



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112759500 A

(43)申请公布日 2021.05.07

(21)申请号 201911001204.6

(22)申请日 2019.10.21

(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 陈伟 卢和洋 金鑫

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 邹飞艳 刘依云

(51)Int.Cl.

C07C 4/06(2006.01)

C07C 11/06(2006.01)

C07C 7/04(2006.01)

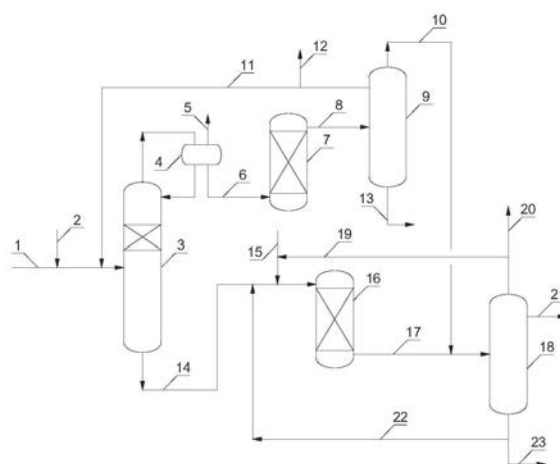
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

利用碳四烃生产丙烯的方法

(57)摘要

本发明属于原料回收领域,提供一种利用碳四烃生产丙烯的方法,该方法包括以下步骤:(a)碳四烃与氢气进入反应精馏塔,塔内1-丁烯异构化为2-丁烯,反应精馏塔塔顶设置分凝器,经分凝器冷凝后气相排出氢气,液相得到含异丁烷、异丁烯的物料I,反应精馏塔塔釜得到含2-丁烯、正丁烷的物料II;(b)物料I进入烯烃催化裂解反应器,反应生成的含乙烯、丙烯的裂解产物进入第一精馏塔,塔顶得到含乙烯、丙烯的物料III,任选的,侧线得到的混合碳四至少部分循环返回至反应精馏塔;(c)物料II与乙烯进入歧化反应器,反应生成含丙烯的物料IV;所述碳四原料至少含有1-丁烯。本发明充分利用了碳四烃中的烯烃资源来生产丙烯,提升了碳四烃的综合利用率和附加值。



CN 112759500 A

1. 一种利用碳四烃生产丙烯的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(a) 碳四烃与氢气进入反应精馏塔,塔内1-丁烯异构化为2-丁烯,反应精馏塔塔顶设置分凝器,经分凝器冷凝后气相排出氢气,液相得到含异丁烷、异丁烯的物料I,反应精馏塔塔釜得到含2-丁烯、正丁烷的物料II;

(b) 物料I进入烯烃催化裂解反应器,反应生成的含乙烯、丙烯的裂解产物进入第一精馏塔,塔顶得到含乙烯、丙烯的物料III,任选的,侧线得到的混合碳四至少部分循环返回至反应精馏塔;

(c) 物料II与乙烯进入歧化反应器,反应生成含丙烯的物料IV;

所述碳四原料至少含有1-丁烯。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,物料III和物料IV进入第二精馏塔,塔顶得到含乙烯的物料V,塔釜得到碳四物料VI;任选的,至少部分物料V和至少部分碳四物料VI循环返回至歧化反应器;

第二精馏塔的操作条件包括:塔顶操作压力1.1~2.3MPaG。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(a)中的碳四烃先进入选择性加氢反应器,碳四烃中的丁二烯加氢为单烯烃后得到物料VII,物料VII再进入反应精馏塔。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,以碳四烃重量百分比计,异丁烯的含量至少5%,优选至少10%,更优选至少20%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,碳四烃来自催化裂化碳四和/或蒸汽裂解碳四。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,反应精馏塔内从上到下依次为精馏段、反应段、提馏段,反应段至少包含一个催化剂床层,且反应段位于塔的中间以上部分,反应段装填的催化剂为负载在氧化铝载体上的包含选自镍、锌和钨中的至少一种。

7. 根据权利要求1或6所述的方法,其中,反应精馏塔总塔板数50~200,反应段高度相当于8~50块塔板,塔顶操作压力0.3MPaG~1.2MPaG,回流比5~60,氢烯摩尔比0.01~0.08。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,

烯烃催化裂解反应器内:反应温度500~600℃,反应压力0~0.2MPaG,反应重量空速10~30hr⁻¹;

第一精馏塔的操作条件包括:塔顶操作压力1.3~2.5MPaG;

歧化反应器内:反应温度为250~500℃,反应压力为1~4.0MPaG,反应重量空速为1~20hr⁻¹。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,第一精馏塔侧线得到的混合碳四包含异丁烯、1-丁烯和2-丁烯。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,第一精馏塔侧线循环返回至反应精馏塔的混合碳四的量为侧线碳四总量的至少20%,优选至少30%,更优选至少40%。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,与物料II发生歧化反应的乙烯来自物料I催化裂解产生的乙烯和/或界外的新鲜乙烯。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中,第二精馏塔侧线循环返回至歧化反应器的混合碳四的量为塔釜碳四总量的至少20%,优选至少30%,更优选至少40%。

