[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C10G 47/00
C10G 69/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93119748.1

[45]授权公告日 1997 年 4 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1034586C

[22]申请日 93.11.5 [24]颁证日 97.3.6
[21]申请号 93119748.1
[73]专利权人 中国石油化工总公司
地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号
共同专利权人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院
[72]发明人 李再婷 谢朝钢 施文元 蒋福康 刘舜华 潘仁南 李世春
[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
代理人 邓 颐
审查员 张建国
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 多产低碳烯烃的催化转化方法

[57]摘要

一种制取低碳烯烃兼产高辛烷值汽油的催化转化方法，是使预热的石油烃与含磷和稀土的五元环高硅沸石催化剂接触，在温度为 480～680℃、压力为 1.2～4.0×$10^5$ 帕、反应时间为 0.1～6 秒、催化剂与原料油的重量比为 4～20∶1、水蒸汽与原料油的重量比为 0.01～0.5∶1 的条件下进行催化转化反应，产物物流经分离得到低碳烯烃和液体产品，待生催化剂经再生后循环使用。

# 权 利 要 求 书

1、一种制取低碳烯烃兼产高辛烷值汽油的石油烃催化转化方法，其特征在于经预热的石油烃在提升管或下行式输送线反应器或流化床反应器内与热的含磷和稀土的五元环高硅沸石催化剂接触，在温度为 480～680℃、压力为 1.2～4.0×$10^5$ 帕、催化剂与原料油的重量比为4～20:1、水蒸汽与原料油的重量比为0.01～0.5:1 的条件下反应0.1～6秒，产物物流经分离得到低碳烯烃和液体产品，待生催化剂经汽提进入再生器，在含氧气体存在下于600～800℃再生，再生催化剂经汽提后循环使用。

2、按照权利要求1所述的方法，其特征在于反应是在温度为500～620℃、催化剂与原料油的重量比为5～15：1、水蒸汽与原料油的重量比为0.05～0.3：1的条件下进行0.5～5秒。

3、按照权利要求1所述的方法，其特征在于所述的催化剂由 0～70重% 的选自高岭土和／或多水高岭土的粘土、5～90重%的选自$SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 、 $Al_2O_3$和／或$SiO_2$的无机氧化物以及10～35重%的沸石组成。

4、按照权利要求3所述的方法，其特征在于所述的沸石由25～100重%的含磷和稀土的五元环高硅沸石、0～75重%的高硅Y型沸石和0～25重%的含稀土的Y型沸石组成。

5、按照权利要求4所述的方法，其特征在于所述的高硅Y型沸石是经各种化学和/或物理方法处理后得到的、稀土含量(以$RE_2O_3$计)0～3重%的、稳定化的高硅Y型沸石。

6、按照权利要求4所述的方法，其特征在于所述的含稀土的Y型沸石选自稀土Y和/或稀土氢Y。

7、按照权利要求4所述的方法，其特征在于所述的含磷和稀土的五元环高硅沸石是用磷酸铝处理得到的含磷(以$P_2O_5$计)2～20重%的含稀土五元环高硅沸石。

8、按照权利要求7所述的方法，其特征在于所述的含稀土五元环高硅沸石具有ZSM-5沸石族的X光衍射谱图，其无水化学组成式为 0.01～0.30 $RE_2O_3$ · 0.4～1.0 $Na_2O$ · $Al_2O_3$ · 20～60 $SiO_2$，组成中的稀土来自合成时所用的晶种，该沸石对正己烷与环己烷吸附量的比值是ZSM-5沸石的2～4倍，它是以水玻璃、磷酸铝和无机酸为原料，以稀土Y或稀土氢Y沸石为晶种，在130～200℃下晶化反应12～60小时而制得的。

9、按照权利要求7所述的方法，其特征在于所述的用磷酸铝处理含稀土五元环高硅沸石的方法是将沸石用铵离子进行预交换处理，使其钠含量减至不大于0.1重%(以$Na_2O$计)，将组成为$Al_2O_3$ : $P_2O_5$ = 1 : 1～3的磷酸铝胶体以$P_2O_5$:沸石(干基) = 1 : 5～99的重量比与该沸石混合均匀，于300～600℃、10～100%水蒸汽下焙烧0.5～6小时。

