

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97112931.2

[45]授权公告日 2002 年 4 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1082538C

[22]申请日 1997.6.4 [24]颁证日 2002.4.10

[21]申请号 97112931.2

[30]优先权

[32]1996.6.5 [33]JP [31]163624/96

[32]1997.5.15 [33]JP [31]139102/97

[73]专利权人 日石三菱株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 财团法人石油产业活性化中心

[72]发明人 井野隆 池田悟

[56]参考文献

EP0305720 1989. 3. 8 C10G1118

EP0369536 1990. 5. 23 C10G1105

US5324419 1994. 6. 28 C10G118

审查员 张建国

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 段承恩

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 重质油的流动催化裂化法

[57]摘要

本发明提供一种高温下催化裂化重质油、高收率地获得轻质烯烃的流动催化裂化方法。该方法的特征是，在具有再生区、反应区、分离区和汽提区的流动催化裂化反应装置中，于反应区出口温度为 550 ~ 700 °C、催化剂/油比为 15 ~ 100wt/wt、再生区催化剂稠相温度①和反应区出口温度②的差(①~②)为 150 ~ 5°C 的条件下使重质油与含有超稳定 Y 型沸石的催化剂接触，进行催化裂化。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种重质油的流动催化裂化法，其特征在于，在具有再生区、反应区、分离区和汽提区的流动催化裂化反应装置中，于反应区出口温度为 $550 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 、催化剂/油比为 $15 \sim 100\text{wt/wt}$ 、再生区催化剂稠相温度①与反应区出口温度②之差 $\text{①} - \text{②}$ 为 $150 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 的条件下，使重质油与含有超稳定 Y 型沸石的催化剂接触，进行催化裂化。

2.权利要求 1 记载的重质油的流动催化裂化法，其特征在于，上述的超稳定 Y 型沸石的晶格常数为 $24.45\text{\AA}$ 以下、结晶度在 90% 以上。

重质油的流动催化裂化法

本发明涉及重质油的流动催化裂化法，特别是涉及将重质油裂化后获得乙烯、丙烯、丁烯、戊烯等轻质烯烃的流动催化裂化法（FCC）。

通常的催化裂化，是使石油系的烃与催化剂接触后裂化，可得到主要生成物汽油、少量的 LPG 和裂化轻油，然后通过在空中将堆积在催化剂上的焦炭燃烧除去，使催化剂循环使用。

但最近有这样的动向，即：流动催化裂化装置不是作为汽油制造装置利用，而是作为用作石油化学原料的轻质烯烃的制造装置利用的。利用这样的流动催化裂化装置在石油精制与石油化学工厂高度结合的炼油厂中具有经济上特别的优越性。

另外，从对环境问题的高度关心出发已开始实施对汽车汽油中的烯烃、芳香族化合物含量的限制，或者是必须添加含氧的基材（MTBE 等）。因此可预料到，烷基化物、MTBE 作为替代 FCC 汽油、催化重整汽油的高辛烷值汽油的基材，其需要量将增大。所以必须增加作为这些基材的原料的丙烯、丁烯的生产。

作为通过重质油的流动催化裂化制造轻质烯烃的方法，例如有使催化剂与原料油的接触时间缩短的方法（美国专利 4,419,221 号、美国专利 3,074,878 号、美国专利 5,462,652 号，欧洲专利 315,179A 号）、高温下进行反应的方法（美国专利 4980053 号）、使用ペンタシル型沸石的方法（美国专利 5326465 号、特表平 7 - 506389 号）等。

然而既使用这些方法也不能充分提高轻质烯烃的选择性。例如，高温反应会并发重质油的热裂化，使干（煤）气收率增大。而催化时间缩短的方法，由于氢转移反应被抑制，虽然可以减少轻质烯烃转换成轻质石蜡的比例，但却不能使重质油转换成轻质成分的比例增加。同样，使用ペンタシル型沸石的方法也只是使生成的汽油馏分过裂化后提高了轻质烯烃的收率。因此采用这些单一的技术从重质油高收率地获得轻质烯烃

是困难的。

本发明的目的在于提供因重质油的热裂化产生的氢气、甲烷气、乙烷气等干气量少且轻质烯烃收率高的改进的重质油流动催化裂化法。

本发明人等着眼于在高温下重质油流动催化裂化法中抑制大量产生干气的热裂化、提高轻质烯烃的收率而进行了深入研究，结果发现在高温的特定条件下通过使重质油与催化剂接触可达到上述目的，由此完成了本发明。

