



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102285853 A

(43) 申请公布日 2011.12.21

(21) 申请号 201010204398.2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.06.18

*C07C 4/06* (2006.01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

*C07C 4/02* (2006.01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

*C07C 11/04* (2006.01)

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化  
工研究院

*C07C 11/06* (2006.01)

(72) 发明人 付啸 白杰 杜志国 刘小波  
李蔚 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

权利要求书 3 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

以裂解碳四为原料增产丙烯和乙烯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种提高蒸汽裂解工艺中丙烯和乙烯产量的方法。蒸汽裂解工艺由裂解炉和分离(回收)系统构成,在此基础上增加一个以蒸汽裂解工艺中产生的碳四烷烃和烯烃混合物为原料的裂解碳四处理系统,通过催化裂解反应和氧化裂解反应,使碳四烷烃和烯烃混合物转化为富含丙烯和乙烯的裂解产物,再将裂解产物送回催化裂解装置的分离(回收)系统,以完成裂解产物的分离提纯。本发明的特点是,仅仅增加催化裂解和氧化裂解反应器以及简单的分离设备,并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,同时结合催化裂解和氧化裂解的优势,可以充分转化蒸汽裂解装置产生的碳四烷烃和烯烃。本发明可用于现有的蒸汽裂解装置,提高原料利用效率,增加企业经济效益。

1. 一种增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,在蒸汽裂解及分离装置中增设包括催化裂解单元和氧化裂解单元在内的裂解碳四馏分处理系统,所述方法以蒸汽裂解工艺产生的碳四烷烃和烯烃混合物为原料,包括以下步骤:

(1) 碳四催化裂解:将碳四烷烃和烯烃混合物从蒸汽裂解及分离装置引出,送入催化裂解单元,将所述碳四烷烃和烯烃混合物至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气;

(2) 氧化裂解:从步骤(1)得到的催化裂解气中分离出含有碳四烷烃的物流,将其送入氧化裂解单元,使所述含有碳四烷烃的物流至少部分地转化为富含乙烯和丙烯的氧化裂解气;

(3) 产物回收:从步骤(1)得到的催化裂解气和步骤(2)中得到的氧化裂解气中分离出碳三以下馏分,将其送入蒸汽裂解及分离装置的油洗塔、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产量。

2. 如权利要求1所述的增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,在所述的催化裂解单元中,所述碳四烷烃和烯烃混合物至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流1,冷却后分离为碳三以下馏分的物流2和碳四以上馏分的物流3,将所述的碳四以上馏分3送入所述的氧化裂解单元,在所述的氧化裂解单元中,所述的碳四以上馏分3至少部分地转化为富含乙烯和丙烯的氧化裂解气物流4,将物流4冷却后分离得到碳三以下馏分的物流5,将物流5与物流2一起送入蒸汽裂解及分离装置的油洗塔、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产量。

3. 如权利要求1所述的增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,该方法的裂解碳四处理系统中还设有高碳数烃催化裂解单元,该方法包括以下步骤:

(1) 碳四催化裂解:将碳四烷烃和烯烃混合物从蒸汽裂解及分离装置引出,送入碳四催化裂解单元,将所述碳四烷烃和烯烃混合物至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气;

(2) 高碳数烃催化裂解:从步骤(1)得到的催化裂解气中分离出含有碳四以上烃类的物流,将其送入高碳数烃催化裂解单元,将所述含有碳四以上烃类的物流至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气;

(3) 氧化裂解:从步骤(2)得到的催化裂解气中分离出含有碳四烷烃的物流,将其送入氧化裂解单元,使所述含有碳四烷烃的物流至少部分地转化为富含乙烯和丙烯的氧化裂解气;

(4) 产物回收:从步骤(1)和步骤(2)得到的催化裂解气以及步骤(3)中得到的氧化裂解气中分离出碳三以下馏分,将其送入蒸汽裂解及分离装置的油洗塔、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产量。

4. 如权利要求3所述的增产丙烯和乙烯的方法,其特征在于,在所述的碳四催化裂解单元中,所述碳四烷烃和烯烃混合物原料至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流1,冷却后分离为碳三以下馏分的物流2和碳四以上馏分的物流3,将物流3送入所述的高碳数烃催化裂解单元,使所述的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6,将催化裂解气物流6分离为碳三以下馏分的物流7和碳四以上馏分的物流8,将物流8送入氧化裂解系统,使所述的碳四以上馏分的物流8至少部分地转化

为富含乙烯和丙烯的氧化裂解气物流 4, 将物流 4 冷却后分离出碳三以下馏分的物流 5, 将物流 5、物流 2 与物流 7 一起送入蒸汽裂解装置分离（回收）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产量。

