(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102066528 B
(45)授权公告日 2013.09.25

(21)申请号 200980122865.2
(22)申请日 2009.06.03
(30)优先权数据
08/03.384 2008.06.17 FR
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.12.17
(86)PCT申请的申请数据
PCT/FR2009/000639 2009.06.03
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/153441 FR 2009.12.23
(73)专利权人 IFP 新能源公司
地址 法国吕埃－马迈松
(72)发明人 F·弗内特 T·戈捷
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 黄念 林森
(51)Int.Cl.
C10G 11/18(2006.01)
C10G 11/05(2006.01)
C10G 51/02(2006.01)

(56)对比文件
WO 01/44409 A1,2001.06.21, 说明书第3页和第7-8页以及附图1.
US 4584090 A,1986.04.22, 说明书第15-16栏以及附图1.
CN 101029248 A,2007.09.05, 说明书第2-3页.
US 4875994 A,1989.10.24, 权利要求1以及附图1.
US 5009769 A,1991.04.23, 说明书第10栏以及附图1.
US 4591425 A,1986.05.27, 权利要求1以及附图2.
US 4064039 A,1977.12.20, 权利要求1以及附图1.
EP 0892031 A2,1999.01.20, 说明书第11页以及附图2.

审查员 王晓龙

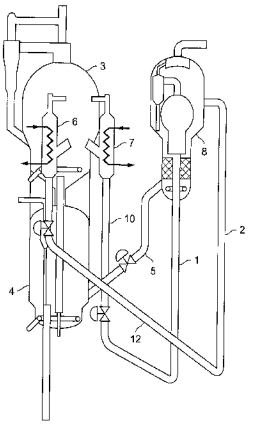
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

用于在具有两个立管的催化裂化装置中控制操作条件的设备

(57)摘要

本发明涉及使用催化裂化装置来制造汽油和共同生产丙烯的方法，所述催化裂化装置包括催化剂再生区域和反应区域，该反应区域具有处于不同的强度(severity)条件下并行地运行的两个立管，催化剂在两个并联回路(circuit)中在所述再生区域和反应区域之间循环，一个回路称为主要回路(包括第一外部催化剂冷却系统)，而一个回路称为次级回路(包括第二外部催化剂冷却系统)。



CN 102066528 B

1. 使用催化裂化装置来制造汽油和共同制造丙烯的方法，所述催化裂化装置包括一级或两级催化剂再生区域和具有两个立管的反应区域，一个称为主要立管，另一个称为次级立管，它们在不同的强度条件下并行操作，所述主要立管的 C/O 比率为 6 至 14，所述次级立管的 C/O 比率为 10 至 35，主要立管出口温度为 510℃至 580℃，次级立管出口温度为 550℃至 650℃，所述次级立管中的接触时间为 20 至 500ms，并且催化剂在两个并联回路中在所述再生区域和所述反应区域之间循环，一个回路称为主要回路，其包括所述主要立管和第一外部催化剂冷却系统，所述第一外部催化剂冷却系统称为主要催化剂冷却器，而一个回路称为次级回路，其包括次级立管和第二外部催化剂冷却系统，所述第二外部催化剂冷却系统称为次级催化剂冷却器，所述第一冷却系统供应有从所述再生区域移出的催化剂并释放出直接供应所述主要立管的冷却的催化剂，且所述第二冷却系统供应有从所述再生区域移出的催化剂并释放出直接供应所述次级立管的冷却的催化剂，其中，用具有两个用于不同出口供经冷却的催化剂的单个催化剂冷却器冷却供应所述主要立管的催化剂，所述两个出口中的第一出口连接至所述再生区域而第二出口使用特定管线连接至所述次级立管。

2. 根据权利要求 1 所述的制造汽油和共同制造丙烯的方法，其中所述次级立管以 50ms 至 200ms 的接触时间和 150 至 600kg/s.m^2 的固体流速运行。

3. 如权利要求 1 所述的使用催化裂化装置制造汽油和共同制造丙烯的方法，其中所述主要立管的 C/O 比率为 7 至 12，和所述次级立管的 C/O 比率为 14 至 25。

