



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103333714 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 02

(21) 申请号 201310238129. 1

C07C 11/06(2006. 01)

(22) 申请日 2005. 12. 13

(30) 优先权数据

0413680 2004. 12. 21 FR

(62) 分案原申请数据

200580043759. 7 2005. 12. 13

(71) 申请人 法国石油公司

地址 法国吕埃—马迈松

(72) 发明人 V. 考帕德 A. 福雷斯蒂尔

S. 拉科姆比 S. 劳雷特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 林森

(51) Int. Cl.

C10G 69/12(2006. 01)

C07C 2/10(2006. 01)

C07C 4/06(2006. 01)

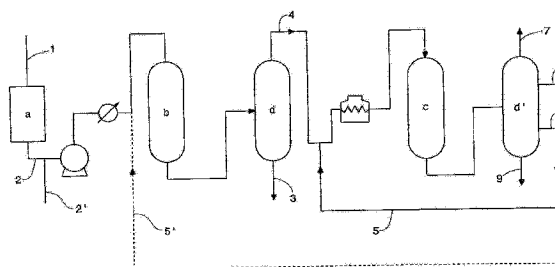
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

包括具有四个和 / 或五个碳原子的烯烃的进料的直接转化方法,用于伴有汽油副产品生产的丙烯生产

(57) 摘要

本发明涉及由 C4/C5 烯烃馏分(例如来自蒸汽裂化和 / 或催化裂化)制备丙烯的方法,该方法包括任选的选择性加氢、异丁烯的选择性低聚反应和正丁烯的低裂化。本发明有可能得到高转化率以及良好的丙烯产量并且有可能将品质良好的汽油产量最大化。



1. 一种将 C4/C5 烯烃馏分转化成丙烯和汽油的方法,包括以下序列的步骤:

1) 在二烯和乙炔杂质含量大于 1000ppm 的情况下,在至少一种催化剂上进行所述馏分的选择性液相加氢以得到非饱和物的含量至多为 1000ppm 的流出物,该催化剂包括至少一种沉积在非酸性耐火氧化物载体上的选自 Ni、Pd 和 Pt 的金属;

2) 使来自步骤 (1) 的至少部分流出物的异构烯烃进行选择性的低聚反应,接着蒸馏,以得到汽油馏分和至少一种含有小于 10wt. % 的异丁烯的剩余馏分,

3) 在单一步骤中,在含有至少一种沸石的催化剂上对至少一部分步骤 (2) 的剩余馏分进行正烯烃的低裂化,

所述沸石具有形状选择性并且 Si/Al 原子比为 75-150,然后进行分离,以得到芳族汽油馏分、丙烯和残余 C4/C5 馏分,

其中这种催化的低裂化在温度为 450°C -580°C、空间速度为 0.5h⁻¹-6h⁻¹之间、操作压力在 0.1MPa-0.5MPa 的范围下运转,

其特征在于在所述的低裂化步骤中所采用的催化剂的沸石选自 MEL、MFI、NES、EUO、FER、CHA、MFS 和 MWW 型沸石。

2. 根据权利要求 1 中所述的方法,其中在所述的选择性低聚反应步骤中采用的催化剂是二氧化硅-氧化铝型酸性催化剂,其二氧化硅的含量为 60-95wt.-%,并且具有 0.1-5wt.-% 氧化锌作为添加剂。

3. 根据权利要求 1 和 2 之一的方法,其中所述的选择性低聚反应步骤中采用的操作条件是:

- 温度为 20°C -95°C ;

- 压力为 10 巴 -50 巴,以及

- 进料的体积流率 / 单位质量催化剂为 0.05h⁻¹-5h⁻¹。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述沸石是 ZSM-5。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其特征在于在所述低裂化步骤中所采用的催化剂的沸石选自 NU-85、NU-86、NU-88 和 IM-5 沸石。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中所述低裂化步骤是通过在具有催化剂的移动床中运转的装置来实施的,该催化剂形状为直径在 1-3mm 之间的球形。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法,其中来自低裂化步骤 (3) 的残余 C4/C5 馏分在低聚反应步骤 (2) 中被至少部分再循环。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的方法,其中来自低裂化步骤 (3) 的残余 C4/C5 馏分在低裂化步骤 (3) 中被至少部分再循环。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的方法,其中来自低裂化步骤 (3) 的残余 C4/C5 馏分被至少部分再循环到低裂化步骤和 / 或选择性低聚反应步骤,其与进入所述选择性低聚反应步骤的进料的流量比为 1 : 5。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的方法,其中将来自所述选择性低聚反应步骤的汽油馏分与来自所述低裂化步骤的汽油馏分相混合,以得到 RON 至少等于 94 的汽油。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的方法,其中对来自所述低裂化步骤的汽油馏分至少部分进行芳族化合物的提取。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的方法,其中在步骤 (1) 中对来自蒸汽裂化的

C4/C5 烯烃馏分进行处理,并且在步骤(2)中对来自步骤(1)的至少一部分流出物和来自催化裂化的 C4/C5 烯烃馏分进行处理。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的方法,其中步骤(1)的催化剂由氧化铝和 Pd 构成。

