



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113046113 A

(43) 申请公布日 2021.06.29

(21) 申请号 202110245282.1

(22) 申请日 2021.03.05

(71) 申请人 宁夏宝利科技设计研究院有限公司

地址 750409 宁夏回族自治区银川市宁东  
镇化工新材料园区内

申请人 宁夏宝利新能源有限公司  
宁夏鲲鹏清洁能源有限公司

(72) 发明人 党彦平 党自利 黄斌 刘海军

曹丰龙 程万国 张续 闵文配  
张兵兵

(74) 专利代理机构 北京弘权知识产权代理有限  
公司 11363

代理人 逯长明 许伟群

(51) Int. Cl.

C10G 3/00 (2006.01)

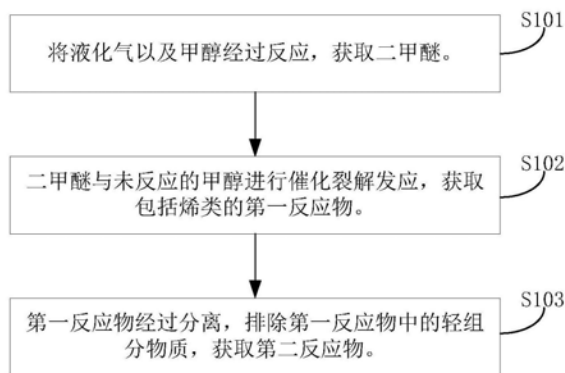
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种提高辛烷值的方法及系统

(57) 摘要

本申请提供了一种提高辛烷值的方法及系统,其特征在于,方法包括:将液化气以及甲醇经过反应,获取二甲醚;二甲醚与未反应的甲醇进行催化裂解发应,获取包括烯类的第一反应物;第一反应物经过分离,排除第一反应物中的轻组物质,获取第二反应物。本申请提供的方法,可以在不对装置进行大规模改建的前提下,采用液化气以及甲醇双进料,甲醇发生醚化、聚合以及裂解反应,从而提高改质汽油的辛烷值,提高产品的品质,降低产品原料成本。



1. 一种提高辛烷值的方法,其特征在于,所述方法包括:  
将液化气以及甲醇经过反应,获取二甲醚;  
所述二甲醚与未反应的甲醇进行催化裂解发应,获取包括烯类的第一反应物;  
所述第一反应物经过分离,排除所述第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将液化气以及甲醇经过反应,获取二甲醚,包括:  
将所述液化气以及所述甲醇,在高于或等于320℃并且小于或等于450℃,压力在0.2兆帕,以及催化剂作用下,获取二甲醚。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述二甲醚与未反应的甲醇进行催化裂解发应,获取包括烯类的第一反应物,包括:  
所述二甲醚与所述未反应的甲醇通过主反应获得烯烃;  
所述二甲醚与所述未反应的甲醇通过副反应获得烷烃以及芳烃;  
所述烯烃、所述烷烃以及所述芳烃构成所述第一反应物。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一反应物经过分离,排除所述第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物,包括:  
所述第一反应物经过换热处理,进行轻重分离,排除所述第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:  
对催化裂解发应中使用的催化剂进行再生处理。
6. 一种提高辛烷值的系统,其特征在于,所述系统包括:  
第一反应装置,用于将液化气以及甲醇经过反应,获取二甲醚;  
第二反应装置,用于将所述二甲醚与未反应的甲醇进行催化裂解发应,获取包括烯类的第一反应物;  
分离装置,用于将所述第一反应物经过分离,排除所述第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物。
7. 根据权利要求6所述的系统,其特征在于,所述第一反应装置具体用于:  
将所述液化气以及所述甲醇,在高于或等于320℃并且小于或等于450℃,压力在0.2兆帕,以及催化剂作用下,获取二甲醚。
8. 根据权利要求6所述的系统,其特征在于,所述第二反应装置具体用于:  
所述二甲醚与所述未反应的甲醇通过主反应获得烯烃;  
所述二甲醚与所述未反应的甲醇通过副反应获得烷烃以及芳烃;  
所述烯烃、所述烷烃以及所述芳烃构成所述第一反应物。
9. 根据权利要求6所述的系统,其特征在于,所述分离装置具体用于:  
所述第一反应物经过换热处理,进行轻重分离,排除所述第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物。
10. 根据权利要求6所述的系统,其特征在于,所述系统还包括再生装置,  
所述再生装置用于对催化裂解发应中使用的催化剂进行再生处理。

