



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104557368 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201310512661. 8

C07C 15/06(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 10. 28

C07C 15/08(2006. 01)

(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上海石
油化工研究院

(72) 发明人 李晓红 钟思青 金永明 俞志楠

(51) Int. Cl.

C07C 1/20(2006. 01)

C07C 4/04(2006. 01)

C07C 11/04(2006. 01)

C07C 11/06(2006. 01)

C07C 15/04(2006. 01)

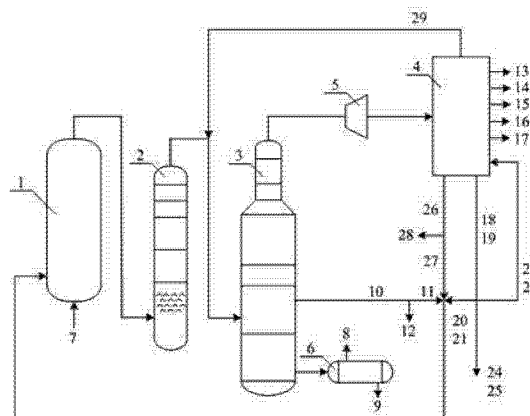
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的系统及其方法

(57) 摘要

本发明涉及一种多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的系统及其方法,主要解决现有技术中原料单一,芳烃收率低,产品结构不能根据市场需求灵活调变的问题。本发明通过包括芳构化反应器(1)、急冷塔(2)、分离塔(3)、蒸汽裂解单元(4)的系统,芳构化反应器(1)生成的产物依次进入急冷塔(2)和分离塔(3),分离塔(3)得到的气态产物经压缩机(5)进入蒸汽裂解单元(4)的分离系统,分离塔(3)和蒸汽裂解单元(4)的分离系统得到的部分乙烷(20)、丙烷(21)、C4 抽余液(27)、C5 和 C6 非芳(11)作为循环物料返回芳构化反应器(1)作为循环物料返回芳构化反应器(1)的技术方案,较好地解决了该问题,可用于乙烯、丙烯和芳烃工业生产中。



1. 一种多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的系统,包括芳构化反应器(1)、急冷塔(2)、分离塔(3)、蒸汽裂解单元(4),芳构化反应器(1)生成的产物依次进入急冷塔(2)和分离塔(3),分离塔(3)得到的气态产物经压缩机(5)进入蒸汽裂解单元(4)的分离系统,分离塔(3)和蒸汽裂解单元(4)的分离系统得到的部分乙烷(20)、丙烷(21)、C4 抽余液(27)、C5 和 C6 非芳(11)作为循环物料返回芳构化反应器(1)。

2. 根据权利要求 1 所述的多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的系统,其特征在于:甲醇和 / 或二甲醚以及循环物料在芳构化反应器(1)转化为包括乙烯、丙烯和芳烃的产物;芳构化反应器(1)生成的产物在急冷塔(2)中冷却;急冷塔(2)出来的产物及蒸汽裂解单元(4)得到的裂解汽油在分离塔(3)中分离为水、气态烃、C5 和 C6 非芳、混合芳烃;烃类原料在蒸汽裂解单元裂解,并分离为氢气、甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、丁二烯、C4 抽余液、裂解汽油。

3. 一种多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的方法,采用权利要求 1 或 2 所述的系统,所述的方法包括以下几个步骤:

a) 甲醇和 / 或二甲醚以及循环物料在芳构化反应器(1)中和芳构化催化剂接触反应,生成以乙烯、丙烯和芳烃为主的产物;

b) 芳构化反应器(1)得到的产物进入急冷塔(2)冷却;

c) 经急冷塔(2)冷却后的产物和蒸汽裂解单元(4)得到的裂解汽油(29)一起进入分离塔(3),塔顶分离出气态烃,塔中部分分离出 C5 和 C6 非芳(10),塔底分离出产物进入油水分离器(6),分离为混合芳烃(8)和水(9),混合芳烃(8)作为产品输出系统;

d) 气态烃经压缩机(5)加压后,进入蒸汽裂解单元(4)的分离系统;

e) 蒸汽裂解单元(4)将烃类原料裂解、分离为氢气(13)、甲烷(14)、乙烯(15)、乙烷(18)、丙烯(16)、丙烷(19)、丁二烯(17)、C4 抽余液(26)、裂解汽油(29),其中氢气(13)、甲烷(14)、乙烯(15)、丙烯(16)、丁二烯(17)作为产品输出系统;

f) 部分乙烷(20)、丙烷(21)、C4 抽余液(27)以及分离塔(3)得到的部分 C5 和 C6 非芳(11)作为循环物料返回芳构化反应器(1),部分乙烷(22)、丙烷(23)作为循环物料返回蒸汽裂解单元(4),剩余乙烷(24)或全部乙烷(18)、剩余丙烷(25)或全部丙烷(19)、剩余 C4 抽余液(28)或全部 C4 抽余液(26)、剩余 C5 和 C6 非芳(12)或全部 C5 和 C6 非芳(10)作为产品输出系统;

g) 蒸汽裂解单元(4)得到的裂解汽油(29)进入分离塔(3)。

4. 根据权利要求 3 所述的多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的方法,其特征在于芳构化反应器(1)采用固定床反应器、移动床反应器、流化床反应器或带再生器的循环流化床反应器。

5. 根据权利要求 3 所述的多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的方法,其特征在于芳构化催化剂的活性组分为 ZSM-5、ZSM-23、ZSM-11、 β 沸石、Y 沸石或相互间形成的复合分子筛;载体为高岭土、氧化铝、二氧化硅;活性组分和载体的质量比为(10~50):(50~90)。

6. 根据权利要求 5 所述的多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的方法,其特征在于芳构化催化剂负载有 Zn、Ag、P、Ga、Cu、Mn、Mg 中一种或多种元素或其氧化物,以催化剂的重量百分比计,其含量为 0.01~15 重量%。

7. 根据权利要求 5 所述的多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的方法,其特征在于芳构化催化剂的活性组分选自 ZSM-5 分子筛,以催化剂的重量百分比计,催化剂上负载 0.01~5 重量 % 的 Zn 元素或其氧化物,0.1~8 重量 % 的 P 元素或其氧化物。

8. 根据权利要求 3 所述的多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的方法,其特征在于芳构化反应器(1)的反应温度为 400~550℃,以表压计反应压力为 0~0.5MPa,重量空速为 0.1~15 h⁻¹。

9. 根据权利要求 3 所述的多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的方法,其特征在于蒸汽裂解单元(4)和芳构化反应器(1)的进料重量比例为(10~90):(90~10)。

10. 根据权利要求 6 所述的多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的方法,其特征在于芳构化反应器(1)的反应温度为 440~500℃,以表压计反应压力为 0.1~0.4 MPa,重量空速为 0.1~10 h⁻¹。