包括具有四个和 / 或五个碳原子的烯烃的进料的直接转化方法, 用于伴有汽油副产品生产的丙烯生产

[0001] 本申请是申请号为 200580043759.7、申请日为 2005 年 12 月 13 日、同题的专利申请的分案申请。

发明领域

[0002] 本发明涉及一种使包括烯烃的烃进料至少部分转化成丙烯的方法, 该烯烃的碳数大部分都等于 4 或 5, 在本文其余部分中将被称为 C4/C5 馏分的馏分最通常来自 FCC (流化床催化裂化) 装置或蒸汽裂化装置。

[0003] 术语 FCC (流化床催化裂化) 描述了沸点在约 350℃ 以上的石油馏分例如减压馏分、任选的脱沥青油或常压渣油的流化床催化裂化方法。

[0004] 在石油加工厂和蒸汽裂化装置中可得到大量的、通常过剩的 C4/C5 烯烃馏分。

[0005] 但是, 其在炼油设备中的再循环是有问题的:

[0006] - 一方面, 将其再循环来进行蒸汽裂化存在问题, 因为轻质烯烃的产量低于石蜡馏分并且其形成焦炭的倾向比较高; 以及

[0007] - 另一方面, 将其再循环来进行 FCC (流化床催化裂化) 需要采用更严格的条件或特定催化剂, 这将显著改变 FCC 的作用。

[0008] 根据本发明方法的进料可包括来自腔室或流化床炼焦装置、减粘装置或费托 (Fischer-Tropsch) 合成装置的 C4/C5, 或甚至更大的馏分。

[0009] 该进料还可包括蒸汽裂化汽油的馏分。

[0010] 总之, 根据本发明方法的进料因此是 C4/C5 烯烃馏分, 即通常是轻质烯烃进料, 主要含有 (即大于 50%, 优选至少 60%) C4 和 / 或 C5 烯烃, 其最终蒸馏点 (distillation point) 通常低于 320℃, 最经常是低于 250℃。通常, 本发明的烯烃进料还包括高度不饱和的化合物, 例如特别是具有 4 或 5 个碳原子的二烯烃 (二烯) (特别是丁二烯) 和少量可具有 2-10 个碳原子的乙炔化合物。

[0011] 本发明主题的方法依次采用催化反应: 选择性加氢、异构烯烃的低聚反应和正烯烃的低裂化 (oligocracking)。

现有技术

[0012] - 法国专利 FR-B-2608595 描述了将乙烯 + 正丁烯混合物转化成丙烯的复分解方法。

[0013] 根据本发明方法不采用复分解, 其避免了需要使用大量不同于 C4 和 C5 烯烃的 (例如乙烯), 当然该烯烃能够作为杂质存在, 因此, 不需要消耗大量高成本产品乙烯。此外, 如果将其应用到蒸汽裂化现场, 根据本发明的方法可能不仅不使用乙烯作为进料, 而且生产出丙烯伴有的副产品乙烯。因为副产品乙烯的产量通常小于丙烯, 这使其有可能提高蒸汽裂化装置中丙烯与乙烯的比率, 这与市场趋势一致。

[0014] 国际申请 WO-A-01/04237 中描述的方法是由轻质烯烃一步生产丙烯的另一种方

法,其可被认为是利用含有 ZSM-5 沸石的催化剂的 FCC 方法的变型。该方法的典型操作条件是温度接近于 600℃和压力为 0.1-0.2MPa(1MPa = 10^6 Pa = 10 巴)。在这些条件下丙烯产量约为 30%并且将未反应的 C4 和 C5 馏分再循环可增加到 50%。该方法的缺点是从投资的观点来看流化床技术是昂贵的并且需要比较灵敏的方法控制。此外,其导致催化剂因为消耗而产生相当大的损失。

[0015] 根据本发明的方法涉及另一类型的方法并且不使用 FCC。

[0016] 在单级低裂化(oligocracking)类方法中(即没有先前的 C4/C5 馏分低聚反应),还可提及一种论文“由低值烯烃生产丙烯”中所述的方法,该论文发表在日期为 1999 年 5 月的杂志“烃工程(Hydrocarbon Engineering)”中。这是一种固定床方法,其中催化剂是在蒸汽存在的条件下起作用的 ZSM-5 型沸石,温度为接近 500℃并且压力为 0.1-0.2MPa,报道的循环时间约等于 1000 小时,该催化剂在再生并且其总寿命,即其在完全再生之前在反应器中的使用时间长度,约为 15 个月。报道的丙烯产量约为 40%;将未反应的 C4 和 C5 馏分再循环其可增至 60%。

[0017] 该方法使得有可能得到比较高的丙烯产量,但是需要采用大量蒸汽,这不是本发明中的情形,在那里烯烃上的理想分压水平可方便地得到。根据本发明方法没有从外面添加水。

[0018] 也可提及国际申请 WO-A-99/29805 以及专利或专利申请 BP-B-0921181 和 EP-A-0921179 中所述的方法。这些申请公开了一种低裂化方法,该方法采用具有高 Si/Al 比(180-1000)的 MFI-型沸石催化剂来限制对二烯烃和芳香族化合物生产起作用的氢转移反应,其温度为接近 550℃,压力为接近 0.1MPa,空间速度为 10h^{-1} - 30h^{-1} 。该方法包括可能采用固定床、移动床或流化床反应器。所使用的催化剂具有 MFI-型沸石,其 Si/Al 比(硅/铝原子比)大于或等于 180,优选 Si/Al 比为 300-1000 的 ZSM-5 沸石。