１０、按照权利要求１所述的方法，其特征在于所述的石油烃原料是包括汽油、柴油、减压瓦斯油在内的不同沸程的石油馏份或其混合物，以及渣油、原油。

# 说　　明　　书

## 多产低碳烯烃的催化转化方法

本发明属于石油烃类的催化转化方法，更具体地说，是石油烃类在含磷和稀土的五元环高硅沸石催化剂的作用下催化转化制取低碳烯烃，特别是乙烯、丙烯、异丁烯和异戊烯的方法。

从石油烃制取低碳烯烃的方法有：以天然气、石脑油或轻柴油为原料的管式炉热裂解；以重质烃为原料的热载体裂解；以及以低碳醇为原料的催化转化。常规的催化裂化在生产汽油和柴油的同时也副产低碳烯烃，但其产量仅占原料油的15重%以下。

近年来，不少专利介绍了采用各种类型的催化剂在一定的反应器型式和操作条件下从石油烃制取低碳烯烃的方法。例如，USP 3,541,179、USP 3,647,682、DD 225,136和SU 1,214,726中介绍了使用负载ⅡB、ⅤB、ⅦB和Ⅷ族等金属组分的氧化铝、氧化硅或其它氧化物作为催化剂制取低碳烯烃。由于所负载的金属具有脱氢功能，在裂化反应过程中加速了缩合及生焦反应，因此这类催化剂只适用于加工轻质原料。

在 SU 523,133、SU 487,927和SU410,073中介绍了使用

钒酸钾、锡酸钾或铌酸钾作为催化剂对汽油进行裂解，得到了约56重% 的$C_2$～$C_4$烯烃，乙烯产率达36.5重%，丙烯产率达12.5重%。在 DD 152,356中介绍了使用无定形硅铝催化剂，在固定床或移动床反应器内对包括汽油、柴油、瓦斯油或减压馏份油在内的石油烃进行裂解，其反应温度为600～800℃，反应时间为0.3～0.7秒，$C_2$～$C_4$烯烃产率为40～55重%。在JP60-222,428 中则使用了以ZSM-5沸石为活性组分的催化剂，以$C_5$～$C_{25}$石蜡烃为原料，在反应温度为600～750℃、进料重量空速为20～300时$^{-1}$的条件下，$C_2$～$C_4$烯烃产率达30重%左右。上述方法的主要缺点是裂解反应的温度高，所用原料范围有限。

在USP 3,758,403 中采用了ZSM-5与REY双沸石活性组分催化剂，在催化裂化的条件下提高产物汽油的辛烷值和产率，同时获得较REY单沸石活性组分催化剂为高的低碳烯烃产率，在实例中以220～510℃的瓦斯油为原料，在反应温度约483℃、进料体积空速为4时$^{-1}$、剂油比为1.5的条件下，丙烯加丁烯的产率可达10～15重%。本申请人在CN87105428.0 专利中介绍了采用含ZSM-5 沸石的催化剂，在流化床或移动床反应器内对包括汽油、柴油、减压瓦斯油或渣油在内的石油烃进行催化裂解，其反应温度为500～650℃，进料重量空速为0.2～20时$^{-1}$，剂油比为2～12，$C_2$～$C_4$烯烃产率达40重%左右。本申请人还在CN1072203A中采用了ZSM-5、REY与包括

超稳Y在内的高硅Y三沸石活性组分的催化剂，在提升管或流化床反应器内对不同沸程的石油馏份、渣油或原油进行催化转化，其反应温度为480～550℃，进料重量空速为 1～150时$^{-1}$，剂油比为4～15，丙烯加丁烯的产率达到20～30重%。

本发明的目的是提出一种以石油烃为原料，使用含磷和稀土的五元环高硅沸石催化剂，在提升管或下行式输送线反应器或流化床反应器内和一定的操作条件下，制取低碳烯烃特别是乙烯、丙烯、异丁烯和异戊烯的方法。

本发明的目的是通过下述方案达到的：将经过预热的石油烃原料送入提升管或下行式输送线反应器或流化床反应器内，与热的含磷和稀土的五元环高硅沸石催化剂接触，在一定的操作条件下进行催化转化反应。反应产物、水蒸汽与待生催化剂经快速气固分离后，从反应器引出的产物再进一步分离出低碳烯烃和液体产品；待生催化剂去汽提器，经水蒸汽汽提后进入再生器，与含氧气体接触进行再生，热的再生催化剂经汽提后返回反应器循环使用。

