

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 4/06 (2006.01)  
C07C 11/06 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710179418.3

[43] 公开日 2009年6月17日

[11] 公开号 CN 101456782A

[22] 申请日 2007.12.13

[21] 申请号 200710179418.3

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化  
工科学研究院

[72] 发明人 刘宪龙 许友好 马建国 崔守业

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 王景朝 庞立志

权利要求书2页 说明书12页

### [54] 发明名称

一种提高催化转化过程丙烯产量的方法

### [57] 摘要

一种提高催化转化过程丙烯产量的方法，预热的原料油进入包括两个反应区的反应器内，富含C4馏分的气态烃注入第一反应区的底部或/和第二反应区的底部，在水蒸汽存在下与热的裂化催化剂接触进行反应，分离反应产物和待生催化剂，反应产物经分馏系统进一步分离为富含丙烯、C4馏分的气体产物及汽油、柴油等液体产物，待生催化剂经汽提进入再生器，经烧焦后循环使用。该方法可以处理不同工艺技术加工产出的富含C4的烃馏分，在不影响催化转化工艺原来产品分布的前提下，多产小分子烯烃特别是丙烯。

1、一种提高催化转化过程丙烯产量的方法，预热的原料油进入包括两个反应区的反应器内，在水蒸汽存在下与热的裂化催化剂接触进行反应，分离反应产物和待生催化剂，反应产物经分馏系统进一步分离为富含丙烯、C4 馏分的气体产物，待生催化剂经汽提进入再生器，经烧焦后循环使用，其特征在于富含 C4 馏分的气态烃注入第一反应区的底部或/和第二反应区的底部。

2、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述反应条件如下：第一反应区温度为 500~700℃，第一反应区的反应时间为 0.5~2.0 秒，第二反应区温度为 450~550℃，第二反应区的反应时间为 2~30 秒，催化剂与原料油的重量比为 3~15:1，水蒸汽与原料油的重量比为 0.03~0.3:1，压力为常压~450 千帕。

3、按照权利要求 1 的方法，其特征在于气体产物中的 C4 馏分回炼作为富含 C4 馏分的气态烃原料。

4、按照权利要求 1 的方法，其特征在于待生催化剂经汽提后，一部分经催化剂外循环管进入第二反应区，另一部分进入再生器再生。

5、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述原料油选自不同沸程的石油馏分、渣油、原油中的一种或几种。

6、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述富含 C4 馏分的气态烃是指以 C4 馏分为主要成分的常温、常压下以气体形式存在的低分子碳氢化合物，包括 C4 及其以下的烷烃、烯烃及炔烃。

7、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述富含 C4 馏分的气态烃与原料油的重量比为 0.03 ~ 0.1:1，优选 0.05 ~ 0.08:1。

8、按照权利要求 1 的方法，其特征在于当富含 C4 馏分的气态烃注入第一反应区的底部时，催化剂先与富含 C4 馏分的气态烃接触，反应温度为 600 ~ 700℃，反应时间 0.1 ~ 10 秒；C4 馏分反应物流、催化剂再与原料油在第一反应区进一步接触、反应。

9、按照权利要求 1 的方法，其特征在于当富含 C4 馏分的气态烃注入第二反应区的底部时，富含 C4 馏分的气态烃与来自第一反应区的催化剂、反应物流接触，反应温度为 450 ~ 550℃，反应时间为 0.1 ~ 10 秒；反应物流、催化剂在第二反应区进一步接触、反应。

10、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述催化剂选自所有类型的常规催化剂，其活性组分选自含或不含稀土的 Y 或 HY 型沸石、含或不含稀土的超稳 Y 型沸石、ZSM-5 系列沸石或用其它方法制得的具有五元环结构的高硅沸石中的一种、两种或三种的催化剂，以及无定型硅铝催化剂。

11、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述反应器选自等直径提升管、等线速提升管、流化床或变径提升管中之一，或者是由等直径提升管-流化床构成的复合反应器。

## 一种提高催化转化过程丙烯产量的方法

### 技术领域

本发明属于在不存在氢的情况下石油烃的催化转化方法，更具体地说，是一种丙烯产量的催化转化方法。

### 背景技术

乙烯、丙烯和丁烯等小分子烯烃是最基本的有机合成原料。目前世界上小分子烯烃的生产主要采用蒸汽裂解方法，但蒸汽裂解装置的装置费用很高，不容易建造；另外由于高温裂解炉易结焦，因此蒸汽裂解装置只能以天然气、石脑油和轻柴油等作为原料，并且还副产一定量的芳烃。由于我国的原油较重，石脑油等轻油收率较低，蒸汽裂解和催化重整的原料供需矛盾日益严重。催化裂化是我国重油轻质化的主要的二次加工工艺，由于CN1078094C可以大幅度降低催化裂化装置汽油产品中的烯烃含量，因而很多催化裂化装置采用了该专利技术。该专利技术的小分子烯烃产率较低，一般丙烯重量产率仅3~5%，乙烯产率则更低。因此，提高采用该专利技术的催化转化装置的低碳烯烃产率将会带来巨大的经济效益。