多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的系统及其方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的系统及其方法。

背景技术

[0002] 乙烯、丙烯和芳烃(尤其是三苯,苯 Benzene、甲苯 Toluene、二甲苯 Xylene,即 BTX)是重要的基本有机合成原料。受下游衍生物需求的驱动,乙烯、丙烯和芳烃的市场需求持续增长。

[0003] 以液体烃(如石脑油、柴油、二次加工油)为原料的蒸汽裂解工艺是乙烯、丙烯和芳烃的主要生产工艺。该工艺属于石油路线生产技术,近年来,由于石油资源有限的供应量及较高的价格,原料成本不断增加。受之因素,替代原料制备乙烯、丙烯和芳烃技术引起越来越广泛地关注。其中,对于煤基甲醇、二甲醚原料,由于我国煤炭资源丰富,正逐渐成为一种重要的化工生产原料,成为石油原料的重要补充。因此,考虑在乙烯、丙烯和芳烃的生产中引入甲醇、二甲醚原料,从而降低原料成本,提高市场竞争力和抗风险能力。

[0004] 在各种现有的甲醇、二甲醚催化转化技术中,甲醇/二甲醚制芳烃的产物中同时包括乙烯、丙烯和芳烃。该技术最初见于 1977 年 Mobil 公司的 Chang 等人(Journal of Catalysis, 1977, 47, 249)报道了在 ZSM-5 分子筛催化剂上甲醇及其含氧化合物转化制备芳烃等碳氢化合物的方法。1985 年, Mobil 公司在其申请的美国专利 US1590321 中,首次公布了甲醇、二甲醚转化制芳烃的研究结果,该研究采用含磷为 2.7 重量%的 ZSM-5 分子筛为催化剂,反应温度为 400~450℃,甲醇、二甲醚空速 1.3(克/小时)/克催化剂。

[0005] 关于甲醇转化制芳烃催化剂方面的专利较多,如中国专利 CN102372535、CN102371176、CN102371177、CN102372550、CN102372536、CN102371178、CN102416342、CN101550051,美国专利 US4615995、US2002/0099249A1 等。这些专利主要围绕金属改性的 ZSM-5 分子筛催化剂,改性金属包括 Zn、Ga、Ag、Cu、Mn 等。

[0006] 美国专利 US4686312,中国专利 ZL101244969、ZL1880288、CN101602646、CN101823929、CN101671226、CN102199069、CN102199446、CN1880288 等公开了多种甲醇制芳烃的工艺路线。这些专利以芳烃为目的产物,专利 CN102775261、CN102146010、CN102531821、CN102190546、CN102372537 在甲醇制芳烃的同时联产低碳烯烃、汽油等其他产物。

[0007] 其中,专利 CN102775261 公开的多功能甲醇加工方法及装置利用甲醇生产低碳烯烃、汽油、芳烃。该方法采用两步法生产工艺,第一步甲醇原料在专用催化剂 1 作用下生产低碳烯烃,第二步将含低碳烯烃的反应气经换热、急冷、洗涤处理后,在专用催化剂 2 的作用下合成芳烃和或汽油。两个反应过程的反应器可为固定床或流化床。该方法采用两步法,工艺流程复杂。

[0008] 专利 CN102146010 公开的是以甲醇为原料生产低碳烯烃及芳烃并联产汽油的工艺。以甲醇为原料并采用分子筛催化剂经甲醇烃化反应和芳构化反应生产低碳烯烃及芳烃并联产汽油。甲醇烃化反应和芳构化反应的反应器为各种类型的固定床反应器,压力

0.01~0.5 兆帕,温度 180~600℃。总液收大于 70 重量%,三苯收率大于 90 重量%。该方法也采用两个反应器,工艺流程复杂。

[0009] 专利 CN102531821 公开的是甲醇和石脑油共进料生产低碳烯烃和 / 或芳烃的方法,采用负载 2.2~6.0 重量%La 和 1.0~2.8 重量%P 的 ZSM-5 催化剂,可采用固定床反应器或流化床反应器。反应温度为 550~670℃,空速 1.0~5 (克 / 小时) / 克催化剂。该方法的三烯收率较高,但 BTX 收率低,只有 5~17 重量%。

[0010] 专利 CN102372537 和 CN102190546 公开了甲醇转化制丙烯和芳烃的方法。这两项专利是在甲醇转化制丙烯技术的基础上发展而来,丙烯是主目的产物,芳烃收率较低。

[0011] 上述甲醇制芳烃的专利技术均存在工艺流程复杂,乙烯、丙烯收率低的问题。另外,对于蒸汽裂解工艺,乙烯、丙烯是主要目的产物,收率高于 40 重量%,芳烃属于副产物,收率为 10~16 重量%,比较低,而且产物结构难以根据市场需求灵活调整。为此,本发明针对性地提出了技术方案,解决了上述问题。

发明内容

[0012] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中原料单一,芳烃收率低,产品结构不能根据市场需求灵活调变的问题,提供一种多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的系统。该系统具有芳烃收率高、可根据市场需求灵活调整产品结构的优点。

[0013] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题之一相对应的方法。

[0014] 为解决上述问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的系统,包括芳构化反应器 1、急冷塔 2、分离塔 3、蒸汽裂解单元 4,芳构化反应器 1 生成的产物依次进入急冷塔 2 和分离塔 3,分离塔 3 得到的气态产物经压缩机 5 进入蒸汽裂解单元 4 的分离系统,分离塔 3 和蒸汽裂解单元 4 的分离系统得到的部分乙烷 20、丙烷 21、C4 抽余液 27、C5 和 C6 非芳 11 作为循环物料返回芳构化反应器 1。

[0015] 上述技术方案中,芳构化反应器 1,用于将甲醇和 / 或二甲醚以及循环物料转化为包括乙烯、丙烯和芳烃为主的产物;急冷塔 2,冷却芳构化反应器 1 生成的产物;分离塔 3,将急冷塔 2 出来的产物及蒸汽裂解单元 4 得到的裂解汽油分离为水、气态烃、C5 和 C6 非芳、混合芳烃;蒸汽裂解单元 4,将烃类原料裂解、分离为氢气、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、丁二烯、C4 抽余液、裂解汽油。

[0016] 上述技术方案中,甲醇和 / 或二甲醚以及循环物料在芳构化反应器 1 转化为包括乙烯、丙烯和芳烃的产物;芳构化反应器 1 生成的产物在急冷塔 2 中冷却;急冷塔 2 出来的产物及蒸汽裂解单元 4 得到的裂解汽油在分离塔 3 中分离为水、气态烃、C5 和 C6 非芳、混合芳烃;烃类原料在蒸汽裂解单元裂解,并分离为氢气、甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、丁二烯、C4 抽余液、裂解汽油。