本发明的具体操作步骤如下：石油烃经预热后送入提升管或下行式输送线反应器或流化床反应器内，与热的含磷和稀土的五元环高硅沸石催化剂接触，在反应温度为480～680℃，最好 500～620 ℃ ； 反应压力为1.2～4.0×10$^5$ 帕；反应时间为 0.1～6秒，最好 0.5～5秒；催化剂与原料油的重量比(以下简称剂油比) 为4～20 ： 1，最好为5～15 ： 1；

水蒸汽与原料油的重量比(以下简称水油比)为0.01～0.5:1，最好为0.05～0.3:1的条件下进行催化转化反应。反应产物、水蒸汽与待生催化剂经快速气固分离后，从反应器引出的产物进一步分离出包括乙烯、丙烯、异丁烯和异戊烯等的低碳烯烃和液体产品；待生催化剂进入汽提器，用水蒸汽汽提出其上吸附的烃类产物，然后待生催化剂被送入再生器，与热的含氧气体如空气接触，在温度为600～800℃下进行再生。再生后的催化剂用水蒸汽和/或其它气体汽提除去其上吸附和携带的非烃气体杂质后再返回到反应器内循环使用。热的再生催化剂供给石油烃催化转化所需要的反应热，而反应后的待生催化剂在再生器中再生时放出的热量由再生催化剂吸收，再生催化剂返回反应器时把吸收的热量再供给石油烃原料进行催化转化反应。

本发明所用的石油烃原料可以是包括汽油、柴油、减压瓦斯油在内的不同沸程的石油馏份或其混合物，也可以是渣油或原油。原料注入反应器的方式可以采用单点注入，也可以采用多点注入。

本发明所用的催化剂由0～70重%的粘土、5～90重%的无机氧化物和10~35重%的沸石组成。其中粘土选自高岭土和/或多水高岭土；无机氧化物选自 $SiO_2$ · $Al_2O_3$ 、$Al_2O_3$和/或$SiO_2$；沸石由25～100重%的含磷和稀土的五元环高硅沸石、0～75重%的高硅Y型沸石和0～25重%的含稀土的Y型沸

石组成。

本发明所用的高硅Y型沸石是经各种化学和/或物理方法，如水热法、酸处理法、抽铝补硅法、四氯化硅法等处理后得到的硅铝比比较高、稀土含量(以$RE_2O_3$计)0～3重%的、稳定化的高硅Y型沸石。

本发明所用的含稀土的Y型沸石选自稀土Y(REY)和/或稀土氢Y(REHY)沸石。

本发明所用的含磷和稀土的五元环高硅沸石(以下简记为P-ZRP)是用磷酸铝处理得到的含磷(以$P_2O_5$计)2～20重%，最好2～10重%的含稀土的五元环高硅沸石。该含稀土的五元环高硅沸石是按CN1058382A中所公开的方法制备得到的，即是用水玻璃、磷酸铝和无机酸为原料，以稀土Y或稀土氢Y沸石为晶种，在130～200℃下晶化反应12～60小时制得的。该沸石具有ZSM-5沸石族的X光衍射谱图，其无水化学组成式为0.01～0.30 $RE_2O_3$ · 0.4～1.0 $Na_2O$ · $Al_2O_3$ · 20～60 $SiO_2$，组成中的稀土来自合成时所用的晶种。该沸石对正己烷与环己烷吸附量的比值是ZSM-5沸石的2～4倍。用磷酸铝处理该含稀土的五元环高硅沸石的方法如下：将沸石用铵离子进行预交换处理使其钠含量(以$Na_2O$计)降至不大于0.1重%，将组成为$Al_2O_3$ : $P_2O_5$ = 1:1～3 的磷酸铝胶体以 $P_2O_5$ : 沸石(干基)=1:5～99的重量比与该沸石混合均匀，在 300～600℃、10～100%水蒸汽存在下焙烧0.5～6小时。

本发明的优点在于:

1、与常规的流化催化裂化相比，本发明采用了氢转移活性低、烯烃选择性高的含磷和稀土的五元环高硅沸石催化剂，提高了反应温度，从而增加了低碳烯烃的产率，特别是增加了丙烯、异丁烯和异戊烯的产率，为石油化工提供了更多的原料。