下面两篇专利申请涉及到制取低碳烯烃的催化转化方法。

CN1031834A公开了一种制取低碳烯烃的烃类催化转化方法，以不同沸程的石油馏分如汽油、煤油、柴油、减压瓦斯油，或其混合馏分以及渣油、原油为原料，在流化床或移动床反应器中使用固体催化剂进行催化转化反应，可以得到丁烯和丙烯产率为40重%。

CN1085885A中公开了一种多产液化气和汽油的方法，采用的原料选自一次加工馏分油：汽油、柴油、减压蜡油、渣油；掺有部分焦化蜡油、脱沥青油或其它二次加工馏分油的一次加工馏分油或其混合物；原油。在提升管或流化床内与含有稀土五元环高硅沸石、REY和高硅Y三种沸石的固体酸催化剂接触，反应条件如下：反应温度480~550℃、压力130~350千帕、重时空速1~150小时<sup>-1</sup>、剂油比为4~15、水蒸汽与原料烃的重量比为0.05~0.21:1，反应产物中液化气收率为30~40重%。

综上所述，现有技术中尚没有涉及利用C4组分提高采用CN1078094C技术的催化转化装置低碳烯烃的工艺过程。

## 发明内容

本发明的目的是在现有技术 CN1078094C 的基础上,提供一种提高催化转化过程丙烯产量的方法。

本发明的特点是使用的反应器包括两个反应区,其中下部的第一反应区为一次裂解反应区,反应温度较高,物料停留时间较短,而上部的第二反应区为二次反应区,该区的反应温度较低,物料停留时间较长,物料进行烷基化反应和氢转移反应,提高汽油组成中异构烷烃的含量。

本发明提供的技术方案如下:预热的原料油进入包括两个反应区的反应器内,富含 C4 馏分的气态烃注入第一反应区的底部或/和第二反应区的底部,在水蒸汽存在下与热的裂化催化剂接触进行反应,分离反应产物和待生催化剂,反应产物经分馏系统进一步分离为富含丙烯、C4 馏分的气体产物及汽油、柴油等液体产物,待生催化剂经汽提进入再生器,经烧焦后循环使用。

该方法的反应条件如下:第一反应区温度为 500~700℃,第一反应区的反应时间为 0.5~2.0 秒,第二反应区温度为 450~550℃,第二反应区的反应时间为 2~30 秒,催化剂与原料油的重量比(以下简称剂油比)为 3~15:1,水蒸汽与原料油的重量比(以下简称水油比)为 0.03~0.3:1,压力为常压~450 千帕。

一种优选的技术方案为:气体产物中的 C4 馏分回炼作为富含 C4 馏分的气态烃原料。

另一种优选的技术方案为:待生催化剂经汽提后,一部分经催化剂外循环管进入第二反应区,另一部分进入再生器再生。

该方法适用的原料油选自不同沸程的石油馏分、渣油、原油中的一种或几种。具体地说,它们是一次加工馏分油,包括汽油、柴油、减压蜡油、渣油;两种或两种以上的上述一次加工馏分油的任意比例的混合物;掺有 30 重%以下的焦化蜡油和/或脱沥青油的一次加工馏分油;原油。

所述富含 C4 馏分的气态烃是指以 C4 馏分为主要成分的常温、常压下以气体形式存在的低分子碳氢化合物,包括 C4 及其以下的烷烃、烯烃及炔烃。它可以是来自本装置、催化裂解装置或常顶瓦斯气体的富含 C4 馏分的气态烃产品,也可以是其它炼油或化工过程所生产的富含 C4 馏分的气态烃。在所述富含 C4 馏分的气态烃中,主要以 C4 烷烃和/或烯烃为主,还含有一定量的 C3 成分。

在本发明提供的方法中，富含 C4 馏分的气态烃与原料油的重量比为 0.03 ~ 0.1:1，优选 0.05 ~ 0.08:1。

当富含 C4 馏分的气态烃注入第一反应区的底部时，催化剂先与富含 C4 馏分的气态烃接触，反应温度为 600 ~ 700℃，优选 620 ~ 680℃，反应时间 0.1 ~ 10 秒，优选 0.5 ~ 8 秒；C4 馏分反应物流、催化剂再与原料油在第一反应区进一步接触、反应。