即，本发明的重质油的流动催化裂化方法的特征是，在具有再生区、反应区、分离区以及汽提（stripping）区的流动催化裂化反应装置中，在反应区出口温度是 $550 \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、催化剂/油比为 $15 \sim 100\text{wt/wt}$ 、再生区催化剂稠相温度①与反应区出口温度②的差（①-②）为 $150 \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下，使重质油与含有超稳定 Y 型沸石的催化剂接触，进行催化裂化。

以下更详细地说明本发明。

本发明的流动催化裂化法，用重质油作为原料油使用，最好是沸点范围在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的重质油。例如直馏轻油、减压轻油、常压残油、减压残油、热裂化轻油，或将上述这些油氢化精制的重质油等。这些重质油既可单独使用，也可以混合使用，或是在重质油中混合一部分轻质油后使用。

本发明使用的流动催化裂化反应装置，是具有再生区（再生塔）、反应区（反应器）、分离区（分离器）和汽提区的装置。

在反应区，有时是使催化粒子在重质油中流动的流动床上进行，有时是采用催化粒子和重质油在管中一起上升的所谓提升管式（催化）裂化管或是采用催化粒子和重质油在管中一起下降的下流管式（催化）裂化管。本发明中，在保持极短反应（催化）时间时，最好是采用下流管式（催化）裂化管。

下面叙述一下本发明的流动催化裂化法。首先在反应区，使重质油在下面讲到的特定的运转条件下与保持着流动状态的催化剂连续不断地接触，将重质油裂化为以轻质烯烃为主体的轻质的硫氢化合物，然后将催化裂化得到的生成物（裂化产物）和未反应的物质组成的烃气体与催

化剂的混合物送到分离区，在分离区几乎所有的催化剂都从烃气体中分离出来。接着，分离出的催化剂被送到汽提区，可以将生成物、未反应物等的大部分的烃从催化剂粒子除去。而附着有碳质和一部分重质烃的催化剂再从该汽提区被送到再生区。然后，在再生区对附着了该碳质等的催化剂实施氧化处理。经过氧化处理的催化剂就是再生催化剂，催化剂上沉积的碳质和烃类减少了。该再生催化剂在上述反应区可连续地循环。为了抑制在不同情况下产生的不必要的热裂化或过裂化，要将反应生成物在就要进入该分离器前或刚出来后立刻骤冷。

本发明中所说的反应区出口温度就是反应区的出口温度，即裂化生成物与催化剂分离前的温度，或是在分离器这边骤冷时骤冷之前的温度。本发明中反应区出口温度是 $550 \sim 700^{\circ}\text{C}$ ，理想的是 $580 \sim 700^{\circ}\text{C}$ ，最理想的是 $600 \sim 680^{\circ}\text{C}$ 。若是在比 550°C 还低的温度下则不能以高收率获得轻质烯烃，而在 700°C 以上的高温下重质油的热裂化变得显著，其结果是干气的产生量增多，这是我们所不希望的。

本发明中所说的再生区催化剂稠相温度，是指在再生区以浓稠状态流动的催化剂就要从再生区出来的温度。本发明中再生区催化剂稠相的温度理想的是 $600 \sim 770^{\circ}\text{C}$ ，更理想的是 $650 \sim 770^{\circ}\text{C}$ ，最理想的是 $670 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 。

本发明中再生区催化剂稠相温度①比反应区出口温度②高，其差值（① - ②）为 $150^{\circ} \sim 5^{\circ}\text{C}$ ，理想的是 $150 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ，最理想的是 $100 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。温度差若超过 150°C ，则在反应区出口温度固定时，再生区催化剂稠相温度变高，原料油在反应区入口处与高温的催化剂接触，原料油的热裂化变得显著，干气产生量增多。而另一方面若温度差小于 5°C ，则催化剂/油比变大，不实用。

本发明中，催化剂/油比（催化剂循环量（ ton/h ）和原料油供给速度（ ton/h ）的比）为 $15 \sim 100\text{wt/wt}$ ，理想的是 $25 \sim 80\text{wt/wt}$ 。该比值小于 15 时，从热平衡方面来看，再生区催化剂稠相的温度变高，使催化剂很快失活，同时由于原料油与高温的催化剂接触，原料油热裂化产生很多干气，这是所不希望的。而比值大于 100 时，催化剂循环量增多，为了确保催化剂在再生区的再生所必需的滞留时间，导致再生区的体积