[0017] 为解决上述问题之二,本发明采用的技术方案如下:一种多类型原料耦合转化制乙烯、丙烯和芳烃的方法,采用上述的系统,所述的方法包括以下几个步骤:

a) 甲醇和 / 或二甲醚以及循环物料在芳构化反应器 1 中和芳构化催化剂接触反应,生成以乙烯、丙烯和芳烃为主的产物;

b) 芳构化反应器 1 得到的产物进入急冷塔 2 冷却;

c) 经急冷塔 2 冷却后的产物和蒸汽裂解单元 4 得到的裂解汽油 29 一起进入分离塔 3,

塔顶分离出气态烃,塔中部分分离出 C5 和 C6 非芳 10,塔底分离出产物进入油水分离器 6,分离为混合芳烃 8 和水 9,混合芳烃 8 作为产品输出系统;

d) 气态烃经压缩机 5 加压后,进入蒸汽裂解单元 4 的分离系统;

e) 蒸汽裂解单元 4 将烃类原料裂解、分离为氢气 13、甲烷 14、乙烯 15、乙烷 18、丙烯 16、丙烷 19、丁二烯 17、C4 抽余液 26、裂解汽油 29,其中氢气 13、甲烷 14、乙烯 15、丙烯 16、丁二烯 17 作为产品输出系统;

f) 部分乙烷 20、丙烷 21、C4 抽余液 27 以及分离塔 3 得到的部分 C5 和 C6 非芳 11 作为循环物料返回芳构化反应器 1,部分乙烷 22、丙烷 23 作为循环物料返回蒸汽裂解单元 4,剩余乙烷 24 或全部乙烷 18、剩余丙烷 25 或全部丙烷 19、剩余 C4 抽余液 28 或全部 C4 抽余液 26、剩余 C5 和 C6 非芳 12 或全部 C5 和 C6 非芳 10 作为产品输出系统;

g) 蒸汽裂解单元 4 得到的裂解汽油 29 进入分离塔 3。

[0018] 上述技术方案中,芳构化反应器 1 采用固定床反应器、移动床反应器、流化床反应器或带再生器的循环流化床反应器,优选流化床反应器或带再生器的循环流化床反应器。

[0019] 上述技术方案中,芳构化催化剂的活性组分为 ZSM-5、ZSM-23、ZSM-11、 β 、Y 或相互间形成的复合分子筛;载体为高岭土、氧化铝、二氧化硅;活性组分和载体的质量比为 (10~50):(50~90)。

[0020] 上述技术方案中,芳构化催化剂负载有 Zn、Ag、P、Ga、Cu、Mn、Mg 中一种或多种元素或其氧化物,以催化剂的重量百分比计,其含量为 0.01~15 重量%。

[0021] 上述技术方案中,芳构化催化剂的活性组分选自 ZSM-5 分子筛,以催化剂的重量百分比计,催化剂上负载 0.01~5wt% 的 Zn 元素或其氧化物,0.1~8wt% 的 P 元素或其氧化物。

[0022] 上述技术方案中,芳构化反应器 1 的反应温度为 400~550℃,以表压计反应压力为 0~0.5MPa,重量空速为 0.1~15 h⁻¹,优选反应温度为 440~500℃,以表压计反应压力为 0.1~0.4MPa,重量空速为 0.1~10 h⁻¹。

[0023] 上述技术方案中,蒸汽裂解单元的烃类原料可为乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、石脑油、柴油、二次加工油,优选乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、石脑油。

[0024] 上述技术方案中,蒸汽裂解单元的分离系统可为顺序分离流程、前脱丙烷流程及前脱乙烷流程。

[0025] 上述技术方案中,蒸汽裂解单元和芳构化反应器的进料重量比例为 (10~90):(90~10),可根据乙烯、丙烯、芳烃的市场需要,通过调节蒸汽裂解工艺和芳构化反应器的原料比例来调整系统的产品结构,实现最大量乙烯和丙烯,最大量芳烃,乙烯、丙烯和芳烃联产三种操作模式。

[0026] 本发明提供的顺序分离流程技术方案:甲醇和 / 或二甲醚以及循环物料在芳构化反应器 1 中和芳构化催化剂接触反应,生成以乙烯、丙烯和芳烃为主的产物;芳构化反应器 1 得到的产物进入急冷塔 2 冷却;经急冷塔 2 冷却后的产物和蒸汽裂解单元 4 得到的裂解汽油 18 一起进入分离塔 3,塔顶分离出气态烃,塔中部分分离出 C5 和 C6 非芳 10,塔底分离出产物进入油水分离器 6,分离为混合芳烃 8 和水 9,混合芳烃 8 作为产品输出系统;部分 C5 和 C6 非芳 11 返回芳构化反应器 1,剩余 C5 和 C6 非芳 12 或全部 C5 和 C6 非芳 10 作为产品输出系统;气态烃经压缩机 5 加压后,进入蒸汽裂解单元 4 中的脱甲烷塔 30,脱甲烷塔 30 塔顶分离出氢气 13、甲烷 14,塔底产物进入脱乙烷塔 31;脱乙烷塔 31 塔顶的 C2 产品进入乙烯精

馏塔 32,塔底的碳数高于 2 以上的烃进入脱丙烷塔 33;乙烯精馏塔 32 塔顶分离出乙烯 15,塔底分离出乙烷 18;脱丙烷塔 33 塔顶分离出的 C3 进入丙烯精馏塔 34,塔底分离出的碳数高于 3 的烃进入脱丁烷塔 35;脱丁烷塔 35 塔顶分离出混合 C4,塔底分离出裂解汽油;混合 C4 经丁二烯抽提装置 36 抽提出丁二烯 17 后得到 C4 抽余液 26;丙烯精馏塔 34 塔顶分离出丙烯 16,塔底分离出丙烷 19;其中氢气 13、甲烷 14、乙烯 15、丙烯 16、丁二烯 17 作为产品输出系统;部分乙烷 20、丙烷 21、C4 抽余液 27 以及分离塔 3 得到的部分 C5 和 C6 非芳 11 作为循环物料返回芳构化反应器 1,部分乙烷 22、丙烷 23 作为循环物料返回蒸汽裂解单元 4,剩余乙烷 24 或全部乙烷 18、剩余丙烷 25 或全部丙烷 19、剩余 C4 抽余液 28 或全部 C4 抽余液 26、剩余 C5 和 C6 非芳 12 或全部 C5 和 C6 非芳 10 作为产品输出系统。

