

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C10G 35/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96103408.4

[43]公开日 1997 年 10 月 1 日

[11] 公开号 CN 1160746A

[22]申请日 96.3.21

[71]申请人 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

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72]发明人 俞祥麟 霍永清 张正仁

张淑琴 王泽育 施文元

邹康实 钟乐桑 崔素新

路 焰 岳 华

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

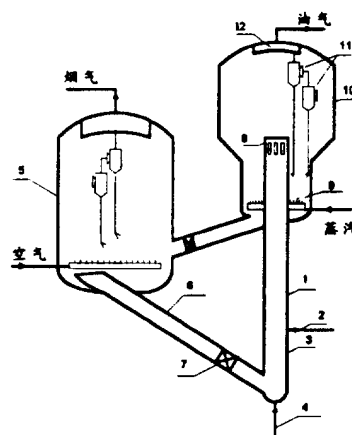
代理人 曹诗健

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 提高低品质汽油辛烷值的催化转化方法

[57]摘要

本发明是一种提高低品质汽油馏分辛烷值的催化转化方法，其特点是在催化裂化提升管反应器的裂化原料入口端的下部任何部位注入低辛烷值汽油，使其与来自再生器的高温催化剂接触。在一定的反应条件下发生汽油改质反应，所生成的含微量焦炭和反应油气的混合物向上提升，再与喷入的裂化原料接触，在裂化条件下反应生成含炭的待生催化剂和反应油气混合物，然后进行分离、再生。本发明只需对催化裂化提升管装置进行部分改进即可得到一种操作简便并能较大幅度提高低品质汽油辛烷值的方法。



权 利 要 求 书

1. 一种提高低品质汽油馏分辛烷值的催化转化方法, 包括提升管反应段、催化剂分离段和催化剂的再生段, 其特征在于提升管反应段采用两段进料的方式, 具体步骤包括:

a. 低品质汽油馏分在提升管反应器的第一反应段与来自再生器的高温催化剂接触, 在反应温度 $600\sim 730^{\circ}\text{C}$ 、重量空速 $1\sim 180$ 、剂油比 $6\sim 180$ 的条件下发生汽油改质反应, 生成第一个具有含微量炭的催化剂和反应油气物流;

b.(a)步第一个物流向上提升, 与第二反应段注入的裂化原料接触, 在裂化条件下反应生成第二个具有含炭待生催化剂和反应油气物流;

c. 将(b)步生成的第二个物流输入到分离段, 使待生催化剂和反应油气进行分离, 反应油气去分馏、吸收、稳定系统, 待生催化剂去再生器再生, 再生后的催化剂返回(a)步循环使用。

2. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于所述的(a)步低品质汽油馏分的注入点为第二反应段裂化原料进料点以下的任何部位。

3. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于所述的第二反应段进料点为常规的提升管反应器裂化原料的进料位置。

4. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于所述的(a)步反应条件为: 温度 $660\sim 720^{\circ}\text{C}$, 剂油比 $36\sim 80$, 重量空速 $10\sim 100\text{ 时}^{-1}$ 。

5. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于所述的(a)步低品质汽油包括直馏汽油、焦化汽油、减粘汽油、加氢精制汽油、加氢裂化汽油、重整抽余油中的任何一种或其两种以上的混合油。

6.按照权利要求1所述的方法,其特征在于所述的(b)步的裂化原料包括轻柴油、减压瓦斯油、减压渣油、常压渣油、焦化瓦斯油、脱沥青油和原油在内的任何一种或其混合油。

7.按照权利要求1所述的方法,其特征在于所述的催化剂包括ZSM-5、含稀土五元环高硅沸石以及REY、高硅Y沸石中的一种或其混合物为活性组分的固体酸催化剂。

8.按照权利要求1所述的方法,其特征在于第一反应段可以采用比第二反应段更大内径的反应管,保证第一个物流的平均线速大于0.1米/秒。

说明书

提高低品质汽油辛烷值的催化转化方法

本发明属于流化催化转化方法。更具体地说，本发明是在采用含分子筛催化剂的催化裂化提升管反应器的下部注入辛烷值较低的低品质汽油，使其发生催化改质反应，以达到提高辛烷值的目的。

提高汽油辛烷值的最常用的方法是加入四乙基铅抗爆剂，但由于含铅汽油燃烧后的废气严重污染大气，因此各国都在限制使用含铅汽油，发展低铅汽油和无铅汽油。石油加工中的直馏汽油、焦化汽油、减粘裂化汽油、加氢裂化汽油等属于低辛烷值汽油，这些低品质汽油即使与具有高辛烷值组分的汽油如催化裂化汽油调合也难于达到90号汽油。因此有些辛烷值较低的汽油如直馏汽油是通过催化重整的方法来提高其辛烷值。或是与其它具有高辛烷值组分的汽油调合；对于含硫、氮和烯烃的汽油如焦化汽油、减粘汽油须先经加氢精制，然后才能进重整装置。这样就使得加工流程变得更加复杂。