4. 如权利要求 1 的使用催化裂化装置制造汽油和共同制造丙烯的方法，其中所述主要立管的出口温度为 520℃至 570℃，和所述次级立管的出口温度为 580℃至 610℃。

5. 如权利要求 1 的使用催化裂化装置制造汽油和共同制造丙烯的方法，其中供应所述主要立管的进料的氢含量为 11.5% 至 14.5%，和供应所述次级立管的进料的馏程为 35℃至 250℃。

6. 如权利要求 5 的方法，其中供应所述主要立管的进料的氢含量为 11.8% 至 13%。

7. 如权利要求 1 的使用催化裂化装置制造汽油和共同制造丙烯的方法，其中供应所述次级立管的轻质进料由所述催化裂化装置自身所产生的一部分汽油构成。

8. 如权利要求 1 的使用催化裂化装置制造汽油和共同制造丙烯的方法，其中供应所述次级立管的轻质进料由 C5、C6、C7 和 C8 低聚物构成。

9. 如权利要求 1 的使用催化裂化装置制造汽油和共同制造丙烯的方法，其中用于催化裂化的所述催化剂包括具有形态选择性的沸石，其选自以下组 :MEL、NES、EUO、FER、CHA。

10. 如权利要求 9 的使用催化裂化装置制造汽油和共同制造丙烯的方法，其中具有形态选择性的沸石相对于沸石总量的比例为 2% 至 60 重量 %。

11. 如权利要求 10 的方法，其中具有形态选择性的沸石相对于沸石总量的比例为 3% 至 40 重量 %。

12. 如权利要求 10 的方法，其中具有形态选择性的沸石相对于沸石总量的比例为 3% 至 30 重量 %。

用于在具有两个立管的催化裂化装置中控制操作条件的设备

技术领域

[0001] 本发明涉及催化裂化石油馏分的领域，更特别地涉及称为重馏分的馏分。

[0002] 用于重馏分的FCC(流化床催化裂化)的主要进料通常是烃或主要(即至少80％)包含沸点超过340℃的分子的烃混合物。该进料包含有限量的金属(Ni+V)，通常小于50ppm，优选小于20ppm，和通常超过11重量％(通常为11.5%-14.5%范围且优选11.8%-13%范围)的氢含量。还优选将氮含量限制为低于0.5重量％。

[0003] 进料(由ASTM D 482标准定义)的康拉逊残炭值(缩写成CCR)对装置的尺寸具有主要影响以满足热平衡。取决于进料的康拉逊残炭值，焦炭产率需要具体调整装置的尺寸以满足热平衡。

[0004] 这些重馏分特别可来源于常压蒸馏、来自真空蒸馏、来自加氢裂化装置或来自脱沥青。

[0005] 精炼厂的催化裂化装置用来制造汽油的基油(base)，即馏程为35℃-250℃的馏分。越来越常见的，该最初目标伴随着一个新的目标，即轻烯烃(主要是乙烯和丙烯)的共同制造。

[0006] 通过在主要反应器(遵循本领域技术人员的命名法，由于催化剂的上升流动和反应器的细长形状，在本文其余部分称为主要立管)中裂化重进料确保汽油的制造。

[0007] 通常通过将由催化裂化装置产生的汽油馏分或来自等同进料如C5、C6、C7或C8低聚物的一部分再循环到附加反应器(称为附加立管)得到丙烯的共同制造。

[0008] 在本文其余部分中，术语“主要立管”(1)将用来指向汽油制造的立管，而术语“次级立管”(2)将用来指示专用于丙烯制造的立管。

[0009] 丙烯的共同制造需要(与主要立管的操作条件相比较)，对次级立管操作条件的较大改变。

[0010] 得到的次级立管中优化的丙烯生产条件为：出口温度为550℃-650℃，并优选580℃-610℃，接触时间为20-500ms，优选50ms-200ms(ms=毫秒)和固体流速为150-600kg/s/m^2，接触时间定义为反应器中存在的催化剂的体积相对于流体在反应操作条件下经过反应器通行的体积流量的比率。

[0011] 这些条件意味着所述次级立管在10-35，优选14-25范围的催化剂与进料比率(表示为C/O)操作。通常，在汽油制造条件下操作的传统型立管在4-15，优选5-10范围的催化剂与进料比率，以及510℃-580℃，优选520℃-570℃范围的立管出口温度(表示为TS)下运行。

