



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102286292 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 201010204400. 6

C07C 11/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 18

C07C 11/06 (2006. 01)

(73) 专利权人 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

(56) 对比文件

CN 101734990 A, 2010. 06. 16,
CN 101092325 A, 2007. 12. 26,

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

审查员 张建国

(72) 发明人 刘小波 付啸 郝雪松 周丛
白杰 王国清

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
11218

代理人 赵宇

(51) Int. Cl.

C10G 55/00 (2006. 01)

C10G 69/00 (2006. 01)

C07C 4/02 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种利用蒸汽裂解制乙烯工艺产生的碳四烷烃和烯烃混合物为原料,提高蒸汽裂解工艺制乙烯装置的乙烯和丙烯产量的方法。通过在现有的蒸汽裂解装置中增加一个裂解碳四馏分的处理系统,通过碳四烯烃催化裂解、混合烯烃和烷烃催化裂解和碳四烷烃催化裂解等步骤,将裂解碳四烯烃和烷烃混合物充分转化生成富含丙烯和乙烯的催化裂解气,然后对催化裂解气进行简单分离后通入蒸汽裂解工艺中的分离(回收)系统以便进一步的分离纯化处理,从而有效地提高蒸汽裂解工艺中丙烯和乙烯的产量。本发明仅仅增加了三台催化裂解反应器以及简单的分离设备,充分挖掘现有的蒸汽裂解装置的分离(回收)系统的潜力,增加了丙烯和乙烯的产量,可用于现有的蒸汽裂解装置,增加企业的经济效益。

1. 一种利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,在蒸汽裂解及其分离装置中,增加一个裂解碳四馏分处理系统,所述裂解碳四馏分的处理系统包括碳四烯烃催化裂解单元、混合烯烃和烷烃催化裂解单元和碳四烷烃催化裂解单元,所述方法包括以下步骤:

(1) 碳四烯烃催化裂解:将裂解碳四抽余液引入碳四烯烃催化裂解单元,将所述原料至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气,分离为碳三以下馏分和碳四以上馏分;

(2) 混合烯烃和烷烃催化裂解:使步骤(1)得到的碳四以上馏分在混合烯烃和烷烃催化裂解单元中至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气,分离为碳三以下馏分和碳四以上馏分;

(3) 碳四烷烃催化裂解:将步骤(2)得到的碳四以上馏分送入碳四烷烃催化裂解单元,使其至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气,分离为碳三以下馏分和碳四以上馏分;

(4) 产物回收:将步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)分别得到的碳三以下馏分一起送入蒸汽裂解及其分离装置的油洗塔、水洗塔或压缩机的裂解气中,以提高蒸汽裂解装置的丙烯和乙烯的产量。

2. 如权利要求1所述的利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,在所述碳四烯烃催化裂解单元中,所述裂解碳四抽余液中的烯烃至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流1,将物流1冷却并分离,得到碳三以下馏分的物流2和碳四以上馏分的物流3,将碳四以上馏分的物流3送入所述的混合烯烃和烷烃催化裂解单元,使所述碳四以上馏分的物流3至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流4,将物流4冷却并经分离,得到碳三以下馏分的物流5和碳四以上馏分的物流6,将碳四以上馏分的物流6引入所述的碳四烷烃催化裂解单元,在所述的碳四烷烃催化裂解单元中,所述碳四以上馏分的物流6至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流7,将物流7冷却并分离,得到碳三以下的馏分的物流8和碳四以上馏分的物流9,将碳三以下馏分的物流8、物流5与物流2一起送入蒸汽裂解装置的分离系统中,以提高蒸汽裂解装置的丙烯和乙烯的产量。