当富含 C4 馏分的气态烃注入第二反应区的底部时，富含 C4 馏分的气态烃与来自第一反应区的催化剂、反应物流接触，反应温度为 450 ~ 550℃、反应时间为 0.1 ~ 10 秒；反应物流、催化剂在第二反应区进一步接触、反应。

该方法适用所有类型的常规催化剂，其活性组分选自含或不含稀土的 Y 或 HY 型沸石、含或不含稀土的超稳 Y 型沸石、ZSM-5 系列沸石或用其它方法制得的具有五元环结构的高硅沸石中的一种、两种或三种的催化剂，以及无定型硅铝催化剂。

该方法适用的反应器可以是选自等直径提升管、等线速提升管、流化床或变径提升管中之一，也可以是由等直径提升管-流化床构成的复合反应器。

本发明提供的方法可以在是在等直径提升管、等线速提升管或流化床反应器中进行的，其中等直径提升管与炼厂常规的催化裂化反应器相同，等线速提升管中流体的线速基本相同。等直径提升管、等线速提升管或流化床反应器从下至上依次为预提升段、第一反应区、第二反应区，第一反应区、第二反应区的高度之比为 10~40:90~60，当使用等直径提升管、等线速提升管或流化床反应器时，在第二反应区底部注入冷激剂，和/或在第二反应区内设置取热器，取热器的高度占第二反应区高度的 50~90%。分别控制每个反应区的温度和反应时间。冷激剂是选自粗汽油、汽油、柴油、分馏塔第一中段循环油或水中的一种或一种以上的任意比例的混合物。

本发明提供的方法也可以在由等直径提升管-流化床构成的复合反应器中进行，下部的等直径提升管为第一反应区，上部的流化床为第二反应区，分别控制每个反应区的温度和反应时间。在流化床的底部可以设冷激剂入口，和/或在流化床内设置取热器，取热器的高度占流化床高度的 50~90%。冷激剂是选自粗汽油、汽油、柴油、分馏塔第一中段循环油或水中的一种或一种以上的任意比例的混合物。

本发明的最佳反应器是一种变径提升管反应器，该反应器的结构特征参见本申请人的授权专利 CN1078094C。

与现有技术相比，本发明的有益效果主要体现在以下方面：

- 1、本发明采用 CN1078094C 的反应器进行连续反应-再生循环操作方式进行催化转化，在不影响原来产品分布的前提下多产小分子烯烃，特别是丙烯；
- 2、可以使用任何类型的催化裂化催化剂，如 HY、USY、REY 和 REHY 等；
- 3、本发明可以处理不同工艺技术加工产出的富含 C4 的馏分；
- 4、本发明对原料中杂质含量无特殊要求，因此不需要对原料油进行预处理；
- 5、采用本发明时，装置所做的改动极小，固定投资减少很多；
- 6、C4 馏分可以部分或全部代替预提升蒸汽，降低装置能耗。

### 具体实施方式

具体实施方式之一：

将富含 C4 馏分的气态烃注入第一反应区的底部，与任意类型的酸性催化裂化催化剂接触、反应，反应温度为 600~700℃，反应时间 0.1~10 秒；催化剂、C4 气态烃反应后的混合物与来自原料油喷嘴经过预热的催化裂化原料油在第一反应区接触并进行反应，第一反应区温度为 500~700℃，第一反应区的反应时间为 0.5~2.0 秒，剂油比为 3~15:1，水油比为 0.03~0.3:1，压力为常压~450 千帕，反应后的油气和待生催化剂进入第二反应区，第二反应区温度为 450~550℃，第二反应区的反应时间为 2~30 秒，最后进入沉降器。反应油气经旋分系统进入分馏系统，反应产物经分馏系统进一步分离为富含丙烯、C4 馏分的气体产物及汽油、柴油等液体产物，其中气体产物中的 C4 馏分回炼作为富含 C4 馏分的气态烃原料；分离出来的待生催化剂经汽提后，一部分经催化剂外循环管进入第二反应区；一部分进入再生器，进行烧焦再生后，返回反应器循环使用。

具体实施方式之二：

原料油与再生催化剂进入第一反应区接触并进行反应，第一反应区温度为 500~700℃，第一反应区的反应时间为 0.5~2.0 秒，剂油比为 3~15:1，水油比为 0.03~0.3:1，压力为常压~450 千帕，反应后的油气和待生催化剂进入第二反应区，将富含 C4 馏分的气态烃注入第二反应区的底部，与来自第一反应区的具有一定含炭量的催化剂、反应后的油气接触、反应，反应温度为 450~550℃，反应时间 0.1~10 秒，反应物流、催化剂在第二反应区进一步接触、反应，第二反应区温度为 450~550℃，第二反应区的反应时间为 2~30 秒；反应后的混合物经旋分系统进入分馏系统；分离出来的待生催化剂经汽提后，一部分经催化剂外循环管进入第二反应区；一部分进入再生器，进行烧焦再生后，返回反应器循环使用。

