



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110467516 A

(43)申请公布日 2019.11.19

(21)申请号 201910794595.5

(22)申请日 2019.08.27

(71)申请人 西北化工研究院有限公司  
地址 710061 陕西省西安市雁塔区雁翔路  
99号

(72)发明人 曾清湖 宋庆锋 潘喜强 张勇  
王瑞 高亚娜 李玉洁 吴西宁

(74)专利代理机构 西安创知专利事务所 61213  
代理人 马小燕

(51) Int. Cl.  
C07C 1/26(2006.01)  
C07C 11/04(2006.01)  
C07C 11/06(2006.01)

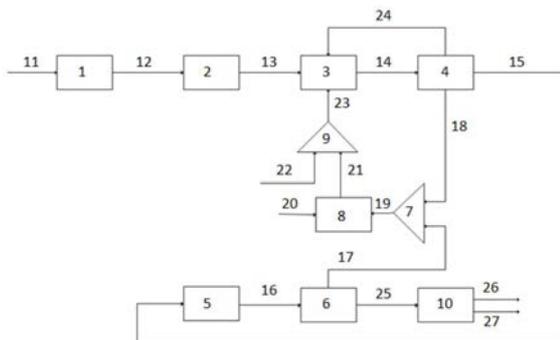
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统及工艺

(57)摘要

本发明公开了一种以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统,包括依次连接的天然气分离单元、甲烷氯化单元和氯化产物分离单元,氯化产物分离单元中的一氯甲烷出口与烯烃制备单元的入口相连,烯烃制备单元依次与脱氯化氢单元和烃类分离单元连接,脱氯化氢单元中的烯烃制备副产氯化氢出口与氯化氢混合器相连,氯化氢混合器依次与氯化氢氧化单元、氯气混合器和甲烷氯化单元相连;本发明还公开了一种以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的工艺,将甲烷氯化得一氯甲烷,再转化为低碳烯烃。本发明的系统设置有甲烷氯化单元和烯烃制备单元,实现了天然气经氯甲烷制备烯烃和氯元素的循环利用;本发明的工艺条件温和,避免了生成二氧化碳,提高了总碳利用率。



1. 一种以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统,其特征在于,包括依次通过管线连接的天然气分离单元(1)、甲烷净化单元(2)、甲烷氯化单元(3)和氯化产物分离单元(4),所述天然气分离单元(1)具有原料天然气入口(11),甲烷净化单元(2)具有粗甲烷入口(12),所述粗甲烷入口(12)与天然气分离单元(1)的出口相连,所述甲烷氯化单元(3)具有净化甲烷入口(13)、混合氯气入口(23)和未反应甲烷入口(24),所述净化甲烷入口(13)与甲烷净化单元(2)的出口相连,所述未反应甲烷入口(24)与氯化产物分离单元(4)的出口相连,所述氯化产物分离单元(4)具有氯化产物入口(14)、一氯甲烷出口(15)和甲烷氯化副产氯化氢出口(18),所述氯化产物入口(14)与甲烷氯化单元(3)的出口相连,一氯甲烷出口(15)与烯烃制备单元(5)的入口相连,甲烷氯化副产氯化氢出口(18)与氯化氢混合器(7)相连;

所述烯烃制备单元(5)依次通过管线与脱氯化氢单元(6)和烃类分离单元(10)连接,所述脱氯化氢单元(6)具有烯烃制备产物入口(16)和烯烃制备副产氯化氢出口(17),所述烯烃制备产物入口(16)与烯烃制备单元(5)的出口相连,所述烯烃制备副产氯化氢出口(17)与氯化氢混合器(7)相连,所述烃类分离单元(10)具有烯烃制备烃类产物入口(25)、乙烯出口(26)和丙烯出口(27),所述烯烃制备烃类产物入口(25)与脱氯化氢单元(6)的出口相连;

所述氯化氢混合器(7)通过管线依次与氯化氢氧化单元(8)、氯气混合器(9)和甲烷氯化单元(3)相连,氯化氢氧化单元(8)具有混合氯化氢入口(19)和原料氧气入口(20),所述混合氯化氢入口(19)与氯化氢混合器(7)的出口相连,氯气混合器(9)具有再生氯气入口(21)和原料氯气入口(22),所述再生氯气入口(21)与氯化氢氧化单元(8)的出口相连,所述甲烷氯化单元(3)的混合氯气入口(23)与氯气混合器(9)的出口相连。

2. 一种利用权利要求1所述的以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统制备烯烃的工艺,其特征在于,该工艺包括以下步骤:

步骤一、将原料天然气送入天然气分离单元(1)中,使甲烷与其它烃类分离,得到粗甲烷并送入甲烷净化单元(2)进行净化得到净化甲烷,然后将净化甲烷送入甲烷氯化单元(3)与氯气进行氯化反应,生成氯化产物,再将氯化产物送入氯化产物分离单元(4)进行分离,得到一氯甲烷、氯化氢和未反应的甲烷,将未反应的甲烷返回至甲烷氯化单元(3)中继续参与氯化反应;

步骤二、将步骤一中得到的一氯甲烷送入烯烃制备单元(5)中,在催化剂作用下转化为低碳烯烃,然后送入脱氯化氢单元(6)中脱除氯化氢,得到氯化氢和烃类产物,再将烃类产物送入烃类分离单元(10)进行分离,得到乙烯和丙烯;

步骤三、将步骤一中得到的氯化氢、步骤二中得到的氯化氢送入氯化氢混合器(7)中混合后,送入氯化氢氧化单元(8)与氧气进行氧化反应得到再生氯气,将再生氯气送入氯气混合器(9)与原料氯气混合后,送入甲烷氯化单元(3)中参与氯化反应。

3. 根据权利要求2所述的工艺,其特征在于,步骤一中所述净化的具体过程为:先将粗甲烷在温度为 $220^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行加氢转化反应,然后在温度为 $250^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行脱硫反应,所述甲烷中的硫含量为 $0.1\text{ppm}$ 以下;步骤一中所述氯化反应的温度为 $180^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ ;步骤二中所述一氯甲烷在催化剂作用下转化为低碳烯烃的温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ ;步骤三中所述氧化反应的温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求3所述的工艺,其特征在于,所述净化的具体过程为:先将粗甲烷在温度为 $350^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行加氢转化反应,然后在温度为 $350^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行脱硫反应;所述

氯化反应的温度为450℃；所述一氯甲烷在催化剂作用下转化为低碳烯烃的温度为450℃；所述氧化反应的温度为350℃。

## 一种以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统及工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于天然气化工技术领域,具体涉及一种以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统及工艺。

### 背景技术

[0002] 我国资源结构的限制使得煤炭资源占我国一次能源的大部分,这对环境带来了极大的压力。近些年每年冬季必然出现的雾霾和我国不合理的一次能源结构有很大关系。环境压力必然促使我国的一次能源结构向低碳发展,天然气不论从资源量上看还是从低碳、洁净的特点上看都是未来几十年我国能源发展的最佳选择。

[0003] 低碳烯烃作为基础工业原料,需求量大,且随社会经济水平提高呈增长态势。将天然气转化成低碳烯烃,将会是天然气化工利用的最有前景的路线之一。甲烷是天然气的主要成分,其占比一般可达90%以上。甲烷由一个碳和四个氢原子通过 $sp^3$ 杂化的方式组成,因此甲烷分子的结构为正四面体结构,四个键的键长相同键角相等。甲烷分子高度对称的结构决定了其化学性质较为稳定,活化难度较大。甲烷的活化方式之一是使所有C-H键均裂,典型的过程就是天然气经由能量密集的蒸汽重整获得合成气,合成气再经由费托合成转化为液体燃料或者转化为甲醇等化工产品。甲烷的另一种活化方式是选择性地活化单一的C-H键而不是使得所有C-H键均裂;甲烷部分氧化制甲醇、甲烷氯化过程、甲烷氧化偶联等属于这种活化方式。

[0004] 目前最成熟的天然气制烯烃工艺是首先将天然气转化为合成气,合成气再经过F-T合成或甲醇(二甲醚)等中间体生成低碳烯烃。然而该工艺转化路线冗长,投资和能耗高。尤为突出的问题是,采用氧分子作为甲烷活化的助剂或介质,不可避免地会形成和排放大量二氧化碳,不但影响生态环境,且其总碳利用率通常不会超过一半。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足,提供了一种以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统。该系统中设置有甲烷氯化单元和烯烃制备单元,使甲烷先送入甲烷氯化单元氯化为一氯甲烷,再进入烯烃制备单元转化为低碳烯烃,实现了天然气经氯甲烷制备烯烃的工艺,系统组成简洁且易于控制,同时系统中的氯化产物分离单元和脱氯化氢单元实现了氯化氢的脱除回收,经氯化氢氧化单元转化为再生氯气后继续参与氯化反应,实现了氯元素的循环利用,有效降低了能耗,减少了原料的浪费,提高了总碳利用率。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统,其特征在于,包括依次通过管线连接的天然气分离单元、甲烷净化单元、甲烷氯化单元和氯化产物分离单元,所述天然气分离单元具有原料天然气入口,甲烷净化单元具有粗甲烷入口,所述粗甲烷入口与天然气分离单元的出口相连,所述甲烷氯化单元具有净化甲烷入口、混合氯气入口和未反应甲烷入口,所述净化甲烷入口与甲烷净化单元的