3. 如权利要求1所述的利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,在所述碳四烯烃催化裂解单元中,所述裂解碳四抽余液中的烯烃至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流1,将物流1冷却并分离,得到碳三以下馏分的物流2和碳四以上馏分的物流3,将碳四以上馏分的物流3送入所述的混合烯烃和烷烃催化裂解单元,使所述碳四以上馏分的物流3至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流4,物流4冷却后先分离为碳六以上馏分的物流和碳五以下馏分的物流,然后将碳五以下馏分的物流分离出碳三以下馏分的物流5和含少量碳五的碳四馏分的物流6,将物流6通入所述的碳四烷烃催化裂解单元,使物流6至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流7,将物流7冷却并分离,得到碳三以下馏分的物流8和碳四以上馏分的物流9,将碳三以下馏分的物流8、物流5与物流2一起送入蒸汽裂解装置的分离系统中,以提高蒸汽裂解装置的丙烯和乙烯的产量。

4. 如权利要求2或3所述的利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,将所述碳四以上馏分的物流9中的碳四馏分循环利用或送入液化石油气或火炬管道中。

5. 如权利要求 2 或 3 所述的利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,将所述碳四以上馏分的物流 9 中的碳五以上馏分循环利用或送入裂解汽油加氢装置。

6. 如权利要求 2 或 3 所述的利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,催化裂解气进行冷却和分离的温度范围为 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

7. 如权利要求 2 或 3 所述的利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,催化裂解气进行冷却和分离的温度范围为 $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

8. 如权利要求 2 或 3 所述的利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,所述碳四烯烃催化裂解单元、碳四烷烃催化裂解单元和混合烯烃和烷烃催化裂解单元使用的催化剂是改性或未改性的 SAPO-34、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23、MCM-22、MCM-49、MCM-56 和丝光沸石的一种或多种,改性元素包括磷、镧、铈、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、银、镉、铅、钼、钨或铝中的一种或多种,改性时所用金属盐为上述选定金属的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、磷酸盐、氯化物或相应的铵盐。

9. 如权利要求 2 或 3 所述的利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,所述碳四烯烃催化裂解的反应温度为 $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$,反应压力为 $0.07 \sim 0.50\text{MPa}$,液时体积空速为 $0.5 \sim 100\text{h}^{-1}$,水蒸气与催化裂解原料的进料质量比为 $0 \sim 10$;所述混合烯烃和烷烃催化裂解单元的反应温度为 $450 \sim 650^{\circ}\text{C}$,反应压力为 $0.07 \sim 0.50\text{MPa}$,液时体积空速为 $0.5 \sim 100\text{h}^{-1}$,水蒸气与碳四烷烃和烯烃混合物的进料质量比为 $0 \sim 10$;所述碳四烷烃催化裂解单元的反应温度为 $400 \sim 700^{\circ}\text{C}$,反应压力(表压)范围为 $0.01 \sim 0.20\text{MPa}$,气相空速为 $2000 \sim 4000\text{h}^{-1}$ 。

10. 如权利要求 1 所述的利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,所述裂解碳四抽余液先通过选择性加氢将其中的炔烃和丁二烯除去,再送入所述的裂解碳四馏分处理系统。

利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种增产丙烯和乙烯的方法,更具体地说,本发明涉及一种利用蒸汽裂解装置产生的裂解碳四抽余液为原料,增产丙烯、乙烯的方法。

背景技术

[0002] 丙烯、乙烯等低碳烯烃是重要的化工原料。丙烯主要来源于炼厂的 FCC 装置和乙烯装置,两者分别占丙烯产量的 32%和 66%,乙烯主要是通过石脑油的管式炉蒸汽裂解得到,而丙烯的生产一般都是作为乙烯生产的副产品,主要是通过蒸汽裂解和催化裂化制乙烯装置而得到的。但是,作为副产品形式得到的丙烯,目前已经远远不能满足其需求。因此开发出了许多新的生产丙烯的工艺,目前主要有丙烷脱氢、低碳烯烃歧化、低碳烯烃裂解、甲醇制丙烯等工艺技术。低碳烯烃裂解制丙烯技术,不仅可用于生产丙烯、乙烯,并且可以提高低碳烯烃的附加值,具有很大的发展前景。

