

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 11/06 (2006.01)

C07C 2/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03806104. X

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100475755C

[22] 申请日 2003.3.6 [21] 申请号 03806104. X

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 15 [33] FR [31] 02/03211

[86] 国际申请 PCT/FR2003/000728 2003. 3. 6

[87] 国际公布 WO2003/078364 法 2003. 9. 25

[85] 进入国家阶段日期 2004. 9. 15

[73] 专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃马迈松

[72] 发明人 J·-L·迪普朗 J·贝勒

S·拉孔布 C·托马佐

[56] 参考文献

US6165439 2000. 12. 26

CN1284109A 2001. 2. 14

EP 0109059A 1984. 5. 23

审查员 宋 蕾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 顾晋伟 段晓玲

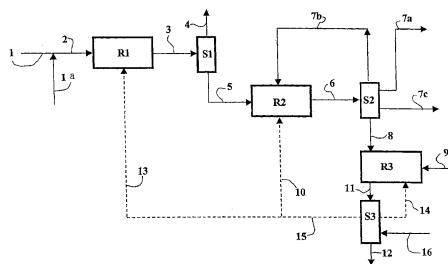
权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 2 页

[54] 发明名称

包含具有四、五个或更多碳原子烯烃的物料
多步骤转化生产丙烯的方法

[57] 摘要

本发明涉及特别使用蒸汽裂解和/或催化裂解的 C4 和/或 C5 馏分, 优选地同时含有丁烯和戊烯的 C4 和/或 C5 馏分生产丙烯的方法。这种方法包括至少一个低聚合反应步骤, 随后生成低聚物的催化裂解步骤。与直接裂解相比, 这种预先低聚合反应, 特别是物料大部分馏分的预先低聚合反应能够优化丙烯产率、转化率和选择性。本发明还能够进行固定床、移动床或流化床的裂解, 并任选地联产除生产丙烯外的有其它用途的低聚物。



1、含有有 4 个碳原子烯烃且其中含有异丁烯的含烃物料的催化转化方法，所述方法的特征在于下述步骤链：

-第一步，有限低聚合反应步骤 b1)，其中在至少一个反应器中，对所述物料中含有的烯烃进行催化低聚合反应，然后

-分馏步骤 b2)，对步骤 b1)的流出物进行分馏，产生至少一种馏分，其被直接排出而不供给随后的步骤 b3)和 d)，该排出馏分含有二-异丁烯，

-最后低聚合反应步骤 b3)，该步骤在排出上述含有二-异丁烯的馏分后进行，使步骤 b2)的流出物或至少使所述流出物中所含的 C4 和/或 C5 烯烃馏分发生最后低聚合反应，

-步骤 d)，在与低聚合反应器不同的反应器中，对生成的至少部分低聚物进行催化裂解，制得丙烯，上述步骤 b1)-b3)位于步骤 d)的上游。

2、根据权利要求 1 的方法，其中：

-步骤 b1)，使用基本上仅由 C4 成分组成的物料，

-进行步骤 b3)时，向在步骤 b1)中未转化的丁烯中加入 C5 或 C2+C5 成分。

3、根据权利要求 1-2 中任一项权利要求所述的方法，其中低聚合反应器的物料含有 0.5-15 重量 % 的乙烯。

4、根据权利要求 1-2 中任一项权利要求所述的方法，其中低聚合反应器中的物料含有以 C4、C5 和 C6 烯烃总量计 0.5-15 重量 % 的乙烯。

5、根据权利要求 1-2 中任一项权利要求所述的方法，其中低聚合反应器 b1)或 b3)的物料含有至少 50 重量 % 的 C4+C5+C6 烃，至少 10 重量 % 的具有 4 个碳原子的烯烃，以及具有 5 和/或 6 个碳原子的烯烃，质量比 $[R1=(C5 \text{ 烯烃}+C6 \text{ 烯烃})/C4 \text{ 烯烃}]$ 大于 0.15。

6、根据权利要求 1-2 中任一项权利要求所述的方法，其中低聚合反应器 b1)或 b3)的物料含有至少 50 重量 % 的 C4+C5+C6 烃，至少 10 重量 % 的具有 4 个碳原子的烯烃，以及具有 5 个碳原子的烯烃，质量比 $[R2=C5 \text{ 烯烃}/C4 \text{ 烯烃}]$ 大于 0.15。

7、根据权利要求 1-2 中任一项权利要求所述的方法，其中低聚合反应器中的物料含有二烯烃和/或炔属化合物，并且其中这种物料预先进行选择性氢化步骤 a)，以便基本上除去这些二烯烃和/或炔属化合物。

8、根据权利要求 1-2 中任一项权利要求所述的方法，其中低聚合反应步骤使用的催化剂含有具有择形性的酸性固体，这种催化剂含有至少一种沸石，这种沸石含有硅和至少一种选自铝、铁、镓、磷、硼的元素，所使用的具有择形性的沸石选自下述结构类型中的一种类型沸石：MEL、MFI、NES、EUO、FER、CHA、MFS、MWW，或选自以下沸石：NU-85、NU-86、NU-88 和 IM-5。

9、根据权利要求 1-2 中任一项权利要求所述的方法，其中催化裂解步骤 d) 的催化剂含有一种沸石，该裂解在温度 450-650℃ 与压力 0.1-0.5MPa 下进行。

10、根据权利要求 1-2 中任一项权利要求所述的方法，其中裂解步骤使用的催化剂含有具有择形性的结构类型 MFI 沸石，它是单一的或与具有择形性的选自下述其中一种类型的结构类型沸石的其它沸石混合：MEL、NES、EUO、FER、CHA、MFS、MWW，或选自下述沸石：NU-85、NU-86、NU-88 和 IM-5，其中这种或这些具有择形性的沸石的 Si/Al 比大于 12。

11、根据权利要求 1-2 中任一项权利要求所述的方法，其中裂解步骤使用的催化剂含有一种或多种具有择形性的沸石，所述一种或多种具有择形性的沸石的比例是以一种或多种沸石总量计 70-100 重量%。

12、根据权利要求 8 的方法，其中裂解步骤使用的催化剂含有具有择形性的沸石，其 Si/Al 比与在低聚合反应步骤使用的催化剂中含有的一种或多种具有择形性的沸石的不同。

13、根据权利要求 10 的方法，其中裂解步骤使用的催化剂含有具有择形性的沸石，其 Si/Al 比与在低聚合反应步骤使用的催化剂中含有的一种或多种具有择形性的沸石的不同。

14、根据权利要求 1-2 中任一项权利要求所述的方法，其中该催化裂解反应器是固定床或移动床或流化床反应器。

包含具有四、五个或更多碳原子烯烃
的物料多步骤转化生产丙烯的方法

本发明涉及一种使用尤其含有丁烯和/或戊烯的轻烃馏分生产丙烯的方法。

更具体地，本涉及一种方法，该方法能够将烯烃物料，即含有烯烃、其碳原子数大于或等于 4 的烃的烯烃物料，例如 C4 和/或 C5 馏分（术语 C_n 表示含有 n 个碳原子的烃馏分），像蒸汽裂解或 FCC 的 C4 和/或 C5 馏分，至少部分地转化成丙烯。术语 FCC 是“流化催化裂解”的英语缩写，表示流化(床)催化裂解。通常地，根据本发明，术语 FCC 表示在炼油厂中重质石油馏分催化裂解所采用的通常方法，该方法使用主要在温度高于约 350℃ 下沸腾的物料（至少 50 重量%，通常至少 70 重量%，往往 100 重量%的物料在高于 350℃ 的温度下沸腾），例如减压馏出物，或任选地常压渣油。

可以从石油炼油厂和蒸汽裂解装置获得大量的，往往过量的这些 C4/C5 烯烃馏分。然而，它们的回收存在以下问题：

-将它们循环到蒸汽裂解中有许多问题（轻质烯烃的产率低于石蜡馏分的产率，并且它们成焦的趋势很高），

-将它们循环到 FCC 中也几乎不是人们期望的，因为在适合于减压馏出物物料的 FCC 条件下它们的反应性非常低。因此将循环到 FCC 中需要采用更加苛刻的条件或特定的催化剂，这样将改变 FCC 的操作。

本发明方法的物料还可以含有蒸汽裂解汽油或 FCC 汽油或其它的烯烃汽油。（汽油一般应该理解是其至少较大的部分至少来自转化或合成设备的烃馏分（如 FCC、减粘裂化，焦化，Fischer-Tropsch 设备），这种馏分中的最大部分，通常至少 90 重量%是由含有至少 5 个碳原子并且沸点低于或等于约 220℃ 的烃组成的）。

组成该方法物料的馏分优选地选自前面定义的烯烃馏分，或含有前面定义烯烃馏分的混合物。典型的物料往往含有相当量或大量的丁烯和/或戊烯，而且还可能含有乙烯，任选地少量未分馏的丙烯、己烯、有 7-10 个碳原子的烯烃、烯烃汽油馏分。往往，这种物料不是纯烯烃，还含

有石蜡（尤其是正丁烷和/或异丁烷，戊烷和有时芳族化合物，尤其是苯和/或甲苯，和/或二甲苯）。它可以含有异丁烯和/或一些异戊烯。

该物料还常含有一些高不饱和的化合物：尤其是有 4 或 5 个碳原子的二烯（尤其是丁二烯）。

该物料通常是轻质物料，它的蒸馏最终点（根据本技术领域的技术人员熟知的 TBP 方法），或至少该点，即 90 重量%的物料被蒸馏出，其蒸馏最终点更一般地低于 320℃，一般地低于 250℃。

本发明目的的含有 C4 和/或 C5 烯烃的物料转化成含有丙烯的馏分的方法相继地实施下列连续步骤：

-该物料中含有的丁烯和/或戊烯低聚合和/或共-低聚合步骤，尤其得到高级烯烃，特别是大部分碳原子数大于或等于 8 的高级烯烃。根据本发明方法的具体实施方案，如果该物料含有乙烯，则共-低聚合反应也可以产生一定量的 C6 或 C7 烯烃，