[0019] 还可提及专利申请 EP-A-1195424 中所述的方法,这是也使用 Si/Al 比为 300-1000 的 MFI-型沸石催化剂或 Si/Al 比为 150-800 的 MEL-型沸石催化剂的低裂化方法,为了限制对二烯烃和芳族化合物生产起作用的氢转移反应,这些高 Si/Al 比是需要的。其温度为 500℃-600℃,烯烃分压为 0.01MPa-0.2MPa,并且空间速度为 5h^{-1} - 30h^{-1} 。

[0020] 专利 US-A-6049017,其可被认为是最接近的现有技术,描述了一种由烯烃馏分生产乙烯和丙烯的方法,包括一系列以下步骤:

[0021] a) 分离乙烯、丙烯、然后分离二烯(例如通过选择性加氢);

[0022] b) 利用氧化剂和酸催化剂通过异构烯烃的转化来分离正烯烃和异构烯烃以形成氧化化合物(例如通过醚化作用);

[0023] c) 分离氧化化合物以及

[0024] d) 利用小孔催化剂(例如沸石的或优选含有 SAPO 的非沸石的)使正烯烃裂化以得到乙烯和丙烯。

[0025] 另一方面,提出了通过低聚反应将来自氧化化合物分离的部分流出物进行处理以得到烯烃流,将其再循环到裂化装置。该步骤的目的是除去进入裂化装置的进料中的石蜡。

[0026] 本发明还采用分离正烯烃和异构烯烃的装置,但是在装置中不使用氧化剂。该剂(甲醇、乙醇)的缺点是其需要分离装置(蒸馏,用水清洗等等),至于甲醇,其造成了污染或甚至毒性问题。

[0027] 此外,根据本发明的方法导致了丙烯的形成,而且还有品质极好的附加量汽油。

[0028] 发明概述

[0029] 本发明涉及一种将 C4/C5 烯烃馏分转化成丙烯和汽油的方法,包括一系列以下步骤:

[0030] 1) 在二烯和乙炔杂质含量大于 1000ppm 的情况下,在至少一种催化剂(该催化剂包括至少一种沉积在非酸性耐火氧化物载体上的选自 Ni、Pd 和 Pt 的金属)上进行所述馏分的选择性液相加氢,以得到非饱和化合物含量至多为 1000ppm 的流出物;

[0031] 2) 将来自步骤(1)的至少部分流出物的异构烯烃进行选择性的低聚反应,接着蒸馏,以得到汽油馏分和至少一种含有小于 10wt.-% 的异丁烯的剩余馏分,以及

[0032] 3) 在单一步骤中,在含有至少一种沸石的催化剂上(该沸石具有形状选择性并且 Si/Al 原子比为 50-500)对至少一部分步骤(2)的剩余馏分进行正烯烃的低裂化,然后进行分离,以得到汽油馏分、丙烯和残余 C4/C5 馏分。

[0033] 该 C4 和 C5 烯烃进料通常来自蒸汽裂化或催化裂化(FCC)装置。

[0034] 由低裂化步骤所得的富含芳族化合物的汽油馏分可有利地与来自选择性的低聚反应的汽油馏分至少部分混合以形成具有 RON 辛烷值至少为 94 的汽油。

[0035] 也可将其至少部分传送到芳族化合物提取联合体。

[0036] 根据本发明方法最终将得到丙烯收率为至少 19%,优选大于 22%。

[0037] 本发明还涉及一种装置,其包括:

[0038] - 含有至少一种催化剂的选择性的加氢装置,该催化剂包括至少一种沉积在非酸性耐火氧化物载体上的选自 Ni、Pd 和 Pt 的金属,该装置安装有管道,用于待处理的 C4/C5 烯烃馏分和氢进入以及用于流出物排出;

[0039] - 异构烯烃的选择性的低聚反应装置,其包括连续的干燥装置、脱硫装置和反应装置,该反应装置含有至少一种酸性的选择性的低聚反应催化剂,该装置安装有管道,用于所述连续装置之间的流出物通过以及用于来自加氢装置的至少一部分流出物进入和用于流出物排出;

[0040] - 分离汽油馏分和至少一种剩余馏分的蒸馏柱;

[0041] - 正烯烃低裂化装置,其含有一种催化剂,该催化剂包括至少一种具有形状选择性并且 Si/Al 原子比为 50-500 的沸石,其安装有管道,用于来自低聚反应流出物蒸馏的至少一部分剩余馏分进入以及用于流出物排出;

[0042] - 分离汽油馏分、丙烯和残余 C4/C5 馏分的蒸馏柱;

[0043] - 用于将至少部分所述残余 C4/C5 馏分再循环到低聚反应装置或低裂化装置的管道以及

[0044] - 将来自低聚反应和低裂化装置的汽油馏分混合的区段。

[0045] 特别是在该装置中,加氢装置包括具有下行进料流的固定床反应器、将所得流出物输送到具有所述流出物和氢的上行并流的第二固定床反应器的管道。

[0046] 任选地,该装置还包括芳族化合物提取装置,其安装有管道,用于低裂化流出物进入的管道和排出脱芳汽油的排出。

[0047] 图 1 示出了根据本发明方法和装置的示意图,其将使以下详细说明更好理解。

[0048] 将待处理的进料(1)引入选择性的加氢装置(a)并产出流出物(2)。

[0049] 将另一料源进料 (2') 加入流出物 (2), 其加入条件是所述进料 (2') 的非饱和化合物含量为 10ppm-1000ppm, 优选为 50ppm-300ppm。通常 (2') 可以是不必进行加氢处理的 FCC 汽油。