流化催化裂化(FCC)也是生产高辛烷值汽油组分的重要的石油加工装置。特别是分子筛催化剂和提升管反应器应用以后，催化汽油研究法辛烷值可达90以上。为了得到更多的高辛烷值汽油，其工艺方法也在不断的改进。例如USP 4869807提出将原料分成多路喷入提升管的不同位置即分路喷射进料，以提高汽油辛烷值和增加烯烃收率，但是该方法的汽油辛烷值提高的幅度不大；还有采取改进FCC装置来提高低品质汽油的辛烷值。如USP 3784463采用两根或两根以上的多提升管反应器，其中一根提升管输入低品质汽油，在一定的条件下使其发生催化改质

反应，该方法设备和操作都比较复杂，而且汽油辛烷值提高的幅度也不大。

本发明的目的就是利用含有分子筛催化剂的催化裂化提升管装置，进行部分改进即可得到一种操作简便并能够较大幅度提高低品质汽油辛烷值的方法。

本发明的主要方案：

渣油催化裂化装置一般把提升管的进料位置提高几米，下部为催化剂预提升段，催化剂在此处提前加速，以达到催化剂分布均匀和使原料充分混合的目的，但是与此同时，在提升管进料位置的下部形成了一个高温段，本发明就是利用此高温段，将不易裂化的低品质汽油输入该部位，与来自再生器的新再生的高温催化剂接触，在高温和高剂油比的条件下发生汽油改质反应，大幅度提高其辛烷值，并同时生产部分液化气。具体操作步骤包括：

1. 低辛烷值汽油馏分在提升管反应器的第一反应段与来自再生器的新再生的高温催化剂接触，在反应温度 $600\sim 730^{\circ}\text{C}$ 、重量空速 $1\sim 180\text{h}^{-1}$ 、剂油比 $6\sim 180$ 的条件下发生汽油改质反应，生成第一个具有含微量炭的催化剂和反应油气的物流；

- 2.(1)步第一个物流向上提升，与第二反应段注入的裂化原料接触，在裂化条件下反应，生成第二个具有含炭的待生催化剂和反应油气的物流；

3. 将(2)步生成的第二个物流输入到分离段，使待生催化剂和反应油气分离，待生催化剂去再生器再生，再生后的催化剂返回(1)步循环使用。

下面结合流程图详细描述本发明的特点。

附图为本发明的流程示意图。

由附图可知，低品质汽油从常规的FCC提升管1的进料喷咀2下部第一反应段包括3和底部4的任何部位注入，与从再生器5通过斜管6和滑阀7来的660~750℃再生催化剂接触，在反应温度600~730℃(最好660~720℃)、重量空速1~180h⁻¹(最好10~100h⁻¹)、剂油比6~180(最好36~80)的条件下发生汽油改质反应，生成包括反应油气和含微量炭的催化剂的第一个物流；将第一个物流向上提升至提升管的第二反应段即常规的裂化原料进料喷咀2处，与裂化原料接触，在通常的催化裂化条件下发生裂化反应，生成待生催化剂和包括第一段汽油改质反应生成的反应油气的混合油气即第二个物流；第二个物流经提升管1出口的快速分离器8进行初步分离，大部分催化剂进入汽提段9，油气和少部分催化剂进入沉降器10顶的旋风分离器11进行分离，油气由沉降器10顶集气室12进入分馏系统。待生催化剂由旋风分离器向下进入汽提段9，汽提后的待生催化剂进入再生器5烧焦再生，再生后的催化剂返回提升管1第一反应段循环使用。

所述的第一反应段低品质汽油的注入点为第二反应段常规FCC提升管反应器进料位置以下包括提升管底部的任何部位。

所述的低品质汽油包括直馏汽油、焦化汽油、减粘汽油、加氢精制汽油、加氢裂化汽油、重整抽余油中的一种或其混合油。

所述的裂化原料包括轻柴油、减压瓦斯油、减压渣油、常压渣油、焦化瓦斯油、脱沥青油和原油在内的任何一种或其混合油。

本发明第二段反应条件可以采用常规的重油催化裂化条件, 还可以采用CN 87105428和CN 91108425.8(下称MGG)专利技术的反应条件。

本发明所采用的固体酸催化剂是以ZSM-5、含稀土五元环高硅沸石以及REY、包括超稳Y在内的高硅Y沸石中的一种或其混合物为活性组分的催化剂, 包括CN 87105428专利采用八面沸石、稀土离子交换的八面沸石、经过化学和/或稳定化处理的八面沸石或其混合物为活性组分的催化剂以及CN 91108425.8专利采用的ZSM-5、REY和高硅Y三种沸石为活性组分的催化剂, 还可以是CN 1085885A专利申请采用的含稀土五元环高硅沸石、REY和高硅Y三种沸石为活性组分的催化剂。