[0027] 本发明提供的前脱乙烷流程技术方案:甲醇和 / 或二甲醚以及循环物料在芳构化反应器 1 中和芳构化催化剂接触反应,生成以乙烯、丙烯和芳烃为主的产物;芳构化反应器 1 得到的产物进入急冷塔 2 冷却;经急冷塔 2 冷却后的产物和蒸汽裂解单元 4 得到的裂解汽油 29 一起进入分离塔 3,塔顶分离出气态烃,塔中部分分离出 C5 和 C6 非芳 10,塔底分离出产物进入油水分离器 6,分离为混合芳烃 8 和水 9,混合芳烃 8 作为产品输出系统;部分 C5 和 C6 非芳 11 返回芳构化反应器 1,剩余 C5 和 C6 非芳 12 或全部 C5 和 C6 非芳 10 作为产品输出系统;气态烃经压缩机 5 加压后,进入蒸汽裂解单元 4 中的脱乙烷塔 31;脱乙烷塔 31 塔顶的产品进入脱甲烷塔 30,塔底产品进入脱丙烷塔 33;脱甲烷塔 30 塔顶分离出氢气 13、甲烷 14,塔底产物进入乙烯精馏塔 32;乙烯精馏塔 32 塔顶分离出乙烯 15,塔底分离出乙烷 18;脱丙烷塔 33 塔顶分离出的 C3 进入丙烯精馏塔 34,塔底分离出的碳数高于 3 的烃进入脱丁烷塔 35;脱丁烷塔 35 塔顶分离出混合 C4,塔底分离出裂解汽油;混合 C4 经丁二烯抽提装置 36 抽提出丁二烯 17 后得到 C4 抽余液 26;丙烯精馏塔 34 塔顶分离出丙烯 16,塔底分离出丙烷 19;其中氢气 13、甲烷 14、乙烯 15、丙烯 16、丁二烯 17 作为产品输出系统;部分乙烷 20、丙烷 21、C4 抽余液 27 以及分离塔 3 得到的部分 C5 和 C6 非芳(11)作为循环物料返回芳构化反应器 1,部分乙烷 22、丙烷 23 作为循环物料返回蒸汽裂解单元 4,剩余乙烷 24 或全部乙烷 18、剩余丙烷 25 或全部丙烷 19、剩余 C4 抽余液 28 或全部 C4 抽余液 26、剩余 C5 和 C6 非芳 12 或全部 C5 和 C6 非芳 10 作为产品输出系统。

[0028] 本发明提供的前脱丙烷流程技术方案:甲醇和 / 或二甲醚以及循环物料在芳构化反应器 1 中和芳构化催化剂接触反应,生成以乙烯、丙烯和芳烃为主的产物;芳构化反应器 1 得到的产物进入急冷塔 2 冷却;经急冷塔 2 冷却后的产物和蒸汽裂解单元 4 得到的裂解汽油 29 一起进入分离塔 3,塔顶分离出气态烃,塔中部分分离出 C5 和 C6 非芳 10,塔底分离出产物进入油水分离器 6,分离为混合芳烃 8 和水 9,混合芳烃 8 作为产品输出系统;部分 C5 和 C6 非芳 11 返回芳构化反应器 1,剩余 C5 和 C6 非芳 12 或全部 C5 和 C6 非芳 10 作为产品输出系统;气态烃经压缩机 5 加压后,进入蒸汽裂解单元 4 中的脱丙烷塔 33;脱丙烷塔 33 塔顶的产品进入脱甲烷塔 30,塔底分离出的碳数高于 3 的烃进入脱丁烷塔 35;脱丁烷塔 35 塔顶分离出混合 C4,塔底分离出裂解汽油;混合 C4 经丁二烯抽提装置 36 抽提出丁二烯 17 后得到 C4 抽余液 26;脱甲烷塔 30 塔顶分离出氢气 13、甲烷 14,塔底产物进入脱乙烷塔 31;脱乙烷塔 31 塔顶的 C2 产品进入乙烯精馏塔 32,塔底的碳数高于 2 的烃进入丙烯精馏塔 34;乙烯精馏塔 32 塔顶分离出乙烯 15,塔底分离出乙烷 18;丙烯精馏塔 34 塔顶分离出丙烯 16,塔底分离出丙烷 19;其中氢气 13、甲烷 14、乙烯 15、丙烯 16、丁二烯 17 作为产品输出系统;

部分乙烷 20、丙烷 21、C4 抽余液 27 以及分离塔 3 得到的部分 C5 和 C6 非芳 11 作为循环物料返回芳构化反应器 1, 部分乙烷 22、丙烷 23 作为循环物料返回蒸汽裂解单元 4, 剩余乙烷 24 或全部乙烷 18、剩余丙烷 25 或全部丙烷 19、剩余 C4 抽余液 28 或全部 C4 抽余液 26、剩余 C5 和 C6 非芳 12 或全部 C5 和 C6 非芳 10 作为产品输出系统。

[0029] 本发明通过将蒸汽裂解制乙烯、丙烯过程和甲醇和 / 或二甲醚转化制芳烃过程有机地耦合在一起, 充分发挥两个过程分别在乙烯、丙烯生产和芳烃生产方面的优势, 实现乙烯、丙烯以及芳烃收率高的目的。同时, 还可以根据乙烯、丙烯、芳烃的市场需求, 调整两个过程的生产负荷, 实现经济效益最大化。由于两个过程产物组成有一定的共性, 本发明中两个反应过程共用部分分离系统, 可以有效节约投资, 实现节能减排。

[0030] 采用本发明的顺序分离流程技术方案, 所述芳构化反应器采用带再生器的循环流化床反应器; 所述芳构化反应器的反应温度为 480℃, 以表压计反应压力为 0.13MPa, 重量空速为 1 h⁻¹; 所述芳构化催化剂的活性组分为 ZSM-5 分子筛, 在催化剂上的含量为 35 重量%, 催化剂负载 Zn、P, 在催化剂上的含量分别为 5% 重量和 3 重量%; 所述蒸汽裂解单元采用石脑油进料, 芳构化反应器采用甲醇进料, 进料重量比为 50:50; 所述蒸汽裂解单元的裂解温度为 950℃。乙烯 + 丙烯总收率可达到 53% 重量, 芳烃收率为 35 重量%, BTX 收率为 25 重量%, 取得了较好的技术效果。

附图说明

[0031] 图 1 为本发明所述技术方案的流程示意图。

[0032] 图 2 为本发明所述顺序分离流程技术方案中蒸汽裂解单元 4 的分离系统流程示意图;

图 3 为本发明所述前脱乙烷流程技术方案中蒸汽裂解单元 4 的分离系统流程示意图;