## 一种提高辛烷值的方法及系统

### 技术领域

[0001] 本申请涉及化工技术领域,特别涉及一种提高辛烷值的方法及系统。

### 背景技术

[0002] 随着对环境保护要求的提高,我国对能源提出了更高的标准,其中,需要用于供能的油中烯烃含量低于35m%,芳烃含量不大于40m%,苯含量不大于2.5m%。为了生产出符合新标准的汽油,现有技术中采用对石脑油进行改质的技术实现对能源清洁生产。比较常见的改质的技术包括C5/C6异构化、C2~C5轻烯烃的叠合和直馏汽油改质。

[0003] 其中,C5/C6异构化技术可以将辛烷值较低的C5、C6正构烷烃异构化为高辛烷值的异构体,生产不含芳烃、杂质含量少的清洁轻油调和组分。但C5/C6异构化技术单次反应后,所得产物的辛烷值较低。且目前,C5/C6异构化技术需在临氢条件下进行。为了满足临氢条件而进行装置改建,需要的投资高本高。

[0004] 基于此,目前亟需一种提高辛烷值的方法,用于解决现有技术中反应物中辛烷值较低的问题。

### 发明内容

[0005] 本申请提供了一种提高辛烷值的方法及系统,用于解决现有技术中反应物中辛烷值较低的问题。

[0006] 第一方面,本申请提供了一种提高辛烷值的方法,所述方法包括:

[0007] 将液化气以及甲醇经过反应,获取二甲醚;

[0008] 所述二甲醚与未反应的甲醇进行催化裂解发应,获取包括烯类的第一反应物;

[0009] 所述第一反应物经过分离,排除所述第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物。

[0010] 结合第一方面,在第一方面的一种可实现方式中,将液化气以及甲醇经过反应,获取二甲醚,包括:

[0011] 将所述液化气以及所述甲醇,在高于或等于320℃并且小于或等于450℃,压力在0.2兆帕,以及催化剂作用下,获取二甲醚。

[0012] 结合第一方面,在第一方面的一种可实现方式中,所述二甲醚与未反应的甲醇进行催化裂解发应,获取包括烯类的第一反应物,包括:

[0013] 所述二甲醚与所述未反应的甲醇通过主反应获得烯烃;

[0014] 所述二甲醚与所述未反应的甲醇通过副反应获得烷烃以及芳烃;

[0015] 所述烯烃、所述烷烃以及所述芳烃构成所述第一反应物。

[0016] 结合第一方面,在第一方面的一种可实现方式中,所述第一反应物经过分离,排除所述第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物,包括:

[0017] 所述第一反应物经过换热处理,进行轻重分离,排除所述第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物。

- [0018] 结合第一方面,在第一方面的一种可实现方式中,所述方法还包括:
- [0019] 对催化裂解发应中使用的催化剂进行再生处理。
- [0020] 第二方面,本申请提供了一种提高辛烷值的系统,所述系统包括:
- [0021] 第一反应装置,用于将液化气以及甲醇经过反应,获取二甲醚;
- [0022] 第二反应装置,用于将所述二甲醚与未反应的甲醇进行催化裂解发应,获取包括烯类的第一反应物;
- [0023] 分离装置,用于将所述第一反应物经过分离,排除所述第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物。
- [0024] 结合第二方面,在第二方面的一种可实现方式中,所述第一反应装置具体用于:
- [0025] 将所述液化气以及所述甲醇,在高于或等于320℃并且小于或等于450℃,压力在0.2兆帕,以及催化剂作用下,获取二甲醚。
- [0026] 结合第二方面,在第二方面的一种可实现方式中,所述第二反应装置具体用于:
- [0027] 所述二甲醚与所述未反应的甲醇通过主反应获得烯烃;
- [0028] 所述二甲醚与所述未反应的甲醇通过副反应获得烷烃以及芳烃;
- [0029] 所述烯烃、所述烷烃以及所述芳烃构成所述第一反应物。
- [0030] 结合第二方面,在第二方面的一种可实现方式中,所述分离装置具体用于:
- [0031] 所述第一反应物经过换热处理,进行轻重分离,排除所述第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物。
- [0032] 结合第二方面,在第二方面的一种可实现方式中,所述系统还包括再生装置,
- [0033] 所述再生装置用于对催化裂解发应中使用的催化剂进行再生处理。
- [0034] 本申请提供的方法,可以在不对装置进行大规模改建的前提下,采用液化气以及甲醇双进料,甲醇发生醚化、聚合以及裂解反应,从而提高改质汽油的辛烷值,提高产品的品质,降低产品原料成本。