[0050] 将所得进料 (2)+(2') 注入选择性低聚反应装置 (b), 在蒸馏柱 (d) 中分离之后, 该选择性低聚反应装置 (b) 产出:

[0051] - 在顶部, 轻烃馏分 (4), 其大部分由 C4 和 C5 馏分组成以及

[0052] - 在底部, 低聚物 (3), 其大部分由 C8 烯烃组成并且能够含有一定比例的 C16 以下的化合物。

[0053] 将与再循环流 (5) 混合的对应于物流 (4) 的 C4/C5 馏分在净化之后送到低裂化装置 (c)。

[0054] 在蒸馏柱中分离之后, 低裂化装置 (c) 产出:

[0055] - 在顶部, 富含乙烯的轻馏分 (7);

[0056] - 富含丙烯的流出物 (6);

[0057] - 含有 C4 和 C5 烃的中间馏分 (8), 其大部分由饱和的化合物组成, 其至少一部分的馏分由物流 (5) 再循环到低裂化装置的入口以及

[0058] - 在底部, 重质流出物 (9), 包括芳族和烯烃化合物, 其沸点在汽油的范围内, 即通常为 20°C -250°C。

[0059] 在根据本发明方法的一个变型中, 来自蒸馏柱 (d') 的再循环物 (8) 构成物流 (5'), 将其送至选择性低聚反应装置 (b) 的入口。

[0060] 当然, 以下变型仍然完全在本发明范围内, 在该变型中一部分馏分 (8) 由物流 (5) 再循环到低裂化装置入口, 而另一部分由物流 (5') 再循环到低聚反应装置入口。

[0061] 本发明的详细说明

[0062] 来自蒸汽裂化装置或 FCC (催化裂化) 的原油进料通常含有二烯烃 (二烯) 化合物, 其对于低聚反应和低裂化装置中采用的催化剂是有毒的。

[0063] 当二烯烃和乙炔杂质的含量大于 1000ppm 时, 通过选择性加氢来处理该进料以降低杂质含量。

[0064] 有利地, 将含有大于 300ppm、或甚至大于 10ppm 的这些杂质的全部进料进行处理。

[0065] - 因此, 在由蒸汽裂化而得进料 (C4/C5 烯烃馏分) 的情形中, 二烯烃和乙炔的选择性加氢成单烯步骤是必需进行的, 该选择性加氢作用可处理来自蒸汽裂化装置的粗馏分或 C4 馏分, 该处理是在其已经于通过溶剂吸收来提取二烯类化合物的装置中在先处理之后进行的。用于提取丁二烯的这类方法是本领域技术人员已知的。

[0066] - 在由催化裂化 (FCC) 而得进料 (C4/C5 烯烃馏分) 的情形中, 选择性加氢步骤是任选的, 但是其使得下游操作更容易实施。

[0067] 因此, 在非常有利的方案中, 在步骤 (1) 中对 C4/C5 蒸汽裂化烯烃馏分进行处理, 并且在步骤 (2) 中来自步骤 (1) 的至少部分流出物和 C4/C5 蒸汽裂化烯烃馏分被处理。

[0068] 第一选择性加氢步骤的主要目的是将二烯 (或二烯烃) 转化成单烯。根据本发明方法只有单烯能够被转化成丙烯。因此将待处理进料的单烯含量最大化是重要的。

[0069] 该第一步骤的另一目的是净化进料, 该进料具有其它杂质, 特别是乙炔化合物, 其对于下游步骤中所采用的催化剂是有毒的。

[0070] 当待处理的二烯含量大时,利用两个串连的反应器来进行转化,任选地将流出物的馏分再循环到选择性加氢装置的入口,该再循环也使得该反应的总体加热能够被控制。

[0071] 在选择性加氢步骤结束时流出物(二烯或非饱和化合物)的非饱和化合物含量至多为 1000ppm,优选至多为 300ppm,通常包括 10ppm-1000ppm,优选为 50ppm-300ppm。

[0072] 该选择性加氢步骤中采用的催化剂通常由沉积在非酸性耐火氧化铝或氧化物载体上的 VIII 族金属(典型的是 Ni 或 Pd)构成。外部酸性表面面积不必太大,以便将聚合反应限制在催化剂表面上,优选载体由氧化铝构成。

[0073] 该金属,优选为钯,其含量必需为 0.1-5wt.-%,并且优选为 0.2-0.6wt.-%,当采用镍作为该金属时,其含量为 5-25wt.-%,优选为 7-20wt.-%。

[0074] 选择适当的操作条件以使流出物保持在液态,即在 5bar-40bar 范围内的压力下通常为 20°C -150°C。

[0075] 该反应所采用的催化剂量通常为 2m³-8m³ 催化剂 / 每 m³ 新鲜的处理后进料。

[0076] 通常引入氢的数量以化学计量为 5mol-% -30mol-%,并且以化学计量的数量优选为 10% -20%。

[0077] 有利地,该反应在固定床反应器中进行,该反应器通常具有用于主要反应的下行流(这是待转化流出物中具有多于 1.5wt.% 二烯时的情形)并且具有优选由沉积在氧化铝上的 Pd 构成的催化剂,通常具有用于最终反应相的氢的上行并流,优选具有由沉积在氧化铝上的 Pd/Ag 构成的催化剂。