利用碳四烃生产丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用碳四烃生产丙烯的方法。

背景技术

[0002] 丙烯是一种重要的基本有机化工原料,主要用于生产聚丙烯、异丙苯、环氧丙烷、丙烯腈、丙烯酸等诸多产品。近年来以及未来一段时间内,受丙烯衍生物需求强劲的影响,市场对丙烯的需求增长已经超过了乙烯的需求增长,其中聚丙烯是需求增长最快的丙烯衍生物,其年增长率达到7~8%。2010年以来,我国聚丙烯产量从917万吨增长至1850万吨,复合增长率12.41%,带动了我国丙烯产量的快速增长,2010年以来我国丙烯产量复合增长率达8.74%。目前,世界上约70%的丙烯来自于蒸汽裂解装置的联产品和炼油厂的常规催化裂化装置。但继续通过这两种工艺增产丙烯的空间有限。因此,开发新的增产丙烯工艺是解决未来供需矛盾的关键所在。增产丙烯的新技术主要有丙烷脱氢、碳四烯烃歧化、碳四烯烃裂解、甲醇制烯烃、甲醇制丙烯等专门生产丙烯的工艺。

[0003] 无论是蒸汽裂解、催化裂化还是甲醇制烯烃等生产过程中,都会副产一定数量的碳四馏分,其中含有数量不等的异丁烷、异丁烯、1-丁烯、丁二烯、正丁烷、2-丁烯等,这些组分是用途广泛的化工原料,特别是碳四烯烃。碳四资源的利用途径不同对装置的经济效益会产生明显的影响。开发碳四利用新技术,提升碳四资源的综合利用率和附加值,是提高企业经济效益的重要手段。

[0004] CN101492334B介绍了一种提高混合碳四化工利用价值的方法,该法先通过选择性加氢反应器将混合碳四烃中的丁二烯加氢为单烯烃,然后将加氢反应产物通入异构化反应器,使1-丁烯异构化为2-丁烯,异构化反应产物通入精馏塔进行分离,塔顶排出异丁烯,塔釜富2-丁烯馏出物与乙烯混合后进入歧化反应器,反应生成丙烯。该法中异构化反应器中部分1-丁烯异构为2-丁烯,未参与异构反应的1-丁烯与碳四烃中异丁烯在精馏塔塔顶排出,没有充分利用1-丁烯、异丁烯等烯烃组分,丙烯收率不高。

[0005] CN101279879B介绍了一种综合利用碳四烃生产丙烯的方法,该法先通过烯烃催化裂解技术,使碳四烃中的烯烃催化裂解为丙烯、乙烯;然后通过精馏塔进行分离,分别得到乙烯馏分、丙烯馏分、碳四馏分、碳五及以上馏分;碳四馏分进入异构化反应器使其中的1-丁烯异构为2-丁烯,随后将该反应产物与乙烯混合,通过烯烃歧化技术使2-丁烯与乙烯歧化反应生成丙烯。该法中碳四烃中有相当一部分1-丁烯、2丁烯将裂解为乙烯,此外受热力学平衡限制,1-丁烯异构为2-丁烯的反应不完全,使得歧化生成的丙烯较少,从而导致丙烯总收率不高。

[0006] US6916448B2介绍的是US6743958B2的改进工艺,该法将异构化反应和分离合并为一个反应精馏塔。上述两种方法中精馏塔塔顶含异丁烯的馏出物进入异丁烯异构为正丁烯的骨架异构反应区,绝大部分反应产物循环返回加氢反应区,循环量大,导致加氢异构反应区及后续的精馏或反应精馏区处理量大,经济性差。

[0007] US6743958B2介绍了一种以碳四烃为原料选择性生产丙烯的方法,该法先通过选

择性加氢反应器将原料中的丁二烯以及炔烃加氢为单烯烃,同时将1-丁烯异构为2-丁烯;反应产物进入稳定塔,稳定塔塔顶除去氢气及甲烷等轻组分,塔釜碳四物料进入精馏塔进行分离;精馏塔塔顶得到含异丁烯、1-丁烯及异丁烷的馏出物,该馏出物进入骨架异构化反应器将异丁烯异构为正丁烯,反应产物部分循环返回选择性加氢反应器;塔釜含2-丁烯及正丁烷的馏出物与界外乙烯混合后进入歧化反应器,反应生成丙烯。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术中碳四烃利用率不高、附加值低的缺陷,提供了一种新的由碳四烃生产丙烯的方法。该方法具有碳四烃综合利用率高、经济性好、丙烯收率高的特点。

[0009] 为实现前述目的,本发明提供一种利用碳四烃生产丙烯的方法,该方法包括以下步骤:

[0010] (a) 碳四烃与氢气进入反应精馏塔,塔内1-丁烯异构化为2-丁烯,反应精馏塔塔顶设置分凝器,经分凝器冷凝后气相排出氢气,液相得到含异丁烷、异丁烯的物料I,反应精馏塔塔釜得到含2-丁烯、正丁烷的物料II;

