

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10G 57/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03806142.2

[45] 授权公告日 2009年8月5日

[11] 授权公告号 CN 100523142C

[22] 申请日 2003.3.10 [21] 申请号 03806142.2
[30] 优先权

[32] 2002.3.15 [33] FR [31] 02/03212

[86] 国际申请 PCT/FR2003/000764 2003.3.10

[87] 国际公布 WO2003/078547 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 S·拉孔布

J·贝勒 V·库帕

[56] 参考文献

CN1065903 C 2001.5.16

JP4227790 A 1992.8.17

EP0109059 A 1984.5.23

审查员 王素燕

[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

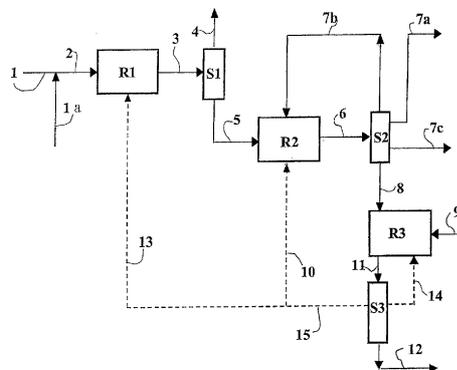
权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 2 页

[54] 发明名称

从重质原料联合生产丙烯和汽油的方法

[57] 摘要

一种转化烃原料的方法，包含一种沸点超过 350°C 的重质原料，和第二种沸点低于 320°C 的轻质原料，其中，主原料的量超过烃原料的 50wt. %，在裂解催化剂存在下的流化床反应器中被裂解；第二种原料同样在流化床反应器中，和主原料分开，或为混合物，采用相同的裂解催化剂裂解，所述第二种原料包括具有至少 8 个碳原子的，来自 4 和/或 5 个碳原子的轻质烯烃的低聚物。



1、一种转化烃原料的方法，所述烃原料包含至少一种重质主原料，也就是包含沸点超过 350℃ 的烃，和至少一种轻质第二原料，其中烃的沸点低于 320℃，

其中，

-所述主原料，其量至少是所述烃原料的 50wt.%，在裂解催化剂存在下在至少一个流化床反应器中被裂解，

-所述第二原料，和主原料分开或者混合，使用相同的裂解催化剂在一个流化床中被裂解，所述第二原料包括具有至少 8 个碳原子的烯烃，它是通过具有 4 和/或 5 个碳原子的轻质烯烃的低聚反应产生的，

-主原料和第二原料裂解产生的流出物在共同的分馏区被分馏，用于裂解主原料和用于裂解第二原料的催化剂在共同的再生区域再生，

以生产至少汽油和丙烯，

其中包括具有 4 和/或 5 个碳原子的烯烃的原料在至少一个阶段，在至少一个低聚反应器中通过低聚反应转化，并且在低聚反应流出物中含有的，包括至少部分具有至少 8 个碳原子的烯烃的原料，作为第二原料用于催化裂解，

其中低聚反应器中的原料包括至少 50wt.% 的 C₄+C₅+C₆ 烃，至少 10wt.% 的具有 4 个碳原子的烯烃，以及至少 10wt.% 的具有 5 个碳原子的烯烃，质量比 $R_2 = \text{C}_5 \text{ 烯烃} / \text{C}_4 \text{ 烯烃}$ 为 $0.3 < R_2 < 3$ 。

2、根据权利要求 1 的方法，其中主原料和第二原料作为混合物在流化床催化裂解反应器 FCC 中被裂解。

3、根据权利要求 1 的方法，其中低聚反应阶段的原料包括二烯烃和/或炔属的化合物，并且其中所述原料预先进行阶段 a) 的选择性氢化，以便使所述二烯烃和/或炔属的化合物实际上被除去。

4、根据权利要求 2 的方法，其中来自至少一个低聚反应阶段的流出物，被送到分馏阶段以分离出至少一部分流出物，它被直接排出，不加入到催化裂解反应器中，所述排出部分包括至少一部分产生的低聚物，所述部分包括二-异丁烯和/或三-异丁烯。

5、根据权利要求 4 的方法，其中进行下列操作：

-第一阶段为有限的低聚反应 b1)，

-阶段 b1)的流出物在阶段 b2)分馏,产生至少一种馏分,它直接排出,不加入到随后的阶段,所述排出的馏分包括二-异丁烯,

-在前述的包括二-异丁烯的馏分排出后,阶段 b3)是来自阶段 b2)的流出物的最后低聚反应,或至少是包含在所述流出物中的 C4 和/或 C5 烯烃馏分的最后低聚反应。

6、根据权利要求 5 的方法,其中进行下列操作:

-阶段 b1)的原料基本上只含有 C4 馏分,

-阶段 b3)的原料增加一种 C5 或 C2+C5 馏分到在 b1)中没有被转化的丁烯中。

7、根据权利要求 4-6 的任一方法,其中至少一部分含有二-异丁烯的所述排出的馏分被加入到至少一部分直接通过裂解生产的汽油中,以生产汽油基料。

8、根据权利要求 7 的方法,其中通过限制转化率确定低聚反应阶段的条件,为此含有二-异丁烯的所述排出的馏分在至少部分添加到至少一部分直接通过裂解生产的汽油中后,能够提高所述裂解汽油的至少马达法辛烷值或研究辛烷值。

9、根据权利要求 1-6 的任一方法,其中低聚反应器使用的催化剂包括沸石或氧化硅-氧化铝,操作温度在 70-310℃,压力在 0.1-5MPa,时空速率为 0.1-5m³/小时/m³ 催化剂。

10、根据权利要求 1-6 的任一方法,其中用于催化的裂解催化剂包括表现出择形性的 MFI 型结构的沸石,单独或混合另一种表现出择形性的选自以下结构类型的沸石: MEL, NES, EUO, FER, CHA, MFS, MWW, 或选自以下沸石: NU-85, NU-86, NU-88 和 IM-5,其中所述表现出择形性的沸石具有 Si/Al 比大于 12。

11、根据权利要求 1 和 3-6 的任一方法,其中重质主原料在第一个垂直的提升管中被裂解,和轻质第二原料在第二个垂直的提升管中被分别裂解。

12、根据权利要求 1-6 的任一方法,其中重质主原料和轻质第二原料,作为混合物在相同的垂直的提升管中被裂解。

从重质原料联合生产丙烯和汽油的方法

本发明涉及一种用于转化含有大部分重质馏分，尤其是减压蒸馏馏分的烃原料的方法，以联合生产汽油和丙烯。

多年来丙烯的需求一直在不断的增加，每年的增加速率超过乙烯一个百分点。因此需要增加丙烯的生产。目前生产丙烯的基本来源是蒸汽裂解石脑油得到，根据裂解程度，产率大约在 13-17%。另一个主要的蒸汽裂解原料乙烷只生产很少量的丙烯。此外应该注意到，通过控制蒸汽裂解过程以得到最大化的丙烯产量这种可能性相对有限。

另一个生产丙烯的重要来源是催化裂解（通常缩写为 FCC，它代表流体催化裂解）。

这种方法需要在流化床中催化进行，主要从减压馏出物型的原料来生产汽油，同时也生产丙烯，一般为 3%到 4%。

催化裂解反应器(FCC)通常以上升式流动操作，主要包括一个提升管（一个向上传送催化剂的垂直导管，上升的循环原料和催化剂共流动，在其中发生化学反应）。

有时也可以采用下降式流动操作，包括一个滴落管（一个垂直的管式反应器，下降的循环原料和催化剂共流动）。这个反应器不仅包括一个流化床容器，还包括一个移动床管式反应器。

用于催化裂解的催化剂，定位生产烯烃，尤其是丙烯。这种催化剂作用的基础或者是增加操作条件的激烈程度，尤其是增加裂解的温度，或者是使用相对剧烈的条件，结合使用特殊的添加剂到裂解催化剂中。这样的催化添加剂（例如以 ZSM-5 型沸石为基础），可以与初始催化剂结合或是以辅助催化剂形式引入，表现出择形性和往往同时转化活性较小的分子并较少支化，限制氢转移反应，该反应特别导致形成活性较小的石蜡。限制形成石蜡有利于进一步提高裂解程度，包括中间尺寸分子。

所有这些情况，温度和/或催化剂，导致在汽油馏程范围内沸腾的化合物的明显裂解，它还可以被至少部分地再循环，所述裂解增加了丙烯的量。

这种已知的催化裂解生产丙烯的方法会导致产品结构的扰乱，汽油产率降低，例如可以从大约 50%下降到大约 25%，而有利于产生 C3-C4

的馏分（在此术语 C_n 指定为一种含有 n 个碳原子的烃馏分），它可以由 15% 实际上升到 40%。由于市场对汽油的需求量仍然很高，汽油生产量的降低通常是不希望的。因此这种已知的定位于石化裂解的传统催化裂解方法相对于市场的发展，即不仅是丙烯需求的增加，而且继续保持汽油需求量而言，不是完全令人满意的。

本发明的目的是提供一种联合生产汽油和丙烯的方法，主要是使用传统的重质原料，但是相对于传统的 FCC 提高了丙烯的产率，没有减少或很少减少汽油的产率。

现有技术

与本发明方法相似的现有技术是在提高剧烈程度的条件下催化裂解 (FCC) 减压馏出物型原料，以增加丙烯的产率，所述提高剧烈程度例如通过剧烈的温度条件和/或通常通过加入某些辅助催化剂到主催化剂中来实现，例如沸石 ZSM-5。