-得到高级烯烃催化裂解步骤。

通常，将通过 n 个相同烯烃加成生成的化合物称之烯烃低聚物，将 n 个烯烃（其中至少两个烯烃不同）加成生成的化合物称之共-低聚物。

根据本发明，在本说明书和权利要求书中，应更宽地采用术语低聚物（以及术语低聚合和低聚合反应），将其应用于由 n 个相同和/或不同的烯烃加成生成的高级烯烃（因此这个术语也被应用于含有共-低聚物的馏分）。

低聚合反应与聚合反应的不同在于有限数量的分子加成，对于至少最大重量份的低聚物，前面提到的数字 n 是包括边界在内的 2-10，优选是 2-5，特别地是 2-4。但是，这些低聚物可以含有微量的聚合烯烃，其中 $n > 10$ 。一般而言，这些微量聚合烯烃是以生成的低聚物计低于 5 重量%。

实施本发明方法的装置优选地安装在接近炼油厂或就在炼油厂（石油炼油厂），或安装在接近石油化学厂或就在石油化学厂（通常蒸汽裂解）。

现有技术：

除了通常的 FCC 和蒸汽裂解生产方法（其中丙烯与特别如汽油或乙烯的其它产品联产）外，已知的丙烯生产方法是将乙烯+正丁烯混合物转化成丙烯的复分解方法。法国专利 FR 2 608 595 描述了这种方法。

与复分解方法相比,本发明方法的其中一个优点是使用 C4 和/或 C5 馏分和任选地含有较多碳原子数的烃馏分(尤其是汽油)的所有烯烃化合物生产丙烯,不需要消耗大量的乙烯,即高成本的产品。本发明的方法不仅能够不使用乙烯作为物料,而且还能够联产乙烯和丙烯。联产的乙烯通常少于联产的丙烯,这样能够改进蒸汽裂解的丙烯与乙烯的比。

此外,如果本发明的方法应用于石油炼油厂,则它能够相反地使(如需要)(除 C4/C5 馏分外)有限量的和/或难以增值的乙烯增值,这在炼油厂中常常就是这种情况。

人们还知道,用一个步骤由 C4 和/或 C5 烯烃馏分生产丙烯的方法:

- 人们特别地知道一种方法,该方法基本上由接近传统 FCC 技术的流化床催化裂解组成,但是在高温和严格的条件下操作,特别地:在“提升管”出口的温度接近 700℃(术语“提升管”是催化剂和反应物料向上循环的垂直提升管)。这类方法(有时称之石油化学 FCC)的缺点是使物料中的汽油过裂解,这种过裂解因此降低这种汽油的产率。该物料含有的石蜡同样经受这些严格的温度条件,这种方法于是可能导致高温裂解,生成可增值小的轻质化合物,例如比丙烯轻的化合物。此外,宣称的丙烯产率几乎不能超过 30%,在非常严格的条件下同样如此。

- 另一种生产丙烯的方法是使用沸石 ZSM-5 作为催化剂的流化床方法。国际申请 WO 01/04237 和文章“Maximizing Refinery Propylene Production Using ZSM-5 Technology”描述了这种方法,它是从杂志“Hart's Fuel Technology and Management”,1998 年 5 月翻译过来的。这种方法的典型操作条件是温度 600℃,压力 0.1-0.2MPa。

在这些情况下,丙烯的产率是约 30%,未反应 C4 和/或 C5 馏分的循环可以增加到 50%。

这种方法的缺陷是在严格的操作条件和 C4 和/或 C5 烯烃进入馏分限定方面有相当多的要求,这些馏分不可能是如在可以处理汽油馏分的本发明情况下的碳原子数大于 5 的汽油。另一个缺点是通过反应器但不被催化转化的物料石蜡可能部分被裂解,特别地热裂解,生成不希望的轻化合物。

在这组一步法中,还可以列举一种方法,在杂志“Hydrocarbon Engineering”1999 年 5 月的文章“Production of Propylene from Low Valued Olefins”中描述了该方法。涉及固定床方法,其中催化剂是在水

蒸汽存在下起作用的 ZSM-5 型沸石。温度接近 500℃，压力是 0.1-0.2MPa。宣称的循环时间是约 1000 小时。该催化剂就地再生，其总寿命(即完全更新之前在该反应器中使用的时间)是约 15 个月。宣称的丙烯产率是约 40%，未反应的 C4 和/或 C5 馏分循环可以提高到 60%。这种方法达到的丙烯产率能够相当高。然而，它需要使用水蒸汽，催化剂的循环时间不是非常高。

还可以列举在国际申请 WO 99/29805 和专利 EP-A-1 061 116 中描述的方法。涉及使用高 Si/Al 比(从 180 到 1000)的 MFI 型沸石催化剂的方法，从而限制由二烯和芳族化合物产生的相应氢的转移反应。该温度是约 550℃，压力约 0.1MPa，空间速度是 10h^{-1} 至 30h^{-1} 。丙烯的产率是以物料的烯烃量计 30-50%。因此，一般可以估计直接再加入到进料的 30% 以下。

还可以列举专利 EP-B-0 109 059 描述的方法。涉及使用具有特别性质的 ZSM-5 或 ZSM-11 型沸石催化剂的方法，该方法采用高空间速度。该方法在一个具体实施方案中还描述 C4 馏分低聚合反应链，除去未反应的丁烷和低聚物的催化裂解。低聚合反应的目的是在裂解段前通过丁烯低聚合反应除去丁烷，因此使得丁烷/低聚物的分馏变得容易，而丁烷/丁烯的分馏是困难的。C5 烯烃馏分被直接裂解。没有提到该物料含有异丁烯和/或异戊烯时特定方法的技术措施或安排。

最后，可以列举美国专利 US 6 049 017，它描述了使用 C4 烯烃馏分生产丙烯和乙烯的方法，该方法包括通过醚化反应除去异丁烯的步骤。在本发明的方法中，虽然除去异丁烯是可能的或优选地，但它也是不可缺少的，如后面将要解释的。

本发明的详细描述

一般而言，相对于一步转化法，该方法使用唯一一种催化剂和唯一一组操作条件，而本发明的方法(该方法利用两个分开的步骤)能够在将它们送到裂解步骤之前增加其烯烃的链长度，以便使它们对这种裂解变得有更高的反应性，从催化剂和操作条件的观点来看还能够优化每一个反应步骤，如后面将要展开说明的。

这些不同的操作条件特别在低聚合反应步骤中可能促进这些加成反应，使用相对高的压力时尤其如此，而裂解步骤优选地采用相对低的压力和更高的反应温度。因此，特别地，该裂解步骤生成的丙烯一旦生成

时进行低聚合反应的趋势就非常低。

还发现，一种物料含有 C4 烯烃，同时还含有至少显著量的由 C2，C5 和 C6 烯烃，尤其是 C5 和/或 C6 烯烃组成组的其它烯烃，其预低聚合反应会达到提高丙烯的产率，和更好的丙烯选择性。

特别地，含有 C4 和 C5，或 C4 和 C5 和 C6，或 C4 和 C2 和 C5 烯烃混合物的低聚合反应（或许有部分共-低聚合反应），会导致（裂解后）丙烯产率的提高和高的转化率，以及比如果只使 C4 馏分低聚合，C5 烯烃被裂解而不进行预先低聚合时，更易实施的操作条件。共-低聚合 C5 馏分的量足够时，这种共低聚合反应的优点则是明显的。

在本发明方法的低聚合反应步骤 b) 的优选物料中，已找到含有至少 50 重量%，通常 70 重量%，甚至 C4+C5+C6 馏分以上的物料，并且这些物料含有 C4，C5 和 C6 馏分中至少两种馏分的烯烃，特别是物料：

-含有 C4 烯烃馏分（也就是含有烯烃，任选地其它化合物，例如石蜡），这种物料含有例如至少 10 重量% C4 烯烃，还含有 C5 和/或 C6 烯烃，例如至少 10 重量% C5 和/或 C6 烯烃，并且质量比为：

$R1 = \text{C5 烯烃} + \text{C6 烯烃} / \text{C4 烯烃}$ ，大于 0.15，例如 $0.2 < R1 < 5$ ，尤其 $0.3 < R1 < 3$ ，特别地 $0.5 < R1 < 2$ ，更特别地 $0.7 < R1 < 1.5$ 。

-或含有 C4 烯烃馏分，这种物料含有例如至少 10 重量% C4 烯烃，还含有 C5 烯烃，例如至少 10 重量% C5 烯烃，并且质量比为：

$R2 = \text{C5 烯烃} / \text{C4 烯烃}$ ，大于 0.15，例如 $0.2 < R2 < 5$ ，尤其 $0.3 < R2 < 3$ ，特别地 $0.5 < R2 < 2$ ，更特别地 $0.7 < R2 < 1.5$ 。

这些含有 C4 和 C5 烯烃的物料，也可以含有 C6 烯烃；它们也可以基本上没有 C6 烯烃，并且例如质量比为：

$R3 = \text{C4 烯烃} + \text{C5 烯烃} / \text{C6 烯烃}$ ，大于 10，例如把这些 C6 烯烃送到裂解步骤与低聚物混合，无须进行预低聚合反应。

根据本发明的方法进行低聚合与裂解反应后，这些物料得到很好的丙烯产率。可以认为，C4 和 C5 烯烃低聚物，尤其是由丁烯和戊烯二聚合得到的 C9 共-二聚物馏分，得到的丙烯产率比采用直接裂解 C4 或 C5 烯烃的好，而丙烯/乙烯比也更高，主要原因是 C9 二聚物部分可能显著裂解得到 3 个丙烯分子。

来自低聚物催化裂解的馏分典型地含有相对少量的 C4 和 C5 烯烃馏分。该物料主要部分典型地是新物料的外烯烃部分，即不是来自本发明

方法步骤 b)的流出物,例如一种或多种来自蒸汽裂解(例如石脑油裂解),和/或来自主要使减压馏出物裂解的 FCC 的物料。这样特别有可能按照上述 R1 和 R2 比值使含有足够量 C5 烯烃的物料低聚合。