[0011] (b) 物料I进入烯烃催化裂解反应器,反应生成的含乙烯、丙烯的裂解产物进入第一精馏塔,塔顶得到含乙烯、丙烯的物料III,任选的,侧线得到的混合碳四至少部分循环返回至反应精馏塔;

[0012] (c) 物料II与乙烯进入歧化反应器,反应生成含丙烯的物料IV;

[0013] 所述碳四原料至少含有1-丁烯。

[0014] 优选地,物料III和物料IV进入第二精馏塔,塔顶得到含乙烯的物料V,塔釜得到碳四物料VI;任选的,至少部分物料V和至少部分碳四物料VI循环返回至歧化反应器;第二精馏塔的操作条件包括:塔顶操作压力1.1~2.3MPaG。

[0015] 优选地,步骤(a)中的碳四烃先进入选择性加氢反应器,碳四烃中的丁二烯加氢为单烯烃后得到物料VII,物料VII再进入反应精馏塔。

[0016] 优选地,以碳四烃重量百分比计,异丁烯的含量至少5%,优选至少10%,更优选至少20%。

[0017] 优选地,碳四烃来自催化裂化碳四和/或蒸汽裂解碳四。

[0018] 优选地,反应精馏塔内从上到下依次为精馏段、反应段、提馏段,反应段至少包含一个催化剂床层,且反应段位于塔的中间以上部分,反应段装填的催化剂为负载在氧化铝载体上的包含选自镍、锌和钨中的至少一种。

[0019] 优选地,反应精馏塔总塔板数50~200,反应段高度相当于8~50块塔板,塔顶操作压力0.3MPaG~1.2MPaG,回流比5~60,氢烯摩尔比0.01~0.08。

[0020] 优选地,烯烃催化裂解反应器内:反应温度500~600℃,反应压力0~0.2MPaG,反应重量空速10~30hr⁻¹。

[0021] 优选地,第一精馏塔的操作条件包括:塔顶操作压力1.3~2.5MPaG。

[0022] 优选地,歧化反应器内:反应温度为250~500℃,反应压力为1~4.0MPaG,反应重量空速为1~20hr⁻¹。

[0023] 优选地,第一精馏塔侧线得到的混合碳四包含异丁烯、1-丁烯和2-丁烯。

[0024] 优选地,第一精馏塔侧线循环返回至反应精馏塔的混合碳四的量为侧线碳四总量的至少20%,优选至少30%,更优选至少40%。

[0025] 优选地,与物料II发生歧化反应的乙烯来自物料I催化裂解产生的乙烯和/或界外的新鲜乙烯。

[0026] 优选地,第二精馏塔侧线循环返回至歧化反应器的混合碳四的量为塔釜碳四总量的至少20%,优选至少30%,更优选至少40%。

[0027] 优选地,物料III经分离得到乙烯和丙烯。

[0028] 本发明通过采用反应精馏技术、催化裂解技术以及歧化技术等,将碳四烃中的异丁烯、1-丁烯、2-丁烯等组分转化为丙烯,充分利用了碳四烃中的烯烃资源来生产丙烯,提升了碳四烃的综合利用率和附加值,提高了丙烯的收率,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0029] 图1为本发明利用碳四烃生产丙烯的方法工艺流程示意图。

[0030] 图2为CN101279879B工艺流程示意图。

[0031] 图3为CN101492334B工艺流程示意图。

具体实施方式

[0032] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0033] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种利用碳四烃生产丙烯的方法,包括以下步骤:(a) 碳四烃与氢气进入反应精馏塔,塔内1-丁烯异构化为2-丁烯,塔顶设置冷凝器,气相排出氢气,液相得到含异丁烷、异丁烯的物料I,塔釜得到含2-丁烯、正丁烷的物料II;(b) 物料I进入烯烃催化裂解反应器,反应生成的含乙烯、丙烯的裂解产物进入第一精馏塔,塔顶得到含乙烯、丙烯的物料III,侧线得到的混合碳四至少部分循环返回至反应精馏塔,塔釜排出重组分;(c) 物料II与乙烯进入歧化反应器,反应生成含丙烯的物料IV。

[0034] 根据本发明,上述技术方案中,物料III和物料IV进入第二精馏塔,塔顶得到含乙烯的物料V,塔釜得到碳四物料VI;任选的,至少部分物料V和至少部分碳四物料VI循环返回至歧化反应器。

[0035] 根据本发明的一种优选的实施方式,第二精馏塔的操作条件包括:塔顶操作压力1.1~2.3MPaG。

[0036] 根据本发明的一种优选的实施方式,上述技术方案中,若碳四烃含丁二烯组分,则碳四烃先进入选择性加氢反应器,碳四烃中的丁二烯加氢为单烯烃后得到物料VII,物料VII再进入反应精馏塔。根据本发明,上述技术方案中,以碳四烃重量百分比计,异丁烯的含量至少5%,优选至少10%,更优选至少20%。

