



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104672046 A

(43) 申请公布日 2015.06.03

(21) 申请号 201510124159.9

C07C 1/213(2006.01)

(22) 申请日 2015.03.20

C07C 1/207(2006.01)

(71) 申请人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市开发区长江西路
66号

(72) 发明人 赵辉 杨朝合 马安 田亮
山红红

(74) 专利代理机构 北京万科园知识产权代理有
限责任公司 11230

代理人 张亚军 夏新

(51) Int. Cl.

C07C 11/04(2006.01)

C07C 11/06(2006.01)

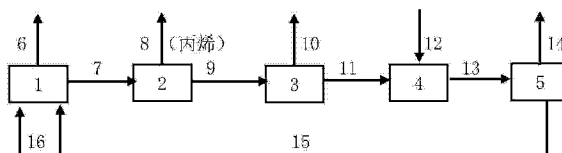
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种将碳四烯烃分离后回炼在催化裂化或裂解过程中增产乙烯和丙烯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种将碳四烯烃分离后回炼在催化裂化或裂解过程中增产乙烯和丙烯的方法。该技术方法为:1) 醚化后碳四直接进入反应器,在催化剂作用下先与乙酸反应生成乙酸仲丁酯,2) 将反应器出口物料进行普通蒸馏,塔顶得到烷烃,塔底得到乙酸仲丁酯,3) 塔底物料作为裂化增产丙烯的原料,重新进入催化裂化提升管反应器进行裂解反应。本发明添加不影响后续反应且无需分离的质量分离剂(乙酸),强化烷烃烯烃分离过程,在无需对质量分离剂进行分离的情况下,对高反应活性的烯烃组分进行高选择性回炼,解决了传统工艺过程中烷烃与烯烃的高效分离的难题,实现通过回炼增产丙烯的目标。该工艺可利用原有装置,在投资不大的情况下,提高烯烃利用率。



1. 一种将碳四烯烃分离后回炼在催化裂化或裂解过程中增产乙烯和丙烯的方法,其特征在于其工艺步骤如下:

1). 含有烯烃(正构或异构)的碳四在催化剂作用下与乙酸,在反应温度 $30 \sim 200^{\circ}\text{C}$,绝对压力 $0.1 \sim 6\text{MPa}$,质量空速为 $0.1 \sim 10\text{h}^{-1}$ 条件下进行反应,其中乙酸:烯烃进料摩尔比为 $0.1 \sim 10:1$,生成乙酸仲丁酯,反应器出口所得到的物料进入到步骤2;

2). 来自步骤1的反应器出口物料在精馏塔中进行普通精馏,不需要添加萃取剂或其它辅助质量分离剂,塔顶分离出烷烃,塔底得到由烯烃反应生成的分子量较大的物料;塔底物料进入步骤3;

3). 来自步骤2中精馏塔底的的乙酸仲丁酯进入催化裂化提升管反应器中,在反应温度 $350 \sim 650^{\circ}\text{C}$,绝对压力 $0.08 \sim 0.4\text{MPa}$ 的环境中,与催化剂相接触并发生反应,生成包含丙烯在内的低碳烯烃。

2. 依照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤1)中所述的碳四烯烃与乙酸之间发生的反应的催化剂为离子交换树脂催化剂或其改性产品、离子液体、浓硫酸、负载杂多酸、Y型分子筛或其改性产品、ZSM分子筛或其改性产品、SAPO分子筛或其改性产品中的一种或几种;各类型催化剂可以单独使用,也可以通过粘结、掺混或级配的方式组合为复合催化体系。

3. 依照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤1)中所述的碳四烯烃与乙酸之间发生反应所采用的反应器为固定床反应器或反应精馏塔,可以设置一个或多个串联的反应器,未反应乙酸也可重新进入反应器再继续进行反应。

4. 依照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤2)中所述分离过程为普通精馏,将不能够发生反应的烷烃与通过反应生成的乙酸仲丁酯进行分离,塔底得到脱除了烷烃的物料。

5. 依照权利要求1所述的方法,其特征在于:脱烷烃塔底得到的物料中除了反应生成的乙酸仲丁酯以外,还可以含有未发生反应的乙酸,该股物料可以直接进入催化裂化提升管反应器进行反应,无需将其与反应产物进行彻底分离。