出口相连,所述未反应甲烷入口与氯化产物分离单元的出口相连,所述氯化产物分离单元具有氯化产物入口、一氯甲烷出口和甲烷氯化副产氯化氢出口,所述氯化产物入口与甲烷氯化单元的出口相连,一氯甲烷出口与烯烃制备单元的入口相连,甲烷氯化副产氯化氢出口与氯化氢混合器相连;

[0007] 所述烯烃制备单元依次通过管线与脱氯化氢单元和烃类分离单元连接,所述脱氯化氢单元具有烯烃制备产物入口和烯烃制备副产氯化氢出口,所述烯烃制备产物入口与烯烃制备单元的出口相连,所述烯烃制备副产氯化氢出口与氯化氢混合器相连,所述烃类分离单元具有烯烃制备烃类产物入口、乙烯出口和丙烯出口,所述烯烃制备烃类产物入口与脱氯化氢单元的出口相连;

[0008] 所述氯化氢混合器通过管线依次与氯化氢氧化单元、氯气混合器和甲烷氯化单元相连,氯化氢氧化单元具有混合氯化氢入口和原料氧气入口,所述混合氯化氢入口与氯化氢混合器的出口相连,氯气混合器具有再生氯气入口和原料氯气入口,所述再生氯气入口与氯化氢氧化单元的出口相连,所述甲烷氯化单元的混合氯气入口与氯气混合器的出口相连。

[0009] 本发明的系统中设置有甲烷氯化单元和烯烃制备单元,原料天然气依次经天然气分离单元分离和甲烷净化单元后得到甲烷,甲烷送入甲烷氯化单元进行氯化转化为一氯甲烷,然后送入烯烃制备单元转化为低碳烯烃,经烃类分离单元得到不同烯烃,从而实现了天然气经氯甲烷制备烯烃的工艺,系统组成简洁且易于控制,设备投资少,成本低,由于无需经过超高温度的天然气制合成气过程,且各单元的反应条件均较温和,有效降低了能耗,同时避免了采用氧分子作为甲烷活化的助剂或介质、导致生成大量二氧化碳影响生态环境,提高了总碳利用率;另外,本发明系统中设置的氯化产物分离单元对甲烷与氯气生成的氯化产物进行分离,脱除一氯甲烷中的氯化氢和未反应的甲烷,设置的脱氯化氢单元对低碳烯烃中的氯化氢进行脱除,分离和脱除得到的氯化氢经氧化反应得到氯气,然后作为原料送入甲烷氯化单元中参与氯化反应,实现了氯元素的循环利用,而未反应的甲烷返回至甲烷氯化单元中继续进行氯化反应,减少了原料的浪费,进一步提高了总碳利用率。

[0010] 另外,本发明还提供了一种以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统制备烯烃的工艺,其特征在于,该工艺包括以下步骤:

[0011] 步骤一、将原料天然气送入天然气分离单元中,使甲烷与其它烃类分离,得到粗甲烷并送入甲烷净化单元进行净化得到净化甲烷,然后将净化甲烷送入甲烷氯化单元与氯气进行氯化反应,生成氯化产物,再将氯化产物送入氯化产物分离单元进行分离,得到一氯甲烷、氯化氢和未反应的甲烷,将未反应的甲烷返回至甲烷氯化单元中继续参与氯化反应;

[0012] 步骤二、将步骤一中得到的一氯甲烷送入烯烃制备单元中,在催化剂作用下转化为低碳烯烃,然后送入脱氯化氢单元中脱除氯化氢,得到氯化氢和烃类产物,再将烃类产物送入烃类分离单元进行分离,得到乙烯和丙烯;

[0013] 步骤三、将步骤一中得到的氯化氢、步骤二中得到的氯化氢送入氯化氢混合器中混合后,送入氯化氢氧化单元与氧气进行氧化反应得到再生氯气,将再生氯气送入氯气混合器与原料氯气混合后,送入甲烷氯化单元中参与氯化反应。

[0014] 本发明采用氯气活化天然气中的甲烷得到一氯甲烷,然后将一氯甲烷催化转化为低碳烯烃,实现了天然气的低碳烯烃转化,工艺条件温和,工艺短、能耗低,避免了采用氧分