除催化裂解重质原料之外，其它专利属于本发明的现有技术：

专利 US 6,049,017 描述了一种从烃馏分（包括 C₄ 和更高数量碳原子的烯烃）生产丙烯和乙烯的方法，使用小孔径（一般为 5 埃数量级）的催化剂。该专利的实施例表明，催化剂包括 40wt.% 的沸石 SAPO-34，最初丁烯到乙烯和丙烯的转化率不超过 55%，并且随时间降低，4.5 小时后降低到 45%。专利 EP-A-1 061 116 描述了一种通过加入一定量的乙烯和氢气到原料中，使用硅酸盐型催化剂，将 C₄+ 烯烃馏分转化为主要含有丙烯的化合物的方法。专利 WO-0104237 公开了一种转化 C₄-C₇ 烃馏分的方法，其中所述馏分可以是烯烃和石蜡，使用一种包括 ZSM-5 或 ZSM-11 型沸石及磷的催化剂。催化裂解的操作条件要求反应温度高于那些传统的催化裂解方法，在引用的专利文献中提到的温度从 510℃ 到 704℃。表明丙烯+乙烯的产率相对于原料为 20-30%。

本发明的一个优点是它不扰乱催化裂解过程，在大多数情况下实际上仍然保持 35-55% 的汽油产率，常常是 40-50wt.%，同时特别是增加了丙烯的产率，它可以是 4-20wt.%，通常在 5-15wt.% 之间，优选在 7-12wt.%，相对于总的（被裂解的）进料原料。

为此本发明提供一种转化烃原料的方法，所述原料包括至少一种重质主原料，也就是由沸点超过约 350℃ 的烃组成的原料，和至少一种轻质第二原料，其中烃的沸点低于约 320℃，其中：

-主原料，其量至少是所述烃原料的 50wt.%，在裂解催化剂存在下在至少一个流化床反应器中被裂解，

-第二原料，和主原料分开或者混合，使用相同的裂解催化剂在一个流化床中被裂解，所述第二原料包括具有至少 8 个碳原子的烯烃，它是通过具有 4 和/或 5 个碳原子的轻质烯烃的低聚反应产生的，

-主原料和第二原料裂解产生的流出物在共同的分馏区被分馏，用于裂解主原料和用于裂解第二原料的催化剂在共同的再生区域再生。

较轻的第二原料也可以包含，除了 C4 和/或 C5 烯烃的低聚物外，其它沸点低于 320℃的轻质馏分，例如回收的汽油（从 FCC 中得到的汽油），和/或其它烯烃汽油（也就是含有烯烃），例如减粘裂化的汽油或焦化汽油或通过费-托方法合成的汽油。它还可以包括由除 C4 和/或 C5 烯烃之外的化合物形成的低聚物，例如由其它 C2 和 C6-C10 或更多的烯烃形成的低聚物，或通过烯烃的共-低聚反应形成的低聚物。

第二原料也可以包括轻质化合物（如 C2 到 C10 的石蜡和/或轻烯烃）和/或芳香化合物（例如 C6 到 C10），它可以任选地以一种从轻质烯烃的低聚反应得到的流出物形式存在。它还可包括其它化合物或馏分，例如回收的轻质汽油。

烃原料（用作催化裂解进料的总原料）可以任选地包括，除了主原料和第二原料外，其它化合物如沸点高于 320℃的重质低聚物，或汽油馏分（来自直接蒸馏或来自催化裂解中循环使用的馏分或来自其它转化单元，如沸点 320-350℃之间的馏分）。

C4/C5 和更普遍的作为低聚物来源的 C2 到 C10 烯烃可以具有不同的来源：流化床催化裂解(FCC)同样产生除了汽油和重质产品外的 C4 烃馏分，主要包括异丁烷，异丁烯，正丁烯和丁烷，一起的还有少量 1, 3-丁二烯和炔属的烃，并且在汽油馏分中，C5 烃馏分主要包括戊烷，甲基丁烯和正戊烯，一起的还有少量 C5 二烯烃和炔属的烃。

此外，包括轻质馏分（主要是石蜡，例如石脑油）的原料的蒸汽裂解提供乙烯和丙烯，这些都是石化工业需求的。它还提供一定量的其它重质产品，尤其是 C4/C5 烃馏分（有 4 和/或 5 个碳原子），主要包括，对于 C4 馏分，如 1, 3-丁二烯，异丁烯，正丁烯和丁烷，和对于 C5 馏分，如甲基丁烯，正戊烯，戊烷和 C5 二烯烃。其它通常可以得到的相当量的馏分是残油液 1，也就是提取丁二烯后的 C4 馏分。

从蒸汽裂解和 FCC 中得到的轻质 C4 和 C5 馏分，在选择性氢化某些富丁二烯馏分后，量非常丰富，因此包含显著量的轻质烯烃，通常超过 30%，有时会达到接近 80wt.% 或者更多。

然而，这些馏分几乎不能被循环到 FCC 中去增加丙烯的产率，因为它们在 FCC 的条件下反应活性很低，FCC 的条件适合减压馏出物原料。

本发明提供一种在它们至少一部分转化为较长的烯烃后稳定这些轻质馏分的方法，所述转化可以是根据本发明的方法进行，或者不是根据本发明的方法进行。这些较长的烯烃（低聚物）有非常高的反应活性，是良好的丙烯前体，在本发明的方法中用作主原料的补充，以增加丙烯产率，而在汽油的生产上没有不利影响，或影响程度很小。对于丙烯的生产，如果仍然使用裂解条件，就需要更加剧烈的条件和/或特殊的添加剂或催化剂进行深度裂解，就像上面已经提到的一样。

本发明的烃原料，或总的裂解原料：主原料+第二原料+任选的其它补充原料，包括超过 50wt.% 的沸点高于 350℃ 的烃，通常来自减压馏出物，或任选来自常压渣油。烃原料经常包括超过 60wt.% 的沸点高于 350℃ 的烃，和最通常是超过 70wt.%，例如在 70-95wt.% 之间。

典型的第二原料包括至少 1wt.%，通常为至少 2wt.%，特别是 2-40wt.%，相对于烃原料（用作催化裂解进料的总原料），由具有 4 和/或 5 个碳原子的轻质烯烃低聚反应产生的具有至少 8 个碳原子的烯烃，常有 3-35wt.%，更常有 4-30wt.%，尤其是 6-25wt.%。

原料还可以包括其它基本上由 C2-C10 烯烃形成的低聚物。第二原料典型地包括 2-45wt.%，常为 3-38wt.%，更常为 4-33wt.%，尤其是 6-28wt.%，相对于烃原料（用作催化裂解进料的总原料），具有至少 6 个碳原子的烯烃，它由 C2-C10 轻质烯烃的低聚反应生成。C6 低聚物，尤其是通过将乙烯加入到丁烯中形成，或至少部分由 C6 或更大（C6+）的烯烃形成的重质低聚物，事实上也是好的丙烯前体，同样有利于作为催化裂解的原料。

本发明中主原料和第二原料的裂解催化剂是相同的，不管两种原料是否以混合物形式裂解，是否在相同的或不同的点加入反应器后，或不管它们是否分别裂解。

第一种情况，这两种原料：重质主原料和轻质第二原料，可以被作为混合物在相同的 FCC 裂解单元中裂解，典型的在相同的基本垂直的

提升管中。它们可以作为混合物被引进，通常在提升管的单个位置，或分开的，例如在两个不同的位置。尤其是第二原料主要包括通过低聚反应形成的 C8 烯烃，可以在提升管的底部进料，重质主原料可以在较高的位置引进。这样可以使得第二原料裂解的比主原料更剧烈，特别是在较高的开始裂解温度（在和催化剂混合后立即反应），例如约高于主原料的开始裂解温度 10-200℃。

第二种情况，主原料和第二原料分别裂解，重质主原料在第一个基本垂直的提升管中裂解，轻质第二原料在第二个基本垂直的提升管中分别裂解。

在共同的再生区域再生的催化剂，在再生后被分成两部分并平行加到两个单独的提升管中。因此催化剂是相同的，也就是说，是相同的类型，即使给每个反应器喂进自己特定流动的催化剂。用过的流动催化剂离开两个反应器，此外从裂解流出物中分离并且作为混合物再生，这意味着两种流出的催化剂只是瞬时的不同。

在第二种情况中，轻质第二原料的裂解温度（裂解区域的出口温度）优选可以高于重质主原料的裂解温度约 10-120℃，更优选高于约 20-80℃，更好地为高于约 20-50℃。然而，两种原料也可以使用相似的温度。

如果整个烃原料包括一种沸点在 320-350℃之间的附加馏分，所述附加馏分可以和主原料或第二原料一同被裂解，或作为混合物分散在这两种原料中。两种不同原料间的截止点也可以不同于 320-350℃的区域：例如，一个馏分的沸点低于 220℃，或者 90%馏出点在大约 220℃，可以用更剧烈的方式进行裂解，重质馏分例如减压馏出物，任选地添加轻质的或重质的回收汽油，可以在较低的剧烈情况下裂解。

根据本发明方法的一种优选实施方案中，该方法包括生产低聚物：在至少一个低聚反应器中，包含具有 4 和/或 5 个碳原子的烯烃的原料经低聚反应在至少一个阶段转化，并作为第二原料用于催化裂解，包括至少部分，通常是大部分具有至少 8 个碳原子的烯烃的原料被包含在低聚反应流出物中。

此外发现，先前的包括 C4 烯烃和至少是明显量的其它 C2, C5 和 C6 烯烃，尤其是 C5 和/或 C6 烯烃的原料的低聚反应，导致产率增加并对丙烯有较好的选择性。

