



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105585401 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201410575032. 4

(22) 申请日 2014. 10. 24

(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 董静 刘苏 宣东

(51) Int. Cl.

C07C 6/04(2006. 01)

C07C 11/06(2006. 01)

C07C 13/61(2006. 01)

C07C 7/00(2006. 01)

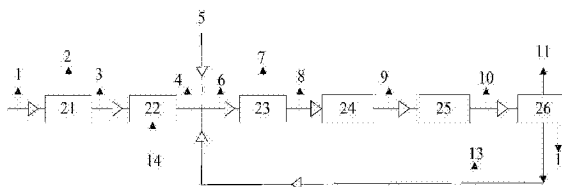
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

生产丙烯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生产丙烯的方法,主要解决现有技术中存在的丙烯重量收率低的问题。本发明通过采用一种生产丙烯的方法,以裂解碳五、碳四和乙烯为原料,包括以下步骤:将裂解碳五馏分送入脱环戊二烯单元,反应分离后得到的脱除环戊二烯的碳五物流送入选择加氢反应器,在加氢催化剂和氢气存在的条件下,双烯烃选择性加氢为单烯烃,得到的单烯烃碳五、碳四物料和乙烯混合,然后经吸附剂处理,得到的吸附后物流经异构化催化剂和歧化催化剂接触反应得到含产物丙烯、未反应的乙烯、碳五和碳四的物流,分离后得到丙烯的技术方案,较好地解决了该问题,可用于生产丙烯的工业生产。



1. 一种生产丙烯的方法,以裂解碳五、碳四和乙烯为原料,包括以下步骤:

(a) 将裂解碳五馏分送入脱环戊二烯单元,分离后得到脱除环戊二烯的碳五物流 I;

(b) 将碳五物流 I 和碳四原料送入选择加氢反应器,在加氢催化剂和氢气存在的条件下,将其中的包括异戊二烯、间戊二烯和丁二烯的双烯烃选择性加氢为单烯烃,得到包含叔戊烯、1-戊烯、2-戊烯、1-丁烯和 2-丁烯的单烯烃物流 II;

(c) 单烯烃物料 II 和新鲜乙烯混合后经吸附塔处理得到物流 III;

(d) 物流 III 送入异构化反应器,反应得到的富含 2-甲基-2-丁烯、2-戊烯和 2-丁烯的物流 IV;

(e) 物流 IV 送入歧化反应器,反应得到含产物丙烯、未反应的乙烯、碳四和碳五物流 V;

(f) 物流 V 进入分离单元,分离得到乙烯、丙烯、碳四和碳五的物流 VI。

2. 根据权利要求 1 所述的生产丙烯的方法,其特征在于脱环戊二烯单元包括聚合反应器和蒸馏塔,裂解碳五馏分进入聚合反应器后,环戊二烯自聚成双环戊二烯,反应后物料再进入蒸馏塔,所述的蒸馏塔塔底出料为粗双环戊二烯,塔顶出料为脱除环戊二烯的碳五物流。

3. 根据权利要求 2 所述的生产丙烯的方法,其特征是:所述聚合反应器的操作条件为反应压力 0.2 ~ 3.0MPa,反应温度 50 ~ 150°C,重量空速 0.1 ~ 1.0h⁻¹,停留时间为 30 ~ 120 分钟;所述蒸馏塔为脱双环戊二烯塔,理论板数为 15 ~ 60 块,回流比为 0.5 ~ 10,塔顶压力为 0.06 ~ 0.5MPa,塔釜压力为 0.08 ~ 0.6MPa,塔顶温度为 20 ~ 80°C,塔釜温度为 80 ~ 130°C。

4. 根据权利要求 1 所述的生产丙烯的方法,其特征在于所述的选择加氢反应器为固定床反应器,操作条件为反应压力 0.1 ~ 5MPa,反应温度 30 ~ 150°C,氢气和二烯烃的摩尔比 1 ~ 10,液相体积空速 1 ~ 8h⁻¹。

5. 根据权利要求 1 所述的生产丙烯的方法,其特征在于所述选择加氢反应器中使用的催化剂活性组分为镍、钴和/或钯,载体为氧化铝或氧化硅,反应温度为 50 ~ 130°C,反应压力为 0.5 ~ 3.0MPa,氢气和双烯烃的摩尔比为 1 ~ 4,液相体积空速为 1 ~ 5h⁻¹。

6. 根据权利要求 1 所述的生产丙烯的方法,其特征在于步骤 (c) 中所述的吸附塔中装填有吸附剂,吸附剂以重量份数计,包括以下组分:1)80 ~ 100 份选自 A 型、X 型、Y 型、丝光沸石、ZSM 型沸石或 β 型分子筛中的至少一种分子筛;以及载于其上的:2)0 ~ 20 份选自 Li、Cs、Fe、Cu、Hg、Co、Cd、Au、Au 或 Ag 中的至少一种金属。