本发明的提升管反应器的常规裂化原料喷油嘴以下管线(即第一反应段)可以采用粗管, 其管径的确定以第一物流的平均线速大于0.2米/秒, 以形成快速床反应段, 增加汽油改质反应时间, 提高转化深度。

本发明的主要优点:

1. 本发明的方法无需增加新装置和设备, 可以较大幅度提高低品质汽油的辛烷值。马达法辛烷值可提高18个单位以上, 研究法辛烷值可提高25个单位以上, 改质汽油和裂化生成的汽油可以达到90号无铅汽油的标准。

2. 本发明的方法注入的汽油可以全部或部分代替提升管反应器的预提升蒸汽, 不仅降低能耗, 而且还降低催化剂的水热失活速度。

3. 本发明的方法注入汽油时升温、汽化和反应需要很多的热量，但生成的焦炭却很少，这样不但可以增加装置的剂油比，而且还可以增加装置的处理能力或多掺炼一些渣油。

下面用实例进一步描述本发明的特点。实例中所用的低品质汽油性质见表1。所用的催化剂见表2。

实例1

在小型固定流化床试验装置上，使用催化剂A，在680℃、120 KPa、重量空速30~35和在不同剂油比下，对管输直馏汽油进行催化改质试验，结果见表3。

由表3看出，采用本发明，在剂油比18时对管输直馏汽油改质，可使汽油马达法辛烷值提高20.7单位，研究法辛烷值提高26.8个单位。

实例2

本实例是在小型固定流化床试验装置上，采用催化剂B，在680℃、120 KPa、重量空速30~35，和不同的剂油比下，对管输直馏汽油进行催化改质试验，结果见表4。

由表4看出，在剂油比19条件下，汽油马达法辛烷值提高18.7个单位，研究法辛烷值提高25.8个单位。

实例3

本实例是在加工蜡油掺炼油的催化裂化装置上，采用本发明的方法，使用催化剂C，其操作条件：温度为520℃，压力为140 KPa，剂油比6.3。结果见表5。

由表5看出，直馏汽油经改质后与常规FCC的催化汽油一起出装置，其辛烷值马达法在80以上，研究法达90以上，可直接作为90号汽油出厂。

实例4

本实例是在加工石蜡基常压渣油的MGG装置上采用本发明的方法进行试验，使用催化剂A，操作条件：反应温度532℃，压力126 KP，剂油比6.5。结果见表6。

由表6看出，直馏汽油改质后，马达法辛烷值达78.3，研究法辛烷值达92.4。

实例5

本实例是在小型固定流化床试验装置，采用催化剂A和B对大庆直馏汽油和大庆焦化汽油进行改质试验。操作条件：温度680℃，压力120 KP，重量空速2.79~3.07，剂油比25~30。结果见表7。

由表7看出，大庆直馏汽油改质后，马达法辛烷值提高14单位以上，研究法辛烷值提高20以上；大庆焦化汽油马达法辛烷值提高18个单位，研究法辛烷值提高24个单位以上。

实例6

本实例是在小型固定流化床试验装置上，采用催化剂A在690℃、120 KP、重量空速180、剂油比180(相当于提升管底部至常规FCC裂化原料油喷入点约80%处注入汽油)的条件下，对管

输直馏汽油及管输焦化汽油进行催化改质试验。试验结果见表8。

由表8数据可知，改质后的汽油辛烷值都有较大幅度的提高。

实例7

本实例的试验条件除温度685℃、剂油比100(相当于提升管底部至常规FCC裂化原料油喷入点50%处注入汽油)外，其它条件同实例6。实验结果见表9。

由表9可知，管输直馏汽油和管输焦化汽油改质后，汽油辛烷值都有较大幅度的提高。

实例8

本实例是在小型固定床试验装置上采用较低的空速和剂油比的条件下进行试验。具体条件：使用催化剂A，反应温度680℃，压力120 KP，重量空速5，剂油比10。试验结果见表10。

由表10数据可知，采用本发明的方法，在较低的空速和剂油比的条件下同样可使低品质汽油辛烷值有较大的提高。

表1 汽油原料性质

项目	大庆直馏 汽油	管输直馏 汽油	大庆焦化 汽油	管输焦化 汽油
密度, 20℃ g/cm ³	0.7432	0.7469	0.7414	0.7413
S, ppm	—	158.9	100	4200
N, ppm	—	2.2	140	200
馏程, ℃				
初馏点	60	66	62	57
10% 点	97	94	89	91
50% 点	141	123	127	129
90% 点	184	153	162	167
干点	205	177	192	192
辛烷值				
RON	45.7	58.2	52.3	64
MON	43.7	56.3	50.3	62