低聚反应原料尤其可以包括 0.5-15wt.%的乙烯，尤其是 0.5-15wt.%

的乙烯，相对于 C4，C5 和 C6 烯烃的总量。这样可以使得从 FCC 单元中稳定地得到少量乙烯。

具体而言，包含 C4 和 C5，或 C4 和 C5 和 C6，或 C4 和 C2 和 C5，或 C4 和 C2 和 C5 和 C6 烯烃的混合物的低聚反应（可以部分是共-低聚反应），导致（裂解后）丙烯产率的提高，以及较大的转化率。并且操作条件比只有 C4 馏分被低聚，C5 烯烃尤其被裂解而不进行先前的低聚反应容易控制。当有相当量的 C5 馏分低聚时，共-低聚反应的优点是明显的。

根据本发明方法的优选原料中，我们发现那些被用作低聚反应进料的原料包含至少 50wt.% 和通常为至少 70wt.% 或更多的 C4+C5+C6 馏分，以及原料包含至少 C4，C5 和 C6 中两种馏分的烯烃，特别是如下的一种原料：

-包括一种 C4 烯烃馏分（也就是包括烯烃，任选的和其它化合物，例如石蜡），该原料包括例如至少 10wt.% 的 C4 烯烃，并同时包括 C5 和/或 C6 烯烃，如至少 10wt.%，质量比为：

$R1 = (C5 \text{ 烯烃} + C6 \text{ 烯烃}) / C4 \text{ 烯烃}$ ，大于 0.15，例如 $0.2 < R1 < 5$ ，尤其 $0.3 < R1 < 3$ 和尤其 $0.5 < R1 < 2$ 和更好地为 $0.7 < R1 < 1.5$ 。

-或包括一种 C4 烯烃馏分，该原料包括例如至少 10wt.% 的 C4 烯烃，并同时包括 C5 烯烃，如至少 10wt.%，质量比为：

$R2 = C5 \text{ 烯烃} / C4 \text{ 烯烃}$ ，大于 0.15，例如 $0.2 < R2 < 5$ ，尤其 $0.3 < R2 < 3$ 和尤其 $0.5 < R2 < 2$ 和更好地为 $0.7 < R2 < 1.5$ 。

这些原料包括 C4 和 C5 烯烃，同时也可以包括 C6 烯烃，实际过程中也可以不含 C6 烯烃，例如质量比为：

$R3 = (C4 \text{ 烯烃} + C5 \text{ 烯烃}) / C6 \text{ 烯烃}$ ，大于 10，例如对于裂解阶段，C6 烯烃是任选的，与低聚物混合，不进行先前的低聚反应。

根据本发明的方法低聚反应后并进行裂解，这些原料得到非常好的丙烯产率。认为 C4 和 C5 烯烃，尤其是由丁烯和戊烯二聚得到的 C9 共-二聚体的馏分，得到比通过直接裂解 C4 或 C5 烯烃更好的丙烯产率和更高的丙烯/乙烯比，原因是大量 C9 二聚体的馏分可以裂解为三分子的丙烯。

催化裂解(FCC)产生的馏分典型的包括 C4 和 C5 烯烃馏分，它们可以被再循环。然而，根据本发明可以使用外来的新鲜烯烃馏分原料作为

低聚反应的原料，也就是，不是从本发明的流化床裂解(FCC)阶段流出物中接受的，例如原料接受自另外的 FCC 和/或来自一个或更多个蒸汽裂解物（如裂解石脑油）。

本发明方法中低聚反应器和流化床催化裂解反应器是分开的，在不同的操作条件下操作，对于每种类型的化学反应均可选择最优化的反应条件。

优选的，来自催化裂解的流出物被分馏，通常特别是产生轻质馏分，包括具有 4 和/或 5 个碳原子的烯烃，并且至少一部分馏分循环到低聚反应中。

根据本发明方法的另一优选实施方案，低聚物原料不是由该方法制造的（尤其是作为中间体），而是由外部的来源提供。

如果必要，低聚反应的原料可以进行选择性氢化，以基本除去存在的任何二烯烃和/或炔属化合物。从蒸汽裂解得到的原料 C4/C5 馏分含有大量的二烯烃，因此强烈推荐选择性氢化。即使是从 FCC 自身得到的原料 C4/C5 馏分，通常优选进行所述选择性氢化，以明显的增加低聚反应的循环时间。

选择性氢化也可以增加烯烃的量，通过转化二烯烃和炔属的化合物为单烯烃化合物。

当汽油馏分也被用作 FCC 进料时，所述馏分也可以进行选择性氢化，与 C4 和/或 C5 馏分结合或分别进行。当结合进行选择性氢化时，汽油可任选地从低聚反应上游的 C4 和/或 C5 馏分中分离。

在低聚反应中生成的所有低聚物（从低聚反应中流出的 C8+馏分）均可被送到 FCC 中。

另一个可能性是不将所有的低聚物产品送到 FCC 中，而是保留一部分，例如 10-50wt.%，用于其它石化应用（例如可以分离和排出一种主要包括具有 10-14 个碳原子的烯烃的馏分，它可以被用作烷化反应的基本原料，通过苯制备烷基苯，或作为其它化学或石化应用的基本原料）。也可以从低聚反应的流出物中分离，或如果存在多级低聚反应，可以从至少一级低聚反应的流出物中分离，并直接地排出（也就是没有进行裂解）一种或多种在汽油、煤油、瓦斯油或家用热油馏程范围内沸腾的馏分或这些馏分的混合物，它可以用作生产这些产品的基本原料。尤其是可以分离一种包括二-异丁烯和/或三-异丁烯的馏分，例如一种 C8 或 C8+

馏分，所述馏分被分离并排出，因此不作为 FCC 的进料使用，以避免其重新裂解成异丁烯。为了排出而分离的低聚物馏分可以通过分馏来自至少一个低聚反应阶段的流出物得到，尤其通过一次或多次蒸馏。还可以简单的从低聚反应中去除或排出一部分流出物，不需蒸馏。从低聚反应流出物中去除一种包括低聚物的馏分，或低聚物的一种馏分，为了直接排出的目的，在本发明中可以看作和分离或分馏低聚反应流出物或低聚物相似的操作。

丙烯的产率，相对于沸点超过 350℃ 的烃的量，通常为至少 4wt.%，例如在 4-20wt.%，常在 5-15wt.%，和例如在 7-12wt.%。汽油的产率，相对于沸点超过 350℃ 的烃的量，通常含量为 35-55wt.% 之间，例如 40-50wt.%。

在一个典型的方案中，根据本发明的方法提供一系列反应阶段：选择性氢化，低聚反应，和催化裂解（一种混合原料或两种分别原料的 FCC），通过改变操作条件和使用催化剂，每一个阶段都可以被最优化。用于本发明的选择性氢化、低聚反应和催化裂解的各种单元都可以在相同的精炼地点。此外，选择性氢化、或选择性氢化和低聚反应可以在外部进行，如在蒸汽裂解地点。

在大多数情况下，催化裂解的操作条件与传统的催化裂解没有大的不同，并且催化裂解器可以和它的传统减压馏出物或常压渣油型主原料同时连续操作，也可以补充丙烯前体低聚物原料。

催化裂解器也可以继续生产大量的汽油，因为增加的丙烯产品主要来自低聚物的裂解，而非来自汽油的二次裂解。

然而，可以使用更加剧烈的裂解条件（高温或加入添加剂到催化剂中，如 ZSM-5 型）以便于最大程度地促进丙烯生产。

对于催化裂解装置也可以补充加入汽油馏分，包含明显的烯烃馏分，尤其是较低辛烷值的汽油，例如汽油来自减粘裂化汽油或焦化汽油或回收的 FCC 汽油。事实上可以希望相对于汽油产率，提高丙烯的产率。在某些经济情况下，有可以降低汽油的需求。然而所有情况下，存在低聚物原料允许得到丙烯，或确保稳定的丙烯产量，这对汽油的产率比现有技术具有较少的负面影响，或维持所述产率。

根据本发明方法的各种反应阶段的具体条件如下详述，以其最整体化的方案（选择性氢化+低聚反应+FCC，在相同地点），使用一种减压

馏出物的主原料和一种轻质 C4 和 C5 烃馏分进行，包括各种量的丁烯，戊烯，丁烷，戊烷和丁二烯、戊二烯。

1) 选择性氢化 (阶段 a):

轻质馏分典型地来自蒸汽裂解装置和/或 FCC 中的流出物 (来自重质原料和轻质原料的催化裂解阶段的流出物分离)。当馏分来自蒸汽裂解装置，二烯 (二烯烃) 和炔属化合物的含量较高; 这就是在这种情况下为什么要将二烯烃和炔属化合物选择性氢化为单烯烃的阶段 a) 几乎是不可缺少的的原因。在大多数情况下，还优选在阶段 b) 降低低聚反应催化剂的焦化时，增加低聚反应器的循环时间。然而，如果本发明方法中不包括选择性氢化这样一个阶段，也将不会超出本发明的范围。

这个第一阶段的主要目的是转化二烯烃 (或二烯) 为单烯烃。事实上，单烯烃是阶段 2 生产低聚物的原料，因此希望转化二烯烃为单烯烃。这个阶段的第二个目的是除去痕量的炔属烃，它在这些馏分中存在而且是低聚反应不希望有的化合物，这些化合物同样被转化为单烯烃。残留的炔属烃含量可以被减少到 10ppm 以下，或 5ppm 以下，甚至 1ppm 以下 (重量)。