2、与现有技术的催化裂解制取低碳烯烃的方法相比，本发明采用了输送线反应器以及烯烃选择性好、裂解活性高的含磷和稀土的五元环高硅沸石催化剂，提高了低碳烯烃特别是丙烯、异丁烯和异戊烯的产率。

3、本发明由于找到了合适的催化剂、反应器型式以及催化反应的操作条件，从而得到了比较高的低碳烯烃特别是异构烯烃的产率，其异丁烯产率可达6.57重% 、异戊烯产率可达6.52重%。

4、本发明使用的原料范围宽，可以是包括汽油、柴油、减压瓦斯油在内的各种不同沸程的石油馏份或其混合物，也可以是渣油或原油。

下面的实例将对本发明予以进一步的说明。

实例中所使用的原料油的主要性质列于表1。

表1

| 原料油名称 | A | B | C | D | E | F | G | 原油 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 密度(20℃), g/ml | .881 | .904 | .856 | .923 | .726 | .816 | .873 | .857 |
| ※残炭, m% | 0.10 | 0.13 | 0.69 | 0.12 | - | - | 4.54 | 3.24 |
| 碱性氮, ppm | 537 | 585 | 420 | 683 | - | - | 837 | 623 |
| 镍, ppm | 0.08 | 1.41 | 0.49 | 3.62 | - | - | 8.92 | 6.28 |
| 钒, ppm | 0.01 | 0.05 | 0.03 | 0.45 | - | - | 0.72 | 0.50 |
| UOP K | 12.0 | 11.8 | - | 11.4 | - | - | - | - |
| 馏程, ℃ | 256~545 | 243~507 | 319~504 | 241~540 | 54~228 | 235~364 | >346 | - |

※电炉法测得。

实例中所使用的催化剂有以下几种:

催化剂A是按照中国专利申请号93102783.7中实例3 的方法制得的。其组成为15.0重%的P-ZRP沸石、 59.5重%的高岭土和25.5重%的氧化铝。

催化剂B是按照中国专利申请号93102783.7中实例5 的方法制得的。其组成为18.0重%的P-ZRP沸石和余量的无定形硅铝($SiO_2 \cdot Al_2O_3$)。

催化剂C是按照中国专利申请号93102783.7中实例7 的方法制得的。其组成为16.2重%的P-ZRP沸石、1.8重%的REY沸石、57.4重%的高岭土和24.6重%的氧化铝。

催化剂D是按照常规半合成裂化催化剂的制备方法制得的。其组成为12重%的P-ZRP沸石、8重%的REUSY 沸石 (其中$RE_2O_3$含量＜3重%)、54.5重%的高岭土以及25.5重%的氧化铝。

催化剂E是按照常规半合成裂化催化剂的制备方法制得的。其组成为10重%的P-ZRP沸石、10重%的USY沸石、2重%的REY沸石、59.3重%的高岭土以及18.7重%的氧化铝。

催化剂F是按照常规半合成裂化催化剂的制备方法制得的。其组成为10重%的P-ZRP沸石、10重%的高硅Y型沸石(由液相抽铝补硅方法制得)、2重%的REY沸石、 59.3重%的高岭土以及18.7重%的氧化铝。

催化剂G是按照常规半合成裂化催化剂的制备方法制得的。其组成为8重%的P-ZRP沸石、8重%的REUSY沸石、4重%的USY沸石、56.5重%的高岭土以及23.5重%的氧化铝和氧化硅。

## 实 例 1

本实例说明当使用单沸石活性组分(P-ZRP) 的半合成载

体催化剂时，本发明提供的方法制取低碳烯烃的情况。

在小型固定流化床反应装置上，使用原料A和催化剂A，在反应温度为580℃、剂油比为5:1、水油比为0.2:1、反应时间为5秒及反应器压力为$1.3\times10^5$帕的操作条件下进行催化转化试验，结果列于表2。