6. 依照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤3)中所述乙酸仲丁酯的裂解反应所用的催化剂选自下列中的至少一种:Y型分子筛或其改性产品、ZSM分子筛或其改性产品、SAPO分子筛或其改性产品;各类型催化剂可以单独使用,也可以通过粘结或掺混的方式组合为混合催化剂。

7. 依照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤3)中催化裂解反应过程是在催化裂化提升管反应器中进行,反应原料包括沸点范围超过 350°C 的重质原料油,脱烷烃塔底物料中乙酸仲丁酯、乙酸等进入提升管反应器的位置可以位于重质原料油入口的上方、下方或相同高度;重质石油烃类与乙酸仲丁酯、乙酸等在同一空间内发生反应,达到提高丙烯收率的目标。

8. 依照权利要求7所述的方法,其特征在于:步骤3)中催化裂解反应过程是在催化裂化提升管反应器中进行,反应原料包括沸点范围超过 350°C 的重质原料油,脱烷烃塔底物料中乙酸仲丁酯、乙酸等进入提升管反应器的位置位于重质原料油入口的下方;重质石油烃类与乙酸仲丁酯、乙酸等在同一空间内发生反应,达到提高丙烯收率的目标。

一种将碳四烯烃分离后回炼在催化裂化或裂解过程中增产 乙烯和丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种将碳四烯烃分离后回炼在催化裂化或裂解过程中增产乙烯和丙烯的方法,属于液化气深加工以及石油资源高效利用领域,尤其适合使用催化裂化装置副产的混合碳四生产丙烯。

背景技术

[0002] 丙烯是重要的石油化工原料,随着丙烯下游衍生物新品种的不断开发,近年来丙烯需求旺盛。目前,我国 54% 的丙烯来源于石脑油的蒸汽裂解,42% 丙烯为催化裂化装置副产。与世界范围内对比,我国催化裂化副产丙烯占有重要的地位。国内催化裂化装置多,原料适应性强,催化裂化工艺生产丙烯潜力仍然巨大。借助催化裂化装置,将碳四烯烃高效转化为丙烯是提高碳四资源利用率、提高经济效益的一个重要途径。

[0003] CN102372608A 公布了一种混合碳四的利用方法,此工艺中醚后碳四进行萃取精馏,得到混合丁烷和混合丁烯,混合丁烯作为裂解反应生产丙烯的原料。此方法中萃取精馏过程采用萃取塔和汽提塔组合的双塔流程,经过再生后的萃取液循环回萃取塔,工艺控制复杂;选用乙腈作为萃取剂时毒性较大,劳动防护条件苛刻;每处理 1 吨碳四产生 300 ~ 400kg 含乙腈废水,污染严重。

[0004] CN102603454A 公布了一种混合碳四分离处理的方法。根据该工艺方法,混合碳四通过普通精馏方法脱出碳三、碳五组分后,进入由异丁烷萃取塔、正丁烷萃取塔和汽提塔组成的萃取精馏装置,得到高纯度异丁烷、正丁烷和丁烯产品。丁烯产品可用于回炼,裂解生产丙烯。该工艺分离过程共需要 5 个塔完成,萃取塔板达 70 ~ 100 块;经汽提塔再生的萃取剂分两路循环进入异丁烷塔、正丁烷塔,萃取精馏工艺复杂,不易操作;采用吗啉 /N- 甲酰吗啉混合液作为萃取剂时,汽提塔釜温度较高,易造成萃取剂结焦损耗,且萃取剂价格较高;投资、操作费用均较高。

[0005] CN101928195A 公布了一种碳四综合利用的方法。该工艺将混合碳四经过催化精馏生产 MTBE,醚后碳四经过脱甲醇处理后进行普通精馏操作:醚后碳四引入第一精馏塔,塔顶分离出异丁烷,塔底物料进入第二精馏塔,第二精馏塔塔顶分离得到高纯度 1- 丁烯,塔底 2- 丁烯浓度也得到提高。采用该技术的典型装置,两精馏塔板数均多达 200 块,每分离 1 吨碳四消耗蒸汽 3.8 吨。设备投资、操作费用大,能耗高。