### 具体实施方式之三：

将富含 C4 馏分的气态烃注入第一反应区的底部，与任意类型的酸性催化裂化催化剂接触、反应，反应温度为 600~700℃；催化剂、C4 气态烃反应后的混合物与来自原料油喷嘴经过预热的催化裂化原料油在第一反应区接触并进行反应，第一反应区温度为 500~700℃，第一反应区的反应时间为 0.5~2.0 秒，剂油比为 3~15:1，水油比为 0.03~0.3:1，压力为常压~450 千帕，反应后的油气和待生催化剂进入第二反应区，将富含 C4 馏分的气态烃注入第二反应区的底部，与来自第一反应区的具有一定含炭量的催化剂、反应后的油气接触、反应，反应温度为 450~550℃，反应时间 0.1~10 秒，反应物流、催化剂在第二反应区进一步接触、反应，第二反应区温度为 450~550℃，第二反应区的反应时间为 2~30 秒，反应油气、待生催化剂最后进入沉降器。反应油气经旋分系统进入分馏系统；分离出来的待生催化剂经汽提后，一部分经催化剂外循环管进入第二反应区；一部分进入再生器，进行烧焦再生，后返回反应器循环使用。

下面的实施例将对本发明予以进一步说明，但并不因此而限制本发明。

实施例中所使用的 C4 馏分、催化剂以及原料的性质分别列于表 1、表 2 和表 3。表 2 中的催化剂由中国石油化工股份有限公司齐鲁石化公司催化剂厂工业生产，商品牌号为 CGP-2。

### 实施例 1

本实施例说明：利用本发明提供的方法，可以在不同的 C4 进料比例下实施。以富含 C4 馏分的气态烃和催化裂化原料，使用 CGP-2 催化剂在连续提升管反应器内进行试验，如表 1 所示的富含 C4 馏分的气态烃和表 3 所示的催化裂化原料油分别进入提升管反应器底部和中下部，在第一反应器出口温度为 510℃、反应器顶部压力为 200 千帕、水对催化裂化原料重量比为 0.1:1、催化剂对催化裂化原料油的重量比为 8:1 的条件下与催化剂接触进行催化反应。油气和催化剂一起提升到分离器，油气经沉降和过滤后从沉降器顶部进入后部分馏系统。油气进入分馏塔，经分馏冷冻分离出裂化气和液体组分。裂化气经气表计量，取样由气相色谱分析其组成，C5 以上组份计入汽油馏分中。液体产物由模拟蒸馏测定其汽油、柴油、重油含量。积炭催化剂落入汽提器经蒸汽汽提后进入再生器。在再生器中积炭催化剂被空气烧焦再生。从再生器出来的烟气经干气表计量，并从取样口取样分析 CO<sub>2</sub>、CO 含量。根据裂化气、液体、烟气的组成和重量计算出物料平衡（以原料油的重量为计算基准，下同）。试验条件和主要试验结果见表 4。

从表 4 的试验结果可以看出，与常规催化裂化的 8.36 重%的丙烯产率相比，当注入提升管底部的 C4 馏分占催化裂化进料的重量分数由 5 重%提高到 10 重%时，丙烯对原料的产率由 9.20 重%提高到 9.89 重%，相对提高了 10.0%、12.4%和 18.3%。可见，采用本发明提供的方法，可以大幅度提高采用 CN1078094C 的催化裂化装置的丙烯产率。同时也可以看出采用本发明提供的方法，可以在很大的 C4 馏分注入范围都具有很好的效果。

## 实施例 2

本实施例说明：利用本发明提供的方法，可以在不同的 C4 进料比例和工艺条件下实施。以富含 C4 馏分的气态烃和催化裂化原料，使用 CGP-2 催化剂在连续提升管反应器内进行试验，如表 1 所示的富含 C4 馏分的气态烃和表 3 所示的催化裂化原料油进入提升管反应器底部和中下部，在第一反应器出口温度为 510℃、反应器顶部压力为 200 千帕、水对催化裂化原料油的重量比为 0.1:1、催化剂对催化裂化原料的重量比为 8:1 的条件下与催化剂接触进行催化反应。油气和催化剂一起提升到分离器，油气经沉降和过滤后从沉降器顶部进入后部分馏系统。油气进入分馏塔，经分馏冷冻分离出裂化气和液体组分。裂化气经气表计量，取样由气相色谱分析