### 附图说明

- [0035] 图1为本申请实施例提供的一种提高辛烷值的方法的流程示意图;
- [0036] 图2为本申请实施例提供的一种提高辛烷值的系统的结构示意图。

### 具体实施方式

- [0037] 为使本申请的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本申请实施方式作进一步地详细描述。
- [0038] 如图1所示,为本申请实施例提供的一种提高辛烷值的方法的流程示意图。如图1所示,本申请提供的方法包括以下步骤:
- [0039] 步骤S101,将液化气以及甲醇经过反应,获取二甲醚。
- [0040] 具体的,将液化气以及甲醇,在高于或等于320℃并且小于或等于450℃,压力在0.2兆帕,以及催化剂作用下,获取二甲醚。
- [0041] 石脑油送至反应器中,自装置外来的液化气以及甲醇经液化气进料泵送至反应器,然后进入原料加热炉,加热至反应温度后,甲醇生成二甲醚。具体的反应方程式如下:  
$$2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}。$$

[0042] 步骤S102,二甲醚与未反应的甲醇进行催化裂解反应,获取包括烯类的第一反应物。

[0043] 具体的,该反应阶段主要是脱水反应产物二甲醚和少量未转化的甲醇进行催化裂解反应,具体包括主反应以及副反应。其中,二甲醚与未反应的甲醇通过主反应获得烯烃。二甲醚与未反应的甲醇通过副反应获得烷烃以及芳烃。烯烃、烷烃以及芳烃构成第一反应物。主反应包括: $n\text{CH}_3\text{OH}\rightarrow\text{C}_n\text{H}_{2n}+n\text{H}_2\text{O}$ 以及 $n\text{CH}_3\text{OCH}_3\rightarrow 2\text{C}_n\text{H}_{2n}+n\text{H}_2\text{O}+Q$ 。其中,主反应中, $n$ 的取值主要为2和3,取值也可以为4、5以及6, $Q$ 为热量。反应产生的 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 即为烯烃,且烯烃为气态。副反应包括: $(n+1)\text{CH}_3\text{OH}\rightarrow\text{C}_n\text{H}_{2n+2}+\text{C}+(n+1)\text{H}_2\text{O}+Q$ ,  $(2n+1)\text{CH}_3\text{OH}\rightarrow 2\text{C}_n\text{H}_{2n}+2+\text{CO}+2n\text{H}_2\text{O}+Q$ ,  $(3n+1)\text{CH}_3\text{OH}\rightarrow 3\text{C}_n\text{H}_{2n+2}+\text{CO}_2+(3n-1)\text{H}_2\text{O}+Q$ 。前述反应中, $n=1,2,3,4,\dots$ , $Q$ 为热量。副反应还包括: $n\text{CH}_3\text{OCH}_3\rightarrow\text{C}_n\text{H}_{2n-6}+3\text{H}_2+n\text{H}_2\text{O}+Q$ 。其中, $n=6,7,8,\dots$ , $Q$ 为热量。其中,第一反应物中的 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 等物质均为气态。

[0044] 经过主反应和副反应产生的醚类以及烯烃均可以增加辛烷值。通过改质的方法可以使醚后碳四中的烯烃发生叠合、环化脱氢反应,生成高辛烷值组分。

[0045] 步骤S102中,还包括催化裂解反应中使用的催化剂进行再生处理。

[0046] 具体的,当反应进行一段时间后,将反应停止,进行该系列反应装置烧焦再生处理。烧焦开始时,关闭进料阀门,打开通往循环气压缩机入口和出口的阀门,启动循环气压缩机,从压缩机入口处引入氮气,经过换热器换热,然后经加热炉加热,进入反应装置,换热后的烧焦气经冷却器冷却后,回到循环气压缩机入口,在循环气压缩机入口引入少量空气,控制循环气中氧含量,进行反应装置内催化剂烧焦。每轮催化剂再生烧焦过程需要一周时间,烧焦结束后,此反应装置备用。