由本发明的方法得出几个下述优点:

-更高的物料选择灵活性:不仅 C4 烯烃馏分,还可以有下述烯烃部分: C5 和/或 C6,甚至 C7 和任选地乙烯,它们可以供给低聚合反应和/或相对重的烯烃汽油中,因此可以很容易加到裂解步骤中。

-更高的丙烯产率。

-更高的丙烯/乙烯比。

-在催化裂解步骤更高的转化率,因为低聚物的反应活性增加。

-裂解催化剂(和低聚合反应催化剂)循环时间更长,这种裂解可以在温和的条件下进行,尤其是在不高的温度下进行。这种循环时间增加有可能使用一个或多个固定床或移动床催化裂解反应器而不没有任何操作问题,还可能避免使用更昂贵的流化床反应器。

因此,本发明提出一种含烃物料的催化转化方法,所述的物料含有具有 4 和/或 5 个碳原子的烯烃,这种方法其特征在于下述步骤链:

-至少一个低聚合反应步骤 b)或 b1)或 b3)(步骤 b), b1)和 b3)将在后面进行解释),其中在至少一个反应器中使物料中含有的具有 4 和/或 5 个碳原子的烯烃催化低聚合成高级烯烃,即大多数碳原子数大于或等于 8 的低聚物的低聚合反应,然后,

-步骤 d),其中在与低聚合反应器不同的反应器中,使至少生成的低聚物进行至少一部分催化裂解,一般地很大部分(例如至少 20 重量%或至少 30 重量%),往往最大部分(超过 50 重量%,往往 70 重量%,甚至 100 重量%)催化裂解,主要生成丙烯。

在物料加到这个单元之前,可以优选地预先进行在步骤 a)中的选择性氢化,目的是除去在物料中经常存在的二烯烃和其它炔属杂质。事实上已发现这些高度不饱和的化合物有助于使该低聚合反应催化剂有些失活,并且这种选择性氢化作用能够增加可转化烯烃的量。

根据本发明方法的具体实施方案,低聚合反应步骤 b)的流出物进行分馏步骤 c),其中包括蒸馏,分离至少一部分具有 4 和/或 5 个碳原子的化合物,它通常直接排出,而不供给催化裂解反应器。在低聚合反应中没有反应的 C4/C5 馏分事实上基本是石蜡,在该催化裂解中反应性非常

低。它直接排出避免了通过催化裂解反应器，因此由于某些热裂解而可能生成不希望产生的气体。可以把这种 C4/C5 物料送到蒸汽裂解单元，这种石蜡物料被证明是一种很好的蒸汽裂解物料。

还可以排出低聚合反应步骤 b) 流出物的 C6 馏分和/或 C7 馏分，以及这些同一低聚合反应流出物的具有 3 个碳原子或 3 个碳原子以下化合物的 C3 馏分，任选地把它们送到蒸汽裂解。

催化裂解步骤 d) 的流出物一般进行分馏步骤 e)，其中往往包括气体压缩和一次或多次蒸馏分离这些流出物，得到富含丙烯的 C3 馏分，或基本上纯的丙烯。

有利地，在这些裂解流出物中含有的一部分具有 4 个和/或 5 个碳原子的化合物可以循环到步骤 b) 或步骤 a) 的入口。

下面更详细地描述本发明方法各个反应步骤的特定条件，根据包括集成在同一地点的选择性氢化、低聚合反应和催化裂解的具体实施方案，使用的物料是 C4 和 C5 烃轻馏分，其中主要含有丁烯、戊烯、丁烷、戊烷，以及在某些情况下不同量的丁二烯和戊二烯。

1) 选择性氢化 (步骤 a)):

轻馏分通常来自于催化裂解和/或蒸汽裂解。这种馏分来自于蒸汽裂解时，二烯和炔属化合物的含量很高；因此，在这种情况下，二烯烃和炔属化合物选择性氢化成烯烃的步骤是几乎不可缺少的。在大多数情况下，这是优选的，因为它减少了在步骤 b) 的低聚合反应催化剂的焦化作用，而增加了低聚合反应器的循环时间。然而，如果在本发明方法中没有包括这样一个选择性氢化步骤，也没有超出本发明的范围。

这个第一步骤的主要目的是将这些二烯烃（或二烯）转化成单烯烃。事实上，这些单烯烃是步骤 2 产生低聚物之源。因此，希望将这些二烯烃转化为单烯烃。这个步骤的第二个目的是除去在这些馏分中总是存在的微量炔属烃，它们对于低聚合反应是不希望的化合物，这些化合物也转化为单烯烃。

二烯烃在该馏分中的比例是很高的，有利地，可以在两个或三个串联反应器中进行转化，以便更好地控制该氢化反应的选择性。经常通过循环一定流量的这种选择性氢化流出物稀释这种待处理物料。

选择性氢化流出物的二烯烃 + 炔属化合物的残留含量通常是约 1000ppm 以下，优选地约 100ppm 以下，非常优选地约 20ppm 以下（重

量)。炔属化合物的残留含量甚至可以是 10ppm 以下，或约 5ppm 以下，甚至约 1ppm 以下（重量）。

在这个步骤中进行的所有反应需要的氢气量一般根据该馏分组成进行调节，以便相对于化学计量仅仅稍微过量的氢气是有利的。

一般而言，使用一种催化剂进行这个选择性氢化步骤，该催化剂含有至少一种选自镍、钨和铂的金属，其金属沉积在含有氧化铝、二氧化硅或氧化硅-氧化铝的载体上。优选地使用一种催化剂，它至少含有固定在难熔无机载体上，例如氧化铝或二氧化硅-氧化铝上的钨或钨化合物。钨在该载体上的含量通常可以是 0.01-5 重量%，优选地 0.05-1 重量%。本技术领域的技术人员已知的各种预处理方式可以任选地应用于这些催化剂，改进它们对这些单烯烃的氢化选择性。

选择性氢化的操作温度通常是 0-200℃，压力一般是 0.1-5MPa，通常是 0.5-5MPa，空间速度一般是 0.5-20m³/小时/m³ 催化剂，通常是 0.5-5m³/小时/m³ 催化剂，并且 H₂/（炔属烃+二烯烃化合物）摩尔比例通常是 0.5-5，优选地 1-3。

还供给催化裂解汽油馏分时，也可以预先让这个馏分进行选择选择性氢化，这种选择性氢化可与 C4 和/或 C5 馏分的选择性氢化共同或分开进行。这种选择性氢化是共同的时，可以任选地在低聚合反应上游将汽油与 C4 和/或 C5 馏分分离。

为了实施这种选择性氢化，通常使用固定床反应器，待处理物料和氢气向下并流通过该反应器，或待处理物料向下流动而氢气向上流动通过该反应器。

本发明的方法还可以包括一个或多个在低聚合反应上游的任选物料纯化步骤（与选择性氢化不同或共同的），它们可能对至少一个下述步骤是有用的或必需的：低聚合反应和裂解反应。这些任选的纯化步骤的有用性直接取决于这种或这些使用催化剂以及操作条件，并且本技术领域的技术人员对于每种考虑到的特定情况都是显而易见的。因此，如果根据通常的技术，在低聚合反应上游进行一个或多个脱硫，和/或干燥，和/或脱氮，和/或脱氧步骤，除去以重量计 100ppm，或 10ppm，或甚至 1ppm 以下的一种或多种下述杂质：硫、水、氮、氧，将不超过本发明的范围。

2) 低聚合反应(步骤 b):

这两个步骤的目的是使下述烯烃低聚合：这些直链和任选支链 C4 和 C5 烯烃，以及其它任选存在的烯烃，例如而非限制性地来自于前面步骤的 C2 烯烃（乙烯）和/或 C6 烯烃（己烯），得到含有碳原子数大多大于或等于 8 的单烯烃的烃混合物。典型地，使用 C4 物料，得到其碳原子数至少大部分小于或等于 30，最多部分是 8-20 个碳原子的低聚物。

该低聚合反应可以分一个或多个步骤，使用一个或多个反应器以及一种或多种催化剂进行。下面描述的催化剂和操作条件可以应用于任何一个步骤和/或任何一个反应器。

低聚合反应步骤可以使用含有如氯化铝、烷基氯化铝、四氯化锡、三氯化硼的路易斯酸催化剂，这种路易斯酸常常与微量盐酸、水、叔-丁基氯或有机酸结合。

二聚体和三聚体的选择性取决于该催化剂和操作条件。在本发明中，该低聚合方法是这样的，以致寻求一种所有起始烯烃显著或任选彻底的转化方法。

该低聚合反应步骤使用的催化剂还可以含有例如氧化铝，二氧化硅或二氧化硅-氧化铝载带的硫酸或载带的磷酸。

该低聚合反应步骤使用的催化剂还可以含有磺酸树脂（例如非限制的树脂，ROHM&HAAS 公司销售的 AMBERLIST 树脂）。

该低聚合反应步骤使用的催化剂还可以含有二氧化硅-氧化铝，或优选地具有择形性的酸性固体。

例如，这种催化剂可以含有至少一种具有择形性的沸石，这种沸石含有硅和至少一种选自铝、铁、镓、磷、硼的元素，优选地是铝。这种沸石例如可以是下述结构类型中的一种：MEL（例如 ZSM-11）、MFI（例如 ZSM-5）、NES、EUO、FER、CHA（例如 SAPO-34）、MFS、MWW，或也可以是下述沸石中的一种：NU-85、NU-86、NU-88 和 IM-5，它们也具有择形性。

这些具有择形性的沸石的优点是它制约生成高支化的低聚物，如三支化异构体，它们的裂解导致丙烯/异丁烯选择性不好，即不高的丙烯/异丁烯质量比。

也可以使用几种具有择形性的沸石，例如与前面列举的其它沸石或前面列举其中一种类型的沸石结合的 MFI 型沸石（例如 ZSM-5）。

也可以将这种使用的沸石与不具有择形性的沸石，例如像 FAU 结构

类型的沸石 Y 混合起来。

可以将这种或这些沸石分散在二氧化硅、氧化铝或二氧化硅-氧化铝基的基体中，沸石（通常具有择形性的沸石）比例常常是 3-80 重量%，尤其是 6-50 重量%，优选地 10-45%。