图 4 为本发明所述前脱丙烷流程技术方案中蒸汽裂解单元 4 的分离系统流程示意图。

[0033] 图 1~4 中 1 为芳构化反应器; 2 为急冷塔; 3 为分离塔; 4 为蒸汽裂解单元; 5 为压缩机; 6 为油水分离器; 7 为甲醇和 / 或二甲醚; 8 为混合芳烃; 9 为水; 10 为 C5 和 C6 非芳; 11 为返回芳构化反应器的 C5 和 C6 非芳; 12 为输出系统的 C5 和 C6 非芳; 13 为氢气; 14 为甲烷; 15 为乙烯; 16 为丙烯; 17 为丁二烯; 18 为乙烷; 19 为丙烷; 20 为返回芳构化反应器的乙烷; 21 为返回芳构化反应器的丙烷; 22 为返回蒸汽裂解单元的乙烷; 23 为返回蒸汽裂解单元的丙烷; 24 为输出系统的乙烷; 25 为输出系统的丙烷; 26 为 C4 抽余液; 27 为返回芳构化反应器的 C4 抽余液; 28 为输出系统的 C4 抽余液; 29 为裂解汽油; 30 为脱甲烷塔; 31 为脱乙烷塔; 32 为乙烯精馏塔; 33 为脱丙烷塔; 34 为丙烯精馏塔; 35 为脱丁烷塔; 36 丁二烯抽提装置。

[0034] 图 1 中甲醇和 / 或二甲醚以及循环物料在芳构化反应器 1 中和芳构化催化剂接触反应, 生成以乙烯、丙烯和芳烃为主的产物; 芳构化反应器 1 得到的产物进入急冷塔 2 冷却; 经急冷塔 2 冷却后的产物和蒸汽裂解单元 4 得到的裂解汽油 29 一起进入分离塔 3, 塔顶分离出气态烃, 塔中部分分离出 C5 和 C6 非芳 10, 塔底分离出产物进入油水分离器 6, 分离为混合芳烃 8 和水 9, 混合芳烃 8 作为产品输出系统; 气态烃经压缩机 5 加压后, 进入蒸汽裂解单元 4 的分离系统; 蒸汽裂解单元 4 将烃类原料裂解、分离为氢气 13、甲烷 14、乙烯 15、乙烷 18、丙烯 16、丙烷 19、丁二烯 17、C4 抽余液 26、裂解汽油 29, 其中氢气 13、甲烷 14、乙烯

15、丙烯 16、丁二烯 17 作为产品输出系统；部分乙烷 20、丙烷 21、C4 抽余液 27 以及分离塔 3 得到的部分 C5 和 C6 非芳 11 作为循环物料返回芳构化反应器 1，部分乙烷 22、丙烷 23 作为循环物料返回蒸汽裂解单元 4，剩余乙烷 24 或全部乙烷 18、剩余丙烷 25 或全部丙烷 19、剩余 C4 抽余液 28 或全部 C4 抽余液 26、剩余 C5 和 C6 非芳 12 或全部 C5 和 C6 非芳 10 作为产品输出系统；蒸汽裂解单元 4 得到的裂解汽油 29 进入分离塔 3。

[0035] 图 2 中经压缩机 5 压缩的产物进入蒸汽裂解单元 4 中的脱甲烷塔 30，脱甲烷塔 30 塔顶分离出氢气 13、甲烷 14，塔底产物进入脱乙烷塔 31；脱乙烷塔 31 塔顶的 C2 产品进入乙烯精馏塔 32，塔底的碳数高于 2 以上的烃进入脱丙烷塔 33；乙烯精馏塔 32 塔顶分离出乙烯 15，塔底分离出乙烷 18；脱丙烷塔 33 塔顶分离出的 C3 进入丙烯精馏塔 34，塔底分离出的碳数高于 3 的烃进入脱丁烷塔 35；脱丁烷塔 35 塔顶分离出混合 C4，塔底分离出裂解汽油；混合 C4 经丁二烯抽提装置 36 抽提出丁二烯 17 后得到 C4 抽余液 26；丙烯精馏塔 34 塔顶分离出丙烯 16，塔底分离出丙烷 19。

[0036] 图 3 中经压缩机 5 压缩的产物进入蒸汽裂解单元 4 中的脱乙烷塔 31；脱乙烷塔 31 塔顶的产品进入脱甲烷塔 30，塔底产品进入脱丙烷塔 33；脱甲烷塔 30 塔顶分离出氢气 13、甲烷 14，塔底产物进入乙烯精馏塔 32；乙烯精馏塔 32 塔顶分离出乙烯 15，塔底分离出乙烷 18；脱丙烷塔 33 塔顶分离出的 C3 进入丙烯精馏塔 34，塔底分离出的碳数高于 3 的烃进入脱丁烷塔 35；脱丁烷塔 35 塔顶分离出混合 C4，塔底分离出裂解汽油；混合 C4 经丁二烯抽提装置 36 抽提出丁二烯 17 后得到 C4 抽余液 26；丙烯精馏塔 34 塔顶分离出丙烯 16，塔底分离出丙烷 19。

[0037] 图 4 中经压缩机 5 压缩的产物进入蒸汽裂解单元 4 中的脱丙烷塔 33；脱丙烷塔 33 塔顶的产品进入脱甲烷塔 30，塔底分离出的碳数高于 3 的烃进入脱丁烷塔 35；脱丁烷塔 35 塔顶分离出混合 C4，塔底分离出裂解汽油；混合 C4 经丁二烯抽提装置 36 抽提出丁二烯 17 后得到 C4 抽余液 26；脱甲烷塔 30 塔顶分离出氢气 13、甲烷 14，塔底产物进入脱乙烷塔 31；脱乙烷塔 31 塔顶的 C2 产品进入乙烯精馏塔 32，塔底的碳数高于 2 的烃进入丙烯精馏塔 34；乙烯精馏塔 32 塔顶分离出乙烯 15，塔底分离出乙烷 18；丙烯精馏塔 34 塔顶分离出丙烯 16，塔底分离出丙烷 19。

[0038] 下面通过具体实施方式对本发明作进一步的阐述。

[0039]

具体实施方式

[0040] 【实施例 1】

采用顺序分离流程的技术方案。

[0041] 芳构化反应器采用循环流化床反应器。该装置的操作步骤包括：(1) 原料进入反应器中，与再生催化剂接触反应，生成含有低碳烯烃的产品，携带待生催化剂经过气固快速分离器进入沉降器；(2) 旋风分离器分离出来的大部分催化剂进入沉降器，而气相产品以及部分未被旋风分离器分离的催化剂进入下一级旋风分离器进行再次分离；(3) 气相产品经出口管线进入后续的分馏部分；(4) 沉降器内待生催化剂经过汽提段汽提后经待生斜管和待生滑阀，进入再生器中烧炭再生，焦炭燃烧生成的烟气经再生器内旋风分离器排出系统；(5) 再生完成的催化剂进入反应器中参与反应。