[0012] C/O比率的提高和出口温度TS的提高将一起称为更大强度的操作条件。

[0013] 因此，所述次级立管在与主要立管相比显著更大强度的操作条件下运行。

[0014] 所述两个立管供应有再生催化剂，其温度源于焦炭的燃烧。为了达到合意的裂化温度，在所述装置中循环的催化剂的量因此取决于再生温度。所述第一立管操作的变化因而能够改变所述再生温度并直接影响所述第二立管的功能。

[0015] 本发明能够借助于两个立管中催化剂入口温度的独立控制实现每一立管功能条件的独立且优化的控制。

[0016] 在本文其余部分，术语“催化剂冷却器 (cat cooler)”将用来表示在所述再生区域外部的热交换器，其能够冷却从所述区域中的某点移走的催化剂并在冷却之后再引入到所述再生区域的其它点中。

[0017] 本发明中使用的催化剂冷却器与现有技术催化剂冷却器不同在于其具有将冷却的催化剂直接送回所述立管之一的至少一个特定出口。

[0018] 现有技术

[0019] 在专利 FR-07/04672 中已经描述了涉及具有两个立管的催化裂化装置的现有技术，所述两个立管中一个常规用于制造汽油，另一个在更苛刻条件下操作以产生轻烯烃。

[0020] 本申请并不描述用于实现每一立管温度的独立且优化控制的机构。

[0021] 本发明的目的是描述能够有效地用来调节每一立管入口处的催化剂温度的机构，以便同时优化主要立管中的汽油制造和次级立管中的丙烯的共同制造。

[0022] 附图说明

[0023] 图 1 显示了具有两个立管和两个催化剂冷却器的本发明催化裂化装置的设计，其中每个立管都供应有从相应立管的专用催化剂冷却器直接导出的催化剂。

[0024] 本发明简要说明

[0025] 本发明因而在于使用催化裂化装置的新型构造用于制造汽油和用于共同制造丙烯的方法，其能够实现供应有专用于制造汽油的常规进料的并在中等强度 (moderate severity condition) 条件下操作的主要立管和供应有汽油或等同馏分的、专用于制造丙烯的并在高强度条件下操作的次级立管中温度和接触时间条件的独立控制。

[0026] 图 1 显示了本发明一个优选实施方案的图示。

[0027] 主要立管 1 供应有从再生区域导出的催化剂，所述催化剂已经在称为主要催化剂冷却器的催化剂冷却器 7 中冷却，并从所述催化剂冷却器的出口经由输送线路 10 直接输送至所述主要立管 1 的底部。

[0028] 用于所述催化剂经由所述再生区域、催化剂冷却器 7、输送线路 10 和主要立管 1 通行的回路称为主要回路。

[0029] 次级立管 2 供应有从再生区域导出的催化剂，所述催化剂已经在称为次级催化剂冷却器 6（其不同于所述主要催化剂冷却器 7）的催化剂冷却器 6 中冷却，并从所述次级催化剂冷却器的出口经由输送线路 12 直接输送至所述次级立管 2 的底部。

[0030] 用于所述催化剂经由所述再生区域、催化剂冷却器 6、输送线路 12 和次级立管 2 通行的回路称为次级回路。

[0031] 供应有从再生区域移出的相同催化剂的两个不同的催化剂冷却器（因而包括不同的交换表面）的存在意味着在优化条件下冷却的一部分催化剂能够被输送到所述主要立管 1 和在优化条件下冷却的一部分催化剂能够被输送到所述次级立管 2。将催化剂冷却器布置在每一催化剂回路上的事实意味着输送至每个立管的催化剂温度能够独立进行控制且每一立管的功能因而能够独立地优化。

[0032] 所述主要立管 1 被优化为在中等强度条件下操作而所述次级立管 2 优化为在高强度条件下操作。

[0033] 进一步地，将离开每个催化剂冷却器（主要或次级）的催化剂直接输送至对应立管（分别是主要或次级）伴随着不可忽略的能量节省，其计算为由每一催化剂冷却器交换的总热量的大约 10%，与在所述再生区域提供内部冷却（即在所述再生区域内具有用于经冷却催化剂的一个出口）的单个催化剂冷却器相比较。该节省由在本发明的构造中，燃烧空气没有冷却，与传统型布置相反的事实得到解释。