[0003] 在蒸汽裂解工艺过程的裂解产物中,除了主要的目的产品乙烯、丙烯、丁二烯、芳烃外,一般还含有 4~10(重量)%的碳四烯烃和烷烃混合物,其中大约 70(重量)%以上为丁烯。而碳四混合物经过丁二烯抽提,得到裂解碳四抽余液,其中丁烯含量可达 95.9%,丁烷含量仅为 4.1%。对于这部分碳四烯烃和烷烃混合物,除作为炼厂燃料外,往往作为城市民用燃料液化石油气使用,经济价值相对较低,如何更好的利用起这部分碳四已经日益引起广泛关注。

[0004] 针对上述情况,世界上各大石化公司纷纷投入力量来开发利用碳四及碳四以上低值烯烃烷烃生产乙烯、丙烯等低碳烯烃的工艺及催化剂,并且已经取得了比较满意的结果。由中国专利 CN1915933A 可知,在碳四烯烃和烷烃混合物催化裂解过程中,产物主要是氢气、甲烷、碳二、碳三、碳四,其余为 C₅-C₁₂ 链式烷烃和烯烃及 1%(重量)以下的芳烃。可见,碳四烯烃和烷烃混合物催化裂解过程的产物组成和分布与蒸汽裂解工艺中的产物组成分布基本一致,可以采用与蒸汽裂解工艺中相同的分离(回收)系统进行分离提纯得到裂解产品。

[0005] 本发明即在于提供一种利用裂解碳四抽余液增产丙烯、乙烯的方法。

发明内容

[0006] 本发明为了缓解国内丙烯和乙烯等低碳烯烃市场的供需矛盾,提出了在现有蒸汽裂解装置中增加对裂解碳四馏分的处理系统以增加整个裂解流程中丙烯和乙烯产量的方法。

[0007] 本发明提供的方法,通过在现有的蒸汽裂解装置中增加一个裂解碳四馏分的处理系统,结合蒸汽裂解装置和烯烃催化裂解、烷烃催化裂解等工艺的优势,利用依次进行的碳四烯烃催化裂解、混合烯烃和烷烃催化裂解和碳四烷烃催化裂解等步骤,将裂解碳四烯烃和烷烃混合物充分转化生成富含丙烯和乙烯的催化裂解气,然后对催化裂解气进行简单分离后通入蒸汽裂解工艺中的分离(回收)系统以便进一步的分离纯化处理,从而有效地提

高蒸汽裂解工艺中丙烯和乙烯的产量。

[0008] 具体技术方案如下：

[0009] 本发明的利用裂解碳四抽余液增产丙烯和乙烯的方法，在蒸汽裂解及其分离装置中，增加一个裂解碳四馏分的处理系统，所述裂解碳四馏分的处理系统包括碳四烯烃催化裂解单元、混合烯烃和烷烃催化裂解单元和碳四烷烃催化裂解单元，所述方法包括以下步骤：

[0010] (1) 碳四烯烃催化裂解：将裂解碳四抽余液引入碳四烯烃催化裂解单元，将所述原料至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气，分离为碳三以下馏分和碳四以上馏分；

[0011] (2) 混合烯烃和烷烃催化裂解：使步骤 (1) 得到的碳四以上馏分在混合烯烃和烷烃催化裂解单元中至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气，分离为碳三以下馏分和碳四以上馏分；

[0012] (3) 碳四烷烃催化裂解：将步骤 (2) 得到的碳四以上馏分送入碳四烷烃催化裂解单元，使其至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气，分离为碳三以下馏分和碳四以上馏分；

[0013] (4) 产物回收：将步骤 (1)、步骤 (2) 和步骤 (3) 分别得到的碳三以下馏分一起送入蒸汽裂解及其分离装置的油洗塔、水洗塔或压缩机的裂解气中，以提高蒸汽裂解装置的丙烯和乙烯的产量。

[0014] 优选地，在所述碳四烯烃催化裂解单元中，所述裂解碳四抽余液中的烯烃至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流 1，将物流 1 冷却并分离，得到碳三以下馏分的物流 2 和碳四以上馏分的物流 3，将碳四以上馏分的物流 3 送入所述的混合烯烃和烷烃催化裂解单元，使所述碳四以上馏分的物流 3 至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流 4，将物流 4 冷却并经分离，得到碳三以下馏分的物流 5 和碳四以上馏分的物流 6，将碳四以上馏分的物流 6 引入所述的碳四烷烃催化裂解单元，在所述的碳四烷烃催化裂解单元中，所述碳四以上馏分的物流 6 至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流 7，将物流 7 冷却并分离，得到碳三以下馏分的物流 8 和碳四以上馏分的物流 9，将碳三以下馏分的物流 8、物流 5 与物流 2 一起送入蒸汽裂解装置的分离系统中，以提高蒸汽裂解装置的丙烯和乙烯的产量。