子作为甲烷活化的助剂或介质、导致生成大量二氧化碳影响生态环境,提高了总碳利用率;另外,本发明对甲烷与氯气生成的氯化反应产物中的氯化氢、一氯甲烷转化为低碳烯烃过程中产生的氯化氢进行回收氧化生成再生氯气,使其参与甲烷的氯化,实现了氯元素的循环利用,对未反应的甲烷回收后继续进行氯化反应,减少了原料的浪费,进一步提高了总碳利用率。

[0015] 上述的工艺,其特征在于,步骤一中所述净化的具体过程为:先将粗甲烷在温度为220℃~500℃的条件下进行加氢转化反应,然后在温度为250℃~400℃的条件下进行脱硫反应,所述甲烷中的硫含量为0.1ppm以下;所述氯化反应的温度为180℃~450℃;步骤二中所述一氯甲烷在催化剂作用下转化为低碳烯烃的温度为300℃~500℃;步骤三中所述氧化反应的温度为300℃~450℃。本发明在220℃~500℃对粗甲烷进行加氢转化,使粗甲烷中的有机硫转化为无机硫,然后在250℃~400℃脱除无机硫,使得甲烷中的硫含量为0.1ppm以下,得到合格的甲烷;与现有技术中超高温度的天然气制合成气过程相比,上述各工艺的反应条件均较温和,有效降低了能耗。

[0016] 上述的工艺,其特征在于,所述净化的具体过程为:先将粗甲烷在温度为350℃的条件下进行加氢转化反应,然后在温度为350℃的条件下进行脱硫反应;所述氯化反应的温度为450℃;所述一氯甲烷在催化剂作用下转化为低碳烯烃的温度为450℃;所述氧化反应的温度为350℃。上述各工艺的反应条件可有效脱除粗甲烷中的硫,促进甲烷氯化成一氯甲烷、一氯甲烷转化为低碳烯烃、氯化氢转化为氯气的效率,更进一步提高总碳利用率。

[0017] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0018] 1、本发明的系统中设置有甲烷氯化单元和烯烃制备单元,甲烷送入甲烷氯化单元进行氯化转化为一氯甲烷,然后送入烯烃制备单元转化为低碳烯烃,经烃类分离单元得到不同烯烃,从而实现了天然气经氯甲烷制备烯烃的工艺,系统组成简洁且易于控制,设备投资少,成本低,有效降低了能耗,提高了总碳利用率。

[0019] 2、本发明的系统中设置的氯化产物分离单元和脱氯化氢单元实现了对一氯甲烷中的氯化氢和低碳烯烃中的氯化氢的脱除回收,得到的氯化氢氧化转化为再生氯气后继续送入甲烷氯化单元中参与氯化反应,实现了氯元素的循环利用,减少了原料的浪费,进一步提高了总碳利用率。

[0020] 3、本发明采用氯气活化天然气中的甲烷得到一氯甲烷,然后将一氯甲烷催化转化为低碳烯烃,实现了天然气的低碳烯烃转化,工艺条件温和,工艺短、能耗低,同时避免了将天然气转化为合成气过程中采用氧分子作为甲烷活化的助剂或介质、导致生成大量二氧化碳影响生态环境,提高了总碳利用率。

[0021] 下面通过附图和实施例对本发明的技术方案作进一步的详细描述。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1的以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统的组成单元及连接关系示意图。

[0023] 图2为本发明对比例1的以天然气为原料经合成气制甲醇、再由甲醇制烯烃的系统的组成单元及连接关系示意图。

[0024] 附图标记说明:

- |        |                 |                 |
|--------|-----------------|-----------------|
| [0025] | 1—天然气分离单元；      | 2—甲烷净化单元；       |
| [0026] | 3—甲烷氯化单元；       | 4—氯化产物分离单元；     |
| [0027] | 5—烯烃制备单元；       | 6—脱氯化氢单元；       |
| [0028] | 7—氯化氢混合器；       | 8—氯化氢氧化单元；      |
| [0029] | 9—氯气混合器；        | 10—烃类分离单元；      |
| [0030] | 11—原料天然气入口；     | 12—粗甲烷入口；       |
| [0031] | 13—净化甲烷入口；      | 14—氯化产物入口；      |
| [0032] | 15—一氯甲烷出口；      | 16—烯烃制备产物入口；    |
| [0033] | 17—烯烃制备副产氯化氢出口； | 18—甲烷氯化副产氯化氢出口； |
| [0034] | 19—混合氯化氢入口；     | 20—原料氧气入口；      |
| [0035] | 21—再生氯气入口；      | 22—原料氯气入口；      |
| [0036] | 23—混合氯气入口；      | 24—未反应甲烷入口；     |
| [0037] | 25—烯烃制备烃类产物入口；  | 26—乙烯出口；        |
| [0038] | 27—丙烯出口；        | 28—天然气净化单元；     |
| [0039] | 29—天然气制合成气单元；   | 30—甲醇合成单元；      |
| [0040] | 31—甲醇制烯烃单元；     | 32—原料水入口；       |
| [0041] | 33—净化天然气入口；     | 34—合成气入口；       |
| [0042] | 35—甲醇入口；        | 36—甲醇制烯烃产物入口。   |