7. 根据权利要求 1 所述的生产丙烯的方法,其特征在于异构化反应器中异构化催化剂为碱土金属氧化物,反应温度为 200 ~ 400°C,反应压力为 1 ~ 4MPa,重量空速为 1 ~ 20 小时⁻¹。

8. 根据权利要求 1 所述的生产丙烯的方法,其特征在于步骤 (d) 中所述歧化反应器中装填有歧化催化剂,催化剂以重量份数计,包括以下组分:1)2 ~ 20 份氧化钨;2)1 ~ 5 份氧化锂;3)0 ~ 5 份选自 Ga、In 和 Tl 中的至少一种氧化物;4)70 ~ 97 份氧化硅;操作条件为:反应温度 250 ~ 350°C,反应压力为 1 ~ 4MPa,物流 IV 的重量空速 1 ~ 20h⁻¹。

9. 根据权利要求 1 所述的生产丙烯的方法,其特征在于分离单元包括脱乙烯塔和脱丙烯塔。

10. 根据权利要求 1 所述的生产丙烯的方法,其特征在于未反应碳五、碳四和乙烯循环至步骤 d) 继续反应。

生产丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产丙烯的方法。

背景技术

[0002] 本发明涉及一种综合利用裂解碳五馏份的方法,具体地说,本发明涉及一种综合利用裂解碳五馏份制乙烯、丙烯的方法。

[0003] 在石油裂解制乙烯过程中副产约 15 ~ 20% 的碳五馏份。随着乙烯装置的不断扩大,生产能力的不断提高,副产的裂解碳五馏份也不断增多,如何综合地有效地利用这部分馏份是当今各石油石化企业普遍关注的问题。并且随着乙烯装置的效益提升空间的逐渐缩小,也迫使各个企业将目光转向这部分馏份的综合利用上,而不是仅仅停留在做燃料使用上。

[0004] 裂解碳五馏份由 20 多种沸点相近、彼此间易形成共沸物的组份组成,将其组分分类归纳为:异戊二烯、间戊二烯和环戊二烯(双环戊二烯)的含量分别在 20% 左右,支链单烯烃和直链单烯烃的含量分别大约在 15 ~ 20% 附近,还含有少量的烷烃、烯烃及其碳四、碳六组分。但是从裂解碳五馏份中分离出综合利用价值较高的碳五双烯烃,需要采取萃取精馏方法,其工艺复杂,设备投资多,是人们尽量回避的途径。

[0005] 另一方面,目前市场上丙烯的需求量大大增加,出现了丙烯缺口,需要寻找各种方法解决这一问题。其中在国内外研究较为热烈的一个方法为烯烃歧化转化乙烯、丙烯的方法,目前在国内外均有多篇专利申请。但是烯烃转化大多采用碳四馏份,很少采用裂解碳五馏份做原料。分析其原因主要有二:一是裂解碳五馏份中含有大量的双烯烃,直接进行烯烃转化会产生焦质,致使催化剂失活;二是裂解碳五馏份中含有 10-20% 的支链单烯烃,这部分单烯烃不能转化为乙烯、丙烯。因此,需要寻找一种合适的方法将裂解碳五馏份转化为烯烃转化的原料,才能为真正高效地综合利用裂解碳五馏份找到一个有效的方法。

[0006] 众所周知,石油烃热裂解制乙烯过程中副产相当数量的碳五馏分,主要组份为 3- 甲基 -1- 丁烯、异戊烷、1,4- 戊二烯、2- 戊炔、1- 戊烯、2- 甲基 -1- 丁烯、正戊烷、异戊二烯、反 -2- 戊烯、顺 -2- 戊烯、2- 甲基 -2- 丁烯、反 -1,3- 戊二烯、环戊二烯、顺 -1,3- 戊二烯、环戊烯、环戊烷及少量的碳四和碳六馏分。目前,裂解碳五的利用主要有以下两个方面:

[0007] 一是单组分的分离精制,即从裂解碳五中分离出异戊二烯、环戊二烯、间戊二烯等二烯烃作为化工原料,由于裂解碳五各组分沸点相近,难以用常规的方法分离,一般采用化学或萃取蒸馏的方法加以分离精制,因此,这些方法投资大、成本高;二是混合组分的利用,其中的加氢精制是采用最多的技术(如 CN1145891),加氢后的碳五馏分含正戊烷、异戊烷和环戊烷,可作为汽油的调和组分或乙烯裂解的原料,这种方法工艺简单但氢气消耗大,而且碳五馏分由于含有大量的异戊烷,因此作为裂解原料裂解得到的乙烯收率较低;USP5352846 公开了一种裂解碳五综合利用的工艺,其特征是先将裂解碳五进行加氢和异构处理,然后送入醚化反应器与甲醇进行反应生成甲基叔戊基醚(TAME),然后通过蒸馏获得富含正戊烷的馏分及富含 TAME 的馏分。