[0037] 根据本发明,上述技术方案中,碳四烃来自催化裂化碳四或蒸汽裂解碳四。

[0038] 根据本发明,上述技术方案中,反应精馏塔内从上到下依次为精馏段、反应段、提

馏段,反应段至少包含一个催化剂床层,且反应段位于塔的中间以上部分,以确保异构化处于有利于生成2-丁烯反应的区内。

[0039] 根据本发明的一种优选的实施方式,反应段装填的催化剂为负载在氧化铝载体上的包含选自镍、锌或钨中的至少一种。塔内除催化剂床层外其余部分为填料区和/或塔板区,起精馏分离作用。反应精馏塔内1-丁烯异构化为2-丁烯,碳四烃中可能含有或剩余的少量丁二烯进一步加氢为单烯烃。反应精馏塔塔顶轻组分经过塔顶分凝器,气相排出氢气,液相得到含异丁烷、异丁烯的物料;塔釜得到含2-丁烯、正丁烷的物料。

[0040] 根据本发明的一种优选的实施方式,反应精馏塔总塔板数优选范围50~200,反应段高度相当于8~50块塔板,塔顶操作压力优选范围0.3MPaG~1.2MPaG,回流比优选范围5~60,氢烯摩尔比优选范围0.01~0.08。

[0041] 根据本发明的一种优选的实施方式,第一精馏塔的操作条件包括:塔顶操作压力1.3~2.5MPaG。

[0042] 根据本发明的一种优选的实施方式,上述技术方案中,反应精馏塔塔顶液相含异丁烷、异丁烯的物料进入催化裂解反应器,碳四烯烃催化裂解为乙烯、丙烯。采用的催化剂优选为硅铝分子筛催化剂。

[0043] 根据本发明的一种优选的实施方式,反应精馏塔内:反应温度优选范围500~600℃,反应压力优选范围0~0.2MPaG,更优选反应重量空速优选范围10~30hr⁻¹。

[0044] 根据本发明的一种优选的实施方式,上述技术方案中,裂解反应产物进入第一精馏塔,塔顶得到的含乙烯、丙烯的物料进入第二精馏塔;侧线得到包含异丁烯、1-丁烯、2-丁烯的混合碳四,其中至少部分返回至反应精馏塔循环利用,其余部分排出;塔釜排出重组分。

[0045] 根据本发明的一种优选的实施方式,上述技术方案中,第一精馏塔侧线循环返回至反应精馏塔的混合碳四的量为侧线碳四总量的至少20%,优选至少30%,更优选至少40%。

[0046] 根据本发明的一种优选的实施方式,上述技术方案中,反应精馏塔塔釜含2-丁烯、正丁烷的物料与来自催化裂解产生的乙烯和/或界外的新鲜乙烯混合后进入歧化反应器,反应生成丙烯。

[0047] 根据本发明的一种优选的实施方式,歧化反应采用的催化剂为负载在氧化硅载体上的包含选自氧化钨、氧化钼或氧化铈中的至少一种。

[0048] 根据本发明的一种优选的实施方式,歧化反应器内:反应温度优选范围250~500℃,反应压力优选范围1~4.0MPaG,反应重量空速优选范围1~20hr⁻¹。歧化反应产物进入第二精馏塔。塔顶未反应的乙烯以及塔釜未反应的碳四物料循环返回歧化反应器,侧线采出丙烯。

[0049] 根据本发明的一种优选的实施方式,如图1所示,本发明的方法包括:碳四烃1和氢气2进入反应精馏塔3。反应精馏塔3内1-丁烯异构化为2-丁烯,塔顶轻组分经分凝器4冷凝后,不凝气5从顶部排出,含异丁烷、异丁烯组分的塔顶液相馏出物6进入催化裂解反应器7。催化裂解反应器7内碳四烯烃催化裂解为乙烯、丙烯,裂解反应产物8进入第一精馏塔9。含乙烯、丙烯的塔顶轻组分10进入第二精馏塔18,含异丁烯、1-丁烯、2-丁烯的侧线碳四一部分作为侧线循环碳四11返回反应精馏塔3,其余部分作为侧线外排碳四12排出,塔釜排出重

组分13。含2-丁烯、正丁烷的反应精馏塔塔釜重组分14与新鲜乙烯15和/或塔顶循环乙烯19混合后进入歧化反应器16。歧化反应器16内2-丁烯与乙烯反应生成丙烯，歧化反应产物17进入第二精馏塔18。含乙烯的塔顶馏出物一部分作为塔顶循环乙烯19返回歧化反应器16，其余部分作为外排乙烯20排出，侧线采出丙烯21，含2-丁烯、正丁烷的塔釜馏出物一部分作为塔釜循环碳四22返回歧化反应器16，其余部分作为塔釜外排碳四23排出。