[0078] 这种布置具有的优点是增大了转化率。

[0079] 根据本发明方法的第二步骤包括来自第一步骤的全部流出物的异构烯烃(异丁烯、异戊烯)的选择性低聚反应,其在两相中进行。

[0080] 在专利 FR-B-2492365 中以详细的方式描述了异丁烯的选择性低聚反应。

[0081] 该选择性低聚反应的第一步骤包括干燥和进料脱硫。

[0082] 两种操作:干燥和脱硫是在相同的反应器中进行的并且采用滤网,这些滤网通常由具有不同孔径尺寸的一系列沸石(3A,4A,5A,13X 沸石)或任选活化的氧化铝构成。为了进行干燥和脱硫所采用的滤网通常在交替的反应-再生循环中使用。

[0083] 干燥和脱硫步骤通常在接近室温(20°C -70°C)和 1bar-15bar 的低压下于液相中进行。

[0084] 再生步骤包括将干燥的热气例如氮在温度为 200°C -400°C 下送至反应器。

[0085] 低聚反应步骤的第二步包括异构烯烃(异丁烯、异戊烯)的选择性低聚反应,操作的选择性准确地使异丁烯进行低聚反应而正烯烃(正丁烯,正戊烯)没有进行低聚反应。

[0086] 用于该步骤的催化剂是酸性催化剂,例如二氧化硅-氧化铝型催化剂、树脂或固体磷酸型催化剂。优选该步骤采用的催化剂是二氧化硅-氧化铝型催化剂,例如专利 FR-B-2463802 中所述的,其二氧化硅含量为 60-95wt.-%,优选为 70-90wt.-%,并且具有 0.1-5wt.-% 的氧化锌作为添加剂,这与氧化铝一起通常接近 100%。

[0087] 操作条件通常是(并且特别是在具有上述催化剂的情况下):

[0088] - 进入反应器时温度为 20°C -80°C,以及离开反应器时温度为 50°C 或 60°C -95°C;

[0089] - 压力为 10 巴 -50 巴;

[0090] - 进料的体积流率 / 单位质量催化剂为 0.05h⁻¹-5h⁻¹,优选为 0.1h⁻¹-3h⁻¹。

[0091] 选择性低聚反应步骤通常在一系列的 N 个固定床反应器中进行,其中每个都接着冷却器。

[0092] 选择的数目 N 取决于所需要的正丁烯选择性,通常为 2-4。任选地采用外部再循环到这些 N 个反应器入口来保持该过程入口处的恒定异丁烯含量。这种再循环是由直接离开反应器的流出物或在蒸馏柱底部回收的低聚物构成的。

[0093] 在操作期间调节 N 个冷却器中每一个的温度来补偿所采用催化剂系统的活性损失。

[0094] 为了分离本质上含有 C6-C16 的烃的汽油馏分,通常该馏分大部分由 C8 烃组成,并因此含有例如 C6-C16 或 C8-C16 低聚物,以及为了回收本质上含有石蜡和 C5 正烯烃以及异构烯烃的一种或多种残余 C4 和 C5 馏分,在 N 个反应器的下流,通过蒸馏进行分离。

[0095] 残余 C4/C5 馏分通常含有 20-80wt. % 烯烃,大部分为具有 4 和 / 或 5 个碳原子的轻质烯烃,该馏分的剩余部分由异构烯烃、基本上是 C5 异构烯烃和石蜡构成。

[0096] C4 异构烯烃的含量通常小于 10wt. %。

[0097] 将选择性低聚反应步骤结束时制得的至少一种 C4/C5 馏分(并且优选全部残余馏分)送至在单一步骤中运行的催化低裂化装置。

[0098] 通常在单级低裂化装置中采用的催化剂包括至少一种具有形状选择性的沸石,该沸石的 Si/Al 原子比为 50-500,优选为 60-160,并且更优选为 75-150。

[0099] 此外,具有形状选择性的沸石可属于由以下结构类型之一构成的第一组:MEL、MFI、NES、EUO、FER、CHA、MFS 和 MWW,优选其选自 MFI(例如 ZSM-5)和 MEL(例如 ZSM-11)。

[0100] 具有形状选择性的沸石也可属于由以下沸石构成的第二组:NU-85、NU-86、NU-88 和 IM-5。

[0101] 特别是可采用一种以下的市售 ZSM-5 沸石:

[0102] - 来自 Zeolyst International, Valley Forge, PA, 19482USA 的 CBV28014(Si/Al 比:140)和 CBV1502(Si/Al 原子比:75),以及

[0103] - 来自 Süd-Chemie (Munich, Germany) 的具有 Si/Al125 原子比的 ZSM-5Pentasil。

[0104] 具有形状选择性的这些沸石的优点之一是使用其导致更好的丙烯/异丁烯选择性,即在所述低裂化装置的流出物中的丙烯/异丁烯比率较高。

[0105] 可将该一种或几种沸石分散在基于二氧化硅、氧化锆、氧化铝或二氧化硅-氧化铝的基体上,沸石的比例通常为 15-90wt.-%,优选为 30-80wt.-%。