过大，这也是所不希望的。

在本发明的流动催化裂化反应装置的操作条件中，除上述的条件以外并没有特别限定，但最好是在反应压力为 $1 \sim 3\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、接触时间为 2 秒钟以下的条件下运转。接触时间最好是在 0.5 秒以下。这里讲的催化时间是指从再生催化剂与原料油接触之后一直到在分离区催化剂与裂化生成物被分开的时间，或是裂化生成物等在分离区这边骤冷时直至被骤冷的时间。

本发明中， δ 焦碳（堆积在处于汽提区出口的催化剂上的焦碳量（wt %）与堆积在处于再生区出口的催化剂上的焦碳量（wt %）之差）的理想值是 $0.05 \sim 0.6\text{wt} \%$ ，更理想的为 $0.1 \sim 0.3\text{wt} \%$ 。 δ 焦碳大于 $0.6\text{wt} \%$ 时，从热平衡方面考虑，因为再生区催化剂稠相的温度变高，所以催化剂很快失活，同时由于原料油与高温的催化剂接触，原料油热裂化产生的干气量增多，这是所不希望的，而 δ 焦碳小于 $0.05\text{wt} \%$ 时，要保持装置的热平衡变得困难了，这也是所不希望的。

本发明中使用的催化剂中，作为活性成分所含有的超稳定 Y 型沸石，其晶格常数理想的是在 $24.45\text{\AA}$ 以下，更理想的是 $24.40\text{\AA}$ ，最理想的是 $24.35 \sim 24.25\text{\AA}$ ，其结晶度在 90 % 以上，更理想的是 95 % 以上，最理想的是 98 % 以上。而这一超稳定 Y 型沸石的晶格常数是依据 ASTM D - 3942 - 80 测定的值。当超稳定 Y 型沸石的晶格常数大于 $24.45\text{\AA}$ 时，焦碳选择性变差，不能维持低的 δ 焦碳。而结晶度低于 90 % 时，耐热性变差，催化剂消耗量增大，这是所不希望的。

本发明所用的催化剂含有作为活性成分的超稳定 Y 型沸石和作为其支持母体的杂矿石（matrix）。杂矿石例如有：陶土、蒙脱石、埃洛石、膨润土等粘土类、氧化铝、二氧化硅、氧化硼、氧化铬、氧化镁、氧化锆、二氧化钛、硅石·氧化铝等无机多孔氧化物等。

本发明中使用的催化剂中超稳定 Y 型沸石的含量理想的是 $5 \sim 50\text{wt} \%$ ，更理想的是 $15 \sim 40\text{wt} \%$ 。

本发明中所用催化剂，除了超稳定 Y 型沸石以外，也可使用比该 Y 型沸石孔径更小的结晶性的氧化铝硅酸盐沸石或硅铝磷酸盐（SAPO）的混合物。例如，这样的沸石或 SAPO 有 ZSM - 5、 β 、 ω 、SAPO -

5、SAPO-11、SAPO-34等。这些沸石或SAPO既可以包含在含有超稳定Y型沸石的催化剂粒子中，也可以包含在别的粒子中。

本发明所用催化剂，最好是松密度在0.5 ~ 1.0g/ml、平均粒径在50 ~ 90 μ m、表面积在50 ~ 350m²/g、细孔容积在0.05 ~ 0.5ml/g的范围内。

本发明所用催化剂可以通过常规的方法制造。例如，向硫酸中滴入水玻璃的稀释液（SiO₂浓度=8 ~ 13%），得到pH2.0 ~ 4.0的硅溶胶。向该硅溶胶中加入超稳定Y型沸石和陶土混炼，用200 ~ 300℃的热风喷雾干燥。这样得到的喷雾干燥产物用0.2%硫酸铵洗涤后，在80 ~ 150℃的烘箱中干燥，再进一步于400 ~ 700℃烧制，可得到催化剂。

下面根据实施例说明本发明，但本发明并不受这些例子的限制。

实施例1

向40%硫酸3, 370g中滴入21, 550g JIS3号水玻璃的稀释液（SiO₂浓度=11.6%），得到pH3.0的硅溶胶，然后向该硅溶胶中加入超稳定Y型沸石（晶格常数是24.28Å、结晶度98%、东ノ一（株）制：HSZ-370HUA）3,500g和陶土4,000g混炼，用250℃热风喷雾干燥。然后用50升的0.2%硫酸铵洗涤该喷雾干燥产物，再于110℃烘箱中干燥，进一步在600℃下烧制，得催化剂A。其中催化剂A中的沸石含量为35wt%。