当馏分中含有大部分二烯烃时，转化反应在两或三个串联反应器中进行是有利的，以较好地控制氢化反应的选择性。即将通过循环处理的原料通常用一定量的选择性氢化流出物稀释。

来自选择性氢化的流出物中一般包含少于大约 1000ppm 重量的残留量二烯烃+炔属烃，优选少于约 100ppm 重量，更好的是少于 20ppm 重量。

在这个阶段中进行所有的反应需要的氢气量，通常根据馏分的组成，调整为相对于化学计量稍微过量的氢是有利的。

通常，选择性氢化阶段使用催化剂进行，催化剂包括至少一种选自镍，钯和铂的金属，沉积到载体包括氧化铝，氧化硅或氧化硅-氧化铝上。优选使用的催化剂包括至少一种钯或铂化合物，固定在难熔的矿物载体上，例如在氧化铝或氧化硅-氧化铝上。钯在载体上的含量通常可以为 0.01-5wt.%，优选 0.05-1wt.%。本领域技术人员可以任选地变化这些催化剂的各种预处理形式，改进它们的氢化选择性以得到单烯烃。

选择性氢化的操作温度通常在 0-200℃，压力一般在 0.1-5MPa，通常在 0.5-5MPa，时空速率通常为 0.5-20m³/小时/m³ 催化剂，通常在 0.5-

5m³/小时/m³ 催化剂, 并且 H₂/ (炔属烃+二烯烃化合物) 摩尔比例通常为 0.5-5, 优选 1-3。

当汽油馏分也被用作催化裂解原料时, 这些馏分也可以先进行选择性的氢化, 与 C4 和/或 C5 馏分一起或分别进行。当一起进行选择性的氢化时, 汽油可以任选地从低聚反应上游的 C4 和/或 C5 馏分中分离。

选择性氢化通常使用固定床反应器进行, 其中降低并流流动的待处理原料和氢气 (或含有大量氢气摩尔分数的气体, 例如至少 50%), 或者其中降低待处理原料的流动同时上升氢气的流动。

本发明的方法还可以包括一个或多个在低聚反应的上游纯化原料 (与选择性氢化分离或一起进行) 的任选阶段, 它对至少一个以下阶段可以是有用的或必需的: 低聚反应和裂解反应。这些任选的纯化阶段的用途直接依赖于使用的催化剂以及操作条件, 并且对本领域技术人员是明显可以考虑到的。因此, 如果在低聚反应的上游进行一个或多个与常用技术一致的脱硫阶段, 和/或干燥, 和/或脱氮, 和/或脱氧, 以除掉一种或多种下述杂质: 硫, 水, 氮, 氧到重量低于 100ppm, 或 10ppm, 或甚至 1ppm, 将不会超出本发明的范围。

2) 低聚反应(阶段 b), 或 b1), 或 b3):

这个阶段 (或这些阶段) 的目的是低聚线性的和任选支化的 C4 和 C5 烯烃, 以及存在的其它任何烯烃, 例如但不局限于 C2 烯烃 (乙烯) 和/或 C6 烯烃 (己烯) 或甚至更重, 这个阶段的结果得到一种含有大部分碳原子数超过或等于 8 的单烯烃的烃混合物。典型的, 从 C4 原料开始, 得到的低聚物中碳原子数大部分至少小于或等于 30, 最多的部分包含 8-20 个碳原子。

根据本发明, 如在说明书和权利要求书中, 术语“低聚物” (以及术语低聚和低聚反应) 被广泛使用, 表示为通过加入 n 个相同和/或不同的烯烃形成的高级烯烃 (因此这个术语也被应用于包含共-低聚物的馏分)。

低聚反应和聚合反应不同, 其中加入的分子数目是有限的, 前面提到的数字 n 在低聚物中通常为 2-10, 优选在 2-5 之间, 尤其是 2-4 之间。但是低聚物可以包括已经被低聚为 n>10 的痕量烯烃。大多数情况下, 相对于形成的低聚物, 痕量为少于 5wt.%。

低聚反应可以在一个或多个阶段进行, 采用一个或多个反应器, 及一种或多种催化剂。以下描述的催化剂和操作条件可以应用于任何一个

阶段和/或任何一个反应器。

低聚反应阶段可以使用包括路易斯酸的催化剂，如氯化铝，烷基氯化铝，四氯化锡，三氟化硼，所述路易斯酸常常结合有痕量的盐酸，水，叔-丁基氯，或有机酸。对二聚体和三聚体的选择性依赖于催化剂和操作条件。在本发明中，低聚反应的方法是显著地，或如果必要，彻底地转化所有初始烯烃的方法。

低聚反应阶段使用的催化剂还可以包括承载的硫酸或承载的磷酸，例如在氧化铝，氧化硅或氧化硅-氧化铝上。

低聚反应阶段使用的催化剂还可以包括磺化树脂（作为非限制的例子，一种 AMBERLIST 树脂，可在市场上买到，由 ROHM&HAAS 公司生产）。

低聚反应阶段使用的催化剂还可以包括氧化硅-氧化铝，或优选是表现出择形性的酸性固体。

例如，所述催化剂可以包括至少一种表现出择形性的沸石，所述沸石包括硅和至少一种选自铝，铁，镓，磷，硼的元素，优选铝。所述表现出择形性的沸石例如可以是以下结构类型中的一种：MEL（如 ZSM-11），MFI（如 ZSM-5），NES，EUO，FER，CHA（例如 SAPO-34），MFS，MWW，或也可以是一种以下沸石：NU-85，NU-86，NU-88 和 IM-5，它们同样表现出择形性。

这些表现出择形性的沸石的优点是它限制了高度支化低聚物的形成，如三-支化异构体，它们的裂解导致较低的丙烯/异丁烯选择性，也就是较低的丙烯/异丁烯质量比。

也可以使用表现出择形性的几种沸石，例如，一种 MFI 型沸石（如 ZSM-5）结合其它先前提到的表现出择形性的沸石。

使用的沸石也可以和不表现出择形性的沸石，如 FAU 型结构的沸石 Y 混合使用。

沸石可以被分散在氧化铝，氧化硅或氧化硅-氧化铝基质上，沸石（通常为表现出择形性的沸石）部分常常占 3-80wt.%，尤其是 6-50wt.%，优选 10-45%。

使用的表现出择形性的沸石通常具有 Si/Al 比例高于 12，优选高于 20，更优选高于 40，最优选高于 80。

前面提到的 Si/Al 比例例如可以在 40-1000 之间。它可以减少催化剂

的酸度，和氢转移反应形成的石蜡，石蜡在随后的裂解阶段很少或不具有反应活性。这些高的 Si/Al 比例可以在沸石的加工中或在随后的脱铝过程中得到。

低聚反应催化剂最终和前述的催化剂可以是不同的，如果它在低聚反应过程中表现明显的活性。

低聚反应催化剂可以在固体状态下使用，在流化床中采用粉末形式，持续的从反应器到再生区域反复使用。

它还可以以球形或压出物在固定床中使用，通常具有直径为 0.4-6mm，优选 0.6-4mm。催化剂随后可以以固定的时间间隔被再生。根据另一个实施方案，至少使用 2 个固定床反应器循环操作，一个反应器进行操作（低聚反应阶段），另一个反应器处于再生反应阶段，采用“摇摆”反应器技术，这是本领域技术人员熟知的术语。当第二反应器中的再生反应结束时，原料摇摆到第二反应器，并且第一个反应器中的催化剂被再生。也可以使用三个反应器，其中二个反应器，一个再生器；或三个反应器，一个再生器；或 N 个反应器，P 个再生器；这些变化也被认为是摇摆反应器的等同物。

再生反应阶段一般包括燃烧在催化剂上沉淀形成的碳原子的阶段，例如通过空气/氮气混合物，或低氧含量的空气（例如通过循环的烟气），或空气，还可以任选的包括其它处理阶段和催化剂再生阶段。

也可以使用小球形的移动床，通常直径为 0.4-6mm，优选在 1-3mm，采用连续的或半连续的循环催化剂从反应器到再生区。

低聚反应催化剂也可以悬浮液的形式使用，在饱和的烃中，如己烷或异丁烷，或在卤代烃中，如氯甲烷。悬浮液可以在泡床中使用，尤其是平均粒径在 0.25-1mm，优选 0.3-0.8mm，或使用精细的悬浮液，平均粒径在 0.02-0.25mm，优选 0.03-0.20mm。粒子为胶状相时，也可以采用悬浮液。

应用中，优选的低聚反应器是固定床。

根据催化剂选择操作条件，在这种方式下，反应以充分的速度进行。温度（反应器出口处）可以是，如-100℃到 350℃，优选 70-310℃，更优选 70-250℃，例如在 120-250℃，尤其是在 150-220℃。通常低聚反应阶段 b) 的温度相对于催化裂解阶段 d) 低至少 40℃，优选至少为 80℃，更优选至少为 120℃。

通常压力为 0.1-10MPa, 优选在 0.1-5MPa 之间, 更优选为 0.8-4MPa, 尤其是在 1.5-3.5MPa 之间。低聚反应阶段 b) 的压力 (反应器出口处) 通常相对于催化裂解阶段 d) 高至少为 0.5MPa, 优选至少高 1MPa, 更优选至少高 1.5MPa。

HSV 通常为 $0.1-5\text{m}^3/\text{小时}/\text{m}^3$ 催化剂, 优选 $0.5-4\text{m}^3/\text{小时}/\text{m}^3$ 催化剂。操作条件的优化选择常依赖于原料的性质和特点。

选择性氢化和低聚反应阶段可以采用相似的条件, 尤其是压力相似, 例如一个压力和另一个压力差别最大不超过 0.5MPa, 甚至只有 0.3MPa。这样就使得两个反应器可以一个连着另一个。任选没有中间的分馏或加压或减压, 或甚至任选没有中间的冷却或加热。也可以选择性氢化和低聚反应在一个反应器中相同的两个连续的床中进行。