[0050] 上述技术方案中，第三精馏塔塔釜循环返回至歧化反应器的混合碳四的量为塔釜碳四总量的至少20%，优选至少30%，更优选至少40%。

[0051] 图1、图2、图3中1为碳四烃，2为氢气，3为反应精馏塔，4为分凝器，5为反应精馏塔顶不凝气，6为反应精馏塔塔顶液相馏出物，7为催化裂解反应器，8为裂解反应产物，9为第一精馏塔，10为第一精馏塔塔顶轻组分，11为第一精馏塔侧线循环碳四，12为第一精馏塔侧线外排碳四，13为第一精馏塔塔釜重组分，14为反应精馏塔塔釜重组分，15为新鲜乙烯，16为歧化反应器，17为歧化反应产物，18为第二精馏塔，19为循环乙烯，20为外排乙烯，21为丙烯，22为第二精馏塔塔釜循环碳四，23为外排碳四，24为裂解乙烯，25为裂解丙烯，26为异构化反应器，27为歧化丙烯，28为选择性加氢反应器，29为异丁烯，30为歧化反应分离单元。

[0052] 按图1所示的流程，碳四烃1和氢气2进入反应精馏塔3。反应精馏塔3内1-丁烯异构化为2-丁烯，塔顶轻组分经分凝器4冷凝后，不凝气5从顶部排出，含异丁烷、异丁烯组分的塔顶液相馏出物6进入催化裂解反应器7。催化裂解反应器7内碳四烃催化裂解为乙烯、丙烯，裂解反应产物8进入第一精馏塔9。含乙烯、丙烯的塔顶轻组分10进入第二精馏塔18，含异丁烯、1-丁烯、2-丁烯的侧线碳四一部分作为侧线循环碳四11返回反应精馏塔3，其余部分作为侧线外排碳四12排出，塔釜排出重组分13。含2-丁烯、正丁烷的反应精馏塔塔釜重组分14与新鲜乙烯15和/或塔顶循环乙烯19混合后进入歧化反应器16。歧化反应器16内2-丁烯与乙烯反应生成丙烯，歧化反应产物17进入第二精馏塔18。含乙烯的塔顶馏出物一部分作为塔顶循环乙烯19返回歧化反应器16，其余部分作为外排乙烯20排出，侧线采出丙烯21，含2-丁烯、正丁烷的塔釜馏出物一部分作为塔釜循环碳四22返回歧化反应器16，其余部分作为塔釜外排碳四23排出。

[0053] 图2中，碳四烃1进入催化裂解反应器7进行裂解反应，裂解反应产物8进入第一精馏塔9进行分离。第一精馏塔9塔顶得到的裂解乙烯24进入歧化反应器16，塔上部侧线采出裂解丙烯25，塔下部侧线采出的混合碳四进入异构化反应器26，塔釜排出重组分13。在异构化反应器26内发生1-丁烯到2-丁烯的异构反应，异构化反应产物与乙烯混合后进入歧化反应器16进行歧化反应。歧化反应产物进入第二精馏塔18进行分离，侧线得到歧化丙烯27。塔顶循环乙烯19返回歧化反应器16，塔釜循环碳四22返回催化裂解反应器7。

[0054] 图3中，碳四烃1和氢气2进入选择性加氢反应器28，丁二烯等双烯组分被加氢为单烯烃。选择性加氢反应产物进入加氢异构化反应器26，反应器内1-丁烯被异构化为2-丁烯。异构化反应产物进入精馏塔9，塔顶排出异丁烯29，塔釜富含2-丁烯的混合物和乙烯15混合后进入歧化反应器16进行歧化反应。歧化反应产物进入分离单元30进行分离，采出丙烯21和外排碳四23，循环乙烯19和循环碳四22返回歧化反应器16。

[0055] 下面通过具体实施例对本发明作进一步的说明，但是，本发明的范围并不只限于实施例所覆盖的范围。

[0056] 对比例1

[0057] 按图2所示,碳四烃组成(重量%)为:异丁烯0.2%,1-丁烯:28.0%,2-丁烯:48.6%,正丁烷23.2%。采用CN101279879B工艺流程,催化裂解反应器催化剂为ZSM-5分子筛,反应温度为500℃,反应压力0.15MPaG,反应空速15hr⁻¹;异构化反应器催化剂为氧化镁,反应温度为300℃,反应压力2.8MPaG,反应空速10hr⁻¹;歧化反应催化剂为氧化钨,反应温度300℃,反应压力2.8MPaG,反应空速5hr⁻¹。获得的丙烯为66.8%(丙烯产品重量/原料中所有碳四烯烃的总重量*100%,下同)。

[0058] 对比例2

[0059] 按图2所示,碳四烃组成(重量%)为:异丁烯18.4%,1-丁烯:17.3%,2-丁烯:41.8%,正丁烷22.5%。采用CN101279879B工艺流程,催化裂解反应器催化剂为ZSM-5分子筛,反应温度为480℃,反应压力0.1MPaG,反应空速8hr⁻¹;异构化反应器催化剂为氧化镁,反应温度为250℃,反应压力2.5MPaG,反应空速5hr⁻¹;歧化反应催化剂为氧化钨,反应温度250℃,反应压力2.5MPaG,反应空速5hr⁻¹。获得的丙烯为54.5%。

