

1. 一种从烃进料流中回收烯烃的方法,其包括:
 - (i) 在反应器中使烃进料流反应以生产含有氢和 C_1 至 C_4^+ 烃的反应器流出物;
 - (ii) 分离所述反应器流出物以获得 C_3^- 烃塔顶流和 C_4^+ 烃塔底流;
 - (iii) 分离所述 C_4^+ 烃塔底流以获得 C_4-C_5 烃塔顶再循环流和用于下游处理的 C_6^+ 烃塔底流;以及
 - (iv) 将所述 C_4-C_5 塔顶再循环流再循环至步骤(i)的所述反应器,其中所述 C_4-C_5 塔顶再循环流基本上不含 C_6^+ 烃。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃进料流包含含有烯烃的 $C_4 - C_8$ 烃。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃进料流包含石脑油。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应器流出物在基本上分离成用于下游处理的 C_3^- 烃塔顶流和 C_4^+ 烃塔底流前压缩。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应器流出物在脱丙烷塔中分离以获得 C_3^- 烃塔顶流和 C_4^+ 烃塔底流。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述 C_4^+ 烃塔底流在脱戊烷塔中分离以获得 C_4-C_5 烃塔顶再循环产物流和 C_6^+ 烃塔底流。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述 C_4-C_5 烃塔顶再循环流在所述反应器中反应之前再循环至步骤(i)的所述烃进料流。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述 C_4-C_5 再循环流具有约1巴至约18巴的压力。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述 C_4-C_5 再循环流具有约10巴的压力。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述 C_4-C_5 再循环流含有小于约2重量%的 C_6^+ 材料。
11. 一种从烃中回收烯烃的系统,所述系统包括:依次连接的烃进料、用于反应所述烃进料以生产含有氢和 C_1 至 C_4^+ 烃的反应器流出物的反应器、至少一个用于从 C_4^+ 烃中分离 C_3^- 烃的分离器,以及至少一个用于同时将 C_4^+ 烃分离成 C_4-C_5 烃再循环流和用于下游处理的 C_6^+ 烃流并将所述 C_4-C_5 烃再循环流再循环至所述反应器从而与烃进料裂解的分离器,其中所述 C_4-C_5 烃再循环流基本上不含 C_6^+ 烃。
 12. 根据权利要求11所述的系统,其中所述烃进料流包含含有烯烃的 $C_4 - C_8$ 烃。
 13. 根据权利要求11所述的系统,其中所述烃进料流包含石脑油。
 14. 根据权利要求11所述的系统,其中所述反应器流出物在基本上分离成用于下游处理的 C_3^- 烃塔顶流和 C_4^+ 烃塔底流前压缩。
 15. 根据权利要求11所述的系统,其中所述反应器流出物在脱丙烷塔中分离以获得 C_3^- 烃塔顶流和 C_4^+ 烃塔底流。
 16. 根据权利要求11所述的系统,其中所述 C_4^+ 烃塔底流在脱戊烷塔中分离以获得 C_4-C_5 烃塔顶再循环产物流和 C_6^+ 烃塔底流。
 17. 根据权利要求11所述的系统,其中所述 C_4-C_5 烃塔顶再循环流在所述反应器中反应之前再循环至步骤(i)的所述烃进料流。
 18. 根据权利要求11所述的系统,其中所述 C_4-C_5 再循环流具有约1巴至约18巴的压力。
 19. 根据权利要求11所述的系统,其中所述 C_4-C_5 再循环流具有约10巴的压力。

20. 根据权利要求 11 所述的系统,其中所述 C_4 - C_5 再循环流含有小于约 2 重量 % 的 C_6^+ 材料。

从烯烃转化工艺的再循环流中去除污垢前体的方法和系统

技术领域

[0001] 本发明涉及去除烃工艺流中的反应器流出物污垢的后分馏系统和方法。更特别地,本发明提供用于通过从烯烃转化反应器进料流中去除污垢而改进烯烃转化的系统和方法。