[0034] 本发明与再生区域的任何构造类型相容，无论所述区域具有单级还是串联的两级操作。

[0035] 因此，其可应用于重新改造现有装置而无需改变所述再生区域（空气在该再生区域中燃烧在反应期间形成焦炭）。

[0036] 更确切地说，本发明因此能够定义为包括用于催化剂的两个独立回路的流化床催化裂化装置，其温度以单独方式控制：

[0037] • 第一回路，称为“主要”回路，包括在中等强度条件下操作的主要立管并包括放置在所述再生区域和所述反应区域之间的催化剂冷却系统（主要催化剂冷却器）；

[0038] • 第二回路，称为“次级”回路，包括在高强度条件下操作的次级立管并包括放置在所述再生区域和所述反应区域之间的催化剂冷却系统（次级催化剂冷却器）。

[0039] 所述次级立管操作的接触时间为 50 至 200ms，和催化剂流速为 150kg/m^2.s 至 600kg/m^2.s（ms 是毫秒的缩写，即 10^{-3} 秒）。

[0040] 还可以使用不仅独立地控制所述立管的每个入口温度，而且独立地控制每一立管的两个入口温度中的差值的其它机构。

[0041] 在该情况下，用具有两个用于不同出口供经冷却的催化剂的单个催化剂冷却器冷却供应所述主要立管 1 的催化剂，所述两个出口中的第一出口连接至所述再生区域而第二出口使用特定管线连接至所述次级立管。

[0042] 用于所述主要立管 1 的催化剂从位于所述再生区域中以用于移出所述催化剂的点供应。

[0043] 通过使离开所述再生区域的一部分催化剂与经由特定管线直接离开所述催化剂冷却器的另一部分催化剂混合来控制在次级立管 2 中的加热。

[0044] 这是所述催化剂冷却器为什么在该变体中具有用于催化剂的两个不同出口的原因，一个出口将经冷却的催化剂送回再生区域中的点，另一个出口将经冷却的催化剂经由特定管线输送至次级立管 2。

[0045] 调节两个催化剂物流的比率能够在所述次级立管中产生所需条件。在该情况下，输送至主要立管的催化剂温度受到次级立管温度的影响。在该构造中，输送至每个立管的催化剂之间的温差受到控制。由此通过适宜于单个催化剂冷却器的设计提供了用于每个立管的优化条件。

[0046] 发明的详细说明

[0047] 结合对应于本发明基础情况的附图 1 将更好地理解以下描述。

[0048] 本发明的催化裂化装置具有第一立管和第二立管，所述第一立管称为主要立管 1，其加工可能已经加氢处理或可能没有加氢处理的常规减压馏分或残余物，所述第二立管称为次级立管 2，加工用于制造烯烃的轻质进料。该轻质进料可以由汽油馏分，特别是由裂化装置自身制造的汽油的一部分构成，其因而再循环至次级立管 2 的底部，或由其馏程为

35℃至250℃，例如C5、C6、C7和C8低聚物的任何馏分构成。

[0049] 所述主要立管1在常规裂化条件下操作，所述常规裂化条件可以概括如下：

[0050] •C/O比率为4至15，优选5至10；

[0051] • 立管出口温度为510℃至580℃，优选520℃至570℃。

[0052] 所述次级立管2在更大强度条件下操作，所述更大强度条件能够概括如下：

[0053] • 接触时间为20至500ms，优选50至200ms；

[0054] •C/O比率为10至35，优选14至25；

[0055] 立管出口温度为550℃至650℃，优选为580℃至610℃；

[0056] • 催化剂流速为150至600kg/m^2.s。

[0057] 用于每个立管的强度条件凭籍用于每个立管的特定冷却系统而产生，所述特定冷却系统称为用于所述主要立管1的主要催化剂冷却器10和用于所述次级立管2的次级催化剂冷却器12。