[0106] 在生产沸石时或通过随后的脱铝可得到包括在本发明框架内的优选范围中的 Si/Al 原子比。

[0107] 优选催化剂是由沸石和基体构成的那些。

[0108] 该催化剂通常在移动床中采用,优选形状为直径通常在 1mm-3mm 之间的球形。

[0109] 该催化剂也可用于固定床情形,根据众所周知的“切换(swing)”技术,在该情形中所采用的一个反应器或几个反应器在反应然后再生交替中运转。

[0110] 再生步骤通常包括在该催化剂上形成的碳沉积物的燃烧步骤,例如通过空气/氮混合物或只是空气的方式,耗尽空气中的氧(例如由于烟的再循环)。

[0111] 再生可任选地包括其它步骤:催化剂的处理和再生,在此不将其详细描述,因为它们不是本发明特有的特征。

- [0112] 催化低裂化装置通常在单一步骤中在温度为约 450℃ - 约 580℃ 以及空间速度通常为 0.5h^{-1} - 6h^{-1} 下运转。
- [0113] 操作压力通常为 0.1MPa-0.5MPa。
- [0114] 低裂化催化剂的再生条件通常采用 400℃ -650℃ 的温度,压力最经常为接近低裂化压力。
- [0115] 通过低裂化产出的流出物被蒸馏以便分离丙烯和汽油馏分;还得到了残余 C4/C5 馏分。
- [0116] 因此通过蒸馏流出物直接分离出了丙烯,任选地,可增加所谓超精馏蒸馏柱以处理由蒸馏得来的丙烯。
- [0117] 通常,关于该方法的新鲜进料中含有的烯烃量,每次定量通过时丙烯产量为大于 19wt. %,优选为大于 22wt. %。
- [0118] 残余 C4-C5 馏分可有利地被至少部分再循环到低裂化装置入口和/或选择性低聚反应装置入口。优选其至少被再循环到低裂化步骤。
- [0119] 所述 C4/C5 馏分的再循环流率相对于进入选择性低聚反应装置的进料流率可有利地在 1-5 之间的比率变化,并且优选为 3-5。
- [0120] 来自低裂化装置的 C4/C5 馏分,一方面到低裂化装置,以及另一方面到选择性低聚反应装置的再循环流量的分布是根据操作者的意愿来进行的。特别是在一定情形中,全部的该再循环流量可被送至选择性低聚反应装置入口,并且在其它情形中,全部的该再循环流量可被送至低裂化装置入口。
- [0121] 在单一步骤中由低裂化装置产出的汽油馏分是芳族汽油,其可与由选择性低聚反应装置产出的烯烃汽油馏分(富含多支链烯烃)完全混合或部分混合,以便有利地形成具有辛烷值至少等于 94RON 的汽油,或部分或全部供给芳族提取络合物以便优选地然后与汽油调合组分总和相混合。

实施例

- [0122] 利用图 1 按照不同的流量将更好地理解实施例,根据物料衡算表现出来的流量数是对应于图 1 的那些。
- [0123] 实施例 1
- [0124] 进料 (1) 是粗 C4 蒸汽裂化馏分,进料 (2') 是粗 C4FCC 馏分。
- [0125] 选择性加氢装置采用两个反应器:
- [0126] - 第一反应器,使用在比表面积为 $69\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝上的含有 0.3wt. % Pd 的 Pd/ Al_2O_3 催化剂,其在绝对压力为 30 巴的下行交叉床(descending crossed bed)中于 50℃ 下绝热地运转。为了在液相中保持反应状态,采用的再循环物等于进料质量流的 20 倍。总 H_2 / 丁二烯比为 1.05 摩尔/摩尔。
- [0127] - 第二反应器,它被称为“最后的反应器”,是具有下行流的反应器,其采用沉积在氧化铝上的 Pd+Ag 催化剂,即沉积在 BET 比表面积为 $69\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝上的 0.2wt. % Pd 和 0.1% Ag。温度设定在 35℃,压力为 26 巴。
- [0128] 在表 1 的物料衡算中给出了性能数据。
- [0129] 在离开选择性加氢装置时,将粗 FCC 进料和来自选择性加氢的进料混合。在市场

上由 Axens 销售的 3A 和 13X 分子筛上将所得混合物干燥并且脱硫。

[0130] 将如此处理后的混合物送至异丁烯选择性低聚反应装置，在温度为 30℃ -50℃ 和压力为 20 巴下的含有 90% 二氧化硅和 10% 氧化铝的催化剂上，在总 VVH(global VVH) 为 1 下运转该装置。

[0131] 蒸馏柱 (d) 将富含 C4/C5 馏分从富含 C8-C16 低聚物的汽油馏分中分离出来。

[0132] 将 C4/C5 馏分 (再循环率为 1 吨 / 处理后的吨, 即 50% 质量) 用作热稀释剂。

[0133] 在绝对压力为 2.8 巴、温度为 510℃ 下运转的反应器中进行低裂化, 相对于进入该反应器的进料, PPH 为 3.5h^{-1} 。

[0134] 采用一个具有气相下行流的绝热反应器。

[0135] 两次连续再生之间的循环时间是 48 小时。

[0136] 采用的催化剂包括 30% 的 Si/Al 原子比为 140 的 ZSM-5 沸石以及 70% 的 γ 氧化铝。优选将其制备为由“油滴”技术成形的直径为 3mm 的球形并且使其在移动床中流动。