背景技术

[0002] 烃是石油化学工业的原料。烯烃、二烯烃和链烷烃用于制备各种各样的石化产品,特别是轻质烃,例如乙烯、丙烯、 C_4 烃(即由丁烷、丁烯和丁二烯构成的混合物),以及重质烃,例如 C_5 烃和汽油(通常为 C_6+ 烃)。这些石化产品通常通过裂解石油进料产生。在文献中记载的大量方法旨在生产烯烃,例如在如流化催化裂解(FCC)和深度催化裂解(DCC)的工艺中的蒸汽热裂解或催化裂解。由于用于产生烯烃的合适的原料的高成本,对于高效节能和低成本生产方法的要求日益增加。项目经济性的关键还有在后续的纯化步骤中减少有价值的反应产物的损失。

[0003] 大量方法可用于产生轻质烃流,例如,蒸汽裂解、流化催化裂解、深度催化裂解、催化石脑油裂解和甲醇至烯烃(MTO)的转化。这些方法产生轻质烃和重质烃。

[0004] 目前,在最终用户尝试从蒸汽裂解和/或精炼操作产生更多丙烯的全世界地区, C_4+ 烯烃转化工艺具有更广泛的应用。工业数据表明丙烯生产需求强烈,并且预期在今后 10 年内在例如南美、中国和东南亚地区保持强烈。

[0005] 现有技术充斥着常规 C_4+ 烯烃转化工艺方法以将烯烃转化成乙烯、丙烯等。这些方法包括例如使用各种沸石催化剂以产生尤其是芳族烃和乙烯和丙烯;将丁烯转化至乙烯和丙烯的方法;以及将 4-12 个碳原子的烯烃转化至乙烯和丙烯的方法。在这些产生乙烯和丙烯的方法中包括用于再循环包含 C_4 和高级烃的馏分的方法。然而,在这些方法中, C_4 和高级烃再循环至反应器而不去除重质烃。

[0006] 之前已经尝试通过再循环 4 个或 4 个以上碳原子的烃化合物而不去除重质烃以改进乙烯和丙烯产量。例如,参见 Leyshon 等人的美国专利号 5,026,935 和 5,043,522;以及 Takashi 等人的 7,754,934。然而,导致催化活性的劣化并减少反应器循环时间的不利影响(例如含碳材料在催化剂和装置的表面上加速沉积(焦化))降低生产效率。

[0007] 再循环包括 C_5 和高级烃的 C_4+ 的现有技术包括作为转化工艺的“污垢”的材料。污垢,例如 C_6+ 烃材料具有在向反应器中进料的进料蒸发装置和反应器中的催化剂中产生焦炭的倾向。这样,这些材料缩短了反应器循环时间和催化剂寿命,还降低了下游处理单元的效益。

[0008] 因此,仍然需要用于改进 C_4+ 烯烃转化工艺的产出的高效和有效的系统和方法。

发明内容

[0009] 本发明提供一种用于从烃原料流中回收烯烃的方法,所述方法包括:(i)在反应器中使烃原料流反应以产生含有氢和 C_1 至 C_4+ 烃的反应器流出物;(ii)分离反应器流出物

以获得 C_3^- 烃塔顶流和 C_4^+ 烃塔底流；(iii) 在分离器中分离 C_4^+ 烃塔底流以获得 C_4-C_5 烃塔顶再循环流和用于下游处理的 C_6^+ 烃塔底流；以及(iv) 将 C_4-C_5 烃塔顶再循环流再循环至步骤(i) 的反应器，其中所述 C_4-C_5 塔顶再循环流基本上不含 C_6^+ 烃。

[0010] 另外，本发明提供一种用于从烃中回收烯烃的系统，所述系统包括：依次连接的烃进料、用于反应所述烃进料以产生含有 C_1 至 C_4^+ 烃的反应器流出物的反应器、至少一个用于从 C_4^+ 烃中分离 C_3^- 烃的分离器，以及至少一个用于同时将 C_4^+ 烃分离成 C_4-C_5 烃再循环流和用于下游处理的 C_6^+ 烃流并将所述 C_4-C_5 烃再循环流再循环至所述反应器从而与烃进料裂解的分离器，其中所述 C_4-C_5 烃再循环流基本上不含 C_6^+ 烃。