[0060] 对比例3

[0061] 按图3所示,碳四烃组成(重量%)为:丁二烯:40.0%,异丁烯12.0%,1-丁烯:18.0%,2-丁烯:18.2%,正丁烷11.8%。采用CN101492334B工艺流程,选择性加氢反应催化剂为氧化铝负载金属钨,反应器入口温度60℃,反应压力3.0MPaG,反应空速3hr⁻¹,氢气与丁二烯摩尔比1.20;加氢异构化反应催化剂为氧化铝负载金属钨,反应温度40℃,反应压力0.8MPaG;精制分离塔为浮阀塔,塔板数80,塔顶操作压力0.4MPaG;歧化反应催化剂为氧化钨,反应温度280℃,反应压力2.8MPaG,反应空速5hr⁻¹;未反应碳四85%(重量)循环回歧化反应器。获得的丙烯为65.9%。

[0062] 实施例1

[0063] 按图1所示,碳四烃组成(重量%)为:异丁烯0.2%,1-丁烯:28.0%,2-丁烯:48.6%,正丁烷23.2%。采用本发明工艺流程,反应精馏塔总塔板数64(从上往下数,以下同),反应段高度相当于10块塔板,反应段装填催化剂为氧化铝负载金属钨,塔顶操作压力0.4MPaG,回流比12,氢烯摩尔比0.02;歧化反应催化剂为氧化钨,反应温度300℃,反应压力2.8MPaG,反应空速5hr⁻¹,第二精馏塔塔釜未反应碳四85%(重量)循环回歧化反应器。获得的丙烯收率为128.7%。

[0064] 第一精馏塔操作条件为:塔顶操作压力1.5MPaG;

[0065] 第二精馏塔操作条件为:塔顶操作压力1.3MPaG。

[0066] 实施例2

[0067] 按图1所示,碳四烃组成(重量%)为:异丁烯18.4%,1-丁烯:17.3%,2-丁烯:41.8%,正丁烷22.5%。采用本发明工艺流程,催化裂解反应器催化剂为硅铝分子筛,反应温度为480℃,反应压力0.1MPaG,反应空速8hr⁻¹;第一精馏塔侧线未反应碳四不返回反应精馏塔;反应精馏塔总塔板数64,反应段高度相当于10块塔板,反应段装填催化剂为氧化铝负载金属钨,塔顶操作压力0.4MPaG,回流比12,氢烯摩尔比0.02;歧化反应催化剂为氧化钨,反应温度250℃,反应压力2.5MPaG,反应空速5hr⁻¹,第二精馏塔塔釜未反应碳四85%(重量)循环回歧化反应器。获得的丙烯收率为108.2%。

[0068] 第一精馏塔操作条件为:塔顶操作压力1.4MPaG;

[0069] 第二精馏塔操作条件为:塔顶操作压力1.2MPaG。

[0070] 实施例3

[0071] 按图1所示,碳四烃组成(重量%)为:丁二烯:40.0%,异丁烯12.0%,1-丁烯:18.0%,2-丁烯:18.2%,正丁烷11.8%。采用本发明工艺流程,选择性加氢反应催化剂为氧化铝负载金属钨,反应器入口温度60℃,反应压力3.0MPaG,反应空速 3hr^{-1} ,氢气与丁二烯摩尔比1.20;反应精馏塔总塔板数188,反应段高度相当于46块塔板,反应段装填催化剂为氧化铝负载金属钨,塔顶操作压力0.5MPaG,回流比20;催化裂解反应器催化剂为硅铝分子筛,反应温度为520℃,反应压力0.02MPaG,反应空速 12hr^{-1} ;第一精馏塔侧线未反应碳四95%(重量)返回反应精馏塔;歧化反应催化剂为氧化钨,反应温度280℃,反应压力2.8MPaG,反应空速 5hr^{-1} ,第二精馏塔塔釜未反应碳四85%(重量)循环回歧化反应器。获得的丙烯收率为122.3%。

[0072] 第一精馏塔操作条件为:塔顶操作压力2.4MPaG;

[0073] 第二精馏塔操作条件为:塔顶操作压力2.1MPaG。

[0074] 实施例4

[0075] 按图1所示,碳四烃组成(重量%)为:异丁烯16.0%,1-丁烯:15.6%,2-丁烯:27.3%,异丁烷:28.4%,正丁烷12.7%。采用本发明工艺流程,反应精馏塔总塔板数175,反应段高度相当于38块塔板,反应段装填催化剂为氧化铝负载金属钨,塔顶操作压力0.7MPaG,回流比28,氢烯摩尔比0.05;催化裂解反应器催化剂为硅铝分子筛,反应温度550℃,反应压力0.02MPaG,反应空速 20hr^{-1} ;第一精馏塔侧线未反应碳四85%(重量)返回反应精馏塔;歧化反应催化剂为氧化钨,反应温度320℃,反应压力2.2MPaG,反应空速 16hr^{-1} ,第二精馏塔塔釜未反应碳四70%(重量)循环回歧化反应器。获得的丙烯收率为105.2%。

[0076] 第一精馏塔操作条件为:塔顶操作压力1.7MPaG;