[0047] 步骤S103,第一反应物经过分离,排除第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物。

[0048] 具体的,将第一反应物经过轻重分离罐气相进入反应产物气液分离罐后在0.20MPa压力下闪蒸,闪蒸液相经粗汽油泵压送至稳定塔,水相排出装置,闪蒸汽相进入气体压缩机,经压缩后进入气压机出口冷却器,再经气压机出口油气分离器分液,液体(C5~C11组分)经解吸塔进料泵进入吸收解吸塔,气体(C1~C5组分)也进入吸收解吸塔;来自稳定塔顶的吸收油自塔顶进入,将气相中绝大部分重组分,即C5以上组分吸收下来。C3以下组分从吸收塔顶并入燃料气管网。吸收剂与吸收下来的重组分,即C5以上组分一起,送入稳定塔。

[0049] 经稳定塔进料泵送至稳定塔进料换热器加热后进入稳定塔。塔顶液化石油气进入稳定塔顶冷凝器冷却至40℃后,进入稳定塔回流罐。冷凝液经稳定塔回流泵抽出,一部分打入塔顶作为回流,另一部分作为产品送出装置,即为第二反应物。塔底混合芳烃经稳定塔进料换热器换热后,再经混合芳烃冷却器冷却至40℃后,出装置,另一部分经稳定塔塔底泵送入吸收塔作循环吸收剂。

[0050] 汽油中大量异构烷烃转化为辛烷值较高的芳烃和多支链异构烷烃,裂解产生的碳四异构烷烃组分是车用液化气的调和组分。汽油改质机理可以用正碳离子学说来解释。所谓正碳离子,是指缺少一对价电子的碳所形成的烃离子,如: $\text{RCH}_2^+$ 。正碳离子的基本来源是由一个烯烃分子获得一个氢离子 $\text{H}^+$ 而生成。例如: $\text{C}_n\text{H}_{2n}+\text{H}^+=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ 。氢离子来源于催化剂表面。分子筛催化剂的表面都有酸性,所以能提供氢离子。下面通过正十六稀的反应来说明

正碳离子学说。正十六稀从催化剂表面或已生成的正碳离子获得一个H<sup>+</sup>而生成正碳离子： $H_n C_{16} H_{32} + H^+ C_{15} H_{30} - C - C_{10} H_{21} + H_n C_{16} H_{32} + C_3 H_7 + C_3 H_6 + C_5 H_{11} - C - C_{10} H_{21}^+$ 。大的正碳离子不稳定，容易在β位置断裂，生成的正碳离子是伯正碳离子，不够稳定，易于生成仲正碳离子，然后又接着在β位置上断裂。以上所述的伯正碳离子的异构化、大正碳离子都在β位置上断裂。烯烃分子生成正碳离子等反应可以继续下去，直至不能再断裂的小正碳离子（即C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>）为止。正碳离子的稳定程度依次是叔正碳离子>仲正碳离子>伯正碳离子，因此生成的正碳离子趋向于异构叔正碳离子。正碳离子将H<sup>+</sup>还给催化剂，本身变成烯烃，反应中止。关于烷烃的反应历程，可以认为是烷烃分子与已生成的正碳离子作用而生成一个新的正碳离子，然后再继续进行以后的反应。

[0051] 一般认为在裂解过程中不易形成正碳离子。因为裂解是一般的气相热反应，其结果是烃分子均匀断裂成自由基。只有不均匀断裂才能生成正碳离子，但是不均匀断裂比均匀断裂需要的能量大得多，故不易发生。但是在酸性催化剂存在的情况下，生成正碳离子的能量就小得多了。