[0011] 本发明的方法和系统改进了反应器流出物流的品质，否则所述反应物流出物流会缩短反应器循环时间和催化剂寿命，并降低下游处理单元的效益。本发明的方法和系统不仅增加了产品产量，还延长了催化剂寿命、延长了反应器除焦的时间间隔，并最小化了装置尺寸和资本投入。

附图说明

[0012] 图 1 为显示根据本发明的方法的用于生产乙烯和丙烯的系统的构造的实施方案的流程图。

[0013] 图 2 表示提供根据本发明的方法和系统的非限制性说明的示意图。

具体实施方式

[0014] 本文中所示的详细说明以实施例的方式，仅用于说明讨论本发明的实施方案的目的，并用于提供被认为是本发明的原理和概念方面的最有用和易理解的说明。在此方面，不尝试比用于基本理解本发明所需的更详细地显示本发明的结构细节，本说明为本领域技术人员解释了如何在实践中实施本发明的若干形式。

[0015] 本发明的要点在于使烃流高效地再循环至反应器，以创新的方式利用成熟的装置以从再循环产物流中不需要的组分分离更有价值的产物。本发明从烯烃转化反应器再循环流中基本上去除了全部重质烃化合物，即 C_{6+} 材料，其在向反应器进料的进料蒸发装置和反应器的催化剂中最容易产生焦炭。

[0016] 目前用于生产轻质烃(例如乙烯、丙烯和任选的丁烯)、汽油和其他裂解产物例如轻质链烷烃和石脑油的裂解技术可以分成热裂解(也被称为蒸汽裂解)和催化裂解两类。这些技术已经应用多年，并被认为是生产轻质烯烃的主要技术。在本发明的范围内，根据本发明将烃流再循环至具有这两类裂解的反应器。

[0017] 裂解的烃通常包含氢、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙炔、乙烯、乙烷、丙炔、丙二烯、丙烯、丙烷、丁二烯、丁烷、丁烯、 C_5 烃、 C_6-C_8 烃、非芳族化物、苯、甲苯和其他重质烃。包含烯烃的这些气体离开反应器用于进一步下游处理。需要从剩余的产物气体中分离有用的烯烃，例如乙烯和丙烯。

[0018] 当提及特定的烃流时，例如 C_4-C_5 流，通常这样的提及不旨在严格限制为纯 C_4-C_5 流，因为即使是少量的其他组分也可能存在。然而，出于本发明的目的，并根据本发明的实施方案，如本文所公开的经再循环的材料(即一个或多个烃再循环流)基本上不含具有大于 5 个碳原子的烃化合物。

[0019] 尽管 C_4-C_5 塔顶再循环流基本上不含 C_6^+ 烃材料,根据本发明的实施方案, C_4-C_5 塔顶再循环流含有约 5 重量 % 的 C_{6+} 材料。根据本发明的另一实施方案, C_4-C_5 塔顶再循环流含有小于约 5 重量 % 的 C_{6+} 材料,根据本发明的另一实施方案, C_4-C_5 塔顶再循环流含有小于约 2 重量 % 的 C_{6+} 材料。

[0020] 在本发明的方法和系统中,使用含有大于 4 个碳原子的烃原材料作为原料材料用于生产特别是乙烯和丙烯。

[0021] 根据本发明的实施方案,当反应混合物被分离成包含氢和 3 个或 3 个以下碳原子的烃(即 C_3^-)和 4 个或 4 个以上碳原子的烃(即 C_{4+})的馏分时,包含 C_{6+} 的重质副产物首先从 C_{4+} 再循环产物流分馏并清洗,从而产生基本上不含 C_{6+} 的 C_4-C_5 再循环流。