[0077] 第二精馏塔操作条件为:塔顶操作压力1.6MPaG。

[0078] 实施例5

[0079] 按图1所示,碳四烃组成(重量%)为:异丁烯16.0%,1-丁烯:15.6%,2-丁烯:27.3%,异丁烷:28.4%,正丁烷12.7%。采用本发明工艺流程,反应精馏塔总塔板数116,反应段高度相当于22块塔板,反应段装填催化剂为氧化铝负载金属镍,塔顶操作压力0.7MPaG,回流比40,氢烯摩尔比0.06;催化裂解反应器催化剂为硅铝分子筛,反应温度570℃,反应压力0.10MPaG,反应空速 25hr^{-1} ;第一精馏塔侧线未反应碳四85%(重量)返回反应精馏塔;歧化反应催化剂为氧化钨,反应温度400℃,反应压力3.0MPaG,反应空速 12hr^{-1} ,第二精馏塔塔釜未反应碳四80%(重量)循环回歧化反应器。获得的丙烯收率为108.8%;

[0080] 第一精馏塔操作条件为:塔顶操作压力2.0MPaG;

[0081] 第二精馏塔操作条件为:塔顶操作压力1.7MPaG。

[0082] 实施例6

[0083] 按图1所示,碳四烃组成(重量%)为:丁二烯:10.6%,异丁烯25.5%,1-丁烯:21.9%,2-丁烯:8.6%,异丁烷:16.0%,正丁烷17.4%。采用本发明工艺流程,选择性加氢反应催化剂为氧化铝负载金属钨,反应器入口温度80℃,反应压力2.2MPa,反应空速 6hr^{-1} ,氢气与丁二烯摩尔比1.10;反应精馏塔总塔板数150,反应段高度相当于28块塔板,反应段装填催化剂为氧化铝负载金属镍,塔顶操作压力0.8MPaG,回流比32;催化裂解反应器催化剂为硅铝分子筛,反应温度590℃,反应压力0.15MPaG,反应空速 28hr^{-1} ;第一精馏塔侧线未

反应碳四80% (重量) 返回反应精馏塔;歧化反应催化剂为氧化钼,反应温度460℃,反应压力1.3MPaG,反应空速9hr⁻¹,第二精馏塔塔釜未反应碳四90% (重量) 循环回歧化反应器。获得的丙烯收率为102.6%。

[0084] 第一精馏塔操作条件为:塔顶操作压力1.3MPaG;

[0085] 第二精馏塔操作条件为:塔顶操作压力1.1MPaG。

[0086] 实施例7

[0087] 按图1所示,碳四烃组成(重量%)为:丁二烯:10.6%,异丁烯25.5%,1-丁烯:21.9%,2-丁烯:8.6%,异丁烷:16.0%,正丁烷17.4%。采用本发明工艺流程,选择性加氢反应催化剂为氧化铝负载金属钨,反应器入口温度80℃,反应压力2.2MPa,反应空速6hr⁻¹,氢气与丁二烯摩尔比1.10;反应精馏塔总塔板数110,反应段高度相当于25块塔板,反应段装填催化剂为氧化铝负载金属锌,塔顶操作压力1.0MPaG,回流比55;催化裂解反应器催化剂为硅铝分子筛,反应温度560℃,反应压力0.20MPaG,反应空速15hr⁻¹;第一精馏塔侧线未反应碳四70% (重量) 返回反应精馏塔;歧化反应催化剂为氧化钼,反应温度300℃,反应压力3.8MPaG,反应空速3hr⁻¹,第二精馏塔塔釜未反应碳四55% (重量) 循环回歧化反应器。获得的丙烯收率为96.0%。

[0088] 第一精馏塔操作条件为:塔顶操作压力2.5MPaG;

[0089] 第二精馏塔操作条件为:塔顶操作压力2.3MPaG。

[0090] 实施例8

[0091] 按图1所示,碳四烃组成(重量%)为:异丁烯32.3%,1-丁烯:11.4%,2-丁烯:12.7%,异丁烷:33.5%,正丁烷10.1%。采用本发明工艺流程,反应精馏塔总塔板数85,反应段高度相当于14块塔板,反应段装填催化剂为氧化铝负载金属锌,塔顶操作压力0.6MPaG,回流比38,氢烯摩尔比0.08;催化裂解反应器催化剂为硅铝分子筛,反应温度540℃,反应压力0.04MPaG,反应空速18hr⁻¹;第一精馏塔侧线未反应碳四60% (重量) 返回反应精馏塔;歧化反应催化剂为氧化钼,反应温度260℃,反应压力1.6MPaG,反应空速18hr⁻¹,第二精馏塔塔釜未反应碳四85% (重量) 循环回歧化反应器。获得的丙烯收率为81.2%。

[0092] 第一精馏塔操作条件为:塔顶操作压力1.4MPaG;