所使用的具有择形性的沸石(这些具有择形性的沸石)的 Si/Al 比一般高于 12，优选地高于 20，更优选地高于 40，还更优选地高于 80。

该 Si/Al 比例如可以是 40-1000。这样能够降低催化剂的酸度和氢的转移反应，这些反应会导致生成在随后裂解步骤中没有反应性或反应性差的石蜡。在生产沸石时或通过后面的脱铝作用可以达到这样一些高 Si/Al 比。

最后，如果该低聚合反应催化剂具有低聚合反应的显著活性，则它与前面列举的催化剂不同。

该催化剂可以以固体、粉末或球形或挤出物形式使用，它们的直径一般是 0.4-6mm，优选地 0.6-4mm。

该催化剂也可以在例如己烷或异丁烷的饱和烃中或在例如氯甲烷的卤代烃中以悬浮液的形式使用。该悬浮液可以用于沸腾床，特别地其微粒的平均粒径是 0.25-1mm，优选地 0.3-0.8mm，或用于细悬浮液，其微粒的平均粒径是 0.02-0.25mm，优选地 0.03-0.20mm。还可以使用这些微粒为胶态的悬浮液。

低聚合反应器的优选使用方式是固定床的方式。

这些操作条件根据催化剂、该反应以足够速度进行的这样方式下进行选择。温度（反应器出口）可以是例如-100℃至 350℃，优选地 0-310℃，更优选地 70-310℃，更优选地 70-250℃，例如 120-250℃，尤其是 150-220℃。通常，低聚合反应步骤 b)的温度比催化裂解步骤 d)的温度低至少 40℃，优选地至少 80℃，非常优选地至少 120℃。

该压力通常是 0.1-10MPa，优选地 0.1-5MPa，更优选地 0.8-4MPa，尤其是 1.5-3.5MPa。低聚合反应步骤 b)的压力（反应器出口）常常比催化裂解步骤 d)的压力高至少 0.5MPa，优选地至少 1MPa，非常优选地 1.5MPa。

VVH 通常是 0.1-5m³/小时/m³ 催化剂，优选地 0.5-4m³/小时/m³ 催化剂。

这些操作条件还可以根据物料特性进行优化。

选择性氢化步骤 a)和低聚合反应步骤 b)还可以采用相近的条件,尤其是压力相近,例如彼此的压力差至多只是 0.5MPa,甚至至多 0.3MPa。这样能够将两个反应器相继地连接起来,任选地既没有中间分馏,也没有增压,也没有减压,或甚至任选地没有冷却或甚至没有中间加热。还可能的是在同一反应器的两个连续床中进行这些选择性氢化和低聚合反应。

在低聚合反应过程中 C4 和 C5 烯烃的转化率一般可以达到 70%,或 90%或 90%以上,甚至基本上是完全的。

可能有意义的是,在这个步骤中,在下面讨论的特定条件下,往该物料中添加少量的乙烯,它有利于生成六或七个碳原子低聚物(随该物料的 C4/C5 烯烃添加),以及它们随后裂解成丙烯。这样可以使得从炼油厂获得的相对有限量的乙烯增值(这种乙烯基本上是 FCC 的产品)。这种有意义安排的另一种情况是,在乙烯需求量不高,而丙烯需求量仍然很高的经济运行期间补充来自蒸汽裂解的乙烯。这时可以将乙烯量调节到获得过量水平。(作为比较,在使用比丁烯更多摩尔乙烯的复分解方法中,这种调节是不能的)。使用的乙烯量例如是低聚合反应物料的 0.5-15 重量%。典型地,低聚合反应器的物料含有以 C4、C5 和 C6 烯烃总量计 0.5-15 重量%烯烃。

与催化裂解的压力与温度相比,使用相对高的压力和低的温度能够分别优化这两类化学反应,还能够使用特定的催化剂。它还能够增加循环时间和提高低聚合反应催化剂的使用寿命,而这种催化剂承受更加不严格的条件,对于焦化尤其如此。

一般而言,低聚合反应器是固定床,使用的催化剂含有二氧化硅-氧化铝,或优选地至少一种沸石,非常优选地具有择形性的沸石(例如 MFI 型沸石),操作温度 70℃至+310℃,压力典型地是 0.1-5MPa,空间速度 0.1-5m³/小时/m³催化剂。

根据尤其该物料含有特别相当大量或大量异丁烯时可采用的本发明方法具体实施方案,可以分三个步骤实施低聚合反应步骤 b):

-有限低聚合反应的步骤 b1),该步骤能够实现较大活性支链烯烃的优选低聚合反应,尤其是异丁烯,而这些直链烯烃明显不怎么低聚合,

-步骤 b1)流出物的分馏(例如采用蒸馏或其它已知分馏方法)步骤 b2),该步骤能够提取至少一种含有二-异丁烯和/或任选地三-异丁烯的馏

分：富含二-异丁烯或基本上纯二-异丁烯的 C8 馏分，或任选地 C8+馏分（C8 和重馏分，与二-异丁烯同时，它任选地还可以含有三-异丁烯），这种提取的馏分是直接排出的（即没有供给低聚合反应的次级步骤 b3)和裂解 d)）。

-在排出含有二-异丁烯和/或任选地三-异丁烯的上述馏分后，步骤 b2)的流出物或至少 C4 和/或 C5 烯烃馏分的低聚合反应步骤 b3)。

这些步骤彼此以及与裂解步骤 d)相互配合：步骤 b1)和 b2)能够通过一种产品至少部分地除去异丁烯：二-异丁烯和/或三-异丁烯，其丙烯催化裂解是相对低的，还能够在步骤 b3)得到较少支化的低聚物，因此在步骤 d)能够给出更好的裂解产率。在步骤 b3)之前至少部分地除去异丁烯也能够减少在这个步骤 b3)中生成树脂，在该步骤中需要 C4 和/或 C5 直链烯烃加深低聚合反应。

前面方法的具体实施方案（与有限低聚合反应 b1)，然后在分馏 b2)后的最后低聚合反应 b3)，和至少部分除去在 b1)中生成的低聚物），也可以应用于一种含有异戊烯（C5 支链烯烃）代替异丁烯的物料，或应用于一种含有异丁烯和异戊烯的物料。这些支链烯烃进行低聚合比它们的直链同系物容易得多，也优选得多，这样可以在步骤 b1)后至少部分地排出它们。

步骤 b1)的目的不是生成丙烯前体的良好直链烯烃，步骤 b1)可以使用选自前面列举的催化剂进行，但也可以使用沸石催化剂进行，该催化剂中的择形性沸石百分数低于步骤 b3)，或甚至使用非-沸石催化剂，它主要含有中等酸度的无定形二氧化硅-氧化铝。

低聚合反应步骤 b1)还可以采用选择性很高的各个操作条件，因为与正丁烯（直链丁烯）和/或正戊烯相比，非常优选地或专一地使异丁烯（和/或异戊烯）异构化。例如，第一个低聚合反应步骤相对于最后步骤可以采用更温和的反应条件，尤其采用比第一步骤低至少 40℃ 的反应温度。例如，在第一低聚合反应步骤 b1)可以在温度 20-80℃ 下进行，在第二低聚合反应步骤 b3)可以在高于 100℃，甚至 120℃ 或 120℃ 以上的温度下进行。b3)可以使用同样的催化剂，例如二氧化硅-氧化铝基的催化剂，或使用不同的催化剂。

事实上，二-异丁烯和三-异丁烯的每种化合物是本技术领域技术人员已知的异构体混合物；二-异丁烯具体地有两种异构体，其中 2,4,4-

三甲基-2-戊烯的标准沸点是 104.9℃，在汽油沸点内沸腾并具有好的辛烷值。该三-异丁烯含有一些低聚物，其中某些低聚物的标准沸点是 196-210℃，按照所要求的增值，可以把它们至少部分地加到汽油基或煤油或柴油中。在化学工业中应用也可能增值。

可以将富含二-异丁烯的提取馏分增值达到像汽油基的高水平，或可以因其它的应用，例如在化学工业等中的应用而增值。

步骤 b1)特别可以使用单一 C4 馏分进行，这时任选地可以把 C5 馏分，或 C2 和 C5 馏分添加到在 b1)未转化的丁烯中，以便在步骤 b3)进行最后的低聚合反应。也可以使用含有除 C4 馏分外的其它烃，例如 C4 和 C5，或 C4 和 C5 和 C6，或 C4 和 C2，或 C4 和 C2 和 C5，或 C4 和 C2 和 C5 和 C6 烯烃馏分的物料进行步骤 b1)。

该低聚合反应仅在步骤 b)中进行时，也可以与在步骤 b1)后的同样方式直接除去和抽取一部分产生的低聚物，例如含有二-异丁烯和/或三-异丁烯的馏分。

在所有这些具体实施方案中，也可以在分馏步骤 b2)或 c)后抽取反应性低的 C4 和/或 C5 馏分，以便不阻塞随后的步骤。

3) 催化裂解 (步骤 d):

供给催化裂解步骤 d)的物料一般含有 20-100 重量%，通常 30-100 重量%，往往 50-100 重量%，尤其是 60-100 重量%具有至少 8 个碳原子的烯烃，这些烯烃是由具有 4 和/或 5 个碳原子的轻烯烃通过低聚合反应生成的。

该物料还可以含有其它基本上由 C2-C10 烯烃生成的低聚物，具有至少 6 个碳原子的低聚物总量一般是以步骤 d)的物料计 25-100 重量%，经常 35-100 重量%，往往 55-100 重量%，尤其是 65-100 重量%。

尤其是丁烯与乙烯加成生成的 C6 低聚物，或至少部分地由 C6 或 C6 以上 (C6+) 烯烃生成的更重低聚物事实上也是好的丙烯前体，其丙烯的优点也能供给催化裂解。