[0006] CN102071054A 公布了一种重质原油与轻烃共同催化裂化的方法,该工艺可将醚后碳四引入催化裂化提升管反应器中进行回炼,正丁烯转化为丙烯。但该工艺由于回炼轻烃中含有部分饱和烷烃,导致系统负荷较大,烯烃转化率低,过程能耗较高。

[0007] CN101381272A 公布了一种甲醇和碳四烯烃两步法制备乙烯和丙烯的方法。根据该工艺方法,首先将甲醇、二甲醚与碳四及以上烯烃进行醚化反应,再将反应出口物料进行裂解反应生产乙烯、丙烯。但该工艺主要是通过甲醇制烯烃与碳四裂解生产烯烃两种反应的耦合,达到充分利用热量,降低反应温度的目的。工艺过程中未涉及到烷烃与烯烃的分离过

程,如果采用催化裂化装置进行裂解反应,仍然难以解决烷烃在系统内累积导致的装置负荷大、能耗高的问题。另外,该专利所描述的过程中,使用二甲醚对碳四及以上的烯烃进行醚化(生成甲基烷基醚还有甲醇),然后将产物进行回炼的过程,还是将甲醇裂解制烯烃作为整个反应过程的必要步骤。

[0008] 目前国内炼厂较多采用的催化裂解多产丙烯技术的工艺流程:催化裂化装置产出的液化气,经过气分装置脱除 C2、C3、C5 后,进入醚化装置,不含异丁烯的醚后碳四或富含烯烃的轻质汽油不经烷烃/烯烃分离,直接重新返回到催化裂化装置进行回炼。但由于烷烃不断在系统内累积,最终导致系统内进行回炼的烯烃含量较低。所以该过程需要将部分烯烃含量较低的碳四排出系统,该方案中碳四利用率较低,系统负荷大,过程能耗高。

[0009] 上述工艺大多涉及到混合碳四烷烃、烯烃的分离问题,目前碳四分离工艺主要有普通精馏技术和萃取精馏技术。当采用普通精馏的方法对碳四进行处理时,由于碳四中丁烯、丁烷的各组分沸点相近,普通精馏方法分离存在回流比大,塔板数多,能耗高,操作投资费用高的问题。当采用萃取精馏技术时存在丁烯收率低;流程复杂,操作困难;分离产品丁烯中混有萃取剂;溶剂比大,萃取剂使用量大等问题。

[0010] 综上所述,开发醚后碳四转化为丙烯的技术过程中,提高烯烃利用率以及提高装置效益方面需要协调考虑。

发明内容

[0011] 本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种将碳四烯烃分离后回炼在催化裂化或裂解过程中增产乙烯和丙烯的方法,主要针对目前多作为液化气燃料的碳四烯烃缺少有效的回收分离利用方法,提供一种将碳四或其他轻烃中烯烃与乙酸反应生成乙酸仲丁酯,使得烷烃与烯烃之间易于分离,然后将乙酸仲丁酯引入催化裂化提升管反应器进行裂解反应,多产丙烯的方法。该方法丙烯选择性高、能耗低,可大幅度提高碳四等轻烃增产丙烯工艺的经济性。

[0012] 为达到上述目标,本发明提供了一种碳四烯烃高选择性回炼增产丙烯的方法,具体方法是:

[0013] 1). 烯烃与乙酸反应:含有烯烃的混合碳四物料与乙酸混合后进入装填催化剂的反应器,在反应温度 $30 \sim 200^{\circ}\text{C}$, 绝压 $0.3 \sim 6\text{MPa}$, 质量空速为 $0.1 \sim 10\text{h}^{-1}$, 乙酸:烯烃进料摩尔比为 $0.1 \sim 10:1$ 条件下进行反应,生成乙酸仲丁酯。反应器出口物料进入步骤 2);

[0014] 2). 分离过程:来自步骤 1) 主要含有烷烃、乙酸仲丁酯、乙酸的反应器出口物料,进入脱烷烃塔,只需进行普通精馏,塔顶得到混合烷烃,塔底物料进入到步骤 3);