5. 如权利要求 2 或 4 所述的增产丙烯和乙烯的方法, 其特征在于, 所述的催化裂解气物流 1 冷却后气液分离, 得到碳五以下馏分的物流和碳六以上馏分的物流, 然后将碳五以下馏分的物流分离为碳三以下馏分的物流 2 和碳四碳五混合馏分的物流, 再将碳六以上馏分的物流与碳四碳五混合馏分的物流混合后得到碳四以上馏分的物流 3; 所述的氧化裂解气物流 4 冷却后气液分离得到碳六以上馏分的物流和碳五以下馏分的物流, 然后从碳五以下馏分的物流中分离出碳三以下馏分的物流 5; 所述的催化裂解气物流 6 冷却后先气液分离得到碳六以上馏分的物流和碳五以下馏分的物流, 然后从碳五以下馏分的物流中分离出碳三以下馏分的物流 7, 再将碳六以上馏分的物流与碳四碳五混合馏分的物流混合后得到碳四以上馏分的物流 8。

6. 如权利要求 1 或 3 所述的增产丙烯和乙烯的方法, 其特征在于, 先将所述蒸汽裂解工艺产生的碳四烷烃和烯烃混合物送入加氢单元, 使碳四烷烃和烯烃混合物中绝大部分的丁二烯和丁炔转化为丁烯, 再将所述的碳四烷烃和烯烃混合物送入所述的裂解碳四处理系统。

7. 如权利要求 1 或 3 所述的增产丙烯和乙烯的方法, 其特征在于, 所述的氧化裂解单元使用的催化剂是常规的氧化裂解催化剂, 为具有规整或非规整孔道结构的不同载体上担载贵金属的催化剂。

8. 如权利要求 1 或 3 所述的增产丙烯和乙烯的方法, 其特征在于, 所述方法还设有一氧化碳脱除单元, 在送入蒸汽裂解及分离装置之前, 所述裂解碳四处理系统产生并分离出的碳三以下馏分被送入一氧化碳脱除单元, 以除去其中绝大部分的一氧化碳或将一氧化碳转化为二氧化碳。

9. 如权利要求 1 或 3 所述的增产丙烯和乙烯的方法, 其特征在于, 所述方法还设有酸性气体脱除单元, 在送入蒸汽裂解及分离装置之前, 所述裂解碳四处理系统产生并分离出的碳三以下馏分被送入酸性气体脱除单元, 以除去其中绝大部分的二氧化碳和其他酸性气体。

10. 如权利要求 1 或 3 所述的增产丙烯和乙烯的方法, 其特征在于, 所述方法还设有氧气脱除单元, 在送入蒸汽裂解及分离装置之前, 所述裂解碳四处理系统产生并分离出的碳三以下馏分被送入氧气脱除单元除去其中绝大部分的氧气。

11. 如权利要求 1 或 3 所述的增产丙烯和乙烯的方法, 其特征在于, 从所述裂解碳四处理系统产生的催化裂解气和氧化裂解气中分离出碳五以上馏分的物流, 将其循环利用或送到裂解汽油加氢装置。

12. 如权利要求 1 或 3 所述的增产丙烯和乙烯的方法, 其特征在于, 所述催化裂解气和氧化裂解气进行冷却和分离的温度范围为  $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ , 优选  $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

13. 如权利要求 1 或 3 所述的增产丙烯和乙烯的方法, 其特征在于, 所述碳四催化裂解单元和高碳数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。

14. 如权利要求 1 或 3 所述的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  $0.5 \sim 100\text{h}^{-1}$ ,水蒸气与碳四烷烃和烯烃混合物的进料质量比为  $0 \sim 10$ ;所述氧化裂解单元的反应温度为  $500 \sim 900^{\circ}\text{C}$ ,反应压力为  $0.07 \sim 0.50\text{MPa}$ ,液时体积空速为  $0.5 \sim 100\text{h}^{-1}$ ,氧气与烃类原料的进料质量比为  $0.05 \sim 2$ ;所述高碳数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  $0 \sim 10$ 。

## 以裂解碳四为原料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。特别的,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。

### 背景技术

[0002] 乙烯和丙烯是重要的基本化工原料。在工业生产过程中,乙烯和丙烯主要通过蒸汽裂解(即热裂解)工艺生产。在蒸汽裂解生产装置中,轻烃、石脑油、加氢尾油、轻柴油等裂解原料与水蒸气混合后,在裂解炉中发生热裂解反应,生成氢气、甲烷、碳二、碳三、碳四、碳五、裂解汽油、裂解燃料油以及焦炭等裂解产物。裂解产物在后续的分离(回收)系统中分馏提纯,得到不同碳原子数的馏分,再从碳二、碳三馏分中分离出乙烯和丙烯产品。