在低聚反应中 C4 和 C5 烯烃的转化率通常可以达到 90% 或更多, 甚至实际上彻底的转化。

在这个阶段有用的是, 尤其是下面将要讨论的情况, 添加少量的乙烯到原料中以促进六或七个碳原子 (通过添加 C4/C5 烯烃到原料中) 低聚物的形成并且它们随后裂解形成丙烯。它可以使 FCC 中限量的乙烯生产稳定化。另一个情况是, 可以安排补给从蒸汽裂解得到的乙烯, 这种经济的情况是对乙烯的需求不高, 然而对丙烯的需求仍然保持很高。乙烯的量可以被调整到有所剩余。(相比较, 当许多摩尔的乙烯作为丁烯使用时, 此方法中这种调整是不可以被易位的)。使用的乙烯量为, 例如, 低聚反应原料的 0.5-15wt.%。

低聚反应相对于催化裂解使用较高的压力和较低的反应温度, 这样它就可以分别采用最优化的两种类型反应器, 并使用具体的催化剂。

通常的, 低聚反应器是固定床, 使用的催化剂包括一种氧化硅-氧化铝, 或优选的至少一种沸石, 更优选的一种表现出择形性的沸石 (例如一种 MFI 型沸石), 操作温度在 70°C 到 $+310^\circ\text{C}$, 典型的压力在 0.1-5MPa, 时空速率为 $0.1-5\text{m}^3/\text{小时}/\text{m}^3$ 催化剂。

在一个实施方案中, 低聚反应器使用的催化剂包括沸石或氧化硅-氧化铝, 操作温度在 $70-310^\circ\text{C}$, 压力在 0.1-5MPa, 时空速率为 $0.1-5\text{m}^3/\text{小时}/\text{m}^3$ 催化剂。

根据本发明方法中的变化, 尤其是当原料包括大量的异丁烯时, 低聚反应阶段可以包括三个阶段进行:

- 第一个阶段 b1) 是有限的低聚反应, 较大活性的支化烯烃可以优先被进行低聚反应, 尤其是异丁烯, 线性的烯烃较少被低聚,

- 阶段 b2) 是分馏阶段 b1) 的流出物, 例如通过蒸馏或其它已知的分

馏方法，提取出包含二-异丁烯和/或三-异丁烯的馏分：在二-异丁烯和/或三-异丁烯，尤其是纯的二-异丁烯中富含 C8 馏分，或任选的一种 C8+ 馏分（C8 和重质馏分），所述提取的包括二-异丁烯和/或三-异丁烯的馏分不作为裂解阶段 b) 的原料。

-最后是阶段 b1) 的流出物的低聚反应阶段 b3)，或至少是所述流出物中的 C4 和/或 C5 烯烃馏分，在提取前述的包括二-异丁烯和/或三-异丁烯的馏分之后。

这些阶段和催化裂解阶段一样，彼此互相作用：阶段 b1) 和 b2) 可以部分地除去产品中的异丁烯：二-异丁烯和/或三-异丁烯，因为它们将降低催化裂解丙烯的产率，并在阶段 b3) 得到较少支化的低聚物，得到好的裂解产率。在阶段 b3) 之前至少部分地除去异丁烯可以限制在所述阶段 b3) 生成橡胶，它的生成加深低聚反应对残留烯烃的需求，尤其是对线性 C4 和/或 C5 烯烃。

上面（限于低聚反应 b1)，然后是在分馏阶段 b2) 后的最后低聚反应 b3)，和至少部分地除去 b1) 中形成的低聚物）描述的方法的变化，同样可以用另一种原料包括异戊烯（支化的 C5 烯烃）代替异丁烯，或一种原料包括异丁烯和异戊烯来进行。这些支化的烯烃更容易被低聚，并且优选它们相应的线性物，它可以至少部分地在阶段 b1) 后被排出。

阶段 b1) 的目的不是采用先前提到的催化剂，形成好的丙烯前体的线性烯烃，而是采用含有表现出择形性的沸石的比例低于阶段 b3) 中的沸石催化剂，或甚至采用非-沸石催化剂，主要含有中间酸度的无定形氧化硅-氧化铝。还可以采用不同的（与 b3) 中不同）操作条件，并且选择性很高，因为它提供优化的，或排它的异丁烯（和/或异戊烯）异构反应，相对于正丁烯（线性丁烯）和/或正戊烯。例如，第一个低聚反应阶段相对于最后阶段可以采用温和的反应条件，尤其是第一阶段反应温度相对至少低 40℃。例如，在第一低聚反应阶段 b1) 可以采用温度在 20-80℃，第二个低聚反应阶段 b3) 可以采用温度高于 100℃，甚至 120℃ 或更高。在 b3) 阶段可以采用相同的催化剂，例如在氧化硅-氧化铝基础上，或不同的催化剂。

事实上本领域人员都清楚，二-异丁烯和三-异丁烯，这些化合物中的每一个都是异构体混合物，尤其是二-异丁烯的两个异构体，包括 2,4,4-三甲基-2-戊烯，正常沸点是 104.9℃，在汽油沸点内并有好的辛烷值。

三-异丁烯的异构体正常沸点在 196-210℃，可以至少部分结合在汽油，或煤油，或瓦斯油中，取决于稳定性的要求。它可以在化学工业中稳定使用。

一种富含二-异丁烯的提取馏分作为汽油原料，可以被稳定在高含量，或作为其它使用，例如在化学工业中等。

典型的，至少一部分含有二-异丁烯的所述排出馏分（或部分）被加入到至少一部分直接通过裂解生产的汽油中，以生产汽油基料。可以确定低聚反应阶段的条件，例如限制阶段 b)或阶段 b1)的转化率，为此包含二-异丁烯的所述排出的馏分（或部分）可以在至少部分添加到至少一部分直接通过裂解生产的汽油中后，提高裂解汽油的马达法(motor)辛烷值和/或研究(research)辛烷值。前面所提到的低聚反应阶段（例如 b1)）的转化率限制可以提高二-异丁烯的量，它相对于线性戊烯活性非常高。

阶段 b1)可以用单独的 C4 馏分进行，和一个 C5 馏分，或尤其 C2 和 C5 馏分可以任选添加到在阶段 b1)未转化的丁烯中，用于最后低聚反应阶段 b3)。也可以用包括除了 C4 馏分外的其它烃，例如 C4 和 C5 烯烃馏分，或 C4 和 C5 和 C6，或 C4 和 C2，或 C4 和 C2 和 C5，或 C4 和 C2 和 C5 和 C6 的原料进行阶段 b1)。

对于 C4 和/或 C5 馏分同样可以添加二-异丁烯和/或三-异丁烯，在阶段 b2)和/或阶段 c)被排出。这些馏分包括明显量的石蜡，对于补充低聚反应或裂解反应有较低的反应性。

和原料复合物一起，C6⁺低聚物（C_n⁺表示至少 n 个碳原子的烃）可以被加入到裂解阶段。如果加入到裂解反应中的低聚物原料减少，则 C8⁺或甚至 C9⁺低聚物馏分可以被加到裂解过程中。当低聚反应以一个阶段，或两个阶段 b1)和 b3)进行时，这些变化均可使用。例如可以在第一低聚反应阶段 b1)用 C4/C5 馏分进行，排出 C8⁺低聚物馏分到分馏区域作为制备汽油和/或煤油的基料，剩余的 C4/C5 馏分加料到第二低聚反应 b3)，然后分离第二 C8⁺或 C9⁺低聚物，它们可以作为裂解反应的原料。

3) 催化裂解(FCC):

完成本发明的方法并使成为一体的最后阶段是流化床催化裂解低聚反应阶段（或至少部分是形成的低聚物）留下的烃，与主原料混合（一般为减压馏出物），或同时与所述原料分别裂解。

一般使用的 FCC 催化剂为精细粉末形式的，直径在 40-140μm，优

选在 50-120 μm 之间。优选的催化裂解催化剂是那些包括至少一种沸石，通常分散在合适的基材上，例如氧化铝，氧化硅，或氧化硅-氧化铝的催化剂。

通常使用的沸石是 Y 型沸石，但是其它一些单独的或与 Y 型沸石混合使用的沸石也有各自的优点。根据本发明的方法，尤其这些催化剂可以包括至少一种表现出择形性的沸石，所述沸石包括硅和至少一种选自铝，铁，镓，磷，硼的元素，优选铝。所述表现出择形性的沸石例如包括以下结构中的一种：MEL（如 ZSM-11），MFI（如 ZSM-5），NES，EUO，FER，CHA（例如 SAPO-34），MFS，MWW，或也可以是一种以下沸石：NU-85，NU-86，NU-88 和 IM-5，它们同样表现出择形性。

这些沸石的优点是表现出择形性，导致较好的丙烯/异丁烯选择性（催化裂解流出物中高的丙烯/异丁烯质量比）。

也可以使用几种表现出择形性的沸石，例如，一种 MFI 型沸石（如 ZSM-5）结合其它一种先前提到的表现出择形性的沸石。

表现出择形性的沸石可以来自包括以下的一种沸石：MEL（如 ZSM-11），MFI（如 ZSM-5），NES，EUO，FER，CHA（例如 SAPO-34），MFS，MWW，或也可以是一种以下沸石：NU-85，NU-86，NU-88 和 IM-5，也可以混合一种不表现出择形性的沸石，如结构 FAU 型的沸石 Y。表现出择形性的沸石相对于整个沸石的量，可以根据使用的原料性质，产品的要求进行变化，后面将会详述。通常使用 2-60wt.%，尤其是 3-40wt.%，特别是 3-30wt.% 表现出择形性的沸石。