表2 催化剂性质

项 目	催 化 剂		
	A	B	C
化学组成, m%			
Al ₂ O ₃	44.6	44.1 - 45.2	42.9
Na ₂ O	0.13	0.26	0.18
SO ₄ ⁼	1.40		0.85
Fe ₂ O ₃	0.43	0.41	0.49
物理性质:			
比表面, m ² /g	232		
孔体积, ml/g	0.36	204	206
表观密度, g/cm ³	0.62	0.31	0.20
磨损指数, %h ⁻¹	2.5	0.6	0.84
筛分组成, m%		2.3	0.7
0-40 μm	13.1	16.1	11.1
40-80 μm	54.9	54.1	51.6
780 μm	32.0	29.8	37.3

表3

项目	剂 油 比		
	18	20	32
产品分布 m%			
H ₂ -C ₂	10.48	10.60	11.24
C ₃ -C ₄	27.42	30.48	34.75
汽油	56.27	53.97	48.93
柴油	2.25	1.26	1.29
焦炭	3.58	3.69	3.79
总计	100	100.00	100.00
汽油辛烷值			
MON	77.0	-	-
RON	85.0	-	-
重量空速 h ⁻¹	30.7	32.1	34.9

表 4

项目	剂 油 比		
	19	22	30
产品分布 m%			
H ₂ -C ₂	10.47	10.76	12.12
C ₃ -C ₄	24.09	26.66	30.30
汽油	62.02	58.63	53.35
柴油	0.86	1.38	1.63
焦炭	2.56	2.57	2.60
总计	100.00	100.00	100.00
汽油辛烷值			
MON	75.0	-	-
RON	84.0	-	-
重量空速 h ⁻¹	30.4	32.7	34.8

表5

项 目	本发明	常规FCC	直接调合
进料构成。万吨/年			
中间基蜡油掺21%的 减压渣油	100.00	100.00	
直馏汽油	10.00		
催化汽油: 直馏汽油(重)		-	52.2: 10.0
产品构成。万吨/年			
干气	4.86	3.81	
液化气	13.23	10.49	
汽油	57.83	52.20	
轻柴油	16.72	16.49	
油 浆	9.95	9.95	
焦炭	7.41	7.06	
汽油辛烷值			
MON	80.2	80.5	76.6
RON	92.6	93.4	87.7

表6

项 目	本 发 明	MGG	直接调合
进料构成			
常压渣油, m%	88.81	100.00	
直馏汽油, m%	11.19		
MGG汽油: 直馏汽油(重)			33.4: 10.0
产品产率, m%			
干气	4.47	4.36	
液化气	23.16	22.05	
汽油	38.25	37.37	
轻柴油	20.66	23.11	
重油	5.62	4.02	
焦炭	7.32	8.42	
损失	0.52	0.67	
汽油辛烷值			
MON	92.4	93.4	88.2
RON	78.3	79.1	77.2

表 7

催化 剂	A		B	
原 料 油	大庆直馏汽 油	大庆焦化汽油	大庆直馏汽油	大庆焦化汽 油
产品分布,m%				
H ₂ -C ₂	15.42	14.68	15.93	15.33
C ₃ -C ₄	38.34	87.56	37.45	36.64
汽 油	42.15	40.68	41.54	40.85
柴 油	0.57	1.28	1.08	0.98
焦 炭	3.92	5.80	4.00	6.20
总 计	100.00	100.00	100.00	100.00
汽油辛烷值				
MON	58.1	68.5	58.4	68.2
RON	66.1	76.5	66.4	76.2
重量空速, h ⁻¹	27.9	30.4	28.1	30.7
剂 油 比	25	25	28	30

表8

原料油	管输直馏汽油	管输焦化汽油
产品分布, m%		
H ₂ -C ₂	11.9	11.6
C ₃ -C ₄	27.1	26.3
汽油	57.0	56.5
柴油	1.4	1.6
焦炭	2.6	4.0
总计	100.0	100.0
汽油辛烷值		
MON	76.5	78
RON	84.5	86

表9

原料油	管输直馏汽油	管输焦化汽油
产品分布 m%		
H ₂ -C ₂	10.4	10.1
C ₃ -C ₄	30.7	30.5
汽油	54.0	52.8
柴油	1.8	2.0
焦炭	3.1	4.6
总计	100.0	100.0
汽油辛烷值		
MON	78	78.5
RON	86	88

表 10

原料油	管输直馏汽油	管输焦化汽油
产品分布, m%		
H ₂ -C ₂	14.6	14.3
C ₃ -C ₄	35.2	34.6
汽油	45.0	44.2
柴油	2.0	2.2
焦炭	3.2	4.7
总计	100.0	100.0
汽油辛烷值		
MON	79	79.5
RON	87	88.5

说明书附图