表2

| | 催化剂A | 对比1 |
|---|---|---|
| 产物产率，重% | | |
| 裂化气 | 51.02 | 43.81 |
| 其中，乙烯 | 6.16 | 4.36 |
| 丙烯 | 19.74 | 16.70 |
| 总丁烯 | 13.71 | 12.52 |
| 异丁烯 | 5.92 | 5.18 |
| 汽油（$C_5$~221℃） | 28.80 | 30.64 |
| 其中，总戊烯 | 5.38 | 4.63 |
| 异戊烯 | 3.62 | 3.08 |
| 柴油（221~330℃） | 6.60 | 7.34 |
| 重油（>330℃） | 7.22 | 11.99 |
| 焦炭 | 6.36 | 6.22 |
| 转化率，重% | 86.18 | 80.67 |
| $C_2^-$~$C_5^-$，重% | 44.99 | 38.21 |
| $iC_4^-+iC_5^-$，重% | 9.54 | 8.26 |

为对比起见，表2 中同时列出了用常规H-ZSM-5 沸石代替P-ZRP 沸石制得的催化剂(记作对比1)的试验结果，该对比剂是用于中国专利CN87105428.0的工艺过程中的催化剂。

由表中数据可知：在完全相同的操作条件下，本发明提供的方法较现有技术(CN87105428.0)提供的方法具有更高的低碳烯烃产率，特别是丙烯、异丁烯和异戊烯的产率。

## 实 例 2

本实例说明当使用单沸石活性组分(P-ZRP) 的全合成载体催化剂时，本发明提供的方法制取低碳烯烃的情况。

在小型固定流化床反应装置上，使用原料A 和催化剂B，在与实例1 相同的操作条件下进行催化转化试验，结果列于表3。

表3

| | 催化剂B |
|---|---|
| 产物产率，重% | |
| 裂化气 | 55.30 |
| 其中，乙烯 | 6.20 |
| 丙烯 | 18.32 |
| 总丁烯 | 13.11 |
| 异丁烯 | 5.38 |
| 汽油 ($C_5$~221℃) | 26.60 |
| 其中，总戊烯 | 4.90 |
| 异戊烯 | 3.25 |
| 柴油 (221~330℃) | 7.77 |
| 重油 (>330℃) | 3.65 |
| 焦炭 | 6.78 |
| 转化率，重% | 88.58 |
| $C_2^=$～$C_5^=$，重% | 42.53 |
| $iC_4^=+iC_5^=$，重% | 8.63 |

## 实 例 3

本实例说明当使用双沸石活性组分(P-ZRP和REY)的催化剂时，本方法提供的方法制取低碳烯烃的情况。

在小型固定流化床反应装置上，使用原料B和催化剂C，在与实例1 相同的操作条件下进行催化转化试验，结果列于表4。

表4

| | 催化剂C | 对比2 |
|---|---|---|
| 产物产率，重% | | |
| 裂化气 | 49.24 | 41.64 |
| 其中，乙烯 | 5.32 | 2.85 |
| 丙烯 | 18.31 | 15.48 |
| 总丁烯 | 13.47 | 12.36 |
| 异丁烯 | 5.49 | 4.99 |
| 汽油 ($C_5$~221℃) | 27.61 | 28.62 |
| 其中，总戊烯 | 4.99 | 4.58 |
| 异戊烯 | 3.32 | 3.02 |
| 柴油 (221~330℃) | 7.32 | 9.94 |
| 重油 (>330℃) | 8.22 | 12.45 |
| 焦炭 | 7.61 | 7.45 |
| 转化率，重% | 84.46 | 77.61 |
| $C_2^-$~$C_5^-$，重% | 42.09 | 35.27 |
| $iC_4^-+iC_5^-$，重% | 8.81 | 8.01 |

为对比起见，表4 中同时列出了用常规H-ZSM-5 沸石代替P-ZRP 沸石制得的催化剂(记作对比2)的试验结果，该对比剂是用于中国专利CN87105428.0的工艺过程中的催化剂。

由表中数据可知：在完全相同的操作条件下，本发明提供的方法较现有技术(CN87105428.0)提供的方法具有更高的低碳烯烃产率，特别是丙烯、异丁烯和异戊烯的产率。

## 实 例 4

本实例说明当使用以P-ZRP、USY和REUSY为活性组分的催化剂时，本发明提供的方法制取低碳烯烃的情况。

在小型固定流化床反应装置上，使用原料B和催化剂G，在反应温度为500℃、剂油比为6:1、水油比为0.05:1、反应时间为1.5秒及反应器压力为$1.4\times10^5$帕的操作条件下进行催化转化试验，结果列于表5。