沸石可以被分散到氧化铝，氧化硅，或氧化硅-氧化铝基材上，沸石部分（所有沸石加起来）相对于催化剂的含量常在 3-80wt.%，优选在 4-50wt.% 之间，例如在 5-25wt.% 之间。

使用的表现出择形性的沸石（所有表现出择形性的沸石结合起来），典型的包括硅和铝，通常硅/铝比超过 12，优选超过 20，有时超过 40，甚至超过 80。高的硅/铝比，使其可以在形成丙烯的范围内减少催化剂的酸度和氢转移反应形成的石蜡（包括在汽油的蒸馏范围内）。

高的 Si/Al 比，可以通过加工沸石的方法，或通过随后的脱铝反应得到。

选择催化剂的类型和沸石的类型主要依赖于各种变化因素，包括使用的原料，操作条件，以及想要得到的产品范围：

如果想要得到大量的丙烯产品，甚至损失汽油的产率，高的沸石催化剂将被选择，有较高比例的表现出择形性的沸石（例如 MFI 型沸石，如 ZSM-5），具有很高的 Si/Al 比。

相反的，如果在特定经济条件下，追求高的汽油产率，代替先前提到的丙烯产率，将使用比先前情况中较高含量的沸石 Y，少量的甚至不含表现出择形性的沸石。任选的，可以使用 Si/Al 比不高的沸石。最后可以采用较低的操作温度。

通常当目标是生产高产量的丙烯时，例如 FCC 原料的 5-15wt.%，同时目标是相对高的汽油产率，如 FCC 原料的 30-50wt.%，优选的催化剂可以包括至少两种沸石，如 2-40wt.% 一部分表现出择形性的沸石，尤其是在 3-30wt.%，或在 4-20wt.% 之间，或例如 5-15wt.%，相对于沸石总量。这样的催化剂与传统的 FCC 催化剂是同样的或相对接近的。

催化裂解催化剂可以与前面提到的催化剂不同，假设在生产丙烯的方法中它具有明显的催化裂解活性。

本发明中，两种原料（主原料和第二原料）分开裂解或作为混合物裂解，一般温度在约 450-650℃（反应器出口处温度），压力在 0.1-0.5MPa，在反应器中停留时间少于 1 分钟，通常在 0.1-50 秒，优选 0.1-10 秒。如果轻质第二原料与主原料分开裂解，则采用高于主原料的裂解温度可以是有利的。

C/O 比率，它表示催化剂料流与加入原料的料流的比率，通常在 4-7 之间，优选在 4.5-6.5 之间，所述值是不被限制的。

催化裂解中的主原料可以是催化裂解中使用的任何类型的原料，也就是说最常用的减压馏出物或常压渣油。根据本发明的方法，所述原料是在传统操作条件下裂解的，尤其是可以维持汽油产率，或稍微减少汽油产率的条件下，从而得到给定量的丙烯，一部分形成的丙烯来自于低聚物的裂解。

当本方法中的原料还包括超过五个碳原子的汽油烯烃时，或任选的超过六个碳原子（C₆₊或 C₇₊）的烯烃，最好是在催化裂解阶段引入这些烯烃。在低聚反应中还可以使用 C₆ 或 C₇ 或更多的烯烃作为原料。

催化裂解单元 FCC 一般结合一个用于分离流出物的单元，它包括 FCC 流出物的初步分离，用于压缩和分馏气体的部分，以及蒸馏操作以分馏各种不同的液体馏分。分馏单元的操作是本领域技术人员常用的技

术。

C4/C5 烯烃馏分或汽油，例如从 FCC 中得到的汽油中间馏分（如 C7-C8 馏分，相对低的辛烷值），可以被循环到低聚反应或选择性氢化中。

也可以只循环存在的一部分化合物。

尤其是，对于 C4 馏分可以提取异丁烯，如通过异丁烯和醇的醚化反应，然后蒸馏，以在低聚反应阶段避免或限制它的存在，因为这些化合物容易形成异构体，在 FCC 中相当量的它们重新被裂解为异丁烯，这样就导致这些化合物的积聚，使得不能彻底清除异丁烯。

在提取异丁烯后，也可以进行提取蒸馏反应，例如使用溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)或二甲基亚砜(DMSO)或后者的异构体，从原料中提取出不饱和石蜡馏分，它与溶剂混合在一起。丁烯（和/或戊烯）的混合物，没有 C4 和/或 C5 石蜡，可以被循环到选择性氢化或低聚反应中。在本方法的上游原料或在低聚反应后也可以进行相同的分馏。

本发明将通过所附的图 1-4 详细进行描述。

图 1 表示完成本发明方法的一个实施方式，其中本方法的各阶段的集成度相当高（尤其是通过循环）。

从蒸汽裂解单元（此图中未有显示）得到的 C4/C5 原料通过管道 1 引入。管道 1a 提供氢气或富氢气体，它在固定床反应器 R1（它可包括 2 或 3 个串联的反应区域（甚至反应器），如果需要，可以中间冷却）中进行的选择性氢化阶段使用。原料和富氢气体通过管道 2 被引入到氢化反应器 R1 中。R1 中的原料也可以是在管道 13 中循环流动的 C4 和/或 C5 烯烃。在图 1 中反应器 R1 有两个分开的给料管道 2 和 13。原料可以以混合物的形式通过一个共用的管道进入。相似的，氢气可以被通入反应器中并且溯流而上。这些变化的实施方式或等同的技术方式对本领域技术人员是明显的，也可以用于如图 1 到 4 的其它反应器或分离区域。

反应器 R1 原料的流出物，通过管道 3 到一个分馏区域 S1，它包含一个稳定塔。在原料和/或循环馏分中存在的任何异丁烯均可以在 S1（根据此处描述的技术之一或任何其它已知的技术）中被提取，以减少或避免低聚反应器中存在异丁烯。轻质产品，主要是氢气和甲烷，通过管道 4 排出。选择性氢化过的 C4/C5 馏分通过管道 5 引入低聚反应器 R2 中。从 FCC 流出物中得到的循环的烯烃馏分，任选的通过管道 10 进入低聚

反应器。优选的，所述馏分可以通过前面提到的管道 13 回到选择性氢化阶段，而非回到低聚反应。

低聚反应的流出物通过管道 6 进入到分离区域 S2 并在其中被提取。区域 S2 一般包括蒸馏低聚反应的流出物，以回收重质低聚物，残留的 C4/C5 馏分，由少部分没有转化的烯烃化合物和一些石蜡化合物组成，通过管道 7a 排出。至少一部分低聚物通过管道 8 转移，并引入到催化裂解反应器 R3 中。其它部分的低聚物可以通过管道 7c 排出。这样就可以保存一部分除了生产丙烯外的低聚物，任选的用于增加稳定性。这样丙烯的产品就会减少，但是裂解催化器的尺寸同样会被减小。例如，可以使用一部分 C10-C14 低聚物作为基料之一生产线性或非线性的烷基苯，或作为基料用于其它化学或石油化学工业。也可以从一部分低聚物开始生产沸点在汽油，煤油或家用加热油馏程范围内的馏分，它可被用作生产这些产品的基料。根据本发明的方法，一部分不用作催化裂解原料的低聚物的排出，相对于不能提供低聚物的共-生产、将轻质烯烃转化为丙烯的单一阶段方法是明显有利的。当所述化合物存在于低聚反应原料中时，它也间接的帮助除去异丁烯：事实上所述化合物容易低聚，但是相当量的重新裂解为异丁烯，因此当所有从催化裂解中得到的轻质烯烃全部循环使用时，它容易积聚。部分低聚物的直接排出物不用作 FCC 的原料，这样它就可以除去部分被低聚化的异丁烯，并且避免积聚。部分低聚物的排出，尤其是包括二-异丁烯和/或三-异丁烯的馏分，就构成了一个间接的异丁烯清除。

从低聚反应流出物中含有的一种低聚馏分和/或 C4 和/或 C5 馏分可以任选的通过管道 7b 被循环到低聚反应器 R2，这种馏分反应活性非常低，可以降低反应器 R2（或多个反应器，如果低聚反应包括几个反应器）中温度的升高。

循环入管道 8 的低聚物原料在反应器 R3 中的流化床中催化裂解 (FCC)。反应器 R3 也可以通过管道 9 引入减压馏出物的主原料。

催化裂解单元 FCC 的总原料主要包含减压馏出物，以及包含 C4 和/或 C5 烯烃（或更普通的 C2-C10 或更多）的低聚物的附加原料。它还可以包括其它包含汽油的附加原料，通过管道 14 循环。

FCC 反应器 R3 的流出物通过管道 11 排出并引入到分离区域 S3。

区域 S3 常包括一个气体压缩机和蒸馏装置。

根据第一种变化方式，至少一部分异丁烯在它循环利用（例如到选择性氢化或到低聚反应）前，从 C4 馏分中除去。所述除去异丁烯优选在初步选择性氢化后进行，分别的或混合有新鲜原料通过管道 1 给入。在后一种情况，作为与新鲜原料的混合物，来自 FCC 的 C4(或 C4/C5) 馏分，通过管道 13 被循环并在反应器 R1 选择性氢化。

例如在 S1 或 S3 中从 C4 或 C4/C5 馏分中分离的异丁烯还包含线性丁烯，通过一系列的分离单元，包括例如用醇醚化异丁烯和任选的其它支化烯烃，然后蒸馏。也可以反应性蒸馏进行加氢异构化反应，从正丁烯（1-丁烯被转变成 2-丁烯，它可以从异丁烯中被分离出来）中分离异丁烯。