催化裂解步骤使用的催化剂可以含有二氧化硅-氧化铝。然而，优选地使用具有择形性的酸性固体。

例如，这种催化剂可以含有至少一种具有择形性的沸石，这种沸石含有硅和至少一种选自铝、铁、镓、磷、硼的元素，和优选地铝。这种具有择形性的沸石可以是其中一种下述结构类型：MEL (例如 ZSM-11)、

MFI (例如 ZSM-5)、NES、EUO、FER、CHA (例如 SAPO-34)、MFS、MWW, 或也可以是其中一种下述沸石: NU-85、NU-86、NU-88 和 IM-5, 他们同样具有择形性。

这些具有择形性沸石的优点是得到较好的丙烯/异丁烯选择性 (在裂解流出物中更高的丙烯/异丁烯比)。

也可以使用几种具有择形性的沸石, 例如 MFI 型沸石 (例如 ZSM-5), 它与前面提到的其它具有择形性的沸石或前面提到的其中一类具有择形性的沸石结合。

由下述结构类型的一种类型沸石构成的组: MEL (例如 ZSM-11)、MFI (例如 ZSM-5)、NES、EUO、FER、CHA (例如 SAPO-34)、MFS、MWW, 或下述沸石组: NU-85、NU-86、NU-88 和 IM-5, 它们中的这种或这些具有择形性的沸石也可以与不具有择形性的沸石, 例如像 FAU 结构类型的沸石 Y 进行混合。

通常使用含有一种或多种具有择形性的沸石的催化剂, 一种或多种具有择形性的沸石的比例是以一种或多种沸石总量计 70-100 重量%, 其中包括边界值。尤其可以使用一种催化剂, 其中一种或多种具有择形性的沸石的比例是以一种或多种沸石总量计 80-100 重量%, 甚至可以使用一种催化剂, 其中这种或这些沸石都具有择形性。

这种或这些沸石可以分散在二氧化硅、氧化铝或二氧化硅-氧化铝基的基体中, 该沸石 (和通常具有择形性的沸石) 的比例通常是 3-80 重量%, 优选地 8-70 重量%, 例如 15-60 重量%, 尤其是 20-50 重量%。一般而言, 使用这种或这些具有择形性的沸石的 Si/Al 比大于 12, 优选地大于 20, 更优选地大于 50, 常常大于 80。例如它可以是 40-500。这样特别能够降低催化剂的酸度和氢的转移反应, 这些反应导致生成石蜡而不利生成丙烯。

在生产沸石时或通过随后的脱铝反应可以达到这样一些高 Si/Al 比。

最后, 如果该催化裂解催化剂在生产丙烯的催化裂解中具有显著的活性, 则该催化剂可以与前面列举的催化剂不同。

上述这些低聚合反应和裂解催化剂的 Si/Al 比可以是不同的, 这样允许它们进行相应的优化。

如果使用流化床反应器, 则可以使用固态、粉状的催化剂, 其中例如颗粒平均直径 0.02-0.05mm, 优选地 0.04-0.15mm。通常地, 该催化剂

这时连续地从裂解反应器循环到再生区，然后再回到该反应器。采用的技术与 FCC 方法的相近或相同。

这些低聚物也可以与重柴油和/或减压馏出物（或在单独的提升管内）混合采用 FCC 方法进行裂解。这种具体实施方案构成了与本申请同时的独立专利申请的主题。在这样一种情况下，添加到重物料（重柴油和/或减压馏出物）中的低聚物的量往往是相对低的：一般是总物料的 3-40 重量%，尤其是 4-30%或 4-20%。

该处理物料一般是来自 FCC 的烯烃馏分（C4 和/或 C5 和/或 C6 和/或 C2）。一般而言，只处理有限量的烯烃馏分，该烯烃馏分在 FCC 中低聚物裂解（有减压馏出物和/或重柴油）后导致气体量增加，这种气体量增加与裂解气体压缩机和气体和 C5/C6 轻馏分处理设备相容。这时可以为低聚合反应供给预定量的烯烃馏分（C4 和/或 C5 和/或 C6 和/或 C2），排出并分馏相对于 FCC 生产的补充物，以便产生一种清洗流，并避免 C5 轻产品环在 FCC 和低聚合反应周围的过渡膨胀，尤其是异丁烯和/或异戊烯积累。事实上，这些化合物的趋势是迅速低聚合，并以明显量或全部量再裂解（裂解步骤时）成起始产品，仅产生非常少的丙烯。清洗可以防止异丁烯和/或异戊烯的不断积累。

或者，可以固定床或流动床中实施，呈小球或挤出物形式，直径一般是 0.4-6mm，优选地是 0.6-4mm。

根据本发明方法的一个优选实施方案，裂解步骤 d)使用例如直径 1-3mm 小球的催化剂移动床。该催化剂这时连续或半连续地从裂解反应器循环到再生区域，然后再回到该反应器。

根据另一个优选实施方案，使用至少 2 个循环运行的固定床反应器，按照“摇摆”反应器技术，采用本技术领域技术人员熟知的英语术语（表示翻转），一个反应器处于运行（裂解段）时，另一个反应器则处于再生段。第二反应器再生结束时，其物料翻转到第二反应器中，并且使第一个反应器的催化剂再生。还可以使用三个反应器，其中二个反应器处于运行，一个反应器处于再生；或三个反应器处于运行，一个反应器处于再生；或 N 个反应器处于运行，P 个反应器处于再生；这些本发明考虑的具体实施方案作为摇摆式反应器的等效物。

该再生段一般包括例如使用空气/氮气混合物、贫氧空气（例如使用循环的烟气）或空气使在该催化剂上生成含碳沉积物燃烧的段，可以任

选地包括催化剂的其它处理和再生段。

该催化裂解通常在温度约 450-650℃，优选地 480-600℃下进行，在反应器中的停留时间 1 分钟以下，通常约 0.1-50 秒，优选地 0.4-15 秒。反应压力一般是 0.1-5MPa，往往 0.1-1.5MPa，优选地 0.1-0.5MPa。

该裂解催化剂的再生条件一般采用温度 300-900℃，特别地 500-750℃，压力往往接近裂解压力或接近大气压力。

根据本发明方法的另一个实施方案，也可以在低聚合反应和裂解循环时使用相同的催化剂。

可以在移动床或流化床中实施这种催化剂循环。该催化剂这时在三个区中循环是有利的：低聚合反应区，催化裂解区和催化剂再生第三区域，这个最后区尤其实现除去沉积在催化剂上的焦炭（根据本技术领域的技术人员已知的其中一种技术，通过控制燃烧）。例如，来自再生区的再生催化剂流可以分成两条流，第一条供给低聚合反应区，第二条供给裂解区。来自两个反应区（在反应流出物预分离后）的催化剂这时可以在共同的再生区中进行再生。

该催化剂流也可以相继地供给两个反应区（低聚合反应然后裂解，或相反）。

这些催化剂流任选地进行冷却，供给低聚合反应区的催化剂流尤其如此，或进行不同的冷却，以达到在低聚合反应区和在裂解区的不同操作温度。例如让该催化剂与更冷的气体接触，或使用热交换器可以达到这种冷却。为了达到这个结果，还可以供给不同温度的反应物料。该裂解反应器也可以使用相对更热的再生催化剂。

实施本发明方法的主要方案如下：

-实施方案 A：不同的低聚合反应和裂解催化剂；固定床低聚合反应，优选地在同一反应器中以较长时间间隔循环再生催化剂，或使用摇摆式反应器；固定床催化裂解，优选地使用其它摇摆式反应器相对频繁的循环再生。

-实施方案 B：不同的低聚合反应和裂解催化剂；固定床低聚合反应，优选地在同一反应器中以较长时间间隔循环再生催化剂，或使用摇摆式反应器；移动床催化裂解（催化剂连续或半连续循环到再生区）。

-实施方案 C：不同的低聚合反应和裂解催化剂；固定床低聚合反应，优选地在同一反应器中以较长时间间隔循环再生催化剂，或使用摇摆式

反应器；流化床催化裂解（催化剂连续或半连续循环到再生区）。

-实施方案 D：相同的低聚合反应和裂解催化剂；移动床低聚合反应和裂解（共同的催化剂连续或半连续地在低聚合反应区、裂解区和再生区之间循环）。

-实施方案 E：相同的低聚合反应和裂解催化剂；流化床低聚合反应和裂解（相同的催化剂连续或半连续地在低聚合反应区、裂解区和再生区之间循环）。

实施方案 A, B 和 C 在低聚合反应步骤时也可以使用催化剂在液体中的悬浮液。

本发明的优选实施方案是实施方案 A, B 和 C，尤其是在低聚合反应时使用固定床，最优选的实施方案是实施方案 A 和 B。

一般而言，丙烯产率是以该方法新物料含有的烯烃量计 30-60 重量%，优选地 40-60 重量%。

通过图 1-2 的描述，将更详细地解释本发明。

图 1 表示在该方法步骤间高集成的第一实施方案（尤其通过循环）中实施本发明方法的装置。

通过管道 1 加入来自蒸汽裂解单元（该图未绘出）的 C4/C5 物料。管道 1a 提供氢气或富含氢的气体，它用于在固定床反应器 R1（它可以包括 2 或 3 个串联反应区，如果必要，有一次或多次中间冷却）中进行的选择性氢化步骤。该物料和富含氢的气体通过管道 2 加到氢化反应器 R1 中。R1 也供给在管道 13 中循环的循环流。因此，在图 1 中反应器 R1 由两个分开的管道 2 和 13 供给。还可能的是通过共用管道供给混合物料。而且，可以把氢气加到反应器内，不是在该反应器上游。这样一些实施方案或对于本技术领域的技术人员显而易见的等效技术措施，也可以用于图 1 和 2 表示的其它反应器或分离区。