[0003] 随着我国经济的快速增长,下游行业对乙烯和丙烯的需求量快速增长。按照乙烯表观消费量加下游产品净进口量折合算出的当量消费量估计,我国 2008 年的乙烯自给率仅有 54%。为了满足下游行业不断增长的需求,缓解供需矛盾,我国的乙烯产能也迅速扩大。近年来,一些新建或扩建的乙烯项目陆续投产,另有一批乙烯项目在建设过程中。新增的乙烯产能需要大幅度增加裂解原料的供应量,然而国内炼油能力难以快速增长,造成裂解原料供应紧张、品质下降,而使蒸汽裂解工艺中的分离(回收)系统的实际负荷低于其设计生产能力。所以,提高裂解原料利用效率、充分发挥裂解装置的生产能力将成为影响企业经济效益的重要因素。

[0004] 蒸汽裂解装置中生成的裂解产物经分离后得到不同碳原子数的馏分,其中裂解碳四馏分的主要成分是丁二烯、丁烯、丁烷和少量丁炔。经过丁二烯抽提分离出丁二烯产品后,剩余的裂解碳四是碳四烯烃和烷烃的混合物,其中丁烯的含量为 70wt% 以上。这部分碳四烯烃和烷烃混合物占蒸汽裂解产物总量的 4~10wt%,但普遍用于民用液化石油气,产品附加值较低。随着民用液化石油气逐渐被更廉价的天然气所取代,人们希望为裂解碳四烯烃和烷烃寻求附加值更高的利用途径,而将其裂解为乙烯和丙烯正是一种潜在的处理方案。目前,世界上已有多家公司开展了将碳四烯烃和烷烃裂解为乙烯、丙烯等低碳烯烃的研究,并取得了较大进展,催化裂解、氧化裂解以及催化脱氢等工艺和相关催化剂均有报道。这些方案有望提高裂解原料的利用效率,得到更多的高附加值的低碳烯烃产品。同时,碳四烯烃和烷烃的裂解产物还可以利用蒸汽裂解装置的分离(回收)系统分离提纯得到乙烯和丙烯产品,挖掘现有分离(回收)系统的生产潜力。

[0005] 催化裂解过程可以有效地将碳四烯烃转化为丙烯和乙烯,反应温度可以远低于现有的蒸汽裂解过程,并且催化裂解产物组成与蒸汽裂解产物相似。烷烃在催化裂解反应中的反应速率远低于烯烃,尤其是在较低温度下,碳四烷烃反应较慢。而在氧化裂解过程中,由于引入了氧气,打破了烃类裂解的热力学平衡限制,并且能够加快烷烃的脱氢反应,促进碳键断裂,降低反应的表观活化能。因此,氧化裂解过程不仅可以使原料接近完全转化,还能使烷烃也充分裂解。此外,氧化裂解过程是放热反应,不需要额外提供燃料以维持反应温

度。

### 发明内容

[0006] 本发明为了提高蒸汽裂解工艺中裂解原料的利用效率,充分利用裂解碳四烷烃和烯烃,提出了在现有蒸汽裂解工艺中增加裂解碳四处理系统,利用蒸汽裂解工艺产生的碳四烷烃和烯烃混合物为原料多产丙烯和乙烯的方法。

[0007] 本发明提供的方法以蒸汽裂解工艺产生的碳四烷烃和烯烃混合物为原料,结合了催化裂解过程和氧化裂解过程,利用催化裂解反应使碳四烷烃和烯烃混合物中大部分碳四烯烃在催化裂解系统中裂解为丙烯、乙烯及其他副产品,再利用氧化裂解过程使催化裂解过程中未能充分转化的碳四烷烃等物料进一步反应生成乙烯、丙烯和其他氧化裂解产物,使所述催化裂解气中的烯烃和烷烃都能够充分转化,有效提高了丙烯和乙烯的产量。本发明将催化裂解系统和氧化裂解系统产生并简单分离后的物流重新送入蒸汽裂解装置的分离(回收)系统,可以充分挖掘现有分离(回收)系统的生产潜力。这样就可以通过增加以蒸汽裂解工艺中产生的碳四烷烃和烯烃混合物为原料的裂解碳四处理系统,提高蒸汽裂解装置的丙烯和乙烯产量。