在绝热型的下流管型的FCC试验装置中评价上述催化剂A。装置规模是：物料量（催化剂量）2kg、原料油进料量1kg/h，运转条件是：反应压力1.0kg/cm²G、催化时间0.4秒，反应区出口温度650℃、催化剂/油比30wt/wt，再生区催化剂稠相温度720℃。原料油是中东系的脱硫VGO。而在将催化剂A充填入装置前先进行模拟平衡，即在800℃用100%蒸汽进行6小时汽蒸，结果如表1所示。

实施例2

除了反应区出口温度为550℃、催化剂/油比为40wt/wt、再生区催化剂稠相温度为630℃以外，用与实施例1相同的运转条件、原料油、装置、催化剂的前处理方法来评价与实施例1相同的催化剂A。结果如表1所示。

比较例 1

用与实施例 1 相同的反应区的出口温度和试验装置，评价市售催化剂 OCTACAT (W.R.Grace 社制)。OCTACAT 中所含沸石的晶格常数为 $24.50\text{\AA}$ 。在 OCTACAT 装入装置之前进行模拟平衡，即在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 100 % 蒸汽中汽蒸 6 小时。反应区出口温度 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，催化剂/油比为 10wt/wt，再生区催化剂稠相温度为 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而原料油、反应压力和催化时间与实施例 1 一样，结果如表 1 所示。

比较例 2

在运转条件为反应区出口温度 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、催化剂/油比 12wt/wt 和再生区催化剂稠相温度 $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下，评价与实施例 1 相同的催化剂 A。而原料油、装置、催化剂的前处理方法、反应压力和催化时间与实施例 1 一样。结果如表 1 所示。

比较例 3

使用在实施例 1 中用的超稳定 Y 型沸石，除了其含量为 70 % 以外，用与实施例 1 同样的方法制备催化剂，得催化剂 B。

用与实施例 1 相同的装置评价催化剂 B。运转条件是：反应压力 $1.0\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、催化时间 0.4 秒、反应区出口温度 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、催化剂/油比 12t/wt，再生区催化剂稠相温度是 $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。结果如表 1 所示。

比较例 4

除了反应区出口温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、催化剂/油比为 37wt/wt、再生区催化剂稠相温度为 $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以外，使用与实施例 1 同样的运转条件、原料油、装置、催化剂的前处理方法来评价与实施例 1 相同的催化剂 A。结果如表 1 所示。

表 1

	实施例		比较例			
	1	2	1	2	3	4
催化剂	A	A	OCTACAT	A	B	A
反应区出口温度℃	650	550	650	550	650	500
再生区催化剂稠相温度℃	720	630	820	680	810	610
催化剂/油比 wt/wt	30	40	10	12	12	37
转化率 wt%	86.5	87.2	85.2	64.3	84.2	80.2
(原料油→裂化生成物)						
收率 wt %						
干(煤)气(H ₂ , C ₁ , C ₂)	12.2	1.9	18.8	2.1	18.5	1.3
丙烯	13.6	9.3	11.1	4.2	11.0	6.9
丁烯	15.7	16.4	10.6	5.8	10.2	11.9
丙烷、丁烷	1.3	4.7	1.9	2.5	1.5	6.0
汽油(C ₅ :沸点 204 ℃)	36.8	49.5	35.4	43.2	35.8	49.7
LCO(沸点 204 - 343 ℃)	8.1	8.8	8.8	16.5	9.1	12.7
HCO(沸点 343 ℃ 以上)	5.4	4.0	6.0	19.2	6.8	7.1
焦炭	6.9	4.4	7.4	3.5	7.2	4.3
δ 焦炭 wt %	0.23	0.11	0.74	0.29	0.6	0.12

*表中 C₁ 代表甲烷气、C₂ 代表乙烷气、LCO 代表轻质催化裂化油、HCO 代表重质催化裂化油。

由以上结果可知, 反应区出口温度高、催化剂/油比大的条件下进行反应的例子中, 因原料油热裂化产生的氢气、甲烷气、乙烷气等干气的量少, 轻质烯烃的收率增高。

利用本发明的重质油的流动催化裂化法可以使因重质油热裂化产生的干气量减少, 而使轻质烯烃的收率提高。