反应器 R1 的流出物通过管道 3 供给分馏区 S1，它包括稳定塔。

任选地，可以从 S1 中取出异丁烯（根据下面公开的其中一种技术或另外已知的其它技术），减少其量或避免在低聚合反应器中有异丁烯。事实上，异丁烯易于二聚成二-异丁烯，其裂解得到相对较低的丙烯产率，并导致明显再裂解成异丁烯，因此它易于积累。

也可以提取至少一部分 C8 低聚物，或在低聚合反应后，或在有限低聚合反应后，减少其量或基本抑制富含二-异丁烯的部分进行裂解，如

前面已解释的。

通过管道 4 排出主要是氢气和甲烷的轻产品。选择性氢化的 C4/C5 馏分通过管道 5 加到低聚合反应器 R2 中。来自催化裂解步骤流出物的循环烯烃馏分，通过管道 10 任选地加到低聚合反应器中。优选地，这个馏分可以通过已经提到的管道 13 回到选择性氢化步骤，而不是送到低聚合反应。

低聚合反应的流出物通过管道 6 取出，加到分离区 S2 中。区 S2 一般包括一组简单的和/或反应性的和/或提取的蒸馏塔，图 1 没有绘出这些蒸馏塔：为回收更重的低聚物而蒸馏低聚合反应流出物后，由管道 7a 排出由少量未转化烯烃化合物和所有石蜡组成的残留 C4/C5 馏分。这些低聚物至少部分通过管道 8 转移加到催化裂解反应器 R3 中。

因此通过抽取或通过一次或多次蒸馏已从低聚合反应流出物（或者如果有多个低聚合反应步骤，至少一个低聚合反应步骤）中分离的这些低聚物的其它部分，可以通过管道 7c 排出（因此从进行裂解部分中除去）。这样能够保存一部分低聚物，它们具有除生产丙烯外的增值作用可能很高的其它用途。这样丙烯产量减少了，但裂解催化器的尺寸也应减小。作为实例，可以使用一部分 C10-C14 低聚物作为生产直链或支链烷基苯的其中一种基本料，或作为其它化学或石油化学应用的基本料。还可以分离低聚合反应流出物，并排出在汽油、煤油、柴油或民用取暖用油蒸馏范围内的一个或多个沸腾馏分，用作生产这些产品的一种或多种基本料。相对于将不可能联产低聚物的轻烯烃转化成丙烯的一步法，这种抽取没有加到催化裂解的一部分低聚物是本发明方法的显著优点。低聚合反应物料中有异丁烯时，这种抽取还有助于例如通过蒸馏和排出含有二-异丁烯和/或三-异丁烯（含有异丁烯二聚物或三聚物）的低聚物馏分，例如 C8 或 C8+馏分，通过分离间接地除去这种化合物。通过分馏，例如通过蒸馏，将排出的馏分与低聚合反应流出物分离。根据本发明，这种分馏认为是广义的，还包括抽取一部分低聚合反应流出物或低聚物。

任选地，可以通过管道 7b 将低聚合反应流出物中含有的低聚物馏分和/或 C4 和/或 C5 馏分被循环到低聚合反应器 R2 中，这种馏分的反应性非常低，该馏分能够降低放热反应器 R2（如果低聚合反应包括多个反应器，则这些反应器串联）温度升高。低聚合反应分两个步骤 b1)和

b3)进行时, 可以进行每个步骤的特别循环(循环一部分同一步骤流出物)。

循环流出物也可以在选择性氢化步骤(或多个步骤或该反应器或多个反应器)中实施, 循环流出物可以是选择性氢化或低聚合反应流出物, 任选地整个循环围绕整个选择性氢化+低聚合反应。

在管道 8 中循环的低聚物物料在催化裂解反应器 R3 中进行裂解。反应器 R3, 优选地固定床或移动床反应器, 也可以任选地供给由管道 9 加入汽油馏分, 以便增加至少部分裂解成丙烯的烯烃量。优选地, 使用 C4/C5 物料, 而不使用由管道 9 供给的汽油主要部分, 供给在裂解中不怎么反应的 C5 汽油馏分和任选地 C6 馏分。

催化裂解单元总物料因此含有 C4 和/或 C5 烯烃低聚物, 和任选地汽油和/或一定量的(一般地相对较少)乙烯。这种总物料相对较轻, 至少 50 重量%, 一般地 80 重量%, 甚至典型地至少 90 重量%(以及经常全部)沸点低于 250℃的物料。这种物料通常不含有石油馏分, 例如减压馏出物, 因此与炼油厂的 FCC 单元物料非常不同。

催化裂解单元 R3 流出物通过管道 11 排出, 并加到分离区 S3, 它通常包括气体压缩机和蒸馏设备。

实施本发明的装置是在蒸汽裂解位置, 非常有意义的是能够使用蒸汽裂解器分馏组分馏产品。图 1 的区 S3 因此表示一个共用分馏区, 一方面, 在管道 11 中循环的来自催化裂解步骤(根据本发明的方法)的产品, 另一方面, 管道 16 供给的蒸汽裂解流出物。这些催化裂解的流出物是小部分(50 摩尔%以下, 经常 30 摩尔%以下)的蒸汽裂解流出物。作为具体实施方案, 不是在共用分离区上游, 而是在蒸汽裂解流出物进行初级分馏除去汽油(或至少是重汽油)后, 或甚至在第一个蒸汽裂解气体流出物压缩步骤后, 可以让这些催化裂解流出物与蒸汽裂解流出物混合。

本发明因此还提出一种将蒸汽裂解步骤与催化裂解步骤结合与优选地采用交叉循环的转化方法, 其中:

-一种烃为总物料的至少 50 重量%, 通常至少 60 重量%的主物料, 进行蒸汽裂解步骤,

-一种烃为总物料(由主物料和第二物料加合组成的)的至少 5 重量%, 通常至少 10 重量%, 例如 10-40 重量%的第二物料, 进行如前面描

述的催化裂解步骤 d), 优选地固定床或移动床的催化裂解步骤 d),

- 冷却这些蒸汽裂解流出物和催化裂解流出物,

- 至少部分地在共用分馏区中分馏冷的蒸汽裂解流出物和催化裂解流出物(任选地, 初步分离分馏除去液体馏分, 最大部分或基本全部的流出物气体化合物, 特别是含有氢气和有 3 个或 3 个以下碳原子烃的气体化合物, 优选地在该共用区分馏之后), 生成至少乙烯、丙烯和至少一种含有 C4 和/或 C5, 优选地 C4 和 C5 烯烃的烯烃馏分,

- 让这种烯烃馏分进行至少一个如前面描述的低聚合反应步骤 b), 生成低聚物,

- 把至少一部分低聚物送到步骤 d),

- 在步骤 c)中, 优选地将步骤 b)的流出物分馏成至少一种富含低聚物的馏分(至少 50 重量%, 通常至少 70 重量%, 甚至 90 重量%), 和至少一种轻馏分, 它主要含有(至少 50 重量%, 通常至少 70 重量%, 甚至 80 重量%)具有 5 个或 5 个以下碳原子的轻烃, 例如烯烃相对贫的馏分, 它主要含有 C4 和/或 C5 石蜡,

- 优选地把前面步骤的至少一部分轻馏分送到蒸汽裂解步骤。

上面提到的后两个步骤是任选的, 但根据本发明是优选的: 采用分馏可以很容易将生成的低聚物与具有 8 个以下碳原子(C7-)的轻馏分离, 或例如具有 6 个碳原子以下(C5-)轻馏分, 例如 C4/C5 馏分分离。这些含有不多(例如 20 重量%以下)烯烃的馏分, 由于最大部分烯烃低聚合成较重的化合物, 它们构成好的蒸汽裂解物料。

如此定义的转化方法也可以采用一个或多个前面列举的本发明方法的实施方案, 例如:

- 在低聚合反应步骤 b 上游采用选择性氢化步骤 a),

- 在步骤 a)之前或步骤 b)之前和步骤 a)之后采用提取异丁烯步骤,

- 采用至少两个步骤的低聚合反应, 例如前面描述的的低聚合反应(步骤 b1),b2),b3)),

- 在步骤 b2)或 c)排出一部分低聚物(未送到步骤 d)的部分), 尤其是含有二-异丁烯和/或三-异丁烯的部分。

- 排出(未循环)裂解流出物的一部分 C4 馏分, 实施净化异丁烯。

从一个或多个循环馏分中提取异丁烯可以单独进行, 或与除去新(外部)物料中的异丁烯同时进行, 例如在这些循环馏分和新物料混合处理

的同一装置中来自 FCC 的馏分。

可以例如使用溶剂采用提取蒸馏方法提取异丁烯，该溶剂可以是正甲基吡咯酮(NMP)或二甲基亚砷(DMSO)或后者的异构体。

提取异丁烯和任选地其它支链烯烃，尤其是异戊烯，也可以包括用醇醚化异丁烯，然后蒸馏。也可以进行加氢异构化反应与反应性蒸馏，从丁烯中（1-丁烯转化成 2-丁烯，它可以与异丁烯分离）分离异丁烯。

在低聚合反应上游，提取支链烯烃（异丁烯和/或异戊烯）时采用一种或多种已知分离方法，例如液-液提取，醚化或例如膜方法之类的其它方法，或采用任选地模拟逆流的选择性吸附方法，都没有超出本发明的范围内。

实施本发明方法的装置或在混合位置（蒸汽裂解器 + FCC），或在分离位置与 FCC（精炼位置）结合时，可以应用就蒸汽裂解和催化裂解结合方法所描述的本发明方法不同技术实施方案。

现在继续描述图 1：除去异丁烯并一般含有石蜡的烯烃馏分通过管道 10 循环到低聚合反应器中。优选地，在循环到低聚合反应器 R2 之前，先通过管道 15，然后通过管道 13 将该烯烃馏分循环到选择性氢化反应器 R1 中，例如图 1 虚线所表示的。

