反应压力为 0.005 ~ 0.5MPa。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:

在步骤 (2) 中,所述裂解催化剂中的固体酸选自下述物质及其改性物中的一种或几种:X 型分子筛、Y 型分子筛、ZSM 型分子筛、SAPO 型分子筛、活性硅胶、 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:

在步骤 (2) 中,所述催化裂解反应器选自:固定床反应器、流化床反应器、移动床反应器;

所述催化裂解反应器的进料温度为 450 ~ 650°C、反应压力为 0.005 ~ 0.5MPa。

7. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于:

所述 C4 烷烃的在所述原料 C4 中的含量为:50 ~ 100wt%;

在步骤 (1)、(2) 中,所述催化脱氢反应器和所述催化裂解反应器为:固定床反应器或流化床反应器;还要用惰性气体稀释进入催化脱氢反应器、催化裂解反应器的反应进料;所述惰性气体选自 N_2 或水蒸气;

在步骤 (1) 中,所述催化脱氢反应器的进料温度为 500 ~ 600°C、反应压力为 0.005 ~ 0.2MPa;

在步骤 (2) 中,所述催化裂解反应器的进料温度为 500 ~ 600°C、反应压力为 0.005 ~ 0.2MPa;所述裂解催化剂中的固体酸选自下述物质及其改性物中的一种或几种:X 型分子筛、Y 型分子筛、ZSM 型分子筛、SAPO 型分子筛、活性硅胶、 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝。

一种由 C4 烃制备乙烯、丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烯烃的生产方法,更具体地说,涉及一种利用含有烷烃组分的 C4 烃生产乙烯和丙烯的方法。

背景技术

[0002] 乙烯、丙烯是重要的基础有机化工原料,随着经济的发展,世界范围内对乙烯、丙烯的需求增长旺盛。目前,乙烯、丙烯几乎完全依靠烃蒸汽裂解或炼厂催化裂化来制备,在烃蒸汽裂解、催化裂化制乙烯过程中大量副产 C4 烃,将 C4 烃转化为高附加值的乙烯、丙烯日益引起人们的重视。

[0003] 中国专利 CN1360623,使用初始二氧化硅 / 氧化铝 $\geq 300/1$ 的改性 ZSM-5、ZSM-11 作为催化剂,提高了产物中的乙烯、丙烯的含量,产物中 $C_3/C_2 \geq 3$,但是该工艺副产较多的 C5 以上组分和芳烃组分。

[0004] 中国专利 CN1274342,以 C4-C12 烯烃为原料通过催化裂解生产丙烯,该工艺对传统的 M-ZSM-5 分子筛用 IB 族金属进行改性,使分子筛的孔径分布在 5-6.5Å 之间,分子筛中不含质子,二氧化硅 / 氧化铝 = 200-2500,将该分子筛用于裂解反应,提高了产物中乙烯、丙烯的产量,延长催化剂的使用寿命,但是该工艺的能耗较大。

[0005] 目前,C4 烯烃转化为乙烯、丙烯,主要采用 C4 烯烃直接催化裂解制乙烯、丙烯的方法。现有技术通过 C4 烯烃的进一步反应,增加了乙烯、丙烯的收率。但是进料中的烷烃不能裂解,会进入循环系统,一方面导致进裂解反应器的物料烯烃含量过低,降低裂解反应器的效率;另一方面大量的烷烃在系统中循环,消耗大量能量;并且,为了保证系统稳定运行,需要将系统中富含烷烃的物料导出,进行烯烃与烷烃的分离(或者进行烷烃气体驰放),增加了系统的流程。

发明内容

[0006] 为了克服在 C4 烃制取乙烯、丙烯过程中,原料 C4 中的烷烃不能转化为产品,烷烃的存在不仅增大了系统的循环流量,并且需要进行烷烃与烯烃的分离等问题,本发明提供了一种通过催化脱氢和催化裂解工艺制备乙烯、丙烯的方法。该方法是这样实现的:

[0007] 一种由 C4 烃制备乙烯、丙烯的方法,该方法依次包括以下步骤:

[0008] (1) 含有 C4 烷烃或含有 C4 烷烃和 C4 烯烃的原料 C4 烃,进入催化脱氢反应器,在脱氢催化剂的作用下进行脱氢反应,C4 烷烃被转化为相应的 C4 烯烃;所述脱氢催化剂中含有活性组分和载体,所述活性组分选自下列物质中的一种或几种:Pt、Pd、Ni、Co、Cr,所述载体选自下列物质中的一种或几种:氧化铝、氧化硅、硅藻土、浮石;

[0009] (2) 催化脱氢反应器的出口物料进入催化裂解反应器,在裂解催化剂的作用下进行裂解反应,C4 烯烃被裂解成为乙烯和丙烯;所述裂解催化剂中含有固体酸,所述固体酸选自下列物质及其改性物中的一种或几种:具有酸性的天然或合成分子筛、天然或合成的氧化硅、氧化铝。