[0008] 具体技术方案如下:

[0009] 本发明的增产丙烯和乙烯的方法,在蒸汽裂解及分离装置中增设包括催化裂解单元和氧化裂解单元在内的裂解碳四馏分处理系统,所述方法以蒸汽裂解工艺产生的碳四烷烃和烯烃混合物为原料,包括以下步骤:

[0010] (1) 碳四催化裂解:将碳四烷烃和烯烃混合物从蒸汽裂解及分离装置引出,送入催化裂解单元,将所述碳四烷烃和烯烃混合物至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气;

[0011] (2) 氧化裂解:从步骤(1)得到的催化裂解气中分离出含有碳四烷烃的物流,将其送入氧化裂解单元,使所述含有碳四烷烃的物流至少部分地转化为富含乙烯和丙烯的氧化裂解气;

[0012] (3) 产物回收:从步骤(1)得到的催化裂解气和步骤(2)中得到的氧化裂解气中分离出碳三以下馏分,将其送入蒸汽裂解及分离装置的油洗塔、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产量。

[0013] 优选地,在所述的催化裂解单元中,所述碳四烷烃和烯烃混合物至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流1,冷却后分离为碳三以下馏分的物流2和碳四以上馏分的物流3,将所述的碳四以上馏分3送入所述的氧化裂解单元,在所述的氧化裂解单元中,所述的碳四以上馏分3至少部分地转化为富含乙烯和丙烯的氧化裂解气物流4,将物流4冷却后分离得到碳三以下馏分的物流5,将物流5与物流2一起送入蒸汽裂解及分离装置的油洗塔、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产量。

[0014] 更优选地,该方法的裂解碳四处理系统中还设有高碳数烃催化裂解单元,该方法包括以下步骤:

[0015] (1) 碳四催化裂解:将碳四烷烃和烯烃混合物从蒸汽裂解及分离装置引出,送入碳四催化裂解单元,将所述碳四烷烃和烯烃混合物至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气;

[0016] (2) 高碳数烃催化裂解:从步骤(1)得到的催化裂解气中分离出含有碳四以上烃类的物流,将其送入高碳数烃催化裂解单元,将所述含有碳四以上烃类的物流至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气;

[0017] (3) 氧化裂解:从步骤(2)得到的催化裂解气中分离出含有碳四烷烃的物流,将其送入氧化裂解单元,使所述含有碳四烷烃的物流至少部分地转化为富含乙烯和丙烯的氧化裂解气;

[0018] (4) 产物回收:从步骤(1)和步骤(2)得到的催化裂解气以及步骤(3)中得到的氧化裂解气中分离出碳三以下馏分,将其送入蒸汽裂解及分离装置的油洗塔、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产量。

[0019] 优选地,在所述的碳四催化裂解单元中,所述碳四烷烃和烯烃混合物原料至少部分地转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气物流1,冷却后分离为碳三以下馏分的物流2和碳四以上馏分的物流3,将物流3送入所述的高碳数烃催化裂解单元,使所述的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6,将催化裂解气物流6分离为碳三以下馏分的物流7和碳四以上馏分的物流8,将物流8送入氧化裂解系统,使所述的碳四以上馏分的物流8至少部分地转化为富含乙烯和丙烯的氧化裂解气物流4,将物流4冷却后分离出碳三以下馏分的物流5,将物流5、物流2与物流7一起送入蒸汽裂解装置分离(回收)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产量。

[0020] 优选地,所述的催化裂解气物流1冷却后气液分离,得到碳五以下馏分的物流和碳六以上馏分的物流,然后将碳五以下馏分的物流分离为碳三以下馏分的物流2和碳四碳五混合馏分的物流,再将碳六以上馏分的物流与碳四碳五混合馏分的物流混合后得到碳四以上馏分的物流3;所述的氧化裂解气物流4冷却后气液分离得到碳六以上馏分的物流和碳五以下馏分的物流,然后从碳五以下馏分的物流中分离出碳三以下馏分的物流5;所述的催化裂解气物流6冷却后先气液分离得到碳六以上馏分的物流和碳五以下馏分的物流,然后从碳五以下馏分的物流中分离出碳三以下馏分的物流7,再将碳六以上馏分的物流与碳四碳五混合馏分的物流混合后得到碳四以上馏分的物流8。

[0021] 优选地,先将所述蒸汽裂解工艺产生的碳四烷烃和烯烃混合物送入加氢单元,使碳四烷烃和烯烃混合物中绝大部分的丁二烯和丁炔转化为丁烯,再将所述的碳四烷烃和烯烃混合物送入所述的裂解碳四处理系统。