### 具体实施方式

[0043] 本发明的以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统通过实施例1进行详细描述。

[0044] 实施例1

[0045] 如图1所示,本实施例的以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统包括依次通过管线连接的天然气分离单元1、甲烷净化单元2、甲烷氯化单元3和氯化产物分离单元4,所述天然气分离单元1具有原料天然气入口11,甲烷净化单元2具有粗甲烷入口12,所述粗甲烷入口12与天然气分离单元1的出口相连,所述甲烷氯化单元3具有净化甲烷入口13、混合氯气入口23和未反应甲烷入口24,所述净化甲烷入口13与甲烷净化单元2的出口相连,所述未反应甲烷入口24与氯化产物分离单元4的出口相连,所述氯化产物分离单元4具有氯化产物入口14、一氯甲烷出口15和甲烷氯化副产氯化氢出口18,所述氯化产物入口14与甲烷氯化单元3的出口相连,一氯甲烷出口15与烯烃制备单元5的入口相连,甲烷氯化副产氯化氢出口18与氯化氢混合器7相连;

[0046] 所述烯烃制备单元5依次通过管线与脱氯化氢单元6和烃类分离单元10连接,所述脱氯化氢单元6具有烯烃制备产物入口16和烯烃制备副产氯化氢出口17,所述烯烃制备产物入口16与烯烃制备单元5的出口相连,所述烯烃制备副产氯化氢出口17与氯化氢混合器7相连,所述烃类分离单元10具有烯烃制备烃类产物入口25、乙烯出口26和丙烯出口27,所述烯烃制备烃类产物入口25与脱氯化氢单元6的出口相连;

[0047] 所述氯化氢混合器7通过管线依次与氯化氢氧化单元8、氯气混合器9和甲烷氯化单元3相连,氯化氢氧化单元8具有混合氯化氢入口19和原料氧气入口20,所述混合氯化氢入口19与氯化氢混合器7的出口相连,氯气混合器9具有再生氯气入口21和原料氯气入口

22,所述再生氯气入口21与氯化氢氧化单元8的出口相连,所述甲烷氯化单元3的混合氯气入口23与氯气混合器9的出口相连。

[0048] 本发明的系统中设置有依次通过管线连接的天然气分离单元1、甲烷净化单元2、甲烷氯化单元3和氯化产物分离单元4,原料天然气从原料天然气入口11进入天然气分离单元1后进行分离得到粗甲烷,粗甲烷通过粗甲烷入口12进入甲烷净化单元2中经净化脱硫得到净化甲烷,甲烷通过净化甲烷入口13进入甲烷氯化单元3进行氯化得到氯化产物,然后通过氯化产物入口14进入氯化产物分离单元4进行分离,得到的一氯甲烷经一氯甲烷出口15进入烯烃制备单元5进行催化反应转化为低碳烯烃,得到的氯化氢经甲烷氯化副产氯化氢出口18送入氯化氢混合器7中,得到的未反应的甲烷返回至甲烷氯化单元3继续进行氯化;本发明的系统中还设置有脱氯化氢单元6,低碳烯烃通过烯烃制备产物入口16进入脱氯化氢单元6脱除氯化氢,得到烯烃产物,再通过烯烃制备烃类产物入口25进入烃类分离单元10中经分离,分离产物分别从乙烯出口26和丙烯出口27排出,得到乙烯和丙烯,从而实现了天然气经氯甲烷制备烯烃的工艺,系统组成简洁且易于控制,设备投资少,成本低,由于无需经过超高温度的天然气制合成气过程,且各单元的反应条件均较温和,有效降低了能耗,提高了总碳利用率。