[0010] 在具体实施时,所述原料 C4 烃中的 C4 烷烃包括:正丁烷、异丁烷中的一种或两种;所述原料 C4 烃中的 C4 烯烃包括:1-丁烯、顺 2-丁烯、反 2-丁烯、异丁烯中的一种或几种;所述 C4 烷烃的在所述原料 C4 中的含量为:20 ~ 100wt%。

[0011] 在具体实施时,在步骤 (1)、(2) 中,还要用惰性气体稀释进入催化脱氢反应器、催化裂解反应器的反应进料;所述惰性气体选自下列气体中的一种或几种: N_2 、He、Ar、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、CO、 CO_2 或水蒸气。

[0012] 在具体实施时,在步骤 (1) 中,所述催化脱氢反应器为:固定床反应器、流化床反应器或移动床反应器;所述催化脱氢反应器的进料温度为 450 ~ 650℃、反应压力为 0.005 ~ 0.5MPa。

[0013] 在具体实施时,在步骤 (2) 中,所述裂解催化剂中的固体酸选自下述物质及其改性物中的一种或几种:X 型分子筛、Y 型分子筛、ZSM 型分子筛、SAPO 型分子筛、活性硅胶、 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝。

[0014] 在具体实施时,在步骤 (2) 中,所述催化裂解反应器为:固定床反应器、流化床反应器或移动床反应器;所述催化裂解反应器的进料温度为 450 ~ 650℃、反应压力为 0.005 ~ 0.5MPa。

[0015] 本发明的一个优选的实施方式是:

[0016] 所述原料 C4 烃中的 C4 烷烃包括:正丁烷、异丁烷中的一种或两种;所述原料 C4 烃中的 C4 烯烃包括:1-丁烯、顺 2-丁烯、反 2-丁烯、异丁烯中的一种或几种;所述 C4 烷烃的在所述原料 C4 中的含量为:50 ~ 100wt%。

[0017] 在步骤 (1)、(2) 中,所述催化脱氢反应器和所述催化裂解反应器为:固定床反应器或流化床反应器;还要用惰性气体稀释进入催化脱氢反应器、催化裂解反应器的反应进料;所述惰性气体选自 N_2 或水蒸气;

[0018] 在步骤 (1) 中,所述催化脱氢反应器的进料温度为 500 ~ 600℃、反应压力为 0.005 ~ 0.2MPa;脱氢催化剂优选 Pt/氧化硅、Pt/氧化铝、Cr/氧化硅、Cr/氧化铝类型的脱氢催化剂;

[0019] 在步骤 (2) 中,所述催化裂解反应器的进料温度为 500 ~ 600℃、反应压力为 0.005 ~ 0.2MPa;所述裂解催化剂中的固体酸选自下述物质及其改性物中的一种或几种:X 型分子筛、Y 型分子筛、ZSM 型分子筛、SAPO 型分子筛、活性硅胶、 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝,优选 ZSM-5 型分子筛及其改性物、SAPO-34 型分子筛及其改性物。

[0020] 本发明使用的 C4 原料,可以来源于催化裂化装置副产的 C4 馏分、热裂解法制乙烯装置的 C4 馏分、以及油田气分离出的 C4 馏分等。原料 C4 烃先通过催化脱氢反应器,在脱氢催化剂的作用下进行脱氢反应,将其中的一部分烷烃脱氢转化成相应的烯烃;催化脱氢反应器的出口物料(主要馏分为 C4 烷烃、C4 烯烃及氢气)不经分离,直接或经适当调整温度后进入催化裂解反应器中,在烯烃裂解催化剂的作用下,将其中的 C4 烯烃裂解成为乙烯、丙烯。

[0021] 催化脱氢反应器、催化裂解反应器使催化脱氢反应、催化裂解反应得以连续进行;反应器可以采用固定床、流化床、移动床等形式,根据所选用的催化剂的单程使用寿命,优选固定床和流化床反应器。

[0022] 脱氢催化剂,是以 Pt、Pd、Ni、Co、Cr 等具有脱氢活性的金属为活性组分,负载在氧

化铝、氧化硅、硅藻土、浮石等惰性载体上,或与其它助剂一起构成的催化剂;裂解催化剂,是以固体酸作为活性组分,或与其它助剂、载体构成的催化剂;助剂是粘结剂、造孔剂、分散剂、润滑剂等旨在改善催化剂制造过程中加工性能以及催化剂结构性能的助剂。

[0023] 本发明具有以下特点:

[0024] (1) C4 烃经过脱氢反应器,其中的部分烷烃脱氢生成烯烃,增加了催化裂解反应器进口物料中 C4 烯烃的含量,提高裂解反应的效率。

[0025] (2) C4 馏分中的烷烃得到了充分利用,增加了乙烯、丙烯来源。并且 C4 馏分中的烷烃,尤其是其中的异丁烷,经过脱氢成为烯烃后,再通过烯烃催化裂解制乙烯、丙烯,比分离出来后经过热裂解制乙烯、丙烯,不但节能,而且具有更高的乙烯、丙烯收率。例如典型的异丁烷热裂解工艺,乙烯、丙烯收率为:乙烯 10.3%、丙烯 21.2%,而异丁烷催化脱氢、催化裂解工艺,乙烯、丙烯收率可以达到 50%以上。