其组成，C5以上组份计入汽油馏分中。液体产物由模拟蒸馏测定其汽油、柴油、重油含量。积炭催化剂落入汽提器经蒸汽汽提后进入再生器。在再生器中积炭催化剂被空气烧焦再生。从再生器出来的烟气经干气表计量，并从取样口取样分析CO<sub>2</sub>、CO含量。根据裂化气、液体、烟气的组成和重量计算出物料平衡。试验条件和主要试验结果见表5。

从表5的试验结果可以看出，与常规催化裂化的8.36重%的丙烯产率相比，当注入第二反应区底部的C4馏分占催化裂化进料的重量分数由5重%提高到10重%时，丙烯对原料油的产率由9.18重%提高到10.07重%，分别相对提高了9.8%、13.9%、14.5%和20.5%。可见，采用本发明提供的方法，可以大幅度提高采用CN1078094C的催化裂化装置的丙烯产率。同时也可以看出采用本发明提供的方法，可以在很大的C4馏分注入范围都具有很好的效果。另外有表中的数据可以看出，在C4进料量均为催化裂化原料进料的7.5重%时，当注水量由占原料的10重%提高到20重%时，丙烯产率由9.52重%提高到10.07重%，可见，增加注水量可以提高丙烯的产率，也说明了本发明可以在较宽的注水量的范围内实施。

表 1

C4馏分组成, 重%	
丙烷	13.11
丙烯	1.40
异丁烷	14.35
正丁烷	7.64
丁烯-1	11.91
异丁烯	26.88
反丁烯-2	14.82
顺丁烯-2	9.89
丁二烯-1,3	0.00
总计	100.00

表 2

催化剂名称	CGP-2
化学组成,重%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.3
Na <sub>2</sub> O	0.19
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2
物理性质	
孔体积, ml/g	0.152
比表面, m <sup>2</sup> /g	132
晶胞常数, Å	24.36
堆积密度, g/cm <sup>3</sup>	0.62
粒度分布, 体积%	
0 ~ 40μm	13.1
0 ~ 80μm	54.9
0 ~ 110μm	86.9
0 ~ 149μm	
老化条件	800℃/10h
老化活性 (MA)	69

表 3

裂化原料油性质	
密度(20℃), g/cm <sup>3</sup>	0.9154
凝点, °C	35
残炭, 重%	0.18
四组分, 重%	
饱和烃	64.0
芳烃	32.0
胶质	4.0
沥青质	0.0
元素组成, 重%	
C	85.38
H	12.03
S	2.00
N	0.16

表 4

试验编号	空白	试验 1	试验 2	试验 3
C4/原料油, 重%	0.0	5.0	7.5	10.0
C4 反应温度, °C	/	675	675	675
一反出口温度, °C	510	510	510	510
二反温度, °C	490	490	490	490
二反时间, 秒	4.3	4.1	3.9	3.8
剂油比	8	8	8	8
雾化水, 重%	10	10	10	10
再生温度, °C	680	680	680	680
物料平衡, 重%				
H <sub>2</sub> ~C <sub>2</sub>	3.26	3.32	3.28	3.37
液化气	23.53	27.89	29.47	32.53
丙烯	8.36	9.20	9.40	9.89
汽油	43.52	40.82	41.48	41.03
柴油	13.53	14.64	14.94	14.84
重油	8.07	10.02	10.15	9.99
焦炭	8.09	8.31	8.18	8.24
总计	100.00	105.00	107.50	110.00

表 5

试验编号	空白	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4
C4/原料油, 重%	0.0	5.0	7.5	10.0	7.5
一反出口温度, °C	510	510	510	510	510
C4 反应温度, °C	490	490	490	490	490
二反温度, °C	490	490	490	490	490
二反时间, 秒	4.3	4.2	4.0	3.9	3.7
剂油比	8	8	8	8	8
雾化水, 重%	10	10	10	10	20
再生温度, °C	680	680	680	680	680
物料平衡, 重%					
H <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	3.26	3.34	3.25	3.27	3.10
液化气	23.53	27.48	29.56	31.33	29.70
丙烯	8.36	9.18	9.52	9.57	10.07
C5+汽油	43.52	41.10	41.47	42.31	41.57
柴油	13.53	14.54	14.81	14.61	14.99
重油	8.07	10.00	9.88	9.98	10.95
焦炭	8.09	8.54	8.53	8.50	7.19
总计	100.00	105.00	107.50	110.00	107.50