表6

| | 催化剂G |
|---|---|
| 产物产率，重% | |
| 裂化气 | 42.15 |
| 其中，乙烯 | 3.45 |
| 丙烯 | 14.14 |
| 总丁烯 | 10.28 |
| 异丁烯 | 4.31 |
| 汽油 ($C_5$~221℃) | 39.70 |
| 其中，总戊烯 | 5.27 |
| 异戊烯 | 3.68 |
| 柴油 (221~330℃) | 8.53 |
| 重油 (>330℃) | 4.57 |
| 焦炭 | 5.05 |
| 转化率，重% | 86.90 |
| $C_2^-$~$C_5^-$，重% | 33.14 |
| $iC_4^-+iC_5^-$，重% | 7.99 |

## 实 例 5

本实例说明当使用三沸石活性组分(P-ZRP、 高硅Y 和REY)的催化剂时，本发明提供的方法制取低碳烯烃的情况。

在小型固定流化床反应装置上，使用原料C和催化剂E、F， 在反应温度为515℃、进料重量空速为14小时$^{-1}$、剂油比为8:1、水油比为0.07:1的操作条件下进行催化转化试验，结果列于表6。

表6

| | 催化剂E | 催化剂F | 对比3 |
|---|---|---|---|
| 产物产率，重% | | | |
| 裂化气 | 40.64 | 42.28 | 33.10 |
| 其中，乙烯 | 2.59 | 2.63 | 0.91 |
| 丙烯 | 13.63 | 14.25 | 9.75 |
| 总丁烯 | 11.53 | 12.38 | 7.45 |
| 异丁烯 | 4.95 | 5.33 | 2.53 |
| 汽油($C_5$~221℃) | 41.63 | 40.45 | 47.00 |
| 其中，总戊烯 | 6.29 | 6.42 | -- |
| 异戊烯 | 4.38 | 4.51 | -- |
| 柴油(221~330℃) | 9.27 | 9.12 | 9.20 |
| 重油(>330℃) | 4.82 | 4.63 | 5.30 |
| 焦炭 | 3.64 | 3.52 | 5.40 |
| 转化率，重% | 85.91 | 86.25 | 85.50 |
| $C_2^-$~$C_4^-$，重% | 27.75 | 29.26 | 18.11 |
| $iC_4^-$+$iC_5^-$，重% | 9.33 | 9.84 | -- |

为对比起见，表6 中同时列出了用常规H-ZSM-5 沸石代替P-ZRP 沸石制得的催化剂 (记作对比3) 的试验结果，该对比剂是用于中国专利CN 1072203A的工艺过程中的催化剂。

由表中数据可知：在完全相同的操作条件下，本发明提供的方法较现有技术(CN1072203A)提供的方法具有更高的低碳烯烃产率，特别是异构烯烃产率。

## 实 例 6

本实例说明采用本发明提供的方法石油烃类在输送线反应器内催化转化制取低碳烯烃的情况。

使用原料 A和催化剂 D，在连续反应—再生操作的中型提升管装置上进行催化转化试验。试验采用单程通过的操作方式，原料油经预热炉加热至350℃ 左右后进入到提升管反应器的入口，在预热炉出口处和提升管反应器入口处都注有高温水蒸汽，水蒸汽与原料油的重量比为 0.1 : 1，原料油在提升管反应器内与热的催化剂接触进行催化转化反应，反应器出口温度为530℃，压力为$1.7\times10^5$帕，反应时间为2.3秒，催化剂与原料油的重量比为10 : 1。反应产物和水蒸汽以及待生催化剂从反应器出口进入到沉降器，在沉降器内反应产物和催化剂快速分离，反应产物进一步分离成气体产物和液体产物，而待生催化剂由重力作用进入到汽提器，由水蒸汽汽提出待生催化剂上吸附的烃类产物。汽提后的待生催

化剂进入到再生器，与加热过的空气接触进行再生。再生后的催化剂在输送管线内用水蒸汽汽提，以除去再生催化剂吸附和携带的非烃气体杂质。汽提后的再生催化剂再返回到提升管反应器中循环使用。试验的操作条件和结果列于表7。

表7 结果说明，本发明提供的方法可以在类似催化裂化的条件下多产异构烯烃，其中异丁烯产率为6.57重%、异戊烯产率为6.52重%；同时还能生产高辛烷值汽油，其马达法辛烷值为82.0、研究法辛烷值为95.4。