[0137] 按照表 1 的物料平衡, 使来自低裂化装置的 C4 馏分再循环进入低裂化过程。

[0138] 来自低聚反应装置的汽油馏分的 RON 为 96.5 并且 MON 为 84, 来自低裂化装置的汽油馏分的 RON 为 96.5 并且 MON 为 88.5, 将这两种汽油混合得到 RON 等于 96.5 并且 MON 为 85 的汽油。

[0139] C3 馏分的产率为 19%, 该 C3 馏分含有 95% 丙烯, 汽油馏分的总产率为 43%。

[0140] 表 1

[0141]

kg/h	(1)	(2)	(2')	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
nC4 ₊	2 340	6 116	3 556	-	9 188	2 681	-	-	202	-
iC4 ₊	2 889	2 889	1 524	-	221	1 720	-	-	129	-
二烯	3 976	2	20	-	-	-	-	-	-	-
石蜡	795	993	4 900	-	5 893	85 362	-	-	6 425	-
C1+C2	-	-	-	-	-	-	-	845	-	-
C3	-	-	-	-	-	-	3 830	-	-	-
C5	-	-	-	-	-	-	-	-	1 633	-
C6-C12 芳香族化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2 231
焦炭	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	-	-	-	3 227	3 227	-	-	-	-	-
C12	-	-	-	1 450	1 450	-	-	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20	-	-	-	22	22	-	-	-	-	-
总计	10 000	10 000	10 000	4 698	20 000	85 065	3 830	845	8 390	2 231

[0142] 实施例 2

[0143] 该数据与实施例 1 的那些数据相同, 除了以下点:

[0144] - 进料 (1) 是粗 C4 蒸汽裂化馏分。

[0145] - 进料 (2') 是粗 C4FCC 馏分。

[0146] - 再循环物 (5) 包括 C4 和 C5 馏分, 如表 2 的物料衡算中所给出。

[0147] 低聚物的 RON 仍然是 96.5。

[0148] C3 馏分总产率是 22%。

[0149] 汽油馏分的总产率是 38%。

[0150] 表 2

[0151]

kg/h	(1)	(2)	(2')	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
nC4=	2 340	6 116	3 556	-	9 188	3 328	-	-	263	-
iC4=	2 889	2 889	1 524	-	221	2 136	-	-	169	-
二烯	3 976	2	20	-	-	-	-	-	-	-
石蜡	795	993	4 900	-	5 893	82 371	-	-	6 507	-
n-H C5=	-	-	-	-	-	1 633	-	-	129	-
Cy	-	-	-	-	-	1 436	-	-	113	-
C5二烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
插入物	-	-	-	-	-	1 558	-	-	123	-
C1+C2	-	-	-	-	-	-	-	975	-	-
C3	-	-	-	-	-	-	4 423	-	-	-
C6-C12芳香族化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2 576
焦炭	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	-	-	-	3 227	3 227	-	-	-	-	-
C12	-	-	-	1 450	1 450	-	-	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20	-	-	-	22	22	-	-	-	-	-
总计	10 000	10 000	10 000	4 698	20 000	92 461	4 423	975	7 304	2 576

[0152] 实施例 3

[0153] 实施例 3 的数据与实施例 1 的那些数据相同,除了以下点:

[0154] - 进料 (1) 是粗 C4 蒸汽裂化馏分。

[0155] - 进料 (2') 是粗 C4FCC 馏分。

[0156] - 再循环物 (5') 被送至选择性低聚反应装置。

[0157] - 低裂化装置的循环时间被延长到 72 小时,该再循环物 (5') 现包括 C4 和 C5 馏分,如表 3 的物料衡算中所示。

[0158] C3 馏分总产率是 22%。

[0159] C4 烯烃转化成 C3 馏分的转化率是 47%。

[0160] 低聚物的 RON 变化为 94.5 并且 MON 变化为 82。

[0161] 表 3

[0162]

kg/h	(1)	(2)	(2')	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
nC4=	2 340	6 116	3 556	-	11 807	2 548	-	-	206	-
iC4=	2 889	2 889	1 524	-	302	1 634	-	-	132	-
二烯	3 976	2	20	-	-	-	-	-	-	-
石蜡	795	993	4 900	-	84 841	78 948	-	-	6 401	-
n-H C5=	-	-	-	-	1 249	1 249	-	-	101	-
Cy	-	-	-	-	30	30	-	-	2	-
C5二烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
插入物	-	-	-	-	2 011	2 011	-	-	163	-
C1+C2	-	-	-	-	-	-	-	807	-	-
C3	-	-	-	-	-	-	9 658	-	-	-
C6-C12芳香族化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2 131
焦炭	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	-	-	-	4 385	-	-	-	-	-	-
C12	-	-	-	1 970	-	-	-	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20	-	-	-	22	-	-	-	-	-	-
总计	10 000	10 000	10 000	6 378	100 041	86 418	3 658	807	7 007	2 131

[0163] 实施例 4

[0164] 实施例 4 的数据与实施例 1 的那些数据相同,除了以下要点:

[0165] - 进料 (1) 是粗 C4 蒸汽裂化馏分。

[0166] - 进料 (2') 是粗 C4FCC 馏分、粗 C5FCC 馏分和粗 C5 蒸汽裂化馏分的混合物,其也受到处理以除去二烯烃,这与关于 C4 馏分所述相类似。