[0022] 这些重质化合物(即 C_{6+})作为再循环产物流中不需要的污染物。特别地, C_6 化合物和重质烯烃和二烯烃化合物作为引起装置结垢、焦化、干扰聚合反应的污垢和 / 或污染物,并在某些情况下造成安全危害。此外,在再循环至反应器的流中 C_{6+} 材料的存在产生了以下不利情况:通过缩短反应器循环时间、反应器催化剂寿命而降低产量,还降低了一个或多个下游处理单元的效益。由此,消除和 / 或大量减少再循环流中的 C_{6+} 烃材料特别有利于增加要求保护的从烃原料流回收烯烃的方法中的效率。

[0023] 尽管发明人并不希望受限于这些污染物的任何理论,但是相信结垢是造成催化剂性能的劣化的主要原因。结垢包括含碳物质在催化剂表面的沉积(通常被称为焦炭)。这导致至少两个有害结果:(a) 物理阻塞催化活性表面位点,和更大程度的,(b) 堵塞催化剂孔从而阻碍原料通过孔扩散至活性位点。

[0024] 催化位点的焦炭结垢通常通过某些分子物种(被称为焦化前体)的吸附发生,所述分子物种强烈地粘结至位点,并易于聚合和 / 或稠合以形成大分子结构。

[0025] 本发明人发现了通过去除这些较高分子量的物种,同时仍再循环 C_4 和 C_5 组分,可以简单并容易地获得所需的方法,所述方法中可以获得丙烯(和乙烯)的高产量并且大量减少结垢。更高分子量的化合物可以随后进行下游处理。

[0026] 图 1 显示了使用本领域已知的常规装置、温度和压力从烯烃转化工艺的再循环产物流中去除污垢前体的一个特定实施方案,其中 C_{4+} 烃进料原材料在反应容器中反应,例如热裂解或催化裂解。反应混合物流出物(氢和 1 个或以上碳原子的烃的混合物)被分离成主要含有氢和 1-3 个碳原子的烃的塔顶馏分(后文称为“ $H_2-C_3^-$ 馏分”)和含有 4 个或以上碳原子的烃的塔底馏分(后文称为“ C_4^+ 馏分”)。作为用于分离 $H_2-C_3^-$ 馏分和 C_4^+ 的设备,可以使用例如脱丙烷塔、蒸馏柱、闪蒸罐(气-液分离器)等,其中优选为脱丙烷塔。从所得的 $H_2-C_3^-$ 馏分回收乙烯和丙烯。另一方面, C_4^+ 塔底馏分被分离成塔顶 C_4-C_5 再循环流并再循环回 C_4^+ 烃进料原材料,并用作输送至反应容器的原材料的一部分。 C_4-C_5 再循环流基本上不含 C_6^+ 烃。塔底 C_6^+ 烃被运输至下游用于进一步处理,正如对于本领域技术人员显而易见的。作为用于从 C_6^+ 分离 C_4-C_5 烃的设备,可以使用例如脱戊烷塔、蒸馏柱、闪蒸罐(气-液分离器)等,其中优选为脱戊烷塔。

[0027] 另外, $H_2-C_3^-$ 馏分可以分离成主要含有氢和 1-2 个碳原子的烃的馏分(后文中被称为“ C_2^- 馏分”)和主要含有 3 个碳原子的烃的馏分(后文中被称为“ C_3 馏分”)。作为用于分离的设备(C_2 分离器),可以使用例如脱乙烷塔、蒸馏柱、闪蒸罐(气-液分离器)等,其中优选为脱乙烷塔。当选择性地生产丙烯时,一部分 C_2^- 馏分可以再循环至反应容器, C_2^- 馏分中的乙

烯可以用作原始原料材料的一部分。

[0028] 图 2 显示了从烯烃转化工艺的再循环流中去除污垢前体的特定实施方案,其中 C_{4+} 烃进料原材料在反应容器中如本领域已知地反应,例如热裂解或催化裂解。