[0052] 正碳离子学说可以解释烃类催化反应中的许多现象：例如由于正碳离子分解时不生成比C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>更小的正碳离子，因此气体中含C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>少（但总不免伴随有热裂化反应发生，因此总有部分C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>产生）；由于伯、仲正碳离子趋向于转化成叔正碳离子，因此产物中含异构烃多；由于具有叔正碳离子的烃分子易于生成正碳离子，因此异构烷烃或烯烃、环烷烃和带有侧链的芳烃的反应速率高。正碳离子还说明了催化剂的作用，催化剂表面提供H<sup>+</sup>，使烃类通过生成正碳离子的途径来进行反应，而不像热裂化那样通过自由基来进行反应，从而使反应的活化能降低，提高了反应速率。

[0053] 一般认为直馏汽油掺炼碳四改质包括以下几个主要步骤：第一个步骤为叠合，碳四烯烃叠合成大分子烯烃的放热过程。生成的二聚物还能继续叠合，成为多聚物。在叠合反应进行的同时，也进行着烯烃加氢去氢叠合反应，它使一部分得烯烃分子脱氢，而使另一部分烯烃分子被加氢。脱氢的烯烃分子会形成高分子的不饱和的物质而沉积在催化剂表面，形成积碳，引起催化剂活性降低，选择性变差。氢转移反应的速率较低，需要较高活性的催化剂。低温不利于氢转移反应。第二个步骤为裂解，大分子烃类裂解为小分子烯烃、烷烃的强吸热过程。烷烃主要发生裂解反应，分解成较小分子的烷烃和烯烃。生成的烷烃又可以继续分解成更小的分子。烷烃分子中的C-C键的键能随着其分子的两端向中间移动而减小，因此烷烃分解时多从中间的C-C键处断裂，而且分子越大越容易断裂。烯烃也发生分解反应，生成两个较小的烯烃。大分子烯烃的分解反应速率比小分子快。第三个步骤为齐聚，小分子烯烃齐聚形成中间聚合体的放热过程。第三个步骤为齐聚，是两个或两个以上的低分子烯烃催化合成一个较大的烯烃分子的过程。它常用于炼厂气的加工利用，使丙烯、丁烯叠合，生成二聚物、三聚物和四聚物的混合物。叠合也称为齐聚。叠合工艺随原料组成的不同而分为选择性叠合和非选择性叠合。改质工艺中齐聚采用的是非选择性叠合。非选择性叠合过程的叠合产物的辛烷值较高，马达法辛烷值为80-85，具有很好的调和性能。叠合是一个放热反应。为了维持一定的反应温度、避免反应温度升高而引起生成过多的副产物及避免催化剂失活和催化剂结构高温损坏，工艺中采用反应器中部注入低温位C<sub>4</sub>来控制床层中部温度。第四个步骤为环化，烯烃或中间聚合体环化形成六元环的放热过程。烯烃生成正碳离子后可环化生成环烃。生成的环正碳离子异构化后能吸取一个负氢离子生成环烷烃，或失去

质子生成环烯烃。第五个步骤为脱氢,环烃脱氢生成芳烃吸热的过程。环烃脱氢环化包括六元环烃的脱氢反应、五元环的异构化脱氢反应以及烷烃环化脱氢。这三类反应都是生成芳烃的反应,对生产高辛烷值汽油是有利的,尤其是正构烷烃的环化脱氢反应会使辛烷值大幅度地提高。这三类反应的反应速率依次为六元环烃>五元环>烷烃。五元环异构化反应对五元环脱氢生成芳烃具有重要意义。第六个步骤为异构化,直链烷烃异构化反应。直链烷烃(即正构烷烃)转化为异构烷烃,虽不能生成芳烃,但却能提高辛烷值。

[0054] 本申请提供的方法,可以在不对装置进行大规模改建的前提下,采用液化气以及甲醇双进料,甲醇发生醚化、聚合以及裂解反应,从而提高改质汽油的辛烷值,提高产品的品质,降低产品原料成本。

[0055] 下述为本申请系统实施例,可以用于执行本申请方法实施例。对于本申请装置实施例中未披露的细节,请参照本申请方法实施例。

[0056] 图2示例性示出了本申请实施例提供的一种提高辛烷值的系统的结构示意图。如图2所示,该装置具有实现上述提高辛烷值的方法的功能,所述系统包括:第一反应装置201、第二反应装置202、分离装置203以及再生装置204。