[0015] 3). 裂解反应:来自步骤 2) 主要含乙酸仲丁酯、未反应乙酸的脱烷烃塔底物料进入催化裂化提升管反应器中,在反应温度 $350 \sim 650^{\circ}\text{C}$, 绝压 $0.08 \sim 0.4\text{MPa}$, 反应物与催化剂接触并发生反应,生成包含丙烯在内的低碳烯烃。

[0016] 所述步骤 1) 烯烃与乙酸反应所采用的反应器为固定床反应器或催化精馏塔,可以设置为一个反应器或者多个串联反应器,未反应原料也可重新进入反应器循环反应。该反应过程所采用的催化剂为离子交换树脂催化剂或其改性产品、强酸性离子液体、浓硫酸、负载杂多酸、Y 型分子筛或其改性产品、ZSM 分子筛或其改性产品、SAPO 分子筛或其改性产品中的一种或几种。各类型催化剂可以单独使用,也可以通过粘结或掺混的方式组合为混

合催化剂。反应器的出口物料中含有烷烃、乙酸仲丁酯,还可能有未反应的乙酸等。

[0017] 所述步骤 2) 分离过程只需采用简单的普通精馏操作,即可实现烷烃与乙酸仲丁酯、乙酸等的分离,脱烷烃塔顶分离出烷烃,塔底物料主要由乙酸仲丁酯以及未反应的乙酸组成。

[0018] 表 1、脱烷烃塔内主要物料沸点(标准大气压下)

[0019]

组分	乙酸	乙酸仲丁酯	正丁烷	异丁烷
沸点℃	117.9	112.3	-0.5	-11.72

[0020] 由表 1 所示系统中各典型物质沸点可知,烷烃与乙酸仲丁酯沸点差较大(接近 100℃),远大于碳四组分中烷烃、烯烃之间的沸点差(表 2 所示),组分间分离容易,较萃取精馏技术等过程能耗低,操作简单。

[0021] 表 2、混合碳四中主要物料沸点(标准大气压下)

[0022]

组分	异丁烷	异丁烯	正丁烷	丁烯-1	c-丁烯-2	s-丁烯-2
沸点℃	-11.72	-6.9	-0.5	-6.2	3.72	0.88

[0023] 脱除烷烃后的物料中未完全反应的乙酸无需与乙酸仲丁酯进行分离,可与乙酸仲丁酯一起进入催化裂化提升管反应器中进行裂解反应。

[0024] 所述步骤 3) 催化裂解反应过程在催化裂化提升管反应器中进行,脱烷烃塔底物料中乙酸仲丁酯、乙酸等进入提升管反应器的位置可以位于重质原料油入口的上方、下方或相同高度,其中优选下方。重质石油烃类与乙酸仲丁酯、乙酸等在同一空间内发生反应,达到提高丙烯收率的目标。

[0025] 催化裂解反应所用催化剂选自下列中的至少一种:Y 型分子筛或其改性产品、ZSM-5 分子筛或其改性产品、SAPO 分子筛或其改性产品。各类型催化剂可以单独使用,也可以通过粘结或掺混的方式组合为混合催化剂。

[0026] 本发明的关键点在于:通过将碳四物料与乙酸进行反应,使得其中的烯烃组分生成乙酸仲丁酯,利用所生成的乙酸仲丁酯与烷烃沸点差异较大的特点,将烷烃与乙酸仲丁酯进行分离,从而确保在回炼增产丙烯的物料中不含有烷烃等惰性组分。由于将轻烃回炼过程中烷烃及时分离出系统,可得到纯度更高的烷烃物料,因此可以减小催化裂化装置负荷,降低能耗;提高轻烃生产丙烯的产能。因此该方法丙烯选择性高、能耗低,可大幅提高碳四等轻烃增产丙烯生产工艺的经济性。

[0027] 与现有技术相比,本发明的特点为:

[0028] 1) 本发明通过碳四或其他含有烯烃的轻烃物流与乙酸进行反应,将碳四烯烃转化成乙酸仲丁酯,使得难分离的烯烃/烷烃实现高选择性、低能耗的分离,并增产丙烯目标。