[0029] 通过入口 1 进入系统的烃进料包含烃进料,例如未加工的 C_{4+} 烃和包含裂解汽油/汽油(含有 C_6+ 烃)进料、轻质重整油和任选其他 C_4+ 烃进料的重组烃进料。入口 1 将烃进料导向 C_4+ 进料罐 2 以与 C_4+ 进料罐 2 中的 C_4-C_5 再循环流 3 结合以提供经结合的烃再循环进料 2a。经结合的烃再循环进料输送至进料预热器 4。在离开进料预热器 4 之后,经结合的烃再循环进料 2a 在进入装料加热器 6 之前指向进料蒸发器 5。经结合的烃再循环产物进料 2a 在装料加热器 6 中加热至约 530°C 至约 600°C,优选约 530°C 至约 550°C 的范围内的温度,和约 1 巴至约 5 巴,优选约 1 巴至约 2 巴的范围内的压力。经结合的烃再循环产物进料 2a 随后运送至反应器 7,其中经结合的烃再循环进料在 530°C 和 1 巴范围的条件下适当地反应。经结合的烃再循环进料 2a 反应以提供反应器流出物 8,所述反应器流出物 8 运送至压缩抽吸冷却器 9,随后输送至压缩抽吸鼓 10 从而将反应器流出物 8 分离成塔顶反应器流出物流 11 和塔底反应器流出物流 12。

[0030] 塔顶反应器流出物流 11 在进入脱丙烷塔 16 之前经过流出物压缩机 13,塔底反应器流出物流 12 在进入脱丙烷塔 16 之前经过重组流出物泵 15。塔顶反应器流出物流 11 与塔底反应器流出物流 12 在脱丙烷塔 16 中结合以提供用于进一步下游处理的 C_3- 塔顶流 14 和运送至用于分离的脱戊烷塔 18 的 C_4+ 塔底流 12a。取决于所需产品构成,一部分 C_3- 塔顶流 14 可以再循环回进入系统的烃进料。脱丙烷塔 16 的 C_4+ 塔底流 12a 输送至脱戊烷塔 18 以提供 C_4-C_5 再循环流 3 和 C_6+ 产物塔底流 20。 C_6+ 产物塔底流 20 进一步下游处理,然而基本上不含 C_6+ 的 C_4-C_5 再循环流 3 再循环回 C_4+ 进料罐 2 并与烃进料结合。

[0031] 根据本发明, C_4-C_5 再循环产物流 3 当再循环回进入系统的烃进料时基本上不含 C_6+ 烃。

[0032] 本发明可以通过如下预示实施例阐明。该实施例仅旨在说明的目的,并不应当被认为是限制本发明。图 2 显示了所公开的系统的实施方案,其中 C_4+ 烃通过入口 1 在 C_4+ 进料罐 2 中结合,并与 C_4-C_5 再循环流 3 结合,并提供经结合的烃再循环进料 2a。经结合的再循环产物进料 2a 在固定床汽相 C_4-C_5 烯烃转化反应器 7 中反应。在经结合的烃再循环产物进料 2a 反应以提供反应器流出物 8 之后,反应器流出物 8 输送至压缩抽吸鼓 10 从而将反应器流出物 8 分离成塔顶反应器流出物流 11 和塔底反应器流出物流 12。该实施例设想了利用冷却水冷凝器的后反应器分离塔。该优选的操作将设定再循环流压力。塔顶反应器流出物流 11 与塔底反应器流出物流 12 在脱丙烷塔 16 中结合以提供用于进一步下游处理的 C_3- 塔顶流 14 和 C_4+ 塔底流 12a,所述 C_4+ 塔底流 12a 运送至用于分离的脱戊烷塔 18 从而提供 C_4-C_5 再循环流 3 和 C_6+ 产物塔底流 20。再循环流 3 中的压力可以高至 18 巴或低至 1 巴,然而,再循环流 3 压力优选设定为约 10 巴。 C_4-C_5 再循环流 3 基本上不含 C_6+ 并再循环回 C_4+ 进料罐 2,并与烃进料结合从而在反应器 7 中反应。