[0008] 所述选择加氢催化剂的活性组分为 VIII 族的金属, 优选活性组分为钯, 活性组分既可以单独使用, 也可以与其它本领域公知的, 尤其是 VIB、IB 族的改性剂共同使用; 催化剂的载体为氧化铝、氧化硅或其混合物, 优选氧化铝; 金属钯在催化剂中的含量为 0.1 ~ 1% (重量), 催化剂的比表面积为 5 ~ 200cm²/g; 在所述固定床中装填的选择加氢催化剂可以为柱状、球状、三叶草状等, 在所述催化蒸馏塔中装填的选择加氢催化剂可以为柱状、球状、三叶草状, 最好为本身具有分馏作用与催化作用双功能的填料状,

[0009] CN1242410 公开了双功能填料状催化剂的制备方法, 及用催化蒸馏反应器进行碳五馏分选择加氢的方法。

[0010] 烯烃歧化作用是一种烯烃的转化过程。通过在过渡金属化合物催化剂的作用下, 烯烃中 C = C 双键的断裂和重新形成, 从而获得新的烯烃产物。

[0011] 利用戊烯的歧化作用, 可将相对过剩的、附加值较低的 C₅ 烯烃原料转化为高附加值丙烯产品, 而烯烃歧化催化剂是实现该工艺的关键。

[0012] US5300718 报道了丁烯 -2 与乙烯发生歧化反应制丙烯的工艺, 使用的催化剂为 MgO 和 W₂O₃/SiO₂ 混合床。

[0013] CN102372573A 报道了一种醚后碳四和乙烯制丙烯的方法, 主要解决以往技术中存在的目标产物选择性低、原料利用率不高的问题。

[0014] CN1182069A 公开了制备丙烯和 1- 丁烯的方法以及制备丙烯的方法, 包括在复分解催化剂存在下使 2- 戊烯与乙烯反应, 上述催化剂含有至少一种元素周期表中第 VI b、VII b 或 VIII 族过渡金属的化合物, 包括: a) 在复分解催化剂存在下, 使 1- 丁烯与 2- 丁烯进行反应, 生成丙烯与 2- 戊烯, b) 接着分离生成的丙烯与 2- 戊烯, c) 在复分解催化剂存在下, 使 2- 戊烯与乙烯进行反应, 生成丙烯与 1- 丁烯, d) 分离所生成的丙烯与 1- 丁烯, e) 将生成的 1- 丁烯送回步骤 a) 中。

[0015] US5898091 和 US6166279 报道了 C₄、C₅ 烯烃处理。其中烯烃歧化制丙烯过程中, 所采用的催化剂为 Re₂O₇/Al₂O₃, 反应器为移动床。

[0016] CN1852878A 公开了一种用于最大量生产丙烯的 C₄ 烯烃料流的加工方法, 为了在乙烯的外部供应有限时最大量生产丙烯, 在任何异丁烯脱除步骤之前并且在不添加任何乙烯的情况下, 首先将来自烃裂化工艺的 C₄ 馏分进行自动复分解。这有利于生成丙烯和戊烯类的反应。然后脱除所生成的乙烯和丙烯, 留下 C₄ 和更重组分的料流。然后脱除 C₅ 和更重组分, 留下 1- 丁烯、2- 丁烯、异丁烯以及异和正丁烷类的混合物。接下来优选通过催化蒸馏加氢异构化脱异丁烯塔除去异丁烯。该不含异丁烯的 C₄ 料流然后与从自动复分解产物中脱除的产物乙烯以及所需的任何新鲜外来乙烯混合, 并进行常规复分解, 生成另外的丙烯。

[0017] CN1810743A 公开了一种利用裂解碳五馏份的方法制乙烯和丙烯的方法, 将烯烃转化后或烯烃转化再醚化后的碳五物料进行全加氢, 生成正戊烷和异戊烷, 可以作为裂解原料送主裂解炉裂解制乙烯、丙烯, 也可以分离为正戊烷和异戊烷作为产品出售,

[0018] 以上文献中的方法在用于制丙烯反应时, 存在丙烯重量收率不高的问题。

发明内容

[0019] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的丙烯重量收率低的问题, 提供一

种新的生产丙烯的方法。该方法用于生产丙烯反应时,具有丙烯重量收率高的优点。

[0020] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种生产丙烯的方法,以裂解碳五、碳四和乙烯为原料,包括以下步骤:

[0021] (a) 将裂解碳五馏分送入脱环戊二烯单元,分离后得到脱除环戊二烯的碳五物流 I;

[0022] (b) 将碳五物流 I 和碳四原料送入选择加氢反应器,在加氢催化剂和氢气存在的条件下,将其中的包括异戊二烯、间戊二烯和丁二烯的双烯烃选择性加氢为单烯烃,得到包含叔戊烯、1-戊烯、2-戊烯、1-丁烯和 2-丁烯的单烯烃物流 II;

[0023] (c) 单烯烃物料 II 和新鲜乙烯混合后经吸附塔处理得到物流 III;

[0024] (d) 物流 III 送入异构化反应器,反应得到的富含 2-甲基-2-丁烯、2-戊烯和 2-丁烯的物流 IV;

[0025] (e) 物流 IV 送入歧化反应器,反应得到含产物丙烯、未反应的乙烯、碳四和碳五物流 V;

[0026] (f) 物流 V 进入分离单元,分离得到乙烯、丙烯、碳四和碳五的物流 VI。

[0027] 上述技术方案中,脱环戊二烯单元的优选方案包括聚合反应器和蒸馏塔,裂解碳五馏分进入聚合反应器后,使环戊二烯自聚成双环戊二烯,反应后物料再进入蒸馏塔,所述的蒸馏塔塔底出料为粗双环戊二烯,塔顶出料为脱除环戊二烯的碳五物流;聚合反应器优选的操作条件为反应压力 0.2~3.0MPa,反应温度 50~150℃,重量空速 0.1~1.0h⁻¹,停留时间为 30~120 分钟;蒸馏塔的脱双环戊二烯塔,理论板数为 15~60 块,回流比为 0.5~10,塔顶压力为 0.06~0.5MPa,塔釜压力为 0.08~0.6MPa,塔顶温度为 20~80℃,塔釜温度为 80~130℃,进料位置在塔的中部;选择加氢反应器的优选方案为固定床反应器,优选的操作条件为反应压力 0.1~5MPa,反应温度 30~130℃,氢气和二烯烃的摩尔比 1~10,液相体积空速 1~8h⁻¹。

[0028] 上述技术方案中,优选地,选择加氢反应器中使用的催化剂活性组分为镍、钴和/或钨,载体为氧化铝或氧化硅,反应温度为 50~130℃,反应压力为 0.5~3.0MPa,氢气和双烯烃的摩尔比为 1~4,液相体积空速为 1~5h⁻¹。

[0029] 上述技术方案中,优选地,步骤 (c) 中所述的吸附塔中装填有吸附剂,优选方案为以吸附剂重量份数计包括以下组分:1)0~20 份选自 Li、Cs、Fe、Cu、Hg、Co、Cd、Au、Au 或 Ag 中的至少一种金属;2)80~100 份选自 A 型、X 型、Y 型、丝光沸石、ZSM 型沸石或 β 型分子筛中的至少一种分子筛。

[0030] 上述技术方案中,优选地,异构化反应器中异构化催化剂为碱土金属氧化物,反应温度为 200~400℃,反应压力为 1~4MPa,重量空速为 1~20 小时⁻¹。

[0031] 上述技术方案中,优选地,步骤 (d) 中所述歧化反应器中装填有歧化催化剂,催化剂以重量份数计,包括以下组分:1)2~20 份氧化钨;2)1~5 份氧化锂;3)0~5 份选自 Ga、In 和 Tl 中的至少一种氧化物;3)70~97 份氧化硅;操作条件为:反应温度 250~350℃,反应压力为 1~4MPa,物流 IV 的重量空速 1~20h⁻¹;

[0032] 更优选地,氧化硅为 MSU-x 分子筛或 MCM-48 分子筛;异构化反应器中异构化催化剂的优选方案为比表面积为 200~500m²/g 的碱土金属氧化物。

[0033] 上述技术方案中,碳四原料与碳五原料中丁烯的摩尔比为 (10:1)~(1:10);优

选地,碳四原料与碳五原料中丁烯的摩尔比为(5:1)~(1:5);更优选地,碳四原料与碳五原料中丁烯的摩尔比为(2:1)~(1:2)。

[0034] 上述技术方案中,优选地,分离单元包括脱乙烯塔和脱丙烯塔,未反应的碳四、碳五和乙烯可循环至步骤d)继续反应;脱乙烯塔操作条件的优选方案为:理论塔板数100~120块,塔压1.8~2.2MPa,塔顶温度-35~-30℃,塔釜温度-10~-5℃;脱丙烯塔的操作条件的优选方案为:理论塔板数160~180块,塔压1.7~1.9MPa,塔顶温度40~45℃,塔釜温度50~55℃。