[0015] 优选地，在所述碳四烯烃催化裂解单元中，所述裂解碳四抽余液中的烯烃至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流 1，将物流 1 冷却并分离，得到碳三以下馏分的物流 2 和碳四以上馏分的物流 3，将碳四以上馏分的物流 3 送入所述的混合烯烃和烷烃催化裂解单元，使所述碳四以上馏分的物流 3 至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流 4，物流 4 冷却后先分离为碳六以上馏分的物流和碳五以下馏分的物流，然后将碳五以下馏分的物流分离出碳三以下馏分的物流 5 和含少量碳五的碳四馏分的物流 6，将物流 6 通入所述的碳四烷烃催化裂解单元，使物流 6 至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流 7，将物流 7 冷却并分离，得到碳三以下的馏分的物流 8 和碳四以上馏分的物流 9，将碳三以下馏分的物流 8、物流 5 与物流 2 一起送入蒸汽裂解装置的分离系统中，以提高蒸汽裂解装置的丙烯和乙烯的产量。

[0016] 优选地，将所述碳四以上馏分的物流 9 中的碳四馏分循环利用或送入液化石油气

或火炬管道中。

[0017] 优选地,将所述碳四以上馏分的物流 9 中的碳五以上馏分循环利用或送入裂解汽油加氢装置。

[0018] 优选地,催化裂解气进行冷却和分离的温度范围为 0 ~ 100℃,优选 0 ~ 40℃。

[0019] 优选地,所述碳四烯烃催化裂解单元、碳四烷烃催化裂解单元和混合烯烃和烷烃催化裂解单元使用的催化剂是改性或未改性的 SAPO-34、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23、MCM-22、MCM-49、MCM-56 和丝光沸石的一种或多种,改性元素包括磷、镧、铈、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、银、镉、锆、钼、钨或铝中的一种或多种,改性时所用金属盐为上述选定金属的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、磷酸盐、氯化物或相应的铵盐。

[0020] 优选地,所述碳四烯烃催化裂解的反应温度为 400 ~ 600℃,反应压力为 0.07 ~ 0.50MPa,液时体积空速为 0.5 ~ 100h⁻¹,水蒸气与催化裂解原料的进料质量比为 0 ~ 10;所述混合烯烃和烷烃催化裂解单元的反应温度为 450 ~ 650℃,反应压力为 0.07 ~ 0.50MPa,液时体积空速为 0.5 ~ 100h⁻¹,水蒸气与碳四烷烃和烯烃混合物的进料质量比为 0 ~ 10;所述碳四烷烃催化裂解单元的反应温度为 400 ~ 700℃,反应压力(表压)范围为 0.01 ~ 0.20MPa,气相空速为 2000 ~ 4000h⁻¹。

[0021] 优选地,所述裂解碳四抽余液先通过选择性加氢将其中的炔烃和丁二烯除去,再送入所述的裂解碳四馏分处理系统。

[0022] 本发明在现有蒸汽裂解工艺过程中的裂解炉和分离(回收)系统外,仅仅需要增加一个由碳四烯烃催化裂解单元、碳四烷烃催化裂解单元和混合烯烃和烷烃催化裂解单元组成的裂解碳四处理系统,最大限度的使碳四烷烃和烯烃混合物转变为丙烯、乙烯及其他副产物的裂解产物,而这些裂解产物经过简单的冷却分离后,被送入蒸汽裂解装置的分离系统进行分离提纯,充分利用了现有分离系统的操作余量,是提高现有蒸汽裂解工艺中丙烯、乙烯产量的一种切实可行的方法。