表 7

| | 催化剂 D |
|---|---|
| 产物产率，重% | |
| 裂化气 | 35.93 |
| 其中，乙烯 | 2.52 |
| 丙烯 | 12.45 |
| 总丁烯 | 15.71 |
| 异丁烯 | 6.57 |
| 汽油 ($C_5$～221℃) | 40.98 |
| 其中，总戊烯 | 9.41 |
| 异戊烯 | 6.52 |
| 柴油 (221～330℃) | 12.06 |
| 重油 (>330℃) | 6.64 |
| 焦炭 | 4.39 |
| 转化率，重% | 81.30 |
| $C_2^=$～$C_5^=$，重% | 40.09 |
| $iC_4^-+iC_5^-$，重% | 13.09 |
| 汽油性质 | |
| MON | 82.0 |
| RON | 95.4 |

## 实 例 7

本实例说明本发明提供的方法适用于加工不同类型原油的减压瓦斯油。

在小型固定流化床反应装置上，使用催化剂E，在反应温度为515℃、剂油比为8:1、水油比为0.05:1、反应时间为1.0秒的操作条件下进行催化转化试验，结果列于表8。

表8

| | 原料A | 原料B | 原料D |
|---|---|---|---|
| 产物产率，重% | | | |
| 裂化气 | 44.09 | 42.93 | 37.32 |
| 其中，乙烯 | 3.26 | 3.05 | 2.21 |
| 丙烯 | 15.05 | 14.35 | 12.28 |
| 总丁烯 | 11.02 | 10.06 | 9.41 |
| 异丁烯 | 4.72 | 4.38 | 3.95 |
| 汽油 ($C_5$~221℃) | 40.57 | 39.46 | 37.66 |
| 其中，总戊烯 | 6.06 | 5.51 | 5.03 |
| 异戊烯 | 4.25 | 3.83 | 3.48 |
| 柴油 (221~330℃) | 6.64 | 7.56 | 11.35 |
| 重油 (>330℃) | 2.96 | 4.12 | 7.28 |
| 焦炭 | 5.74 | 5.93 | 6.39 |
| 转化率，重% | 90.40 | 88.32 | 81.37 |
| $C_2^-$~$C_5^-$，重% | 35.39 | 32.97 | 28.93 |
| $iC_4^-$+$iC_5^-$，重% | 8.97 | 8.21 | 7.43 |

## 实 例 8

本实例说明本发明提供的方法适用于加工馏份油、渣油以及原油。

试验是使用催化剂A，在小型固定流化床反应装置上进行的，结果列于表9。

表9

| | 原料E | 原料F | 原料G | 原油 |
|---|---|---|---|---|
| 操作条件 | | | | |
| 反应温度，℃ | 680 | 650 | 580 | 580 |
| 反应时间，秒 | 0.5 | 0.1 | 6 | 5 |
| 剂油比 | 20:1 | 16:1 | 4:1 | 6:1 |
| 水油比 | 0.15:1 | 0.01:1 | 0.5:1 | 0.3:1 |
| 产物产率，重% | | | | |
| 裂化气 | 52.72 | 39.54 | 49.98 | 43.77 |
| 其中，乙烯 | 11.87 | 4.89 | 5.61 | 4.36 |
| 丙烯 | 13.94 | 15.38 | 19.21 | 16.36 |
| 总丁烯 | 10.52 | 8.78 | 14.56 | 12.47 |
| 异丁烯 | 3.58 | 3.48 | 5.82 | 5.03 |
| 汽油 ($C_5$~221℃) | 43.59 | 40.27 | 25.18 | 33.35 |
| 其中，总戊烯 | 4.77 | 4.46 | 5.71 | 4.72 |
| 异戊烯 | 3.09 | 2.87 | 3.80 | 3.12 |
| 柴油 (221~330℃) | 0.23 | 16.77 | 9.35 | 9.71 |
| 重油 (>330℃) | 0.00 | 0.04 | 6.84 | 4.48 |
| 焦炭 | 3.46 | 3.38 | 8.66 | 8.69 |
| 转化率，重% | 99.77 | 83.19 | 83.81 | 86.81 |
| $C_2^=$~$C_5^=$，重% | 41.10 | 33.61 | 46.09 | 37.91 |
| $iC_4^=+iC_5^=$，重% | 6.67 | 6.35 | 9.60 | 8.15 |