[0035] 碳五物料II可先送入醚化单元脱除叔戊烯,其中叔戊烯中的2-甲基-2-丁烯和2-甲基-1-丁烯和甲醇反应生成甲基叔戊基醚,所述的醚化单元包括醚化反应器和精馏塔,醚化后精馏得到脱除叔戊烯的碳五物料;再将其送入吸附塔和烯烃转化反应器,所述的醚化反应器中,所用的醚化催化剂为酸性离子交换树脂,反应床为固定床,醚化温度为40~90℃,醚化压力为0.5~3.0MPa,物料在醚化反应器中的液相体积空速为0.4~8h⁻¹,物料中的叔戊烯和甲醇的摩尔比为1:1~1.3;所述的醚化单元的精馏塔的理论板数为20~40块,塔顶温度为20~80℃,塔顶压力为0.06~0.5MPa,塔釜温度为50~110℃,进料位置在塔的中部。

[0036] 异构化催化剂的制备方法,在空气或者对催化剂呈惰性的气体氛围中,焙烧温度为300~1200℃条件下,将碱土金属盐焙烧2~24小时,得到比表面积为200~500m²/g的碱土金属氧化物。碱土金属盐优选方案选自碱土金属的有机酸盐或者无机酸盐中的至少一种,更优选方案选自碱土金属的有机酸盐。异构化催化剂可以选用滚球,压片,挤压成条等方法成型,成型过程中可以加入水,田菁粉等。

[0037] 选择加氢催化剂的制备方法为:将载体用所需量的镍、钴和/或钨化合物配成的溶液浸渍,浸渍后的载体经干燥、在空气中350~500℃焙烧即得氧化性催化剂成品。可重复上述步骤制得所需的镍、钴和/或钨含量。成品催化剂在使用前需用氢气还原。

[0038] 将制备好的固体吸附剂装填在固定床吸附塔内,在N₂氛围中,200~350℃下预先处理4~12小时,冷却至室温,优选的预处理温度为250~300℃,优选的处理时间为6~10小时,吸附塔的操作压力为2.0~4.0MPa,温度为20~60℃,原料的重量空速为1~10小时⁻¹。

[0039] 吸附剂的制备方法包括以下步骤:1)将所需量选自金属离子为Li⁺、Cs⁺、Fe²⁺、Cu²⁺、Hg²⁺、Co²⁺、Cd²⁺、Au³⁺、Au²⁺或Ag⁺中的草酸盐、柠檬酸盐或醋酸盐中的至少一种配成一种质量浓度为1~50%的溶液;2)在20~180℃下,用上述金属盐溶液对分子筛进行离子交换1~120h;3)将所需量的上述离子交换分子筛与粘结剂混合成型、晾干或干燥,然后在300~700℃下焙烧,制得成型固体吸附剂;4)将所需量的上述离子交换分子筛与粘结剂混合成型、晾干或干燥,然后在300~700℃下焙烧,制得成型固体吸附剂。

[0040] 烯烃歧化催化剂失活是阻碍其工业应用最大问题,造成催化剂失活的原因有:反应物中所含杂质中极性物质(如水等)可使催化剂中毒;反应过程中过渡金属氧化态发生变化;在催化剂表面吸附了大量多聚态反应副产物;在反应过程中金属卡宾的浓度降低等等。其中金属卡宾的浓度降低为最主要的失活原因。所以在歧化反应器前需对反应原料进行净化处理,通过不同半径的离子交换对分子筛的孔道进行修饰,针对特定的含氧化合物杂质进行脱除,净化深度得到显著提高,同时也提高了吸附选择性。由于所用离子交换的金

属阳离子电荷密度不同,离子交换后改变了分子筛内的静电场分布,改善了吸附剂的选择性,使得分子筛在吸附含氧化合物杂质的同时对烯烃等物质的吸附容量和吸附热降低。

[0041] 本发明的方法可以得到双环戊二烯产品。双环戊二烯产品在国内外具有很好的市场,是重要的精细化学品原料,并且可以作为高质量树脂的原料。本发明的方法需要较少的氢气量。本发明采用选择性加氢技术将脱除双环戊二烯的碳五物料中的双烯烃加氢为单烯烃,这样其中的直链单烯烃可以在烯烃转化过程中转化为乙烯、丙烯,和全加氢作为裂解原料相比,节省了大量氢气,并且支链单烯烃即使全加氢,也不能裂解为乙烯、丙烯。