[0022] 优选地,所述的氧化裂解单元使用的催化剂是常规的氧化裂解催化剂,为具有规整或非规整孔道结构的不同载体上担载贵金属的催化剂。

[0023] 优选地,所述方法还设有一氧化碳脱除单元,在送入蒸汽裂解及分离装置之前,所述裂解碳四处理系统产生并分离出的碳三以下馏分被送入一氧化碳脱除单元,以除去其中绝大部分的一氧化碳或将一氧化碳转化为二氧化碳。

[0024] 优选地,所述方法还设有酸性气体脱除单元,在送入蒸汽裂解及分离装置之前,所述裂解碳四处理系统产生并分离出的碳三以下馏分被送入酸性气体脱除单元,以除去其中绝大部分的二氧化碳和其他酸性气体。

[0025] 优选地,所述方法还设有氧气脱除单元,在送入蒸汽裂解及分离装置之前,所述裂解碳四处理系统产生并分离出的碳三以下馏分被送入氧气脱除单元除去其中绝大部分的

氧气。

[0026] 优选地,从所述裂解碳四处理系统产生的催化裂解气和氧化裂解气中分离出碳五以上馏分的物流,将其循环利用或送到裂解汽油加氢装置。

[0027] 优选地,所述催化裂解气和氧化裂解气进行冷却和分离的温度范围为  $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ , 优选  $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

[0028] 优选地,所述碳四催化裂解单元和高碳数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。

[0029] 优选地,所述碳四烯烃催化裂解单元的反应温度为  $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ , 反应压力为  $0.07 \sim 0.50\text{MPa}$ , 液时体积空速为  $0.5 \sim 100\text{h}^{-1}$ , 水蒸气与碳四烷烃和烯烃混合物的进料质量比为  $0 \sim 10$ ; 所述氧化裂解单元的反应温度为  $500 \sim 900^{\circ}\text{C}$ , 反应压力为  $0.07 \sim 0.50\text{MPa}$ , 液时体积空速为  $0.5 \sim 100\text{h}^{-1}$ , 氧气与烃类原料的进料质量比为  $0.05 \sim 2$ ; 所述高碳数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  $0 \sim 10$ 。

[0030] 对于氧化裂解单元,在所述氧化裂解单元中使用催化剂,以调节氧化裂解反应中各产物的选择性。所述的氧化裂解单元使用的催化剂是常规的氧化裂解催化剂,其组成特点为具有规整或非规整孔道结构的不同载体(如氧化铝、氧化硅、高岭土、粘土、以及不同孔道结构的分子筛)上担载铂、钯等贵金属。

[0031] 本发明在现有蒸汽裂解及分离装置系统外,仅仅需要增加以蒸汽裂解及分离装置产生的碳四烷烃和烯烃混合物为原料的裂解碳四处理系统,利用催化裂解反应过程和氧化裂解反应过程相结合,使碳四烷烃和烯烃混合物转变为丙烯、乙烯及其他副产的裂解产物,而这些裂解产物经过简单的冷却分离后,被送入蒸汽裂解工艺的分离(回收)系统进行分离提纯。

[0032] 裂解碳四处理系统包括碳四催化裂解单元、氧化裂解单元和分离单元。碳四催化裂解单元的原料是蒸汽裂解和分离装置产生的碳四烷烃和烯烃混合物,该原料在碳四催化裂解单元中转化为富含丙烯和乙烯的催化裂解气。碳四催化裂解单元可以采用固定床反应器、移动床反应器、流化床反应器中的一个或者多个组合。碳四催化裂解单元产生的催化裂解气被冷却并分离得到碳三以下馏分和碳四以上馏分,将上述碳三以下馏分送入蒸汽裂解装置分离(回收)系统的适当位置,并将碳四以上馏分完全地或部分地送入氧化裂解系统。

[0033] 碳四催化裂解单元可以采用改性或未改性的 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、磷酸盐或氯化物,也可以是相应的铵盐等。碳四催化裂解催化剂可以将碳四烷烃和烯烃混合物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。碳四烯烃催化裂解单元的反应温度为  $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ , 反应压力为  $0.07 \sim 0.50\text{MPa}$ , 液时体积空速为  $0.5 \sim 100\text{h}^{-1}$ , 水蒸气与碳四烷烃和烯烃混合物的进料质量比为  $0 \sim 10$ 。