[0058] 术语“催化剂冷却器”表示作为流化床操作的在所述再生区域外部的交换器，且其能够冷却从所述再生区域移出的催化剂，然后经由管线将其再引入反应区域，所述管线带领所述冷却的催化剂离开催化剂冷却器到达所述立管的底部。该输送线路标注为10以供应所述主要立管1，和标注为12以供应所述次级立管2。

[0059] 当再生区域包括两级（在图1中对于第一级标注4和对于第二级标注为3）时，通常在715℃至800℃，优选接近750℃的温度将催化剂从所述第二级移出。当所述再生区域仅仅包括一级时，在650℃至780℃，优选接近750℃的温度将催化剂从所述级移出。

[0060] 可以使用本领域技术人员公知的任何系统进行反应区域中的气-固分离，例如专利申请FR-06/10982中描述的那些。

[0061] 将在气-固分离系统之后回收的催化剂输送至汽提区域8然后经由称为竖管5的线路输送至再生区域，其中催化剂以450至600kg/m^3的密度循环。

[0062] 用于本发明的催化体系包含至少一种碱性沸石，其通常分散在适当基体如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝中，向其中例如可以加入至少一种具有形态选择性(form selectivity)的沸石。

[0063] 最常使用的碱性沸石是Y型沸石，但有利地，可以使用其它沸石，单独使用或以与Y型沸石混合物的形式使用。

[0064] 本发明方法中的催化剂特别地可包括至少一种具有形态选择性的沸石，所述沸石包括硅和至少一种选自铝、铁、镓、磷、硼的元素，优选铝。

[0065] 具有形态选择性的所述沸石可以是以下结构类型之一：MEL(例如ZSM-11)、MFI(例如ZSM-5)、NES、EUO、FER、CHA。

[0066] 具有形态选择性的沸石相对于沸石总量的比例可作为使用的进料和所需产物范围的函数而变。在本发明中，使用2%至60%，优选3%至40%和更优选3%至30重量%的具有形态选择性的沸石。

实施例

[0067] 为了举例说明本发明，使用三个实施例，标注为实施例1、2和3。

[0068] 实施例1和2涉及现有技术；实施例根据本发明。

[0069] 用于主要立管的进料是加氢处理的常压渣油，其具有以下性质：

[0070] H2 含量 =12 重量 %；

[0071] 康拉逊残碳 (CCR)=5.7%；

[0072] Ni+V 含量 =21ppm

[0073] 密度 =0.935。

[0074] 所述催化剂是补充有 10 重量 %ZSM-5 的 Y 型沸石。

[0075] 再循环至次级立管的轻馏分是来自主要重进料转化立管的 C6+-220℃馏分，其中产生的 50% 总汽油再循环到双立管裂化装置。

[0076] 实施例 1

[0077] 该实施例举例说明具有 2 个立管和 1 个催化剂冷却器和 2 级再生区域的催化裂化装置的情况，立管 1 被优化用于制造汽油，而未优化的立管 2 供应有来源于主要立管的一部分催化汽油。

[0078] 新鲜进料的流速，主要立管 294t/h

[0079] 再循环至次级立管的轻质进料流速 57t/h

[0080] 新鲜进料的温度，主要立管 200℃

[0081] 温度，再循环至次级立管的轻质进料 70℃

[0082] 温度，主要立管出口 560℃

[0083] 温度，次级立管出口 580℃

[0084] 温度，第 1 级再生器 671℃

[0085] 温度，第 2 级再生器 718℃

[0086] 催化剂的温度，主要立管入口 718℃

[0087] 催化剂的温度，次级立管入口 718℃

[0088] C/O 比率，主要立管 8

[0089] C/O 比率，次级立管 13

[0090] 在催化剂冷却器中交换的热量 42000Mcal/h

[0091] 得到的产率构成在以下表 1 中给出：

[0092]

干燥气体（具有 H_2S）	6.48
C2=	1.97
C3=	10.14
LPG(C3t+C4t)	28.90
C5-220	32.82
220-360	12.49
360+	9.09
焦炭	10.22