[0042] 本发明的方法可以为综合利用裂解碳五馏份、碳四,提高乙烯装置的经济效益和社会效益提供了一个合理有效的途径。本发明通过采用在异构化反应器和歧化反应器前添加吸附塔,能有效除去碳五、碳四物流中的杂质,提高歧化催化剂的活性,从而提高目标产物丙烯的重量收率,相比未加吸附塔的反应,丙烯收率可提高 10% 以上;同时使用乙烯作为原料,能有效提高丙烯的收率,相比未使用乙烯作为原料的反应,丙烯收率可提高 10% 以上,本发明的歧化催化剂相比常规催化剂活性更好,通过助剂 Ga、In、Tl 和主活性组分 W 之间的协同作用,取得了预料不到的技术效果,相比常规催化剂反应丙烯收率可提高 10%,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0043] 图 1 是用于生产丙烯的的本发明的技术流程图。

[0044] 图 1 中 1 为裂解碳五馏分,2 为脱除的环戊二烯,3 为不含环戊二烯的碳五物流,4 为单烯烃碳五、碳四物流,5 新鲜乙烯,6 为混合原料,7 为除去的杂质,8 为吸附塔处理后的物流,9 为原料进料物流,10 为反应产物,11 为丙烯产品,12 为碳四副产物,13 为循环碳五、碳四和乙烯,14 为原料碳四,21 为脱环戊二烯单元,22 为选择加氢反应器,23 为吸附塔,24 为异构化反应器,25 为歧化反应器,26 为分离单元。

[0045] 参照图 1,本发明的方法概括地表述在流程图中。

[0046] 如图 1 所示,将裂解碳五馏分 1 经脱环戊二烯单元除去原料中的环戊二烯后得到不含环戊二烯的碳五物流 3,物流 3、物流 14 与选择加氢催化剂接触反应得到单烯烃碳四、碳五物流 4,物料 4 和界区外的新鲜乙烯 5 混合后形成混合原料 6,混合原料经吸附塔 23 中的吸附剂处理后除去原料中的杂质 7,杂质包括水、醇、醚等极性物质,处理后的物料 8 进入异构化反应器 24 进行反应,得到富含 2- 甲基 -2- 丁烯、2- 戊烯和 2- 丁烯的原料进料物流 9,物流 9 与歧化反应器 25 中的歧化催化剂接触反应,反应得到含丙烯、未反应的乙烯、碳五和碳四物流的反应产物 10,反应产物 10 经分离单元分离,得到聚合级丙烯产物 11、碳四副产物 12 和可循环使用的碳五、碳四和乙烯。

[0047] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

具体实施方式

[0048] 【实施例 1】

[0049] 按图 1 所示的工艺流程,裂解碳五馏分的组分如表 1 所示,经脱环戊二烯单元脱除原料中的环戊二烯后得到不含环戊二烯的碳五馏分,脱除双环戊二烯的碳五馏分组分如表 1 所示,再与碳四原料进入选择加氢催化剂接触反应得到单烯烃碳四、碳五物流,其组分如

表 1 所示,单烯烃碳五、碳四物流和界区外的新鲜乙烯混合后形成混合原料,混合原料经吸附塔中的吸附剂处理后除去原料中的杂质,处理后的物料经异构化反应器和歧化反应器后反应得到目标产物丙烯、未反应的乙烯和碳五、碳四烯烃,反应产物经分离单元得到聚合级丙烯和可循环反应的碳五、碳四和乙烯物流。

[0050] 选择加氢催化剂、吸附剂的组分如表 2 所示,异构化催化剂和歧化催化剂的组分如表 3 所示,脱环戊二烯单元的操作条件如表 4 所示,选择加氢反应器、吸附塔的操作条件如表 5 所示,异构化反应器和歧化反应器的操作条件如表 6 所示,反应结果如表 7 所示。

[0051] 表 1

[0052]

	裂解碳五馏分 (重量%)	脱除双环戊二烯的 碳五馏分(重量%)	单烯烃碳五、碳四 物流(重量%)
异戊二烯	23.4	31.2	0
环戊二烯	20.5	0	0
间戊二烯	12.8	16.2	0
1-戊烯	3.0	3.8	5.5

[0053]

2-戊烯	3.3	4.4	15.8
丁烯	6.2	8.0	20.0
丁烷、戊烷和环 戊烷	16.0	19.1	14.1
2-甲基-2-丁烯	2.6	3.4	33.1
2-甲基-1-丁烯	4.8	6.1	6.3
3-甲基-1-丁烯	1.2	1.4	1.3
其他	6.2	6.4	3.9
总计	100	100	100

[0054] 【实施例 2 ~ 12】

[0055] 按实施例 1 的各个条件与步骤进行反应,只是改变不同的操作参数,选择加氢催化剂、吸附剂的组分如表 2 所示,异构化催化剂和歧化催化剂的组分如表 3 所示,脱环戊二烯单元的操作条件如表 4 所示,选择加氢反应器、吸附塔的操作条件如表 5 所示,异构化反应器和歧化反应器的操作条件如表 6 所示,反应结果如表 7 所示。