为了在低聚反应上游提取支化烯烃（异丁烯和/或异戊烯），使用一种或更多种已知的分离方法，例如液-液提取，醚化反应，或其它方法如膜方法或使用选择性吸附，任选的模拟逆流，都在本发明的范围内。

还可以任选通过管道 13，循环部分或全部从 FCC 得到的 C5 馏分，或任选的重质馏分，尤其是 C6 和/或 C7 和/或 C8。

未循环的 FCC 流出物通过管道 12 排出，也可以通过没有显示的其它管道排出。从裂解中得到的流出物中，部分或全部的 C4 馏分也可以被排出，不再循环。

根据其它变化方式，C4 或 C4/C5 馏分可以被循环，不必提取异丁烯。在选择性氢化后，未加工的 C4 或 C4/C5 原料，在 R2 中低聚并在 S2 中分离。S2 可以包括低聚物的分离装置（通过蒸馏），通过管道 8 送到反应器 R3 中，其中 C4 或 C4/C5 馏分残留物（包含在低聚反应流出物中），基本上是石蜡，通过管道 7a 排出。优选避免异丁烯在设备中积聚，提供一个排出一部分裂解得到的 C4 馏分的装置（不需要循环），和/或不将一部分包含二-异丁烯和/或三-异丁烯的低聚物供应到裂解阶段，以致实现直接或间接地清除异丁烯。

同样可以循环 C5 甚至 C6 烯烃馏分，或是 FCC 产生的乙烯。

图 2 显示一个本方法的变化方式，它不包括循环 C4 或 C4/C5 烯烃馏分到低聚反应中。

图 3 显示另一个本方法的变化方式，它不包括从蒸汽裂解得到的 C4 馏分作为烯烃原料，只包括 FCC 的给料和一种减压馏出物或常压渣油的原料，循环 C4 或 C4/C5 烯烃馏分到低聚反应器中。

图 4 的变化方式与图 3 相似，但是有一个在循环到低聚反应器中之前选择性氢化 C4 或 C4/C5 烯烃馏分的阶段。

下面的实施例说明本发明而不限制其范围。所有产率都是在小型装置单元中得到的，并且操作条件代表那些工业单元。

实施例 1 (根据现有技术):

一种原料，即具有以下参数的减压馏出物：

密度	0.93
粘度(cSt)	9
康拉孙残炭	1.1
TBP 10% (°C)	360
TBP 90% (°C)	560

在 FCC 型催化裂解单元中处理，操作条件详见如下。

FCC 的操作条件如下：

-提升管出口处温度：510°C

-C/O 比率（质量）：5 到 6

-再生温度：700°C

-反应区域压力：0.2MPa

-催化剂：95wt.%的 Y 型沸石催化剂分散在基材中，5wt.%的 ZSM-5 型沸石催化剂分散在基材中

-催化剂平均直径：70µm

-颗粒密度：1250kg/m³

相对于原料，丙烯的产率是 3.2wt.%。

相对于原料，汽油的产率是 42.8wt.%。

实施例 2，根据本发明：

从蒸汽裂解装置得到的 C5 馏分，包括大量的丁二烯，根据本发明的方法在如图 1 中描述的装置进行处理。所述 C4 馏分在 R1 中被选择性氢化，并且轻质化合物，尤其是残留的氢气和轻的气体如甲烷，在分离部分 S1 中除去。氢化反应得到的 C4 馏分（流动 5）引入到低聚反应器 R2 中，其中的操作条件如下：

-压力: 5.5MPa

-温度: 220℃

-HSV: 1h⁻¹

催化剂使用 MFI 型沸石, 具有 Si/Al 比为 48。以球形形式使用, 平均直径 2mm。

离开低聚反应的流出物包含 90%的低聚物, 相对于原料烯烃, 主要是 C8 烯烃低聚物, 和少量的 C12。

进入催化裂解的低聚物的量是总原料的 10wt.%。在 S2 部分被分馏后的低聚物被引入到催化裂解单元(FCC), 和实施例 1 一样, 混合相同的减压馏出物原料。FCC 中的操作条件与实施例 1 相同。残留的 C4 烯烃在 S2 部分被分离, 并循环到低聚反应器 R2 中。

相对于减压馏出物原料加上进入 FCC 的低聚原料, 丙烯的产率为 5.6%, 汽油的产率为 40.6%。

实施例 3 (根据本发明, 如图 1 中显示):

从蒸汽裂解装置得到的 C4 馏分, 根据本发明的方法进行处理。这种馏分与实施例 2 中使用的是相同类型, 但是引入催化裂解阶段的低聚物的量不同, 在此为催化裂解原料的 18%。低聚反应器中及 FCC 反应器中的操作条件与实施例 2 相同。丙烯的产率为 7.6%, 汽油的产率为 38.9%。

实施例 4 (根据本发明, 如图 1 中显示):

使用与实施例 2 和 3 相同的 C4 馏分, 根据本发明的方法进行处理。来自外部新加入的原料 (来自蒸汽裂解后馏分的低聚反应)、引入到催化裂解阶段中的低聚物量为催化裂解原料的 10%。低聚反应的操作条件与实施例 2 和 3 相同。催化裂解的操作条件与实施例 1 相同。在实施例 4 中, 来自催化裂解阶段的 C4 馏分被循环到低聚反应阶段, 以增加裂解的低聚物的量。

丙烯的产率为 8.3%, 汽油的产率为 42.7%。

实施例 5 (根据本发明, 如图 2 中显示)

本实施例与实施例 4 相似, 但是来自外部新加入的原料、引入到催化裂解阶段中的低聚物量为总的催化裂解减压馏出物原料的 22%。

丙烯的产率为 11.1%, 汽油的产率为 41.6%。

实施例 6, 根据本发明:

实施例 6 说明了本发明的一个操作模式，装置如图 3 中描述，其中只循环从催化裂解阶段得到的线性烯烃 C4 馏分，作为低聚反应单元的原料。

相对于减压馏出物原料加上进入 FCC 的低聚物原料，丙烯的产率为 5%，汽油的产率为 44.1%。

实施例 7，根据本发明：

本实施例与实施例 6 相似，除了从 FCC 得到的线性烯烃 C4 和 C5 馏分循环到低聚反应阶段。

丙烯的产率为 7.1%，汽油的产率为 40.6%。

下面给出概要表，数据显示，无论采用什么样的配置，丙烯产率仍然高于以一种减压馏出物为原料操作的催化裂解方法。丙烯产量随引入 FCC 中的低聚物量的增加而增加。

实施例 6 和 7 说明不需要使用来自蒸汽裂解的 C4 原料的方法的可行性，仅通过循环 C4 烯烃馏分和/或来自 FCC 的 C5 烯烃馏分。外部原料只有减压馏出物，在 FCC 中作为原料被使用。

这些实施例说明生产丙烯的方法有很大的灵活性，并且对于所有给出的实施例，可以达到丙烯产率超过 10%，同时保持极好的汽油产率，仍然接近 40%，或甚至超过 40%。丙烯和汽油产率通过相对于进入 FCC（减压馏出物+低聚物）中总的原料计算。如果这些产率相对于单独的减压馏出物主原料计算，将得到更高的数值。

实施 例	减压馏 出物流 速	来自蒸汽裂解 的 C4 馏分的 流速	循环的 C4 馏 分的流速,来 自 FCC	汽油产率 wt.%/FCC 总原料	丙烯产率 wt.%/FCC 总原料
1	100	0	0	42.8	3.2
2	100	11	0	41.6	5.6
3	100	22	0	40.2	7.6
4	100	11	10.2	42.7	8.3
5	100	22	14.5	41.6	11.1
实施 例	减压馏 出物流 速	循环的 C4 馏 分-FCC 的流 速	循环的 C5 馏 分-FCC 的流 速	汽油产率 wt.%/FCC 总原料	丙烯产率 wt.%/FCC 总原料
6	100	6.1	0	43.1	5
7	100	8.3	5	40.6	7.1

本发明提供了一种转化烃原料的方法,所述烃原料包含至少一种重质主原料,也就是包含沸点超过 350℃ 的烃,和至少一种轻质第二原料,其中烃的沸点低于 320℃,其中,

-所述主原料,其量至少是所述烃原料的 50wt.%,在裂解催化剂存在下在至少一个流化床反应器中被裂解,

-所述第二原料,和主原料分开或者混合,使用相同的裂解催化剂在一个流化床中被裂解,所述第二原料包括具有至少 8 个碳原子的烯烃,它是通过具有 4 和/或 5 个碳原子的轻质烯烃的低聚反应产生的,

-主原料和第二原料裂解产生的流出物在共同的分馏区被分馏,用于裂解主原料和用于裂解第二原料的催化剂在共同的再生区域再生,

以生产至少汽油和丙烯,

其中包括具有 4 和/或 5 个碳原子的烯烃的原料在至少一个阶段,在至少一个低聚反应器中通过低聚反应转化,并且在低聚反应流出物中含有的,包括至少部分具有至少 8 个碳原子的烯烃的原料,作为第二原料用于催化裂解,

其中低聚反应器中的原料包括至少 50wt.% 的 C4+C5+C6 烃,至少 10wt.% 的具有 4 个碳原子的烯烃,以及至少 10wt.% 的具有 5 个碳原子的烯烃,质量比 $R2=C5$ 烯烃/C4 烯烃为 $0.3 < R2 < 3$.