[0093] 表 1。

[0094] 实施例 2

[0095] 该实施例举例说明具有 2 个立管和 1 个催化剂冷却器和 2 级再生区域的催化裂化装置情况，立管 1 没有优化，而立管 2 优化用于制造烯烃。

[0096] 新鲜进料的流速，主要立管 294t/h

[0097] 再循环至次级立管的轻质进料流速 57t/h

[0098] 新鲜进料的温度，主要立管 200℃

[0099] 温度，再循环至次级立管的轻质进料 70℃

[0100] 温度，主要立管出口 560℃

[0101] 温度，次级立管出口 580℃

[0102] 温度，第 1 级再生器 620℃

[0103] 温度，第 2 级再生器 651℃

[0104] 催化剂的温度，主要立管入口 651℃

[0105] 催化剂的温度，次级立管入口 651℃

[0106] C/O 比率，主要立管 14

[0107] C/O 比率，次级立管 25

[0108] 在催化剂冷却器中交换的热量 50500Mcal/h。

[0109] 该实施例显示在常规情况中，对于每个立管不能同时实现优化条件。产生用于次级立管的优化的 C/O 条件需要经由所述催化剂冷却器在 reg2 和 reg1 之间的更高冷却。该过量的冷却导致 reg1(620℃) 和 reg2(651℃) 温度的过大下降，这意味着不能得到优化的再生条件，因为这在优选范围之外。进一步地，所述第二立管的优化使所述主要立管去稳定化，这意味着其 C/O 从 8 变化到 14。

[0110] 得到的产率构成在以下表 2 中给出 ：

[0111]

干燥气体 (具有 H2S)	8.19
C2=	2.60
C3=	11.92
LPG(C3t+C4t)	32.22
C5-220	28.40
220-360	11.57
360+	9.04
焦炭	10.58

[0112] 表 2

[0113] 尽管在次级立管的条件变得更大强度时丙烯、乙烯和 LPG 的产率高得多，所述主要立管的高 C/O 导致干燥气体的产率过量超过 8%，因此造成丙烯对干燥气体的选择性的损失 (1.45 相较于 1.56)。

[0114] 该比率在降低来源于这样的事实 ：丙烯增益不会补偿干燥气体的相关增加。干燥气体不能被增值且它们的产生必须被最小化。

[0115] 最后，所述主要立管中优化条件的损失导致 13.5% 的汽油产率大损失 (28.4% 相较于 32.82%)。

[0116] 实施例 3

[0117] 根据本发明的该实施例举例说明具有 2 个立管的催化裂化装置的情况，所述立管每个具有专用的催化剂冷却器，其能够使其在优化条件下操作。

[0118] 该 2 级再生区域与实施例 1 和 2 相同。

[0119] 新鲜进料的流速，主要立管 294t/h

[0120] 再循环至次级立管的轻质进料流速 57t/h

[0121] 新鲜进料的温度，主要立管 200℃

[0122] 温度，再循环至次级立管的轻质进料 70℃

[0123] 温度，主要立管出口 560℃

[0124] 温度，次级立管出口 580℃

[0125] 温度，第1级再生器 681℃

[0126] 温度，第2级再生器 732℃

[0127] 催化剂的温度，主要立管入口 718℃

[0128] 催化剂的温度，次级立管入口 652℃

[0129] C/O比率，主要立管 8

[0130] C/O比率，次级立管 25

[0131] 在主要催化剂冷却器中交换的热量 9500Mcal/h

[0132] 在次级催化剂冷却器中交换的热量 32500Mcal/h。

[0133] 该情况举例说明本发明，其中每个立管的C/O能够独立地调节。

[0134] 对主要立管实现了C/O为25，并且在主要立管中保持C/O为8。

[0135] 681℃的reg1温度和732℃的reg2温度在所需功能性范围范围之内并且能够确保催化剂的优化再生。

[0136] 以下表3将得到的产率与实施例1进行比较：

[0137]

情况	实施例1	实施例3
干燥气体（具有H2S）	6.48	6.97
C2=	1.97	2.16
C3=	10.14	11.19
LPG(C3t+C4t)	28.90	30.77
C5-220	32.82	30.12
220-360	12.49	12.40
360+	9.09	9.35
焦炭	10.22	10.38