[0056] 【比较例 1】

[0057] 按图 1 所示的工艺流程,只是没有经过吸附塔处理。选择加氢催化剂、异构化催化剂和歧化催化剂的组分与实施例 2 相同,脱环戊二烯单元、选择加氢反应器、异构化反应器

和歧化反应器的操作条件同实施例 2, 反应结果如表 7 所示。

[0058] 【比较例 2】

[0059] 按图 1 所示的工艺流程, 原料只有单烯烃碳四、碳五物流, 没有新鲜乙烯。选择加氢催化剂、吸附剂、异构化催化剂和歧化催化剂的组分与实施例 6 相同, 脱环戊二烯单元、选择加氢反应器、吸附塔、异构化反应器和歧化反应器的操作条件同实施例 6, 反应结果如表 7 所示。

[0060] 表 2

[0061]

实例	选择加氢催化剂	吸附剂
----	---------	-----

[0062]

	活性组分	活性组分含量 (重量%)	载体	改性金属	改性金属含 量(重量%)	分子筛
1	Ni	20%Ni	氧化铝	Li	10	NaY
2	Co	40%Co	氧化硅	Cs	15	5A
3	Co	40%Co	氧化硅	Cs	15	5A
4	Co	40%Co	氧化硅	Cs	15	13X
5	Pd	30%Pd	氧化铝	Fe	5	ZSM-5
6	Ni 和 Co	10%Ni 和 15%Co	氧化硅	Cu	20	13X
7	Ni 和 Co	10%Ni 和 15%Co	氧化硅	Cu	20	丝光沸 石
8	Ni 和 Co	10%Ni 和 15%Co	氧化硅	Cu	20	ZSM-5
9	Ni 和 Co	10%Ni 和 15%Co	氧化硅	Cu	20	丝光沸 石
10	Ni 和 Co	10%Ni 和 15%Co	氧化硅	Cu	20	NaX
11	Co 和 Pd	5%Pd 和 15%Co	氧化铝	Co	1	丝光沸 石
12	Ni、Co 和 Pd	5%Ni、10%Co 和 10%Pd	氧化硅	无	0	13X

[0063] 表 3

[0064]

实例	异构化催化剂	歧化催化剂
----	--------	-------

[0065]

	比表面积(m ² /g)	活性组分	活性组分及含量(重量%)	载体及含量(重量%)
1	200	Li ₂ O	WO ₃ : 2%; Li ₂ O: 1%	SiO ₂ : 97%
2	400	MgO	WO ₃ : 20%; Li ₂ O: 5%; Ga ₂ O ₃ : 5%	SiO ₂ : 70%
3	400	MgO	WO ₃ : 20%; Li ₂ O: 5%; Ga ₂ O ₃ : 5%	MCM-48: 70%
4	400	MgO	WO ₃ : 20%; Li ₂ O: 5%; Ga ₂ O ₃ : 5%	MSU-x: 70%
5	250	CaO	WO ₃ : 10%; Li ₂ O: 3%	SiO ₂ : 87%
6	500	MgO	WO ₃ : 8%; Li ₂ O: 1%	SiO ₂ : 88%
7	500	MgO	WO ₃ : 8%; Li ₂ O: 1%; Ga ₂ O ₃ : 3%	SiO ₂ : 88%
8	500	MgO	WO ₃ : 8%; Li ₂ O: 1%; In ₂ O ₃ : 3%	SiO ₂ : 88%
9	500	MgO	WO ₃ : 8%; Li ₂ O: 1%; Tl ₂ O ₃ : 3%	SiO ₂ : 88%
10	500	MgO	WO ₃ : 8%; Li ₂ O: 1%; Ga ₂ O ₃ : 1%; In ₂ O ₃ : 1%; Tl ₂ O ₃ : 1%	SiO ₂ : 88%
11	450	CaO	WO ₃ : 10%; Li ₂ O: 3%; MoO ₃ : 1%	SiO ₂ : 86%
12	350	SrO	WO ₃ : 8%	SiO ₂ : 92%

[0066] 表 4

[0067]