[0023] 以蒸汽裂解工艺中产生的碳四烯烃和烷烃混合物为原料的裂解碳四处理系统,由三类催化裂解反应器组成,包括碳四烯烃催化裂解反应器、碳四烷烃催化裂解反应器、和混合烯烃和烷烃催化裂解反应器。这些催化裂解反应器可以是固定床、移动床、流化床中的一个或者多个组合。

[0024] 碳四烯烃催化裂解反应器、碳四烷烃催化裂解反应器和混合烯烃和烷烃催化裂解反应器中使用的催化剂可以是改性或者未改性的 SAPO-34、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23、MCM-22、MCM-49、MCM-56、丝光沸石等各种类型分子筛类催化剂中的一种或几种。改性元素包括磷、镧、铈、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、银、镉、锆、钼、钨或铝中的一种或多种,改性时所用金属盐为上述选定金属的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、磷酸盐或氯化物,也可以是相应的铵盐等。烯烃催化裂解催化剂可以将本专利原料中的烯烃组份部分或者全部转化为富含丙烯、乙烯的催化裂解气。

[0025] 碳四烯烃催化裂解催化剂可以将裂解碳四原料中的碳四烯烃至少部分地转化为丙烯和乙烯的催化裂解气。碳四烯烃催化裂解反应器中催化剂反应温度范围为 400 ~ 600℃,反应压力(表压)范围为 0.07 ~ 0.50MPa,水与烃类原料重量比例为 0 ~ 10,物料进料空速范围为 0.5 ~ 100h⁻¹。

[0026] 混合烯烃和烷烃催化裂解催化剂可以将从碳四裂解单元中产生的碳五或者更高

碳原子数的烯烃馏分至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气。混合烯烃和烷烃催化裂解单元的反应温度为 450 ~ 650℃, 反应压力为 0.07 ~ 0.50MPa, 液时体积空速为 0.5 ~ 100h⁻¹, 水蒸气与碳四烷烃和烯烃混合物的进料质量比为 0 ~ 10。

[0027] 碳四烷烃催化裂解催化剂可以将催化裂解原料中的碳四烷烃全部或者部分转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气。该催化剂反应温度范围为 400 ~ 700℃, 反应压力(表压)范围为 0.01 ~ 0.20MPa, 气相空速为 2000 ~ 4000h⁻¹。

[0028] 本发明所述的裂解碳四处理系统所用的原料是从蒸汽裂解装置的分离系统引出的碳四馏分, 该原料已经在丁二烯抽提装置中除去了大部分的丁二烯。优选地, 该原料在送入裂解碳四处理系统前, 先通过选择性加氢装置除去了其中的炔烃以及丁二烯抽提后剩余的少量丁二烯。

[0029] 本发明中所提及的催化剂均可采用现有催化剂制备技术制备, 并且北京化工研究院可以生产所述的催化剂。

[0030] 综上所述, 在蒸汽裂解工艺中添加以蒸汽裂解装置中产生的碳四烯烃和烷烃混合物为原料的裂解碳四处理系统, 将该系统得到的产物进行初步分离, 并将分离后的产物分别通入蒸汽裂解工艺中的分离(回收)系统的相应位置, 从而提高了丙烯和乙烯产量, 增加企业的经济效益。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例进一步描述本发明。本发明的范围不受这些实施例限制。

[0032] 比较例 1

[0033] 某 100 万吨/年乙烯的烯烃厂, 共有 11 台裂解炉, 其中 6 台为轻油裂解炉, 3 台重油裂解炉, 1 台为轻烃裂解炉, 一台为备用裂解炉。轻油裂解炉以石脑油裂解为主, 重油裂解炉以加氢尾油裂解为主, 轻烃裂解炉以循环乙烷和丙烷裂解为主。各裂解炉投料量见表 1, 乙烯、丙烯、丁烷、丁烯收率及产量见表 2。

[0034] 表 1 100 万吨烯烃厂裂解原料年投油量

[0035]

原料	石脑油	HVGO	循环乙烷	循环丙烷
投料量, 万吨/年	228.00	90.00	19.35	2.66

[0036] 表 2 100 万吨烯烃厂主要产物收率和产量

[0037]