[0093] 第二精馏塔操作条件为:塔顶操作压力1.3MPaG。

[0094] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

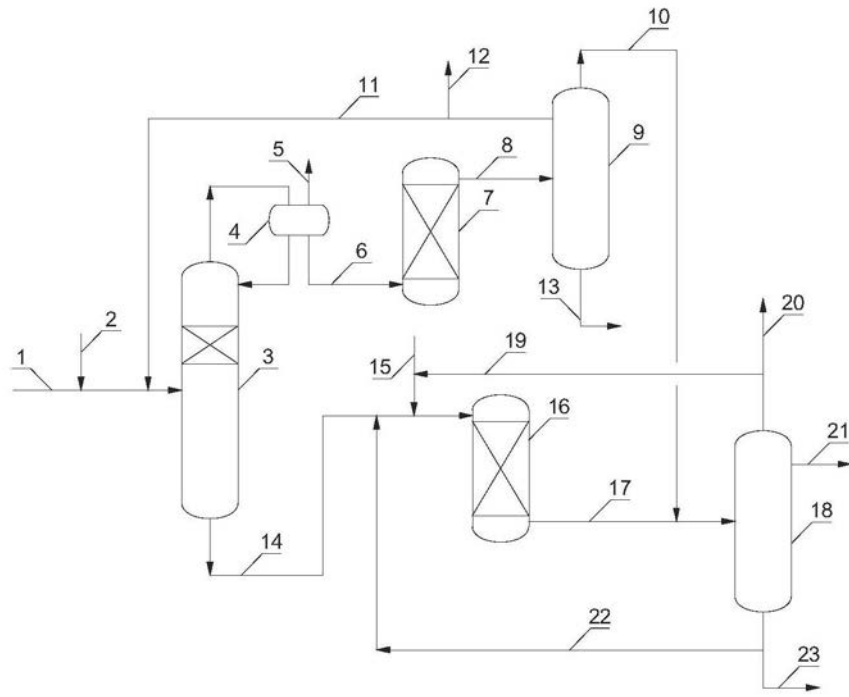


图1

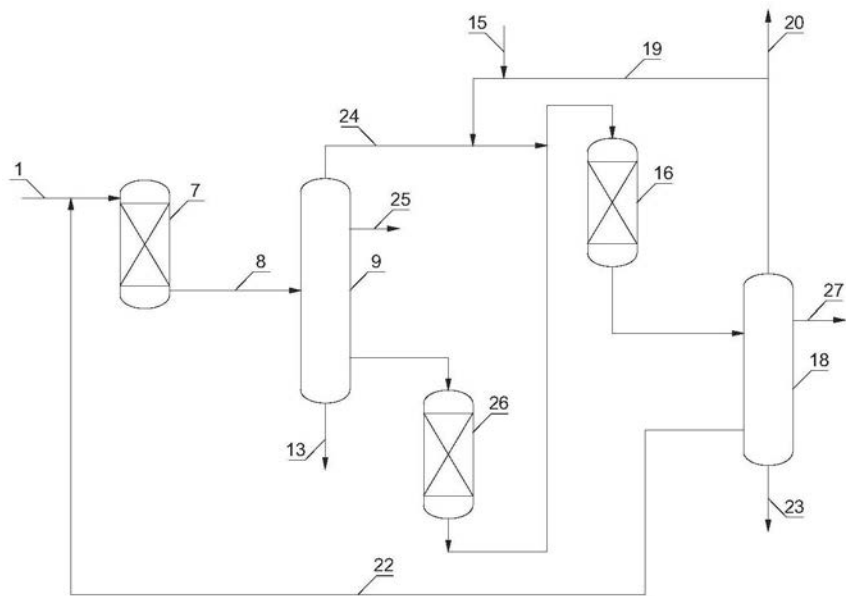


图2

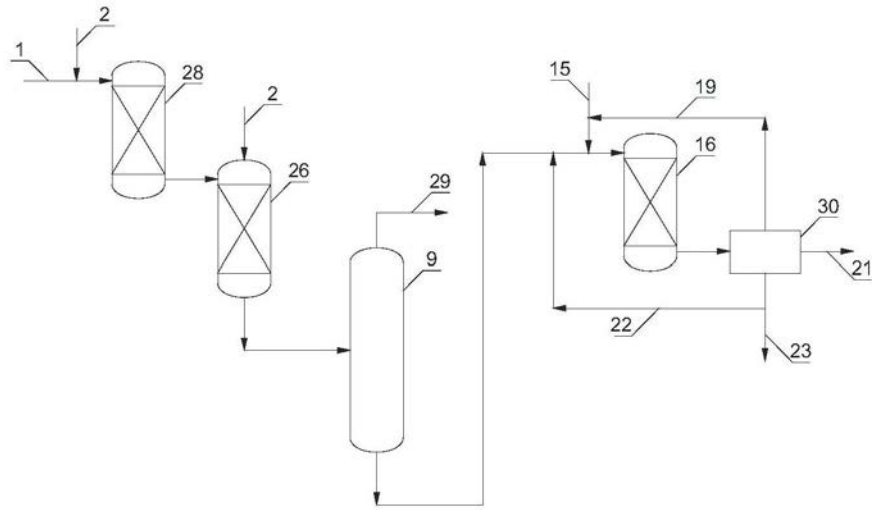


图3