[0049] 本发明的系统中还设置有氯化氢氧化单元8,氯化产物分离单元4分离得到的氯化氢经甲烷氯化副产氯化氢出口18、以及脱氯化氢单元6脱除得到的氯化氢经烯烃制备副产氯化氢出口17送入氯化氢混合器7中混合均匀后,经混合氯化氢入口19进入氯化氢氧化单元8,与经原料氧气入口20进入氯化氢氧化单元8中的氧气进行氧化得到再生氯气,再生氯气经再生氯气入口21进入氯气混合器9中,与经原料氯气入口22进入氯气混合器9的原料氯气混合均匀后,再经混合氯气入口23进入甲烷氯化单元3中参与甲烷氯化反应,从而实现了氯元素的循环利用,而未反应的甲烷返回至甲烷氯化单元中继续进行氯化反应,减少了原料的浪费,进一步提高了总碳利用率。

[0050] 对比例1

[0051] 如图2所示,本对比例的以天然气为原料经合成气制甲醇、再由甲醇制烯烃的系统包括依次通过管线连接的天然气制合成气单元29、甲醇合成单元30、甲醇制烯烃单元31和烃类分离单元10,所述天然气制合成气单元29具有原料水入口32和净化天然气入口33,所述净化天然气入口33与天然气净化单元28的出口相连,所述天然气净化单元28具有原料天然气入口11,所述甲醇合成单元30具有合成气入口34,合成气入口34与天然气制合成气单元29的出口相连,所述甲醇制烯烃单元31具有甲醇入口35,甲醇入口35与甲醇合成单元30的出口相连,所述烃类分离单元10具有甲醇制烯烃产物入口36、乙烯出口26和丙烯出口27,甲醇制烯烃产物入口36与甲醇制烯烃单元31的出口相连。

[0052] 本对比例的系统依次设置有天然气制合成气单元29、甲醇合成单元30和甲醇制烯烃单元31,原料天然气通过原料天然气入口11进入天然气净化单元28中进行净化除硫,得到的净化天然气进入天然气制合成气单元29与通过原料水入口32进入天然气制合成气单元29的水发生反应生成合成气,合成气经合成气入口34进入甲醇合成单元30催化合成甲醇,甲醇经过甲醇入口35进入甲醇制烯烃单元31中转化为烯烃产物,烯烃产物进入烃类分离单元10经分离,并对应通过乙烯出口26和丙烯出口27排出,得到乙烯和丙烯。

[0053] 将实施例1与对比例1进行比较可知,本发明的系统对对比例中天然气制合成气单

元29、甲醇合成单元30和甲醇制烯烃单元31进行了改进,采用甲烷氯化单元3和烯烃制备单元5作为代替,从而将以天然气为原料经合成气制甲醇、再由甲醇制烯烃的系统改造为以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统,减少了系统中的设备投资,缩短了工艺流程,降低了成本及能耗。

[0054] 本发明的利用以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的系统制备烯烃的工艺通过实施例2~实施例5和对比例2进行详细描述,其中,实施例2~实施例5采用实施例1的系统,对比例2采用实施例2的系统。

[0055] 实施例2

[0056] 本实施例的工艺包括以下步骤:

[0057] 步骤一、以100t/h的流量将原料天然气送入天然气分离单元1,使甲烷与其它烃类分离,得到粗甲烷并送入甲烷净化单元2进行净化得到硫含量为0.08ppm的甲烷,然后将甲烷送入甲烷氯化单元3与氯气在温度为450℃的条件下进行氯化反应,生成氯化产物,再将氯化产物送入氯化产物分离单元4进行分离,得到一氯甲烷、氯化氢和未反应的甲烷,将未反应的甲烷返回至甲烷氯化单元3中继续参与氯化反应;所述净化的具体过程为:先将粗甲烷在温度为350℃的条件下进行加氢转化反应,然后在温度为350℃的条件下进行脱硫反应;

[0058] 步骤二、将步骤一中得到的一氯甲烷送入烯烃制备单元5中,在磷酸硅铝分子筛催化剂作用、450℃的条件下转化为低碳烯烃,然后送入脱氯化氢单元6中脱除氯化氢,得到氯化氢和烃类产物,再将烃类产物送入烃类分离单元10进行分离,得到乙烯和丙烯;

[0059] 步骤三、将步骤一中得到的氯化氢、步骤二中得到的氯化氢送入氯化氢混合器7中混合后,送入氯化氢氧化单元8与氧气在钨基催化剂作用、温度为350℃的条件下进行氧化反应得到氯气,将氯气送入氯气混合器9与原料氯气混合后,送入甲烷氯化单元3中参与氯化反应。

[0060] 对比例2

[0061] 本对比例2的工艺包括以下步骤:

[0062] 步骤一、以100t/h的流量将原料天然气送入天然气净化单元28中,在温度为350℃的条件下依次进行加氢转化反应和脱硫反应,得到硫含量为0.08ppm的净化天然气,然后将净化天然气进入天然气制合成气单元29与水在850℃的条件下进行蒸汽转化,生成合成气;