[0138] 表3

[0139] 能够看到1.05个点的丙烯增加（即增加超过10%）和1.9个点的LPG增加（即增加超过6%），这考虑到总吨数是高度显著的。

[0140] 基于294t/h的加工进料流速，该增益导致补充丙烯生产超过基础情况（实施例1）3.09t/h。

[0141] 对于常规情况，C3=/干燥气体选择性得到保持或甚至改进，比率为1.60相较于1.56。在3种情况中干燥气体的增加因而由丙烯的相关增益得到补偿。

[0142] 汽油产率尽管由于其转化为LPG而较低，但仍然保持在所需范围之内。

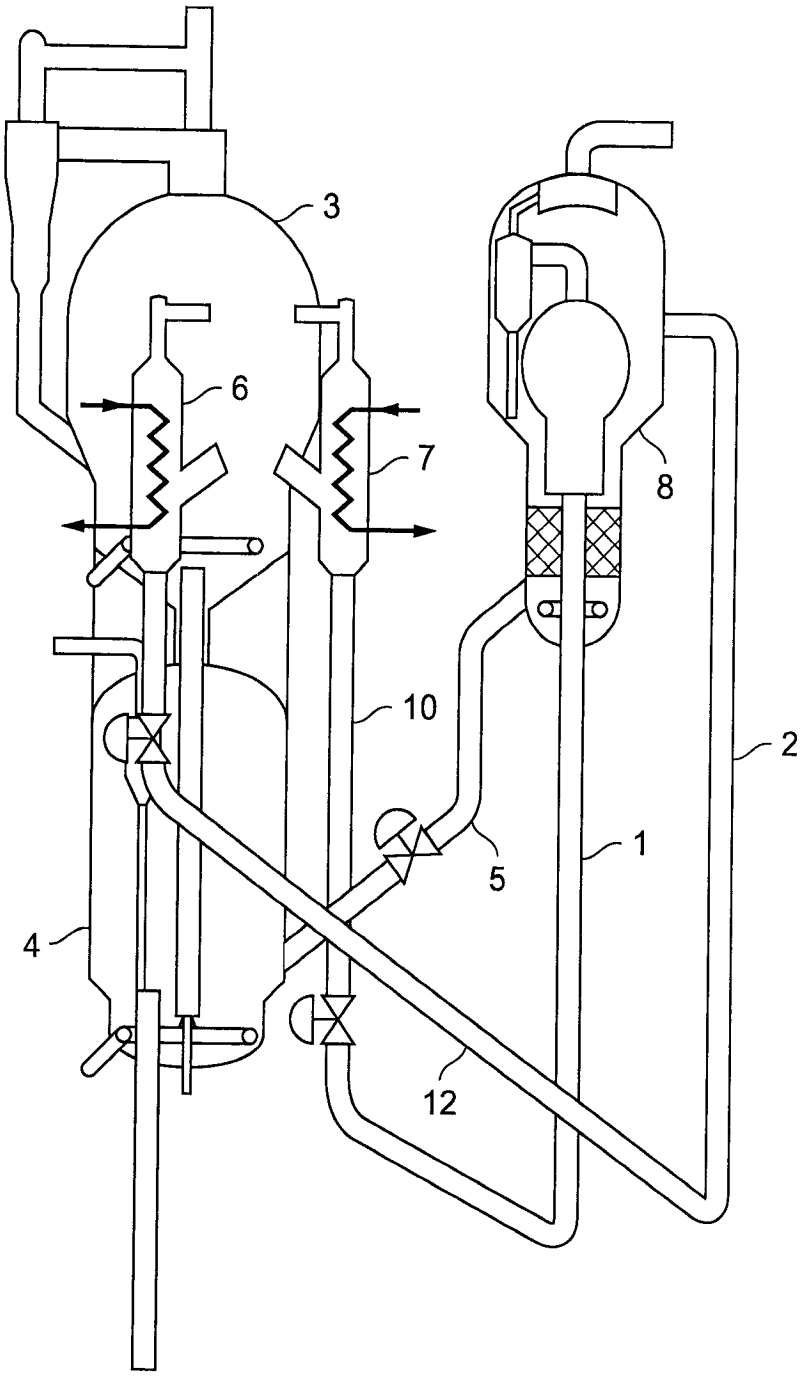


图 1