[0167] - 再循环物 (5) 被送至低裂化应装置。

[0168] - 低裂化装置的循环时间是 48 小时, 该再循环物 (5) 现包括 C4 和 C5 馏分, 如表 4 的物料衡算中所规定。

[0169] - 该低裂化装置的循环时间是 48 小时。

[0170] C3 馏分总产率是 28%。

[0171] C4-C5 烯烃转化成 C3 馏分的转化率是 42%。

[0172] 低聚物的 RON 变化为 94.5 并且 MON 变化为 82。

[0173] 表 4

[0174]

kg/h	(1)	(2)	(2')	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
nC4=	2340	6116	3556	-	9188	7133	-	-	1259	-
iC4=	2889	2889	1524	-	221	4577	-	-	808	-
二烯	3976	2	20	-	-	-	-	-	-	-
石蜡	795	993	4900	-	5893	42168	-	-	7441	-
n+C5=	-	-	12500	-	12500	3489	-	-	618	-
Cy	-	-	3000	-	3000	84	-	-	15	-
C5二烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
插入物	-	-	4500	-	4500	28316	-	-	4997	-
C1+C2	-	-	-	-	-	-	-	2459	-	-
C3	-	-	-	-	-	-	11151	-	-	-
C6-C12芳香族化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6495
焦炭	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	-	-	-	3227	-	-	-	-	-	-
C12	-	-	-	1450	-	-	-	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20	-	-	-	22	-	-	-	-	-	-
总计	10000	10000	30000	4698	35302	85777	11151	2459	15137	6495

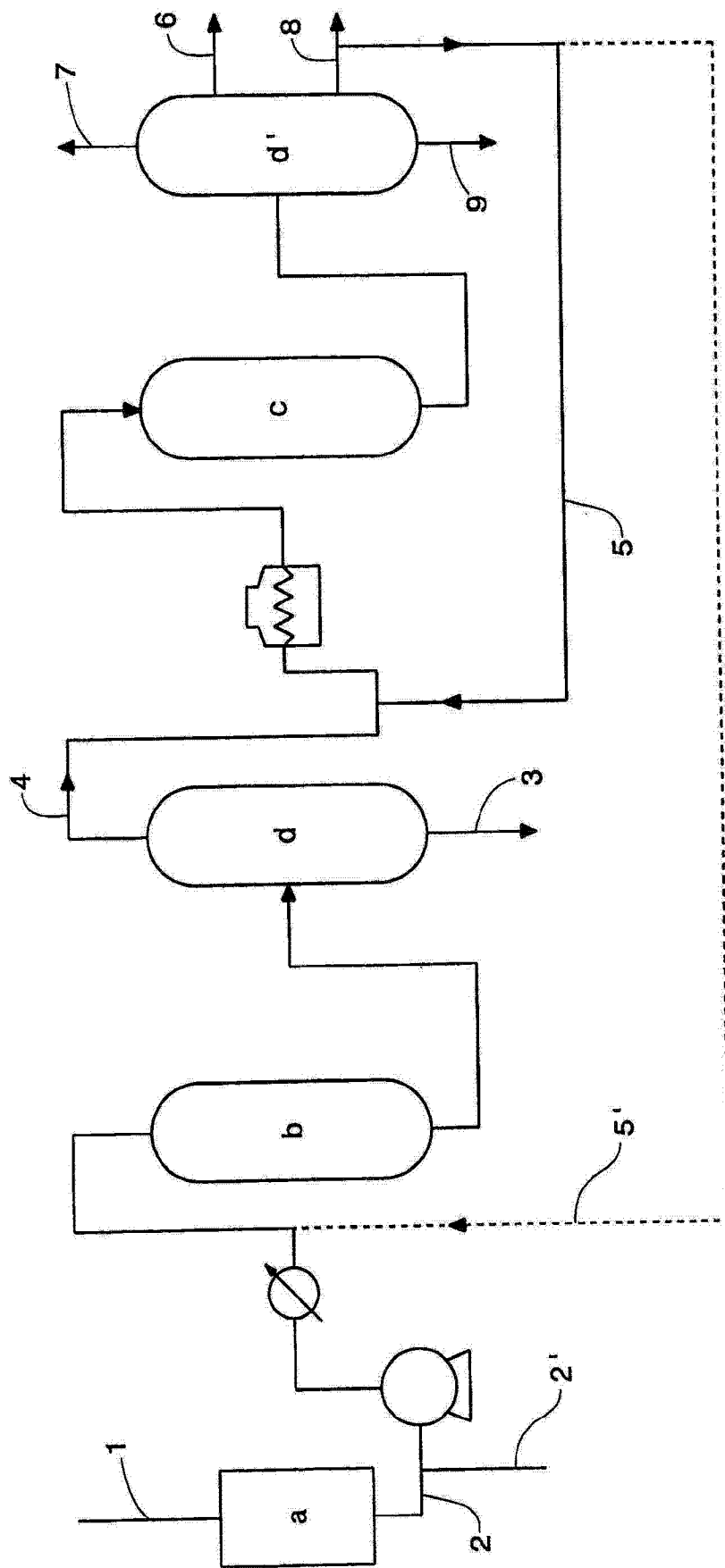


图 1