[0063] 步骤二、将步骤一中生成的合成气经合成气入口34进入甲醇合成单元30中,在磷酸硅铝分子筛催化剂作用、压力为5MPa、温度为250℃的条件下催化合成甲醇,然后甲醇经过甲醇入口35进入甲醇制烯烃单元31中,在分子筛催化剂作用、温度为450℃的条件下转化为烯烃产物,再进入烃类分离单元10经分离,得到乙烯和丙烯。

[0064] 将实施例2与对比例2中制备单位烯烃产物的二氧化碳排放、能耗及固定资产投资进行比较,结果如下表1所示。

[0065] 表1实施例2与对比例2中制备单位烯烃产物的二氧化碳排放、能耗及固定资产投资

[0066]

指标 样品	二氧化碳排放 (%)	能耗 (%)	固定资产投资 (%)
实施例 2	42	63	80
对比例 2	100	100	100

[0067] 从表1可知,与以天然气为原料经合成气制甲醇、再由甲醇制烯烃的对比例1相比,实施例2以天然气为原料经氯甲烷制烯烃的二氧化碳排放降低了58%,能耗降低了37%,固定资产投资减少了20%,说明本发明的系统减少了设备投资,有效降低了能耗,且本发明的工艺实现了天然气的低碳烯烃转化的同时,降低了工艺要求,避免了将天然气转化为合成气过程中采用氧分子作为甲烷活化的助剂或介质、导致生成大量二氧化碳影响生态环境,提高了总碳利用率。

[0068] 实施例3

[0069] 本实施例的工艺包括以下步骤:

[0070] 步骤一、以100t/h的流量将原料天然气送入天然气分离单元1,使甲烷与其它烃类分离,得到粗甲烷并送入甲烷净化单元2进行净化得到硫含量为0.1ppm的甲烷,然后将甲烷送入甲烷氯化单元3与氯气在温度为180℃的条件下进行氯化反应,生成氯化产物,再将氯化产物送入氯化产物分离单元4进行分离,得到一氯甲烷、氯化氢和未反应的甲烷,将未反应的甲烷返回至甲烷氯化单元3中继续参与氯化反应;所述净化的具体过程为:先将粗甲烷在温度为500℃的条件下进行加氢转化反应,然后在温度为400℃的条件下进行脱硫反应;

[0071] 步骤二、将步骤一中得到的一氯甲烷送入烯烃制备单元5中,在磷酸硅铝分子筛催化剂作用、500℃的条件下转化为低碳烯烃,然后送入脱氯化氢单元6中脱除氯化氢,得到氯化氢和烃类产物,再将烃类产物送入烃类分离单元10进行分离,得到乙烯和丙烯;

[0072] 步骤三、将步骤一中得到的氯化氢、步骤二中得到的氯化氢送入氯化氢混合器7中混合后,送入氯化氢氧化单元8与氧气在钨基催化剂作用、温度为300℃的条件下进行氧化反应得到氯气,将氯气送入氯气混合器9与原料氯气混合后,送入甲烷氯化单元3中参与氯化反应。

[0073] 实施例4

[0074] 本实施例的工艺包括以下步骤:

[0075] 步骤一、以100t/h的流量将原料天然气送入天然气分离单元1,使甲烷与其它烃类分离,得到粗甲烷并送入甲烷净化单元2进行净化得到硫含量为0.05ppm的甲烷,然后将甲烷送入甲烷氯化单元3与氯气在温度为350℃的条件下进行氯化反应,生成氯化产物,再将氯化产物送入氯化产物分离单元4进行分离,得到一氯甲烷、氯化氢和未反应的甲烷,将未反应的甲烷返回至甲烷氯化单元3中继续参与氯化反应;所述净化的具体过程为:先将粗甲烷在温度为220℃的条件下进行加氢转化反应,然后在温度为250℃的条件下进行脱硫反应;

[0076] 步骤二、将步骤一中得到的一氯甲烷送入烯烃制备单元5中,在磷酸硅铝分子筛催化剂作用、300℃的条件下转化为低碳烯烃,然后送入脱氯化氢单元6中脱除氯化氢,得到氯

化氢和烃类产物,再将烃类产物送入烃类分离单元10进行分离,得到乙烯和丙烯;

[0077] 步骤三、将步骤一中得到的氯化氢、步骤二中得到的氯化氢送入氯化氢混合器7中混合后,送入氯化氢氧化单元8与氧气在钨基催化剂作用、温度为450℃的条件下进行氧化反应得到氯气,将氯气送入氯气混合器9与原料氯气混合后,送入甲烷氯化单元3中参与氯化反应。