	总产量, 万吨/年	总收率, wt%
乙烯	100.262	30.97
丙烯	50.722	15.67
丁烷	0.637	0.20
丁烯	15.286	4.72

[0038] 由表 1 和表 2 可知,这些裂解原料经过裂解炉热裂解生成混合裂解气,混合裂解气经过分离系统分离提纯后,每年可生产出:

[0039] (1) 全厂乙烯总年产量为 100.262 万吨,全厂乙烯总收率为 30.97%;

[0040] (2) 全厂丙烯总年产量为 50.722 万吨,全厂丙烯总收率为 15.67%;

[0041] (3) 全厂丁烷总年产量为 0.637 万吨,丁烯总产量为 15.286 万吨。

[0042] (4) 碳四烯烃烷烃混合物(不含双烯烃)中丁烯含量为 95.9%,丁烷含量为 4.1%。

[0043] 实施例 1

[0044] 采用本发明的方法,在比较例 1 的基础上,增加裂解碳四处理系统以提高丙烯和乙烯的产量。该系统以蒸汽裂解装置产生的且经过丁二烯抽提并选择性加氢后的碳四烷烃和烯烃混合物为原料,包括碳四烯烃催化裂解单元、高碳烯烃催化裂解单元、碳四烷烃催化裂解单元和分离单元。具体方法如下:

[0045] (1) 首先将比较例 1 中的碳四烯烃和烷烃混合物原料送入碳四烯烃催化裂解单元,原料中的碳四烯烃在催化剂的作用下发生催化裂解反应,反应温度为 520℃、反应压力(表压)为 0.20MPa、空速为 3h^{-1} 。70%的碳四烯烃发生催化裂解反应,生成丙烯、乙烯等低碳烯烃和其他烃类副产物,原料转变为富含丙烯、乙烯的物流 1,其中丙烯含量为 30.7wt%,乙烯含量为 9.6wt%。碳四烯烃催化裂解单元采用的催化剂是改性的 ZSM-5 分子筛型催化剂,其组成为:磷 3wt%、钨 1wt%、ZSM-5 分子筛 70wt%(硅铝比为 100,粒径为 500nm)、氧化硅 26wt%,由北京化工研究院生产。

[0046] (2) 将物流 1 冷却到 20℃分离,得到物流 2 和物流 3,其中物流 2 为碳五以下馏分,物流 3 为含有少量碳五的碳六以上馏分。

[0047] (3) 将物流 2 通入该催化裂解系统中的精馏塔 1 中进行分离,得到物流 4 和物流 5,物流 4 为碳三以下组份,物流 5 为碳四以上馏分。

[0048] (4) 将物流 3 与物流 5 混合混合,得到物流 6,物流 6 组成如下:

[0049] 1) 未参与反应的丁烷,其含量为 7.56wt%;

[0050] 2) 未反应的碳四烯烃,其含量为 52.47wt%;

[0051] 3) 含量为 25.25wt%的由碳四烯烃转化形成的链烯烃(主要是碳五到碳八);

[0052] 4) 碳五到碳八烷烃,其含量为 11.80wt%;

[0053] 5) 芳烃,其含量为 1wt%。

[0054] (5) 将物流 6 通入混合烯烃和烷烃催化裂解单元,反应温度为 600℃,反应压力为 0.15MPa,液时体积空速为 5h^{-1} ,水蒸气与碳四烷烃和烯烃混合物的进料质量比为 1。在该反应单元中,大部分的碳四以上烯烃和少量烷烃发生催化裂解反应,生成富含丙烯和乙烯的物流 7,其中丙烯含量为 23.7wt%,乙烯含量为 7.4wt%。混合烯烃和烷烃催化裂解单元采用的催化剂是改性的 ZSM-5 分子筛型催化剂,其组成为:磷 3wt%、ZSM-5 分子筛 65wt%(硅铝比为 30)、氧化硅 32wt%,由北京化工研究院生产。