[0034] 氧化裂解单元的原料可以是由碳四催化裂解单元产生的催化裂解气中分离得到的全部碳四以上馏分,也可以是该碳四以上馏分的一部分,特别地,也可以是该碳四以上馏分中的碳四碳五部分。上述原料在氧化裂解单元中转化为富含乙烯、丙烯的氧化裂解气。氧化裂解单元可以使用催化剂,也可以不使用催化剂。氧化裂解单元可以采用氧气或空气作为氧化剂。氧化裂解单元采用管式反应器、固定床反应器、移动床反应器、流化床反应器中的一个或者多个组合。氧化裂解单元产生的催化裂解气被冷却并分离得到碳三以下馏分和碳四以上馏分,将上述碳三以下馏分送入蒸汽裂解装置分离(回收)系统的适当位置。

[0035] 氧化裂解单元的反应温度为  $500 \sim 900^{\circ}\text{C}$ ,反应压力为  $0.07 \sim 0.50\text{MPa}$ ,氧气或空气中的氧气与氧化裂解原料的进料质量比为  $0.05 \sim 2$ 。如果氧化裂解单元使用催化剂,则液时体积空速为  $0.5 \sim 100\text{h}^{-1}$ 。氧化裂解单元使用的催化剂可以是常规的氧化裂解催化剂,其组成特点为具有规整或非规整孔道结构的不同载体(如氧化铝、氧化硅、高岭土、粘土、以及不同孔道结构的分子筛)上担载铂、钯等贵金属。

[0036] 裂解碳四处理系统还可以包括高碳数烃催化裂解单元。该高碳数烃催化裂解单元的原料是从碳四裂解单元中产生的催化裂解气中的碳四或者更高碳原子数馏分,该原料在高碳数烃催化裂解单元中转化为富含丙烯、乙烯的催化裂解气。高碳数烃催化裂解单元可以采用固定床反应器、移动床反应器、流化床反应器中的一个或者多个组合。高碳数烃催化裂解单元产生的催化裂解气被冷却并分离得到碳三以下馏分和碳四以上馏分,将上述碳三以下馏分送入蒸汽裂解装置分离(回收)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产量。

[0037] 高碳数烃催化裂解催化剂可以采用改性或未改性的 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、钪、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。高碳数烃催化裂解催化剂可以将碳四裂解单元中产生的碳五或者更高碳原子数馏分至少部分地转化为富含丙烯、乙烯的催化裂解气。高碳数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  $0 \sim 10$ 。

[0038] 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。

[0039] 本发明采用的原料是蒸汽裂解工艺产生的碳四烷烃和烯烃混合物,该原料可以是经过丁二烯抽提后的碳四烷烃和烯烃混合物,该原料可以经过一个加氢单元除去其中的丁二烯和丁炔。

[0040] 本发明提供的方法可以包括一个一氧化碳脱除单元,用于脱除裂解碳四处理系统中产生的碳三以下馏分的物流中的一氧化碳。

[0041] 本发明提供的方法可以包括一个二氧化碳脱除单元,用于脱除裂解碳四处理系统中产生的碳三以下馏分的物流中的二氧化碳。

[0042] 本发明提供的方法可以包括一个氧气脱除单元,用于裂解碳四处理系统中产生的碳三以下馏分的物流中的氧气。

[0043] 综上所述,在现有的蒸汽裂解工艺中添加以蒸汽裂解工艺产生的碳四烷烃和烯烃

混合物为原料的裂解碳四处理系统,使碳四烷烃和烯烃混合物原料部分转化为丙烯和乙烯,将该裂解碳四处理系统产生的催化裂解产物和氧化裂解产物进行初步分离,并将分离得到的各物流送入蒸汽裂解工艺中的分离(回收)系统的适当位置,从而提高了原料的利用效率和丙烯、乙烯的产量,增加了企业的经济效益。

### 具体实施方式

[0044] 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。

[0045] 比较例 1

[0046] 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,1 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。

[0047] 表 1 100 万吨烯烃厂裂解原料年投油量

[0048]

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

[0049] 表 2 100 万吨烯烃厂主要产物收率和产量

[0050]

	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

[0051] 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(回收)系统分离提纯后,每年可生产出:

[0052] (1) 全厂乙烯总年产量为 100.262 万吨,全厂乙烯总收率为 30.97% ;

[0053] (2) 全厂丙烯总年产量为 50.722 万吨,全厂丙烯总收率为 15.67% ;

[0054] (3) 全厂丁烷总年产量为 0.637 万吨,丁烯总产量为 15.286 万吨。

[0055] (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%。

[0056] 实施例 1

[0057] 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,以蒸汽裂解工艺产生的且经过丁二烯抽提后的碳四烷烃和烯烃混合物为原料,增产蒸汽裂解装置的丙烯和乙烯。裂解碳四处理系统包括碳四催化裂解单元、氧化裂解单元和分离单元。具体方法如下:

[0058] (1) 首先将比较例 1 中的碳四烯烃和烷烃混合物原料进行催化脱氢处理,使其中绝大部分丁二烯和丁炔转化为丁烯,然后将其送入碳四催化裂解单元,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 550℃、反应压力(表压)为 0.15MPa、空速为  $3\text{h}^{-1}$ 。70%的碳四烯烃发生催化裂解反应,生成丙烯、乙烯等低碳烯烃和碳五以上烃类副产物,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 5wt%、镧 2wt%、ZSM-5 分子筛 64wt%(硅铝比为 100,粒径为 500nm)、氧化硅 29wt%,由北京化工研究院生产。

[0059] (2) 将物流 1 冷却并精馏分离,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。

[0060] (3) 将物流 2 压缩至适当压力后精馏分离,得到物流 4 和物流 5,物流 4 为碳三以下馏分,物流 5 为碳四碳五混合馏分。

[0061] (4) 将物流 3 与物流 5 混合,得到物流 6,物流 6 组成如下:

[0062] 1) 碳四烷烃,其含量为 7.56wt%

[0063] 2) 碳四烯烃,其含量为 52.47wt%;

[0064] 3) 碳五到碳八烷烃,其含量为 11.80wt%;

[0065] 4) 碳五到碳八烯烃,其含量为 25.25wt%

[0066] 5) 芳烃,其含量为 1.00wt%。

[0067] (5) 将物流 6 通入氧化裂解单元,同时向氧化裂解单元通入氧气,氧气与物流 6 的质量比是 0.5。氧化裂解单元不填充催化剂,其反应温度为 700℃、反应压力(表压)为 0.20MPa、空速为  $6\text{h}^{-1}$ 。大部分的物流 6 和绝大部分的氧气在氧化裂解单元中发生氧化裂解反应,生成富含乙烯、丙烯的物流 7,其中乙烯含量为 28.1wt%,丙烯含量为 14.7wt%。

[0068] (6) 将物流 7 冷却,分离得到物流 8 和物流 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。

[0069] (7) 将物流 8 压缩至适当压力后精馏分离,得到物流 10 和物流 11,其中物流 10 为碳三以下馏分,物流 11 为碳四碳五烯烃和烷烃馏分。

[0070] (8) 将物流 11 在氧化裂解系统分离单元中精馏分离,得到物流 12 和物流 13,其中物流 12 为碳四馏分,物流 13 为碳五馏分。

[0071] (9) 将物流 13 与物流 9 混合,形成物流 14,物流 14 为碳五以上馏分。

[0072] (10) 将物流 14 送入蒸汽裂解工艺的裂解汽油加氢装置。

[0073] (11) 将物流 12 送入蒸汽裂解工艺的液化石油气生产车间。

[0074] (12) 将物流 10 和物流 4 混合为物流 15,将物流 15 送入一氧化碳脱除单元,将物流 15 中绝大部分的一氧化碳转变为二氧化碳,得到物流 16。

[0075] (13) 将物流 16 送入二氧化碳脱除单元,将物流 16 中的绝大部分二氧化碳脱除,得到物流 17。

[0076] (14) 控制物流 17 的温度为 230 ~ 250℃ 范围内,并控制其压力大于 0.7MPa,将物流 17 通入蒸汽裂解工艺的分离(回收)系统中油洗塔中的裂解气管道中。

[0077] 按本实施例中的工艺状况计算可得,在现有的蒸汽裂解装置中添加了以碳四烯烃和烷烃混合物为原料的催化裂解-氧化裂解系统后,全系统乙烯总收率达 32.29wt%,丙烯

总收率达 17.65wt%。相对于比较例 1,本实施例中的乙烯收率提高了 1.32wt%,丙烯收率提高了 1.98wt%。

#### [0078] 实施例 2

[0079] 采用本发明的优选方法,在比较例 1 的基础上,增加裂解碳四处理系统,以蒸汽裂解工艺产生的且经过丁二烯抽提后的碳四烷烃和烯烃混合物为原料,增产蒸汽裂解装置的丙烯和乙烯。裂解碳四处理系统包括碳四催化裂解单元、高碳数烃催化裂解单元、氧化裂解单元以及分离单元。具体方法如下:

[0080] (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 550℃、反应压力(表压)为 0.15MPa、空速为 3h<sup>-1</sup>。70%的碳四烯烃发生催化裂解反应,生成丙烯、乙烯等低碳烯烃和碳五以上烃类副产物,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 5wt%、钨 0.5wt%、ZSM-5 分子筛 64wt%(硅铝比为 100,粒径为 500nm)、氧化硅 29wt%,由北京化工研究院生产。

[0081] (2) 将物流 1 冷却,进行分离,得到物流 2 和物流 3,其中物流 2 为碳三以下馏分,物流 3 为碳四以上以上馏分。物流 3 的组成如下:

[0082] 1) 碳四烷烃,含量为 7.56wt%;

[0083] 2) 碳四烯烃,含量为 52.47wt%;

[0084] 3) 碳五到碳八烷烃,含量为 11.80wt%;

[0085] 4) 碳五到碳八烯烃,含量为 25.25wt%;

[0086] 5) 芳烃,含量为 1.00wt%。

[0087] (3) 将物流 3 送入高碳数烃催化裂解单元,使物流 3 在催化剂作用下发生催化裂解反应,反应温度为 600℃、反应压力(表压)为 0.15MPa、空速为 3h<sup>-1</sup>。物流 3 中的大部分碳四到碳八烯烃和烷烃发生催化裂解反应,使物流 3 转变为富含丙烯和乙烯的物流 4,其中物流 4 中的丙烯含量为 23.7wt%,乙烯含量为 7.4wt%。该高碳数烃催化裂解单元所用的催化剂组成为:磷 4wt%、钨 3wt%、钙 2wt%、银 2wt%、ZSM-5 分子筛 60wt%(硅铝比为 140,粒径为 400nm)、氧化硅 29wt%,由北京化工研究院生产。

[0088] (4) 将物流 4 冷却,进行分离,得到物流 5 和物流 6,其中物流 5 为碳五以下馏分,物流 6 为含有少量碳五以下馏分的碳六以上馏分。

[0089] (5) 将物流 5 压缩至适当压力后精馏分离,得到物流 7 和物流 8,物流 7 为碳三以下馏分,物流 8 为碳四碳五混合馏分。

[0090] (6) 将物流 8 和物流 6 混合得到碳四以上馏分的物流 9,将物流 9 送入氧化裂解单元,同时将氧气送入该氧化裂解单元,氧气与物流 10 的质量比是 0.8。氧化裂解单元填充催化剂,以改善氧化裂解反应的产物分布。氧化裂解单元中的反应温度为 650℃、反应压力(表压)为 0.20MPa、空速为 3h<sup>-1</sup>。大部分的物流 10 和 99%的氧气在氧化裂解单元中发生氧化裂解反应,生成富含乙烯、丙烯的物流 11,其中乙烯含量为 28.3wt%,丙烯含量为 14.9wt%。该氧化裂解单元采用的催化剂是负载铂的氧化铝。

[0091] (7) 将物流 11 冷却,进行分离,得到物流 12 和物流 13,其中物流 12 为碳五以下馏分,物流 13 为含有少量碳五以下馏分的碳六以上馏分。

[0092] (8) 将物流 12 压缩至适当压力后精馏分离,得到物流 14 和物流 15,物流 14 为碳三以下馏分,物流 15 为碳四碳五混合馏分。

[0093] (9) 将物流 8 与物流 15 混合,得到物流 16,该物流 16 是碳四碳五混合馏分。

[0094] (10) 将物流 16 精馏分离,得到物流 17 和物流 18,其中物流 17 是碳四馏分,物流 18 是碳五馏分。

[0095] (11) 将物流 18、物流 6 以及物流 13 混合,得到物流 19,该物流 19 是碳五以上馏分。

[0096] (12) 将物流 19 送入蒸汽裂解工艺的裂解汽油加氢装置。

[0097] (13) 将物流 17 送入蒸汽裂解工艺的液化石油气生产车间。

[0098] (14) 将物流 7 与物流 14 混合,得到物流 20,将物流 20 送入氧气脱除单元,将物流 20 中绝大部分的氧气脱除,得到物流 21。

[0099] (15) 控制物流 21 的温度为 230 ~ 250℃ 范围内,并控制其压力大于 0.7MPa,将物流 21 通入蒸汽裂解工艺的分离(回收)系统中油洗塔中的裂解气管道中。

[0100] 按本实施例中的工艺状况计算可得,在现有的蒸汽裂解装置中添加了以碳四烯烃和烷烃混合物为原料的裂解碳四处理系统后,全系统乙烯总收率达 32.25wt%,丙烯总收率达 18.22wt%。相对于比较例 1,本实施例中的乙烯收率提高了 1.28wt%,丙烯收率提高了 2.55wt%。