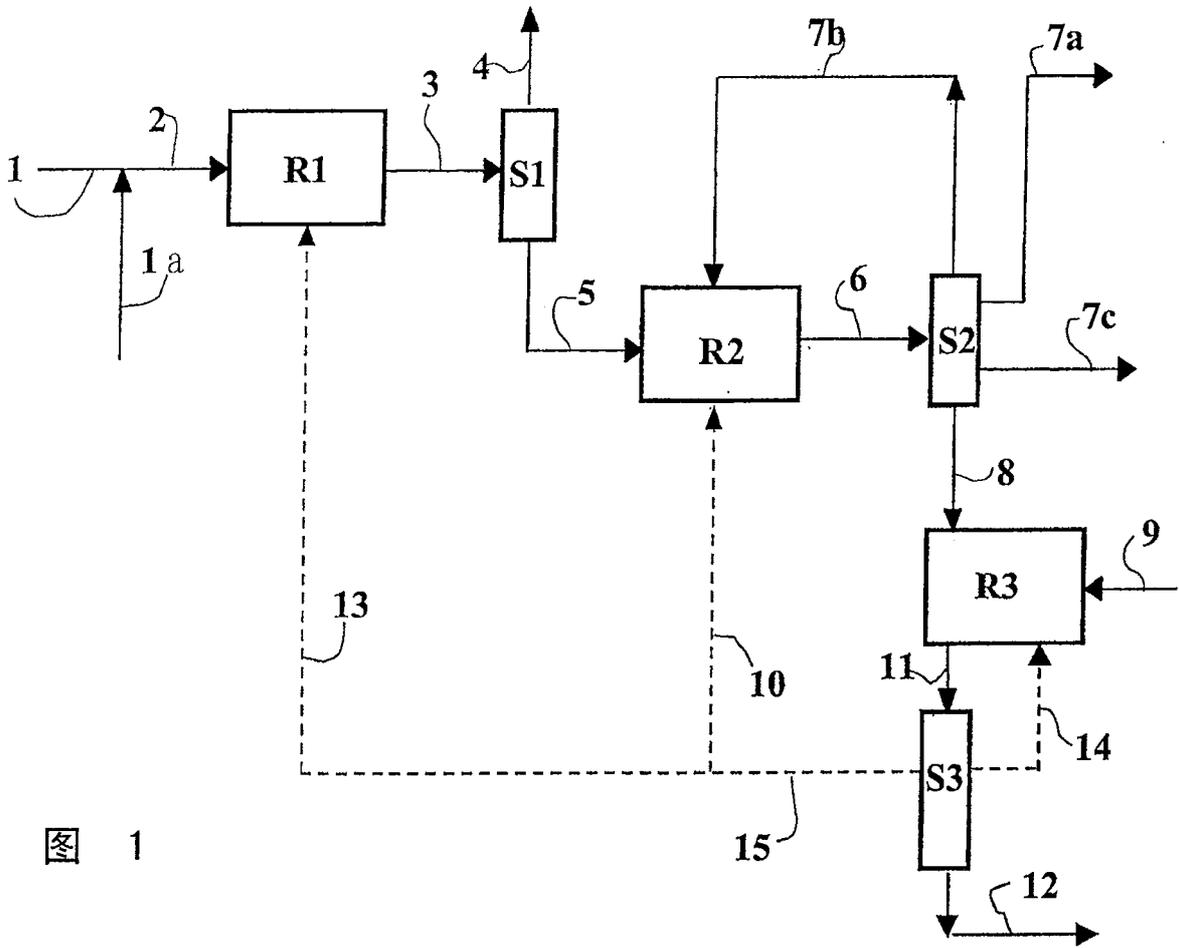


图 1

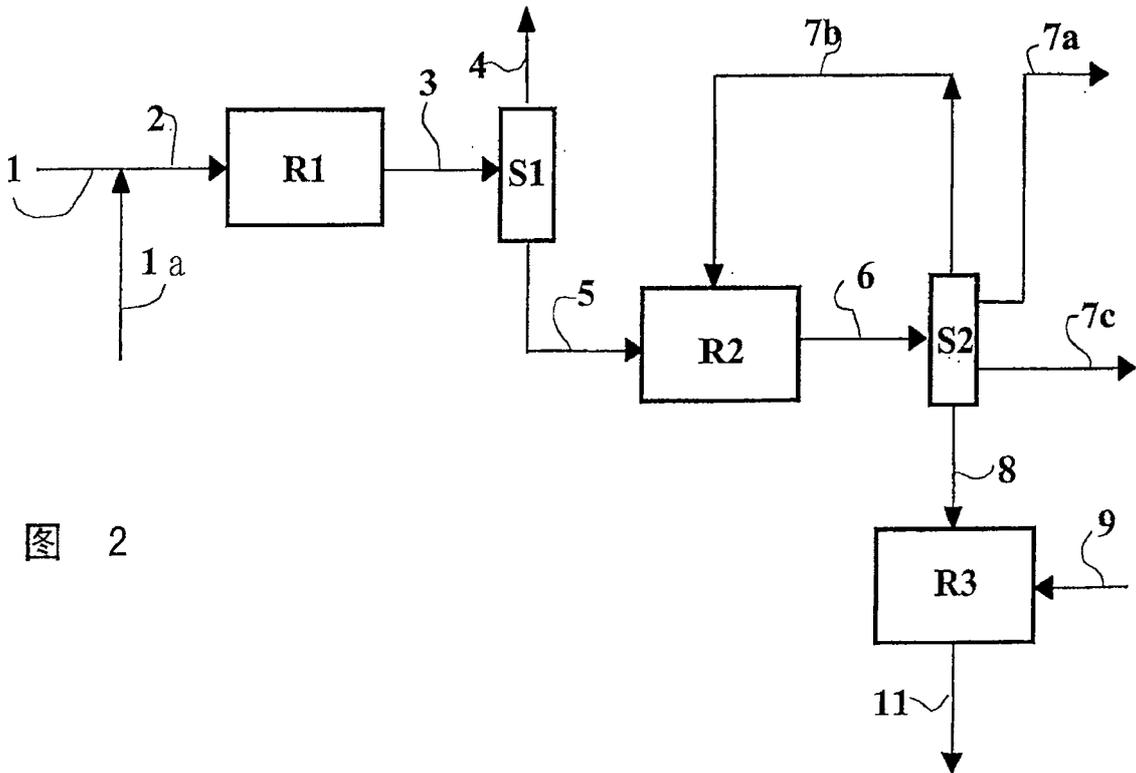


图 2

图 3

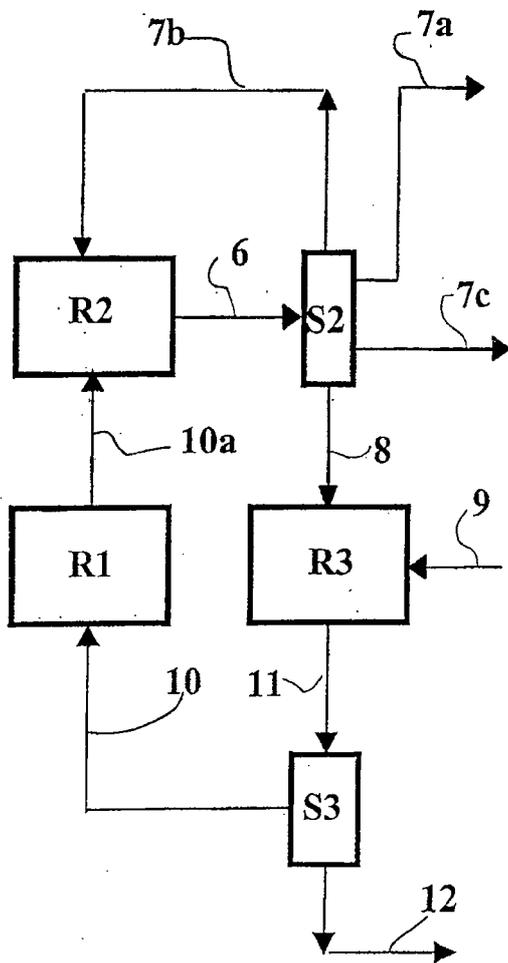
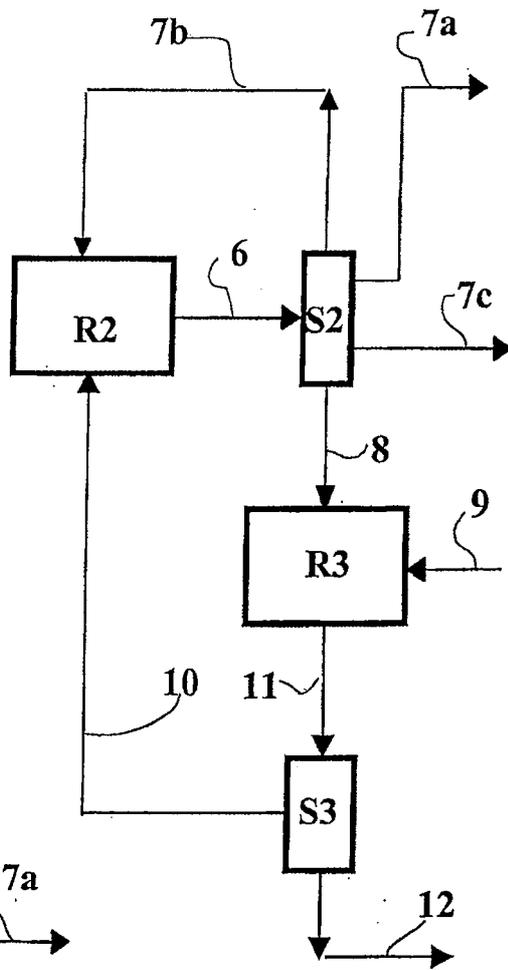


图 4