实例	聚合反应器				脱双环戊二烯塔					
	反应压力 (MPa)	反应温度 (MPa)	重量空速 (h^{-1})	停留时间 (分钟)	塔顶压力 (MPa)	塔釜压力 (MPa)	塔顶温度 ($^{\circ}C$)	塔釜温度 ($^{\circ}C$)	理论塔板数 (块)	回流比
1	0.2	80	0.1	30	0.1	0.08	20	80	15	8
2	3.0	50	1	120	0.3	0.6	80	130	20	10
3	3.0	50	1	120	0.3	0.6	80	130	20	10
4	3.0	50	1	120	0.3	0.6	80	130	20	10
5	1.5	150	0.8	100	0.5	0.5	60	100	50	0.5
6	2.0	100	0.4	60	0.06	0.4	40	120	60	4
7	2.0	100	0.4	60	0.06	0.4	40	120	60	4
8	2.0	100	0.4	60	0.06	0.4	40	120	60	4
9	2.0	100	0.4	60	0.06	0.4	40	120	60	4
10	2.0	100	0.4	60	0.06	0.4	40	120	60	4
11	0.5	120	0.6	80	0.2	0.3	50	90	30	6
12	0.8	60	0.5	70	0.4	0.1	30	110	40	5

[0068] 表 5

[0069]

实例	选择加氢反应器				吸附塔		
	反应压力 (Mpa)	反应温度 ($^{\circ}C$)	氢气/二烯烃 (摩尔比)	液体体积空速 (h^{-1})	温度 ($^{\circ}C$)	压力 (MPa)	重量空速 (h^{-1})
1	0.1	100	8	2	20	3	2
2	0.5	30	10	1	30	2	4
3	0.5	30	10	1	30	2	4
4	0.5	30	10	1	30	2	4

[0070]

5	2	130	1	8	60	4	1
6	3	120	4	5	50	3	6
7	3	120	4	5	50	3	6
8	3	120	4	5	50	3	6
9	3	120	4	5	50	3	6
10	3	120	4	5	50	3	6
11	5	50	6	4	20	3.5	8
12	4	80	5	3	40	2.5	10

[0071] 表 6

[0072]

实例	异构化反应器			歧化反应器		
	温度(°C)	压力(MPa)	重量空速(h ⁻¹)	温度(°C)	压力(MPa)	重量空速(h ⁻¹)
1	250	1	10	300	3	2
2	300	3	4	350	2	4
3	300	3	4	350	2	4
4	300	3	4	350	2	4
5	400	2	1	320	4	1
6	300	2.5	6	250	1	8
7	300	2.5	6	250	1	8
8	300	2.5	6	250	1	8
9	300	2.5	6	250	1	8
10	300	2.5	6	250	1	8
11	200	4	8	280	1.5	10
12	350	3.5	2	320	2.5	6

[0073] 表 7

[0074]

产物分布(重量%)	1-戊烯	2-戊烯	丁烯	2-甲基-2-丁烯	丙烯
-----------	------	------	----	-----------	----

实例 1	2.4	5.2	9.1	10.3	35.6
实例 2	2.6	5.4	9.2	10.3	34.7
实例 3	2.0	5.2	7.1	10.5	36.6
实例 4	1.9	4.8	7.0	10.0	37.4
实例 5	2.6	5.8	8.0	11.2	31.7
实例 6	2.2	5.0	7.8	10.5	34.8
实例 7	1.6	4.1	6.9	10.0	38.2
实例 8	1.4	4.4	6.8	10.0	38.0
实例 9	1.5	4.2	6.6	10.0	37.8
实例 10	1.0	3.0	6.0	9.0	41.0
实例 11	2.4	5.0	7.2	10.5	34.8
实例 12	2.4	5.5	7.0	10.1	34.4
比较例 1	2.7	7.5	9.2	18.9	23.0
比较例 2	5.0	8.2	8.8	20.5	21.3

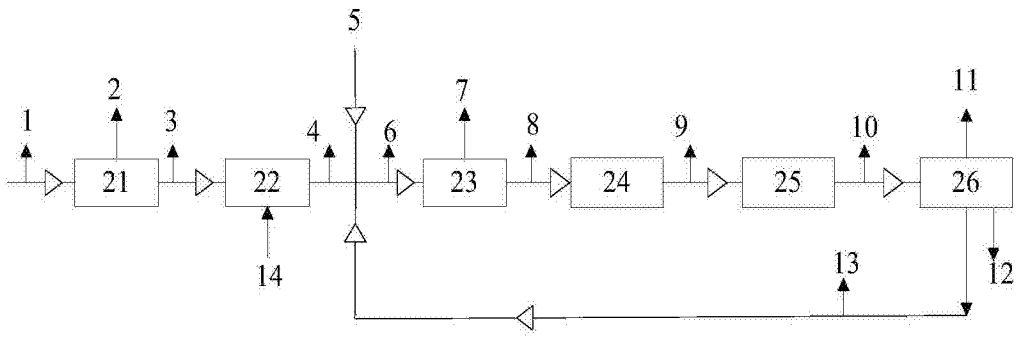


图 1