[0055] (5) 将物流 7 冷却到 20℃分离,得到物流 8、物流 9,物流 8 为碳五以下馏分,物流 9 为含有少量碳五的碳六以上馏分。

[0056] (6) 将物流 8 通入精馏塔 2 中进行分离,得到物流 10 和物流 11,物流 10 为碳三以下馏分,物流 11 为碳四碳五混合馏分,将物流 11 和物流 9 混合得到碳四以上馏分的物流

12。

[0057] (7) 将馏分 12 通入碳四烷烃催化裂解单元,反应温度为 650℃、反应压力(表压)为 0.10MPa、体积空速为 3000h⁻¹。在该反应单元中,80%的烷烃发生催化裂解反应,生成富含丙烯、乙烯的物流 13,其中丙烯含量为 22.7wt%,乙烯含量为 35.6wt%。碳四烷烃催化裂解单元采用的催化剂是改性的 ZSM-5 分子筛型催化剂,其组成为:铬 2wt%、ZSM-5 分子筛 98wt%(硅铝比为 30),由北京化工研究院生产。

[0058] (8) 将物流 13 冷却到 20℃,得到物流 14 和物流 15,物流 14 为碳五以下馏分,物流 15 为少量碳五的碳六以上馏分。

[0059] (9) 将物流 14 通入精馏塔 3 中进行分离,得到物流 16 和物流 17,物流 16 为碳三以下馏分,物流 17 为含少量碳五的碳四混合馏分。

[0060] (10) 将物流 4、物流 10、物流 16 混合通入蒸汽裂解装置分离系统的油洗塔、水洗塔或压缩机的裂解气中,以提高蒸汽裂解装置的丙烯和乙烯的产量。

[0061] (11) 将物流 9 送入蒸汽裂解装置分离系统的裂解汽油加氢装置。

[0062] 计算结果表明,在增加一个以蒸汽裂解工艺中产生的碳四烯烃和烷烃混合物为原料的催化裂解系统之后,全厂乙烯总收率为 32.18%,丙烯总收率为 18.19%。如前所述,采用原有的由裂解炉和分离系统组成的蒸汽解工艺,全厂乙烯总收率为 30.97%,全厂丙烯总收率为 15.67%。而增加由蒸汽裂解工艺、碳四烯烃和烷烃混合物催化裂解系统组成的工艺后,全厂乙烯总收率增加 1.21%,丙烯总收率增加 2.52%。

[0063] 实施例 2

[0064] 采用本发明的方法,在比较例 1 的基础上,增加裂解碳四处理系统以提高丙烯和乙烯的产量。该系统以蒸汽裂解装置产生的且经过丁二烯抽提并选择性加氢后的碳四烷烃和烯烃混合物为原料,包括碳四烯烃催化裂解单元、高碳烯烃催化裂解单元、碳四烷烃催化裂解单元和分离单元。具体方法如下:

[0065] (1) 将比较例 1 中的碳四烯烃和烷烃混合物原料经催化加氢除去其中少量的丁二烯后,送入碳四烯烃催化裂解单元,原料中的碳四烯烃在催化剂的作用下发生催化裂解反应,反应温度为 520℃、反应压力(表压)为 0.20MPa、空速为 3h⁻¹。70%的碳四烯烃发生催化裂解反应,生成丙烯、乙烯等低碳烯烃和其他烃类副产物,原料转变为富含丙烯、乙烯的物流 1,其中丙烯含量为 30.7wt%,乙烯含量为 9.6wt%。碳四烯烃催化裂解单元采用的催化剂是改性的 ZSM-5 分子筛型催化剂,其组成为:磷 3wt%、镧 1wt%、ZSM-5 分子筛 70wt%(硅铝比为 100,粒径为 500nm)、氧化硅 26wt%,由北京化工研究院生产。

[0066] (2) 将物流 1 冷却到 20℃分离,得到物流 2 和物流 3,其中物流 2 为碳五以下馏分,物流 3 为含有少量碳五的碳六以上馏分。

[0067] (3) 将物流 2 通入该催化裂解系统中的精馏塔 1 中进行分离,得到物流 4 和物流 5,物流 4 为碳三以下组份,物流 5 为碳四以上馏分。

[0068] (4) 将物流 3 与物流 5 混合混合,得到物流 6,物流 6 组成如下:

[0069] 1) 未参与反应的丁烷,其含量为 7.56wt%;

[0070] 2) 未反应的碳四烯烃,其含量为 52.47wt%;

[0071] 3) 含量为 25.25wt%的由碳四烯烃转化形成的链烯烃(主要是碳五到碳八);

[0072] 4) 碳五到碳八烷烃,其含量为 11.80wt%;

[0073] 5) 芳烃,其含量为 1wt%。

[0074] (5) 将物流 6 通入混合烯烃和烷烃催化裂解单元,反应温度为 600℃,反应压力为 0.15MPa,液时体积空速为 5h^{-1} ,水蒸气与碳四烷烃和烯烃混合物的进料质量比为 1。在该反应单元中,大部分的碳四以上烯烃和少量烷烃发生催化裂解反应,生成富含丙烯和乙烯的物流 7,其中丙烯含量为 23.7wt%,乙烯含量为 7.4wt%。混合烯烃和烷烃催化裂解单元采用的催化剂是改性的 ZSM-5 分子筛型催化剂,其组成为:磷 3wt%、ZSM-5 分子筛 65wt% (硅铝比为 30)、氧化硅 32wt%,由北京化工研究院生产。

[0075] (5) 将物流 7 冷却到 20℃分离,得到物流 8、物流 9,物流 8 为碳五以下馏分,物流 9 为含有少量碳五的碳六以上馏分。

[0076] (6) 将物流 8 通入精馏塔 2 中进行分离,得到物流 10 和物流 11,物流 10 为碳三以下馏分,物流 11 为含 20wt%碳五的碳四混合馏分。

[0077] (7) 将馏分 11 通入碳四烷烃催化裂解单元,反应温度为 650℃、反应压力(表压)为 0.10MPa、体积空速为 3000h^{-1} 。在该反应单元中,80%的烷烃发生催化裂解反应,生成富含丙烯、乙烯的物流 12,其中丙烯含量为 19.8wt%,乙烯含量为 23.8wt%。碳四烷烃催化裂解单元采用的催化剂是改性的 ZSM-5 分子筛型催化剂,其组成为:铬 2wt%、ZSM-5 分子筛 98wt% (硅铝比为 30),由北京化工研究院生产。

[0078] (8) 将物流 12 冷却到 20℃,得到物流 13 和物流 14,物流 13 为碳五以下馏分,物流 14 为含有少量碳五的碳六以上馏分。

[0079] (9) 将物流 13 通入精馏塔 3 中进行分离,得到物流 15 和物流 16,物流 15 为碳三以下馏分,物流 16 为含少量碳五的碳四混合馏分。

[0080] (10) 将物流 4、物流 10、物流 15 混合通入蒸汽裂解装置分离系统的油洗塔、水洗塔或压缩机的裂解气中,以提高蒸汽裂解装置的丙烯和乙烯的产量。

[0081] (11) 将物流 9 送入蒸汽裂解装置分离系统的裂解汽油加氢装置。

[0082] 计算结果表明,在增加一个以蒸汽裂解工艺中产生的碳四烯烃和烷烃混合物为原料的催化裂解系统之后,全厂乙烯总收率为 31.70%,丙烯总收率为 17.90%。如前所述,采用原有的由裂解炉和分离系统组成的蒸汽解工艺,全厂乙烯总收率为 30.97%,全厂丙烯总收率为 15.67%。而增加由蒸汽裂解工艺、碳四烯烃和烷烃混合物催化裂解系统组成的工艺后,全厂乙烯总收率增加 0.73%,丙烯总收率增加 2.23%。

[0083] 由此可见,在原有的蒸汽裂解工艺过程中,增加以蒸汽热裂解工艺中产生的碳四烯烃和烷烃混合物为原料的裂解碳四处理系统,在增加少量催化裂解反应器的情况下,充分利用乙烯厂的裂解产物回收分离系统,对增产的产物馏分进行回收,能够使全厂乙烯和丙烯产率得到明显提高,有利于企业提高经济效益。