[0026] (3) 催化脱氢过程与催化裂解过程连续进行,催化脱氢反应器的出口物料不经降温和分离过程,直接进入催化裂解反应器,物料一次升温完成两步反应,降低了能耗。

[0027] (4) 系统在经过一定时间的循环后, C4 组分的浓度将达到一个稳定状态,一般不需要弛放 C4,也不需要将其中的烷烃进行分离,简化了流程。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例进一步详述本发明的技术方案,本发明的保护范围不局限于下述的具体实施方式。

[0029] 实施例 1

[0030] (1) 脱氢催化剂的制备

[0031] 将 3.95g 硝酸铬、0.15g 硝酸铜、0.11g 硝酸钾一起溶于约 30ml 水中,将此溶液浸渍到 5g γ -氧化铝载体上,浸渍完全后加热挥发除去剩余水分,120℃烘 3h,然后 650℃焙烧 8h,得催化剂。制得的催化剂含 12.8% Cr_2O_3 、0.8% CuO 、0.8% K_2O 、85.6% Al_2O_3 。

[0032] (2) HZSM-5 分子筛的制备

[0033] 取模数为 3.6 的水玻璃 156g 溶于 50g 水中。另取含量为 99wt%的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 1g,与 15g 含量为 98wt%的浓硫酸与 75ml 水混合均匀。在剧烈搅拌下将两种溶液混合,并加入 50g 含量为 10wt%的四丙基氢氧化铵模板剂,继续搅拌使成均匀的凝胶状。将成胶的物体转入不锈钢晶化器,密闭,于 180℃晶化 50 小时。晶化完成后,产物被迅速冷却,倾出母液,离心分离沉淀物,并用纯水洗涤数次,直至溶液的 pH 值为 8-9,然后将所得结晶物在 120℃下干燥 12 小时,550℃下焙烧 5 小时脱除模板剂,得到 ZSM-5 分子筛。

[0034] 所得 ZSM-5 分子筛用 1mol/L 的 NH_4Cl 溶液交换后,于 550℃下焙烧 4 小时得到氢型 ZSM-5 分子筛。

[0035] (3) C4 烃催化脱氢反应

[0036] 反应在固定床反应器中进行,反应管为 $\phi 14 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的不锈钢管,内插 $\phi 3 \text{ mm}$ 的热电偶套管。反应器中装填步骤 (1) 制备的催化剂,以氮气为稀释剂进行反应。常压下, N_2/C_4 的摩尔比为 8 : 1, C4 烃体积空速 200 h^{-1} ,反应产物用气相色谱仪进行在线分析,按归一法计算产物中各组分的含量。不同温度下的 C4 烃催化脱氢反应结果见表 1。

[0037] 表 1

[0038]

序号	反应温度(°C)	原料组成(Wt%)	产物组成(Wt%)
1	580	异丁烷:	异丁烷: 24.7%, 正丁烷: 7.6%, 丁烯: 52.1%
2	600	45.7%, 正丁	异丁烷: 25.3%, 正丁烷: 7.5%, 丁烯: 57.4%
3	630	烷: 15.6%,	异丁烷: 20.5%, 正丁烷: 4.8%, 丁烯: 60.8%
4	500	丁烯: 38.6%	异丁烷: 40.7%, 正丁烷: 15.0%, 丁烯: 40.2%

[0039] (4) C4 烃催化裂解反应

[0040] 反应在固定床反应器中进行, 反应管为 $\phi 14 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的不锈钢管, 内插 $\phi 3 \text{ mm}$ 的热电偶套管。反应器中装填步骤(2)得到的催化剂 1 克。催化剂在空气气氛下 550°C 活化 14 小时。以水为稀释剂进行反应, 常压下, H_2/C_4 的摩尔比为 1 : 2.75, 反应产物用气相色谱仪进行分析, 按归一法计算反应器出口各组分的重量百分比, C4 烃催化裂化反应结果见表 2。

[0041] 表 2

[0042]

序号	反应温度(°C)	WHSV(h^{-1})	水/C4 烃(mol)	原料 C4 烃组成(Wt%)	产物组成(反应器出口物料组成)(Wt%)
1	550	1	1:2.4	异丁烷: 45.7%, 正丁烷: 15.6%, 丁烯: 38.6%	甲烷 1.14%, 乙烯 8.38%, 丙烯 13.28%, 碳 4 烯烃 7.70%, 碳 4 烷烃 40.78%, 碳 5 以上 14.73%
2	500	1	1:2.4		甲烷 1.14%, 乙烯 8.38%, 丙烯 13.28%, 碳 4 烯烃 7.70%, 碳 4 烷烃 40.78%, 碳 5 以上 14.73%
3	580	1	1:2.4		甲烷 1.47%, 乙烯 14.07%, 丙烯 24.63%, 碳 4 烯烃 11.52%, 碳 4 烷烃 34.92%, 碳 5 以上 8.71%
4	580	2	1:2.0		甲烷 1.02%, 乙烯 12.99%, 丙烯 25.49%, 碳 4 烯烃 13.02%, 碳 4 烷烃 35.35%, 碳 5 以上 8.29%