[0029] 2) 本发明方法中乙酸仲丁酯与烷烃沸点差别大,只需普通精馏即可实现烷烃/烯烃的高选择性分离,不需采用萃取精馏等复杂工艺,操作简单,能耗低,无污染。

[0030] 3) 本发明方法中烷烃及时分离出系统,提高了装置产能,降低了系统的负荷,节约

能耗。并且分离出的烷烃纯度高,碳四资源利用充分。

[0031] 4) 本方法可以明显提高以混合碳四为原料生产丙烯的过程的选择性和产率。

附图说明

[0032] 图 1 是本发明碳四烯烃分离后回炼在催化裂化或裂解过程中增产乙烯和丙烯的方法原则流程图

[0033] 图 2 是对比例 1 催化裂化或裂解过程加工碳四组分增产丙烯的工艺流程图。

[0034] 图中:1、催化裂化(或裂解)装置,2、气分装置,3、MTBE 装置,4、乙酸酯催化合成反应器,5、脱烷烃塔,6、干气、汽油、柴油等,7、液化气,8、丙烯,9、混合碳四,10、MTBE,11、不含异丁烯的混合碳四,12、乙酸,13、反应器出口物料,14、不参与醚化反应的低碳烷烃,15、回炼的乙酸酯,16、原料油。

[0035] 下面通过附图来详细说明本发明,但并不限制本发明的范围。

具体实施方式

[0036] 下面通过具体实施例,进一步来阐明本发明的效果,但实施例并不限制本发明的范围。

[0037] 如图 1 所示,重油原料(物流 16)进入提升管催化裂化反应器中发生裂化反应,生成的汽油、柴油和干气作为催化裂化装置的产品(物流 6)离开装置,液化气(物流 7)进入到气分装置(模块 2),得到丙烯产品(物流 8)和混合碳四(物流 9),混合碳四物流(物流 9)在 MTBE 装置(模块 3)中进行转化后,可以得到 MTBE 产品(物流 10)和不含异丁烯的混合碳四(物流 11),物流 11 与乙酸(物流 12)混合,一同引入装有酸性阳离子交换树脂催化剂的反应器(模块 4),在反应温度 $70 \sim 180^{\circ}\text{C}$,反应表压 $0.5 \sim 6\text{MPa}$,反应空速 $0.5 \sim 3\text{h}^{-1}$ 进行合成反应,其中乙酸与丁烯的进料摩尔比为 $0.5 \sim 3:1$,生成乙酸仲丁酯。反应器出口物料(物流 13)进入脱烷烃塔(模块 5),将混合物料中的烷烃在塔顶馏出(物流 14),剩余塔底物料(物流 15)进入含有 ZSM-5 分子筛催化剂的催化裂化提升管反应器中(模块 1),反应温度 $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$,表压 $0 \sim 0.1\text{MPa}$,催化剂与反应物料接触时间小于 0.2 秒条件下,进行裂解反应,生产丙烯。

[0038] 实施例 1

[0039] 将装填有 200ml 的酸性阳离子交换树脂催化剂的固定床催化反应器(图 1 中模块 4),加热至 120°C 。乙酸(物流 12)与含有丁烷以及丁烯-1 的混合物(物流 11)按乙酸/烯摩尔比 1:1,质量空速为 3h^{-1} ,进入乙酸酯催化合成反应器(图 1 中模块 4),与催化剂进行接触进行反应,温度 120°C ,乙酸酯催化合成反应器出口得到反应后的乙酸仲丁酯和丁烷的混合物(物流 13)。将乙酸酯催化合成反应器出口得到的液体产物,进行精馏分离(模块 5),塔顶得到未反应的丁烷(物流 14),塔底得到乙酸仲丁酯(物流 15)。将该物流(物流 15)引入含有 H-ZSM-5 分子筛催化剂的提升管催化裂化反应装置(模块 1),在反应温度 540°C ,与重油原料(物流 16)同时发生裂化反应。与物流 15 不参加反应的工况相比,裂解反应器出口可以额外得到 83.6%丙烯+39.1%乙烯(占进料丁烯-1 质量百分含量,部分碳来自乙酸,总的碳有效利用率为 91%)。提升管催化裂化反应装置(模块 1)出口的产品包括汽油、柴油和干气(物流 6)和液化气(物流 7),其中物流 6 作为产品直接出装置,液化气