[0057] 第一反应装置201,用于将液化气以及甲醇经过反应,获取二甲醚。

[0058] 第二反应装置202,用于将二甲醚与未反应的甲醇进行催化裂解反应,获取包括烯类的第二反应物。

[0059] 分离装置203,用于将第一反应物经过分离,排除第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物。

[0060] 可选的第一反应装置201具体用于:

[0061] 将液化气以及甲醇,在高于或等于320℃并且小于或等于450℃,压力在0.2兆帕,以及催化剂作用下,获取二甲醚。

[0062] 可选的第二反应装置202具体用于:

[0063] 二甲醚与未反应的甲醇通过主反应获得烯烃。

[0064] 二甲醚与未反应的甲醇通过副反应获得烷烃以及芳烃。

[0065] 烯烃、烷烃以及芳烃构成第一反应物。

[0066] 可选的分离装置203具体用于:

[0067] 第一反应物经过换热处理,进行轻重分离,排除第一反应物中的轻组分物质,获取第二反应物。

[0068] 再生装置204用于对催化裂解反应中使用的催化剂进行再生处理。

[0069] 本申请提供的方法,可以在不对装置进行大规模改建的前提下,采用液化气以及甲醇双进料,甲醇发生醚化、聚合以及裂解反应,从而提高改质汽油的辛烷值,提高产品的品质,降低产品原料成本。

[0070] 本领域技术人员在考虑说明书及实践这里公开的发明后,将容易想到本发明的其它实施方案。本发明旨在涵盖本发明的任何变型、用途或者适应性变化,这些变型、用途或者适应性变化遵循本发明的一般性原理并包括本发明未公开的本技术领域中的公知常识或惯用技术手段。说明书和实施例仅被视为示例性的,本发明的真正范围和精神由下面的权利要求指出。

[0071] 应当理解的是,本发明并不局限于上面已经描述并在附图中示出的精确结构,并

且可以在不脱离其范围进行各种修改和改变。本发明的范围仅由所附的权利要求来限制。



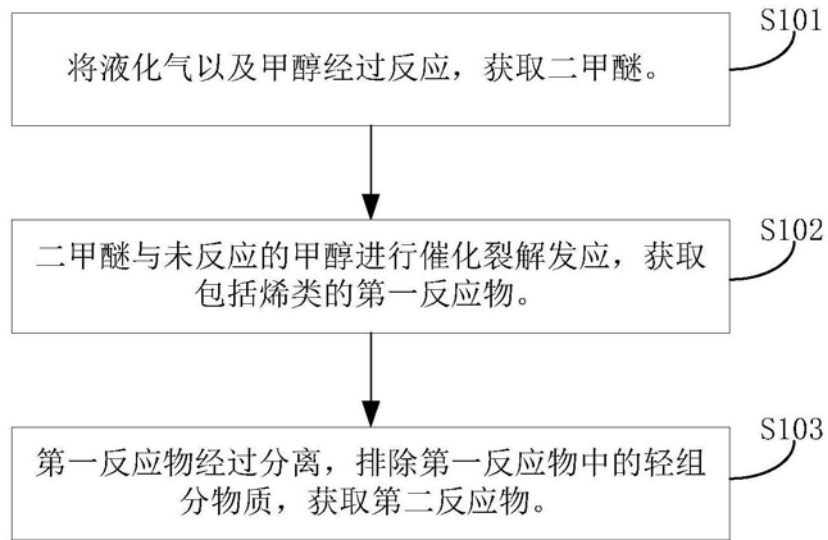


图1

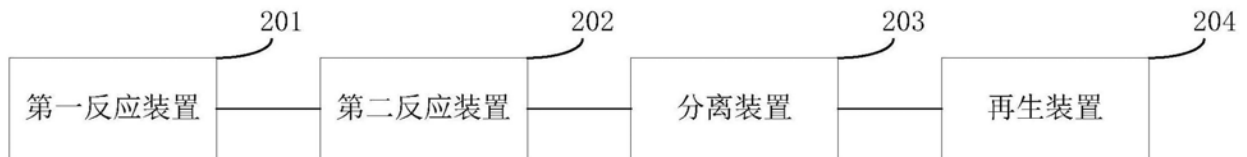


图2