[0042] 芳构化反应器的反应条件为：温度 480℃，以表压计反应压力 0.3 兆帕，重量空速 0.5（克/小时）/克催化剂。以甲醇为原料，采用 Cu-ZSM-5 催化剂。

[0043] Cu-ZSM-5 催化剂的制备步骤：将 ZSM-5 分子筛、载体和粘结剂机械混合，加入适量水、HCl，控制 PH 值不小于 3，浆液搅拌均匀后于 500℃ 下喷雾成型，制成 60~300 目的 ZSM-5 催化剂中间体。ZSM-5 分子筛和基质的质量比为 4:6；ZSM-5 分子筛的硅铝分子比为 25；基质为高岭土和三氧化二铝的混合物，两者的质量比为 7:3。将 Cu 离子质量百分含量为 5% 的溶液，以溶液和催化剂的重量比为 1.74:1 进行浸渍，在 120℃ 下干燥 5 小时，再放入马弗炉于 550℃ 下焙烧 6 小时制备成 Cu 元素含量为 8 重量 % 的 Cu-ZSM-5 催化剂。

[0044] 蒸汽裂解单元以石脑油为原料，裂解温度为 900℃，蒸汽和原料质量比为 0.4。

[0045] 蒸汽裂解单元和芳构化反应器的进料重量比为 90:10，反应结果列于表 1 中。

[0046]

【实施例 2】

采用前脱乙烷流程技术方案和实施例 1 中的芳构化反应器。

[0047] 芳构化反应器的反应条件为：温度 550℃，以表压计反应压力 0.5 兆帕，重量空速 15（克/小时）/克催化剂。以二甲醚为原料，采用 Ag-Y-ZSM-23 催化剂。

[0048] Ag-Y-ZSM-23 催化剂的制备步骤：将 Y 分子筛、ZSM-23 分子筛、载体和粘结剂机械混合，加入适量水、HCl，控制 PH 值不小于 3，浆液搅拌均匀后于 500℃ 下喷雾成型，制成 60~300 目的 Y-ZSM-23 催化剂中间体。分子筛和基质的质量比为 1:9；Y 分子筛和 ZSM-23 分子筛质量比为 3:7；Y 分子筛的硅铝分子比为 10；ZSM-23 分子筛的硅铝分子比为 60；基质为高岭土和三氧化二铝的混合物，两者的质量比为 8:2。将 Ag 离子质量百分含量为 1% 的溶液，以溶液和催化剂重量比为 0.1:1 进行浸渍，在 120℃ 下干燥 5 小时，再放入马弗炉于 550℃ 下焙烧 6 小时制备成 Ag 元素含量为 0.1 重量 % 的 Ag-Y-ZSM-23 催化剂。

[0049] 蒸汽裂解单元以丁烷为原料，裂解温度为 970℃，蒸汽和原料质量比为 0.1。

[0050] 蒸汽裂解单元和芳构化反应器的进料重量比为 60:40，反应结果列于表 1 中。

[0051]

【实施例 3】

采用前脱丙烷技术方案和实施例 1 中的芳构化反应器。

[0052] 芳构化反应器的反应条件为：温度 400℃，以表压计反应压力 0 兆帕，重量空速 0.1（克/小时）/克催化剂。以二甲醚为原料，采用 Ga-β 催化剂。

[0053] Ga-β 催化剂的制备步骤：将 β 分子筛、载体和粘结剂机械混合，加入适量水、HCl，控制 PH 值不小于 4，浆液搅拌均匀后于 500℃ 下喷雾成型，制成 60~300 目的 β 催化剂中间体。β 分子筛和基质的质量比为 5:5；β 分子筛的硅铝分子比为 20；基质为高岭土、二氧化硅和三氧化二铝的混合物，三者的质量比为 7:1:2。将 Ga 离子质量百分含量为 2% 的溶液，以溶液和催化剂重量比为 0.4:1 进行浸渍，在 120℃ 下干燥 5 小时，再放入马弗炉于 550℃ 下焙烧 6 小时制备成 Ga 元素含量为 0.8 重量 % 的 Ga-β 催化剂。

[0054] 蒸汽裂解单元以丙烷为原料，裂解温度为 1000℃，蒸汽和原料质量比为 0.08。

[0055] 蒸汽裂解单元和芳构化反应器的进料重量比为 80:20，反应结果列于表 1 中。

[0056]

【实施例 4】

采用顺序分离流程技术方案。

[0057] 芳构化反应器为固定床反应器。催化剂床层位于反应器中部,反应原料自上而下进入反应器内进行反应。

[0058] 芳构化反应器的反应条件为:温度 500℃,以表压计反应压力 0.25 兆帕,重量空速 1(克/小时)/克催化剂。以甲醇为原料,采用 Mn-ZSM-11 催化剂。

[0059] Mn-ZSM-11 催化剂的制备步骤:将 ZSM-11 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、HCl,控制 PH 值不小于 3,浆液搅拌均匀后于 500℃下喷雾成型,制成 60~300 目的 ZSM-11 催化剂中间体。ZSM-11 分子筛和基质的质量比为 3:7;ZSM-11 分子筛的硅铝分子比为 50;基质为高岭土和三氧化二铝的混合物,两者的质量比为 7:3。将 Mn 离子质量百分含量为 10%的溶液,以溶液和催化剂的重量比为 1:1 进行浸渍,在 120℃下干燥 5 小时,再放入马弗炉于 550℃下焙烧 6 小时制备成 Mn 元素含量为 9.09 重量%的 Mn-ZSM-11 催化剂。

[0060] 蒸汽裂解单元以乙烷为原料,裂解温度为 1200℃,蒸汽和原料质量比为 0.08。

[0061] 蒸汽裂解单元和芳构化反应器的进料重量比为 70:30,反应结果列于表 1 中。

[0062]

【实施例 5】

采用前脱乙烷流程技术方案和实施例 1 中的芳构化反应器。

[0063] 芳构化反应器的反应条件为:温度 480℃,以表压计反应压力 0.3 兆帕,重量空速 2(克/小时)/克催化剂。以甲醇为原料,采用 Zn-P-ZSM-5 催化剂。