物流（物流 7）进入到气分装置（模块 2），分离出丙烯产品（物流 8），另外得到混合碳四物流（物流 9）。该物流经过 MTBE 装置（模块 3）转化后，得到本实例开始所描述的丁烷以及丁烯 -1 的混合物（物流 11）。

[0040] 对比例 1

[0041] 如图 2 所示，含有丁烷以及丁烯 -1 的混合物（物流 11）直接进入分流器（模块 5），得到一股出装置的丁烷以及丁烯 -1 的混合物（物流 14），和一股回炼的丁烷以及丁烯 -1 的混合物（物流 15）。将该物流（物流 15）引入含有 H-ZSM-5 分子筛催化剂的提升管催化裂化反应装置（模块 1），在反应温度 540℃，与重油原料（物流 16）同时发生裂化反应。与物流 15 不参加反应的工况相比，裂解反应器出口可以额外得到 31.6% 丙烯 + 16.1% 乙烯（占物流 11 中丁烯 -1 质量百分含量，总的碳有效利用率为 47.7%）。提升管催化裂化反应装置（模块 1）出口的产品包括汽油、柴油和干气（物流 6）和液化气（物流 7），其中物流 6 作为产品直接出装置，液化气物流（物流 7）进入到气分装置（模块 2），分离出丙烯产品（物流 8），另外得到混合碳四物流（物流 9）。该物流经过 MTBE 装置（模块 3）转化后，得到本实例开始所描述的丁烷以及丁烯 -1 的混合物（物流 11）。该过程与实施例 1 的区别在于，物流 11 中的丁烯不被转化成乙酸丁酯，直接进行裂解反应。由于物流 11 当中的丁烷组分在催化裂化 / 裂解过程中不发生反应，为防止丁烷组分在系统中累积，需要将含有丁烷的物料排出系统（物流 14）。在物流 14 中会有一部分丁烯随丁烷排出系统，造成目标产品丙烯的收率损失。与丁烯完全回炼（实施例 1）的方案相比，本过程中碳的有效利用率较低，按照物流 11 中所含丁烯的量计算，回收利用的效率仅为 47.7%。

[0042] 从以上实施例与对比例的结果对比可以看出：将富含烯烃的轻烃原料中的烯烃先转化成乙酸酯并进行分离后再进行裂解转化反应，可以显著裂解产物中乙烯和丙烯的收率，提高资源有效利用率，减小反应器的体积，因此该技术路线与常规的直接回炼的方法相对比具备较为明显的优势。

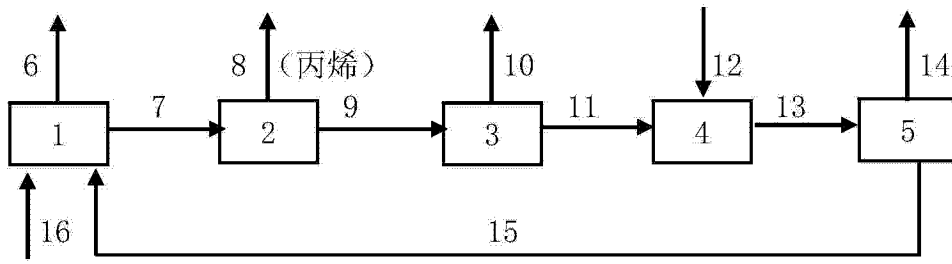


图 1

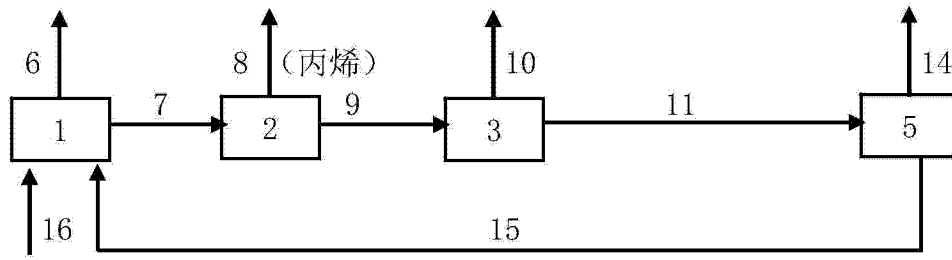


图 2