[0078] 实施例5

[0079] 本实施例的工艺包括以下步骤:

[0080] 步骤一、以100t/h的流量将原料天然气送入天然气分离单元1,使甲烷与其它烃类分离,得到粗甲烷并送入甲烷净化单元2进行净化得到硫含量为0.03ppm的甲烷,然后将甲烷送入甲烷氯化单元3与氯气在温度为300℃的条件下进行氯化反应,生成氯化产物,再将氯化产物送入氯化产物分离单元4进行分离,得到一氯甲烷、氯化氢和未反应的甲烷,将未反应的甲烷返回至甲烷氯化单元3中继续参与氯化反应;所述净化的具体过程为:先将粗甲烷在温度为300℃的条件下进行加氢转化反应,然后在温度为300℃的条件下进行脱硫反应;

[0081] 步骤二、将步骤一中得到的一氯甲烷送入烯烃制备单元5中,在磷酸硅铝分子筛催化剂作用、350℃的条件下转化为低碳烯烃,然后送入脱氯化氢单元6中脱除氯化氢,得到氯化氢和烃类产物,再将烃类产物送入烃类分离单元10进行分离,得到乙烯和丙烯;

[0082] 步骤三、将步骤一中得到的氯化氢、步骤二中得到的氯化氢送入氯化氢混合器7中混合后,送入氯化氢氧化单元8与氧气在钨基催化剂作用、温度为400℃的条件下进行氧化反应得到氯气,将氯气送入氯气混合器9与原料氯气混合后,送入甲烷氯化单元3中参与氯化反应。

[0083] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制。凡是根据发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

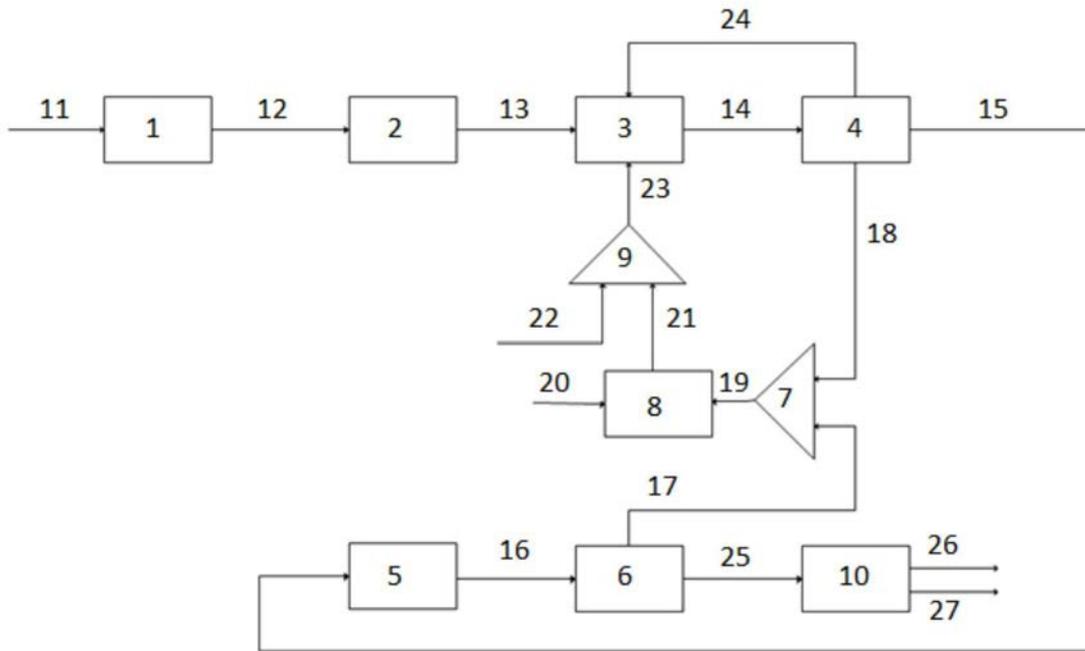


图1

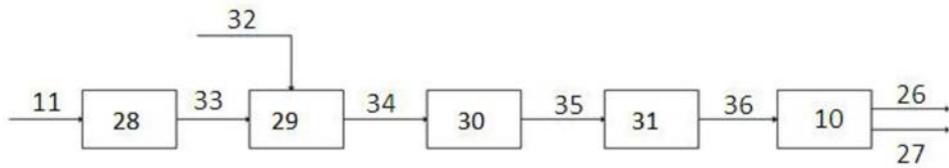


图2