[0064] Zn-P-ZSM-5 催化剂的制备步骤:将 ZSM-5 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、H₃PO₄,控制 PH 值不小于 3,浆液搅拌均匀后于 500℃下喷雾成型,制成 60~300 目的 P-ZSM-5 催化剂中间体。H₃PO₄ 溶液的浓度为 1 重量%,溶液和分子筛的重量比为 1.53:1。ZSM-5 分子筛和基质的质量比为 3.5:6.5;ZSM-5 分子筛的硅铝分子比为 25;基质为高岭土和三氧化二铝的混合物,两者的质量比为 7:3。将 Zn 离子质量百分含量为 5%的溶液,以溶液和 P-ZSM-5 催化剂重量比为 0.6:1 进行浸渍,在 120℃下干燥 5 小时,再放入马弗炉于 550℃下焙烧 6 小时,制备成 Zn 元素含量为 2.87 重量%,P 元素含量为 1.48 重量%的 Zn-P-ZSM-5 催化剂。

[0065] 蒸汽裂解单元以柴油为原料,裂解温度为 1100℃,蒸汽和原料质量比为 0.1。

[0066] 反蒸汽裂解单元和芳构化反应器的进料重量比为 10:90,应结果列于表 1 中。

[0067]

【实施例 6】

采用前脱丙烷技术方案和实施例 4 中的芳构化反应器。

[0068] 芳构化反应器的反应条件为:温度 470℃,以表压计反应压力 0.4 兆帕,重量空速 5(克/小时)/克催化剂。以甲醇为原料,采用 ZSM-5-β 催化剂。

[0069] ZSM-5-β 催化剂的制备步骤:将 ZSM-5 分子筛、β 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、HCl,控制 PH 值不小于 3,浆液搅拌均匀后于 500℃下喷雾成型,制成 60~300 目的 ZSM-5-β 催化剂。ZSM-5 和 β 分子筛和基质的质量比为 3.5:6.5。ZSM-5 分子筛的硅铝分子比为 38;β 分子筛的硅铝分子比为 20;ZSM-5 和 β 分子筛的质量比为 9:1。基质为高岭土、二氧化硅和三氧化二铝的混合物,三者的质量比为 5:2:3。

[0070] 蒸汽裂解单元以戊烷为原料,裂解温度为 1000℃,蒸汽和原料质量比为 0.12。

[0071] 蒸汽裂解单元和芳构化反应器的进料重量比为 40:60,反应结果列于表 1 中。

[0072]

【实施例 7】

采用顺序分离流程技术方案和实施例 1 中的芳构化反应器。

[0073] 芳构化反应器的反应条件为:温度 500℃,以表压计反应压力 0.3 兆帕,重量空速 3(克/小时)/克催化剂。以甲醇为原料,采用 Zn-Ag-P-ZSM-5 催化剂。

[0074] Zn-Ag-P-ZSM-5 催化剂的制备步骤:将 ZSM-5 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、 H_3PO_4 ,控制 PH 值不小于 3,浆液搅拌均匀后于 500℃下喷雾成型,制成 60~300 目的 P-ZSM-5 催化剂中间体。 H_3PO_4 溶液的浓度为 2.5 重量%,溶液和分子筛的重量比为 2:1。ZSM-5 分子筛和基质的质量比为 3.5:6.5;ZSM-5 分子筛的硅铝分子比为 28;基质为高岭土和三氧化二铝的混合物,两者的质量比为 8:2。将 Ag 离子质量百分含量为 1%、Zn 离子质量百分含量为 3% 的溶液,以溶液和 P-ZSM-5 催化剂重量比为 0.8:1 进行浸渍,在 120℃下干燥 5 小时,再放入马弗炉于 550℃下焙烧 6 小时,制备成 Zn 元素含量为 2.32 重量%,Ag 元素含量为 0.78 重量%,P 元素含量为 1.51 重量%的 Zn-Ag-P-ZSM-5 催化剂。

[0075] 蒸汽裂解单元以石脑油为原料,裂解温度为 920℃,蒸汽和原料质量比为 0.35。

[0076] 蒸汽裂解单元和芳构化反应器的进料重量比为 50:50,反应结果列于表 1 中。

[0077]

【实施例 8】

采用前脱乙烷流程技术方案和实施例 1 中的芳构化反应器。

[0078] 芳构化反应器的反应条件为:温度 470℃,以表压计反应压力 0.25 兆帕,重量空速 0.5(克/小时)/克催化剂。以甲醇为原料,采用 Zn-Mg-P-ZSM-5 催化剂。

[0079] Zn-Mg-P-ZSM-5 催化剂的制备步骤:将 ZSM-5 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、 H_3PO_4 ,控制 PH 值不小于 3,浆液搅拌均匀后于 500℃下喷雾成型,制成 60~300 目的 P-ZSM-5 催化剂中间体。 H_3PO_4 溶液的浓度为 4 重量%,溶液和分子筛的重量比为 2:1。ZSM-5 分子筛和基质的质量比为 3:7;ZSM-5 分子筛的硅铝分子比为 32;基质为高岭土和三氧化二铝的混合物,两者的质量比为 7:3。将 Mg 离子质量百分含量为 2%、Zn 离子质量百分含量为 3% 的溶液,以溶液和 P-ZSM-5 催化剂重量比为 1:1 进行浸渍,在 120℃下干燥 5 小时,再放入马弗炉于 550℃下焙烧 6 小时,制备成 Zn 元素含量为 2.86 重量%,Mg 元素含量为 1.9 重量%,P 元素含量为 2.35 重量%的 Zn-Mg-P-ZSM-5 催化剂。

[0080] 蒸汽裂解单元以二次加工油为原料,裂解温度为 850℃,蒸汽和原料质量比为 0.5。

[0081] 蒸汽裂解单元和芳构化反应器的进料重量比为 30:70,反应结果列于表 1 中。

[0082] 表 1

	乙烯收率,重量%	丙烯收率,重量%	芳烃收率,重量%
实施例 1	31.6	10.8	14.1
实施例 2	20.3	10.0	12.7
实施例 3	8.09	24	6.9
实施例 4	35.3	1.53	9.45
实施例 5	3.59	1.79	30.94
实施例 6	14.26	6	22.49
实施例 7	15.22	7.72	23.63
实施例 8	8.41	4.51	28.06