在提取异丁烯后，还可以提取石蜡，以便将基本上含有直链烯烃而没有异丁烯和石蜡的馏分，循环或供给选择性氢化或低聚合反应中。

任选地，还可以把所有或优选地一部分来自步骤 d) 的催化裂解汽油馏分循环到催化裂解，如用虚线管道 14 所表示的。除循环的 C4/C5 馏分外的催化裂解单元流出物，通过管道 12 以及通过其它没有表示的管道排出。在这些裂解流出物中含有的一部分或全部 C4/C5 馏分也可以排出，并且不进行循环。

非常一般地，在低聚合反应处理的物料可以含有单一的 C5 烯烃馏分，或可以含有与其它烯烃馏分（例如 C4 和/或 C2）混合的 C5 烯烃馏分。已发现，除未低聚合的 C5 物料外，使由单一 C5 馏分或与其它烯烃共-低聚合的 C5 馏分生成的低聚物裂解时，得到较好的裂解结果（丙烯产率）。这种改进同时涉及裂解成丙烯的裂解选择性和低聚物单步骤转化率（是增加的）。可以认为，与起始烯烃相比，这种所观察的单步骤转化率增加，主要来自分子量的增加，并且对于本申请考虑的所有烯烃物料都是明显的。

根据另一种具体实施方案，可以循环 C4/C5 馏分而不提取异丁烯。粗制物料 C4/C5 在选择性氢化后这时在 R2 中进行低聚合并在 S2 中分离。S2 这时可以仅仅包括低聚物分离（采用蒸馏），通过管道 8 送到 R3 中，基本上是石蜡的残留 C4/C5 馏分（在低聚合反应流出物中含有的）通过管道 7a 排出。那么，优选的是提供排出（不需要循环）一部分来自裂解的 C4 馏分，和/或不把一部分低聚物料供给裂解步骤，以便实现异丁烯的直接或间接净化。如已经解释的那样，在一步或两步低聚合反应的范围内，也可以进行这种低聚物排出，尤其是含有二-异丁烯和/或三-异丁烯的低聚物排出。

也可以循环 C6 烯烃馏分。

图 2 描述了实施本发明方法具体实施方案的装置，它使用在三个不同区中与在三个不同区之间以流化床方式循环的相同催化剂：低聚合反应器 R2、裂解反应器 R3 和催化剂共用再生区 Z。这些固体流用实线表示，这些物料、流出物或不同循环流用虚线表示。

该催化剂在区 Z 使用燃气在约 500℃ - 750℃ 高温、一般 0.1-4MPa，优选地 0.1-3MPa 压力水平下进行再生，该燃气一般是空气或用氮气和/或循环燃烧气体稀释的空气。

空气（或稀释的空气）通过管道 21 供给区 Z，燃烧烟通过管道 22 排出。

在区 Z，在不同的温度和氧分压力下以一个或多个步骤进行催化剂再生。那么可能的是，将再生过程分成两段，首先在低氧分压下燃烧沉积在催化剂上的焦炭，然后在更高温度和氧分压下进行燃烧，这样没有燃烧反应猛烈的危险。由于区 Z 是在氧气氛下，因此希望在所述区的上游与下游有惰性流，例如氮气缓冲区，以便防止在反应器 R2、R3 和区 Z 之间通过催化剂转移管道可能的漏氧。更一般地，该装置可以包括未表示的化工设备，例如像催化剂料斗，催化剂流与液体和/或气体的混合设备，混合、增压或减压、润湿或补偿惰性气体室，催化剂汽提、加热或冷却设备，例如流化固体汽提器或流化固体的加热或冷却热交换器等。

典型地，通过转移管道 A1 将再生催化剂流从区 Z 送到低聚合反应器 R2，部分无效的再生催化剂流通过管道 A2 从 R2 再回到区 Z。

同样地，其它的再生催化剂流一般通过转移管道 A3 从区 Z 送到催

化裂解反应器 R3, 部分无效的再生催化剂流通过管道 A4 从 R3 再回到区 Z。

该装置还可以不同方式运行: 通过管道 A3 可以将所有再生的催化剂送到 R3 中, 然后通过管道 A6 从反应器 R3 转移到反应器 R2, 再通过管道 A2 回到区 Z。

类似地, 可以通过管道 A1 把所有再生催化剂送到 R2 中, 然后通过管道 a5 从反应器 R2 中转移到反应器 R3 中, 再通过管道 A4 回到区 Z。

该装置还可以将这些不同循环方式结合起来进行操作, 它们使用部分的催化剂流 (不是所有再生催化剂流)。

通过冷却 (或进一步冷却) 供给 R2 的催化剂流和 / 或用相对较低温度的反应物供给 R2 时, 可以实现在低聚合反应器 R2 中较低的温度 (与裂解反应器 R3 相比)。这些冷却设备在该图中没有绘出。

在这三个区 (反应器 R2、反应器 R3 和再生区 Z) 中的操作压力是相近或基本相同的, 有利于催化剂循环, 但是也可以在不同的压力下进行操作, 例如低聚合反应在高压下进行。

图 2 的其它参考元件已经在图 1 中描述。

图 2 还表示了有以流动床而不是流化床运行的 R2 和 R3 的实施本发明方法的装置 (颗粒催化剂连续或半连续 (间断的) 循环, 例如直径 1-3mm 的小球)。

本发明的方法并不局限于前面描述的元素, 可以根据一些实施方案或采用在本说明书中没有描述的, 但本技术领域的技术人员已知的实施方式进行实施。

实施例 1 (根据本发明):

采用中试设备进行的下述实施例说明本发明, 而不限其保护范围。

把加有裂解步骤循环的 C4/C5 馏分的蒸汽裂解 C4 馏分供给低聚合反应。这种馏分预先进行选择性氢化并除去它最初含有的异丁烯。

该物料的质量百分组成和低聚合反应的流出物列于表 1。

低聚合反应区的操作条件例如下: 压力 5.5MPa、温度 220℃、VVH 1h⁻¹。使用的催化剂是 MFI 型沸石, Si/Al 比为 48。以平均直径 2mm 小球形式使用。

主要含有 C8 烯烃低聚物和少量的 C12 的产生低聚物供给裂解区, 其操作条件如下:

-压力: 0.2MPa

-温度: 520℃

-VVH: 10h⁻¹

使用的催化剂含有 30 重量%的 ZSM-5 型沸石, 它分散在二氧化硅-氧化铝基体中。以平均直径 2mm 小球形式使用。

低聚物的裂解产率列于表 2 中。

裂解的 C4/C5 馏分(除异丁烯外)这时进行循环, 如已经提到的。

考虑到焦炭平衡(在裂解步骤约 2%), 计算丙烯总产率得到以起始物料烯烃计产率 48%。通过将离开低聚合反应的没有转化的 C4/C5 烯烃循环, 可以稍微提高这个产率。

作为一个实施方案, 如果希望实现丙烯和汽油(以及任选地煤油)联产, 可以增加低聚合反应部分的流量(不改变裂解)和提取构成汽油和任选地煤油基本料的低聚物附加馏分。

表 1

质量%	低聚合反应入口	低聚合反应出口
C4/C5 石蜡	11.99	15.65
异丁烯	0.0	0.0
C4/C5 烯烃(除异丁烯外)	88.01	0.83
低聚物	0.0	83.52
总量	100.0	100.0

表 2

质量%	裂解反应出口
H ₂	0.41
CH ₄	1.22
C ₂ H ₄	4.59
C ₂ H ₆	2.24
C ₃ H ₆	40.79
C ₃ H ₈	3.57
C4/C5 石蜡	6.01

异丁烯	11.83
C4/C5 烯烃(除异丁烯外)	25.26
汽油	4.08
总量	100.0

实施例 2, 不同烯烃物料的低聚合反应:

使用两种 C4 和 C5 烯烃馏分 (例如它们来自 FCC), 对它们进行了预先低聚合反应: 或者单一 C4 馏分, 或与 C5 馏分混合的 C4 馏分 (共-低聚合反应)。这些低聚合反应流出物用于下述实施例 3 和 4。

这些低聚合反应条件与实施例 1 的相同。

物料和低聚合反应流出物的组成列于下表 3 中:

表 3

低聚合反应物料或流出物 kg/h	C4 馏分 (物料)	C5 馏分 (物料)	C4 馏分低聚合 反应流出物	(C4+C5)馏分低 聚合反应的流 出物
C4 石蜡	7649	0	7871	7871
异丁烯	125	0	6	6
1-丁烯	2025	0	103	106
2-丁烯	5069	0	254	324
C5 石蜡	0	7598	0	7844
C5 烯烃	0	9838	0	2103
C6+馏分(1)	0	0	6633	14048
总量	14867	17435	14867	32302

(1)按照定义, C_n^+ 馏分包括至少有 n 个碳原子的这些馏分。

本发明的实施例 3:

在与实施例 1 相同的条件下, 使来自实施例 2 (表 3 最后一栏) 的 (C4+C5)馏分低聚合反应 (共-低聚合反应) 的 C_5^+ 馏分进行催化裂解。如在实施例 1 的情况一样, 以 C4+C5 物料(除异丁烯外)的烯烃馏分计以重量 % 表示的裂解产率列于下表 4。

表 4

产率, 重量%	裂解出口
H ₂	0.39
CH ₄	1.15
C ₂ H ₄	5.20
C ₂ H ₆	1.44
C ₃ H ₆	28.73
C ₃ H ₈	3.35
C ₄ /C ₅ 石蜡	5.65
异丁烯	11.11
C ₄ /C ₅ 烯烃(除异丁烯外)	37.40
汽油	4.60
总量	100.0

如果裂解反应器容量受到限制, 例如在 FCC 设备或固定床或流动床设备, 或裂解气体压缩机, 或气体处理中, 还可以往裂解供给不是来自低聚合反应的 C₅⁺馏分, 而是来自低聚合反应的 C₆⁺馏分, 以降低裂解低聚物的流量, 且丙烯损失又相对低。