[0033] 应进一步理解,尽管本发明根据特定装置和实施方式进行了具体描述,上述描述为本发明的优选实施方案的描述。然而,本发明不限于所公开的详细说明,而是扩充至全部同等方案,本发明在不偏离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种变化和修改。

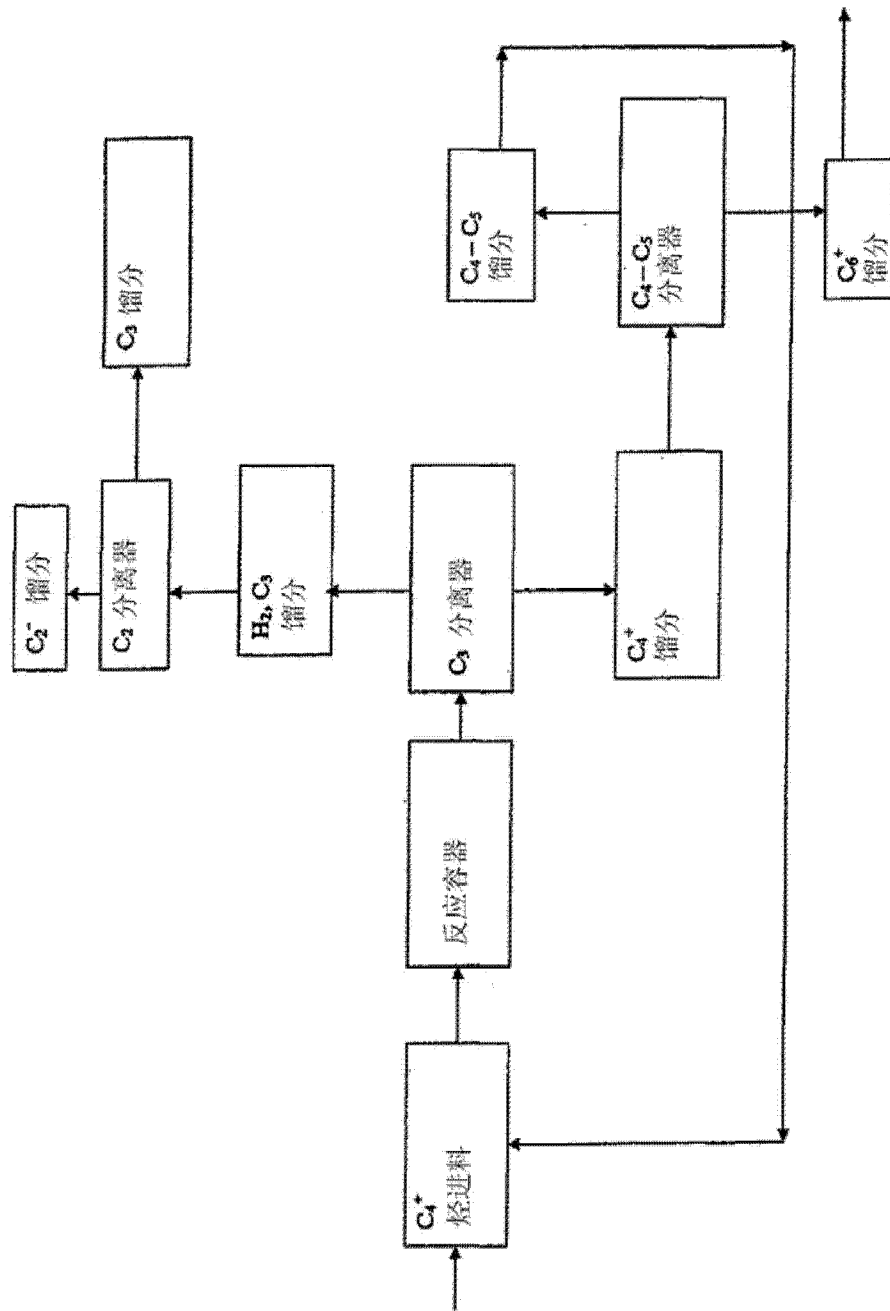


图 1

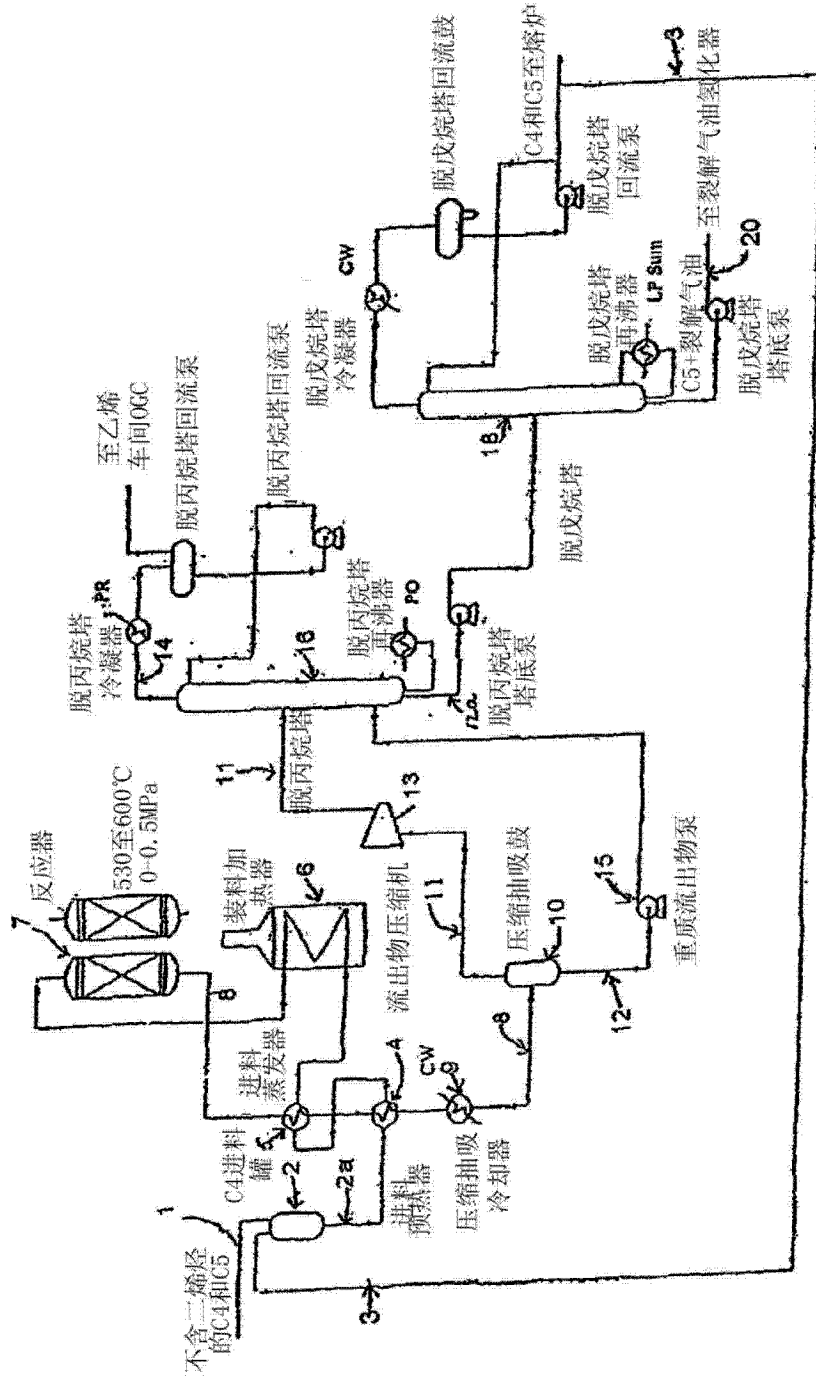


图 2