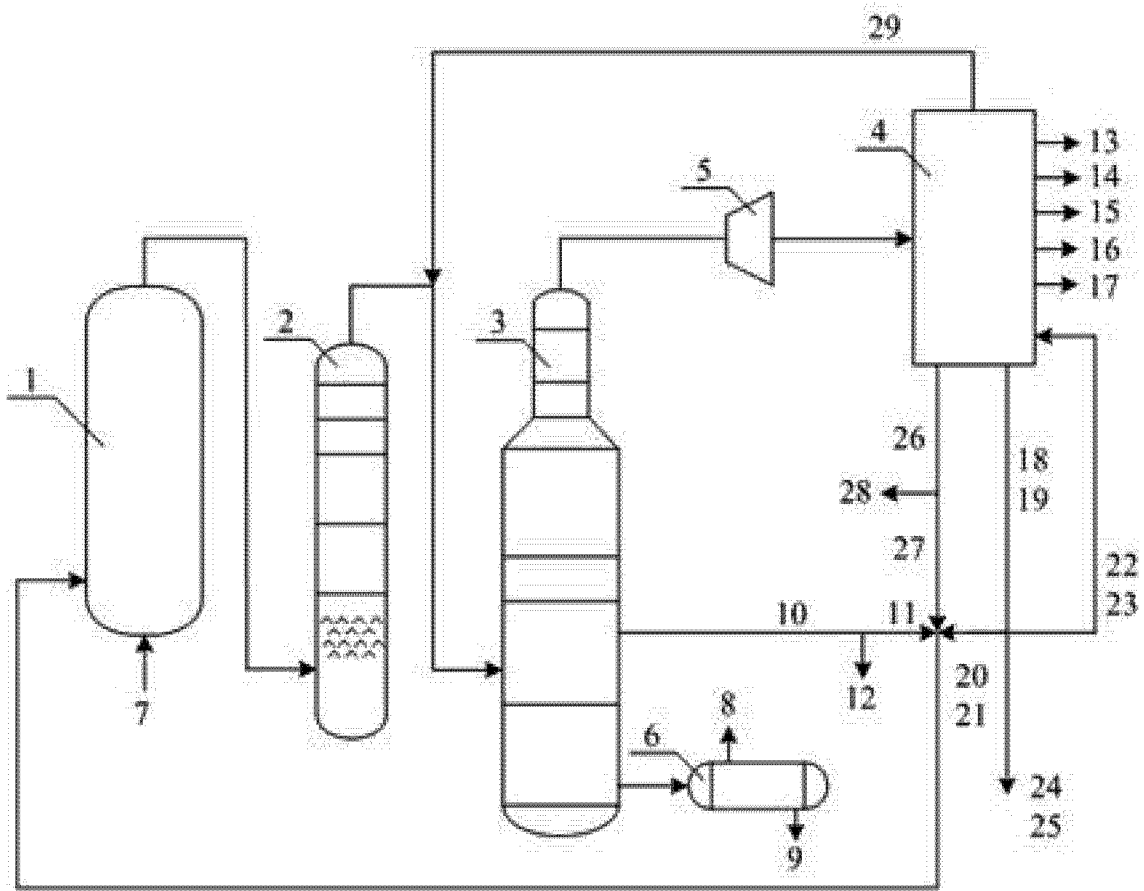


图 1

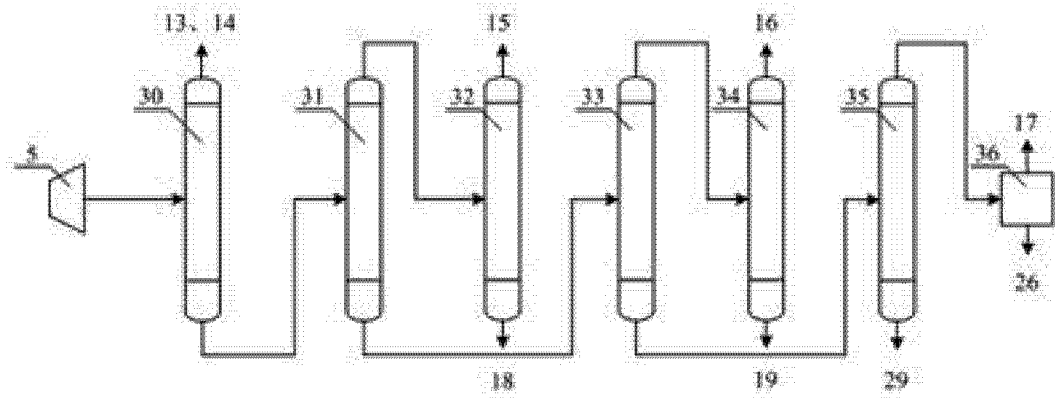


图 2

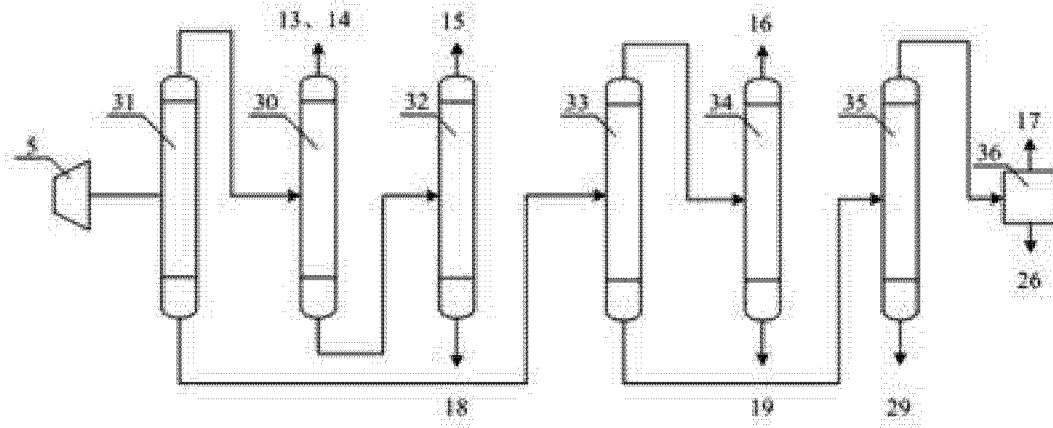


图 3

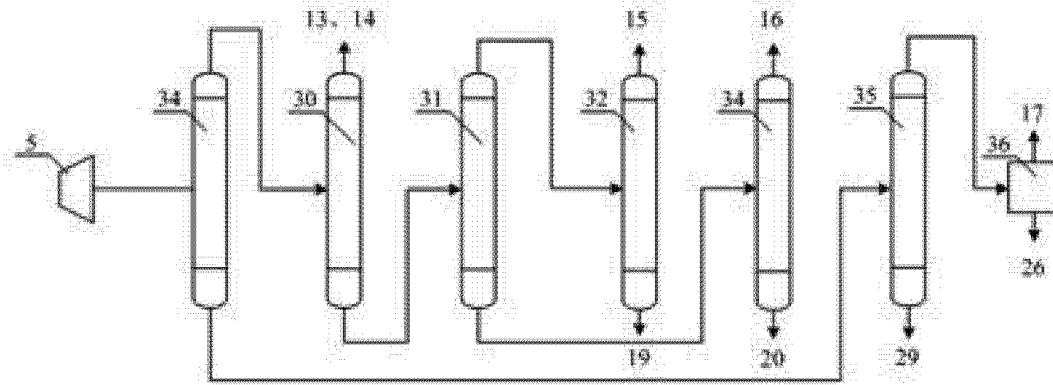


图 4