如果还希望减少送到裂解的低聚物物料, 可以只是往裂解送 C₈⁺或甚至 C₉⁺馏分。在 2 个步骤 b1)和 b3)中进行低聚合反应的情况下, 这些不同的实施方案是可采用的。例如可以进行 C₄/C₅ 馏分的第一低聚合反应 b1), 将 C₈⁺低聚物排到分馏区, 制备汽油和/或煤油基本料, 将残留的 C₄/C₅ 馏分供给第二低聚合反应 b3), 然后分离出供给裂解的 C₈⁺或 C₉⁺第二低聚物。

实施例 4 (对比例):

起始 C₅ 馏分 (因此没有预先低聚合反应) 加上在实施例 2 的 C₄ 馏分低聚合反应流出物中含有的 C₅⁺馏分, 在实施例 1 的条件下进行催化裂解。在这个对比实施例中, 仅仅 C₄ 馏分进行低聚合 (通常在这个低聚合反应后而在该裂解前旨在除去丁烷)。这种 C₅ 馏分含有比 C₄ 馏分低的石蜡, 这种 C₅ 馏分与由 C₄ 馏分低聚合得到的 C₅⁺低聚物混合直接进行裂解。这些裂解产率列于下表中:

表 5

产率, kg/h	裂解反应出口
H ₂	0.24
CH ₄	0.73
C ₂ H ₄	4.87
C ₂ H ₆	2.13
C ₃ H ₆	18.17
C ₃ H ₈	2.12
C ₄ /C ₅ 石蜡	3.57
异丁烯	7.03
C ₄ /C ₅ 烯烃(除异丁烯外)	59.03
汽油	2.11
总量	100.0

可以看出, 这个对比实施例的丙烯产率要远低于本发明实施例 3。这表明含有具有不同碳原子数烯烃的复杂馏分在进行裂解前进行共-低聚合的意义, 这在于提高对丙烯的选择性, 并单一通过转化(注释: 实施例 3 和 4 不能与实施例 1 进行比较, 因为除物料不同外, 它们相应于单一通过裂解, 没有在裂解过程中重整烯烃循环)。

根据不同的实施方案, 本发明的方法因此能够提高给定物料的丙烯产率。它还能够由于每次通过的较高转化率而减少这些循环, 通常还能够提高裂解对丙烯的选择性。还可能允许联产高辛烷值的汽油(尤其富含二-异丁烯的汽油)和丙烯, 或二-异丁烯(两种异构体的混合物)和丙烯, 或汽油和/或煤油和/或柴油和丙烯基本料。

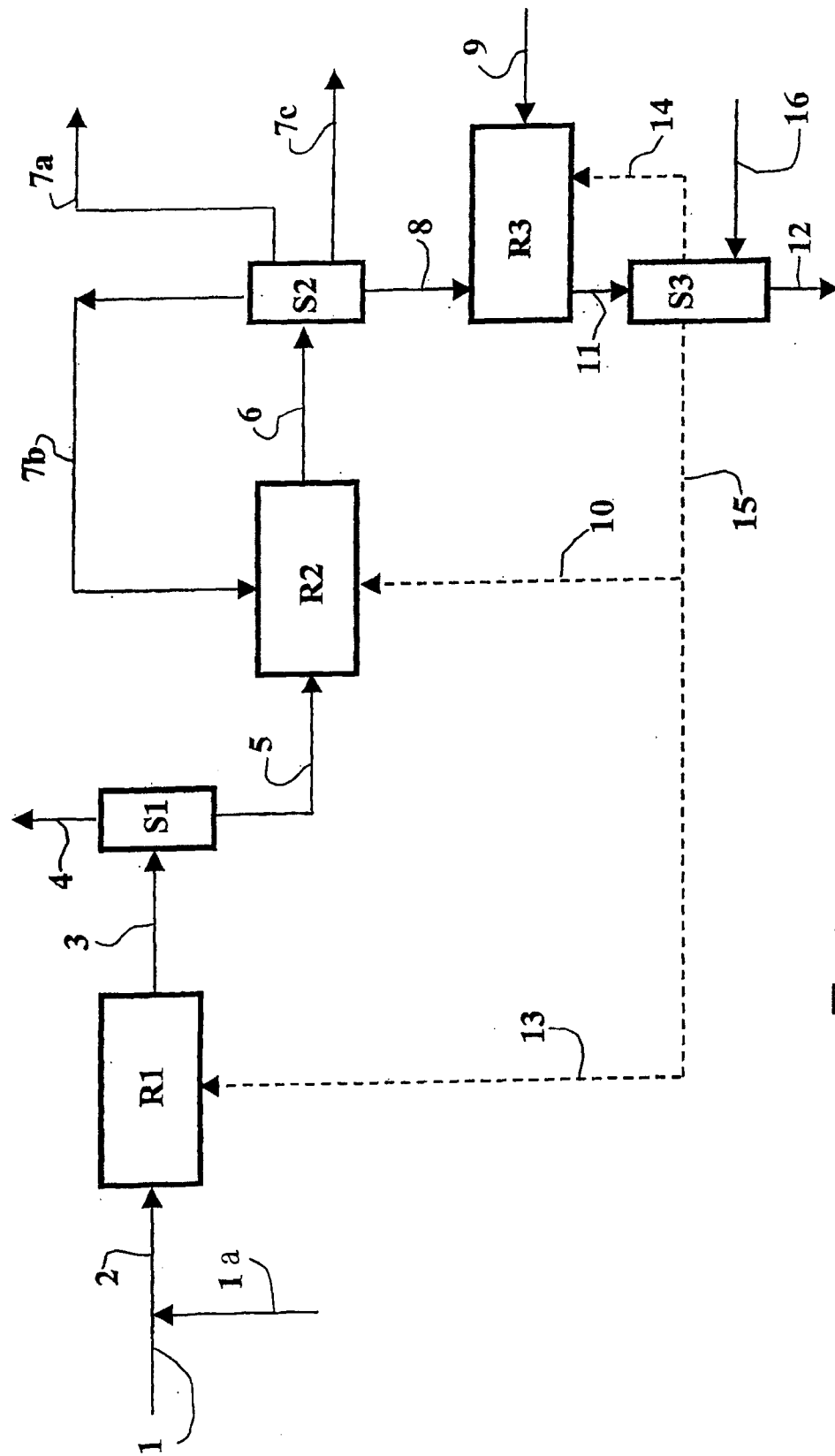


图 1

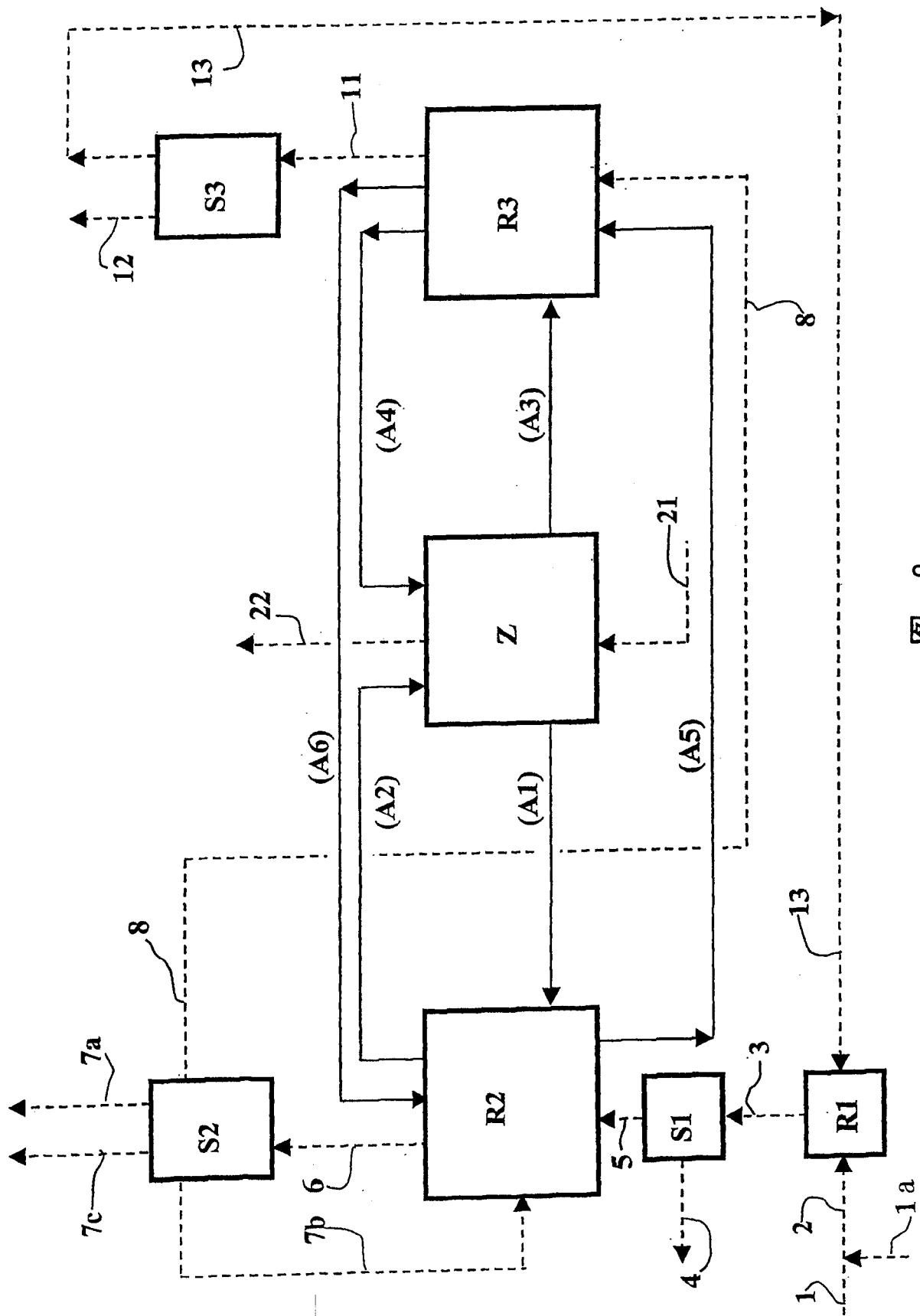


图 2