

1. 一种利用催化裂化汽油生产化工产品的方法,其特征在于,包括如下步骤:

对催化裂化汽油进行预加氢,得到预加氢催化裂化汽油;

将所述预加氢催化裂化汽油切割为轻馏分、中馏分和重馏分;

对所述中馏分进行溶剂萃取,得到富含烯烃的萃余油和富含芳烃的萃取油;

对所述萃余油进行缓和芳构化,得到芳构化产物;

对所述萃取油进行轻质烯烃回收,得到轻质烯烃和富硫油;

对所述重馏分和富硫油进行选择性加氢脱硫,得到脱硫重馏分;

对所述芳构化产物和脱硫重馏分进行芳烃抽提或萃取精馏,

其中,

控制所述缓和芳构化的温度为280-330℃,压力为常压,体积空速为1.0-2.0h⁻¹;

在芳构化催化剂存在下进行所述缓和芳构化,所述芳构化催化剂的载体包括沸石分子筛和拟薄水铝石,活性成分包括第一成分、第二成分、第三成分和第四成分,所述第一成分为Na或K,所述第二成分为P,所述第三成分为Zn,所述第四成分为La,且第一成分的负载量为0.2-0.5%,第二成分的负载量为1-3%,第三成分的负载量为5-8%,第四成分的负载量为0-3%,

上述芳构化催化剂的制备方法,包括如下顺序进行步骤:

将沸石分子筛与拟薄水铝石混合,得到催化剂前体;

对所述催化剂前体进行离子交换改性,使第一成分负载在催化剂前体上;

对所述催化剂前体进行第一改性处理,使第二成分或第四成分负载在催化剂前体上;

对所述催化剂前体进行活性金属改性,使第三成分负载在催化剂前体上;

对所述催化剂前体进行第二改性处理,使第二成分负载在催化剂前体上。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述轻馏分与中馏分的切割温度为40-60℃,所述中馏分与重馏分的切割温度为100-160℃。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述溶剂萃取、芳烃抽提和萃取精馏采用环丁砜和N-甲基吡咯烷酮的复合溶剂进行,其中N-甲基吡咯烷酮在所述复合溶剂中的体积含量为5-40%。

4. 根据权利要求1或3所述的方法,其特征在于,所述溶剂萃取包括:

使所述中馏分从萃取塔中下部进入,溶剂从萃取塔上部进入,控制萃取塔的塔顶温度为55-100℃,塔底温度为40-80℃,塔顶压力为0.2-0.7MPa,溶剂与中馏分的进料体积比为1.0-5.0。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将至少部分所述轻质烯烃返回进行所述溶剂萃取。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在选择性加氢脱硫催化剂存在下进行所述选择性加氢脱硫,所述选择性加氢脱硫催化剂的载体选自分子筛和金属氧化物中的至少一种,活性成分包括Co和Mo,且Co和Mo在选择性加氢脱硫催化剂中的总质量含量为5-20%;所述选择性加氢脱硫的温度为200-300℃,压力为1.5-2.5MPa,体积空速为1-5h⁻¹,氢油体积比为300-600。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,对所述芳构化产物和脱硫重馏分进行萃取精馏,对萃取精馏得到的萃取物进行轻质烯烃回收,将回收得到的轻质烯烃返回进行所述

缓和芳构化或返回进行所述萃取精馏。

8. 根据权利要求1或7所述的方法,其特征在於,在回收塔中进行所述轻质烯烃回收,控制回收塔的塔顶温度为80-95℃,塔顶压力为0.05-0.2MPa,塔底温度为150-180℃,塔底压力为0.05-0.2MPa。

利用催化裂化汽油生产化工产品的方法

技术领域

[0001] 本发明属于石油化工技术领域,具体涉及一种利用催化裂化汽油生产化工产品的方法。

背景技术

[0002] 随着石油资源的日趋重质化和汽车尾气排放对大气环境影响的日益加重,在世界范围内对车用汽油质量的要求愈加严苛。我国即将于2019年1月1日开始实施的国VI车用汽油标准要求汽油硫含量低于10ppm,烯烃含量低于15v%,辛烷值维持在93以上。因此,生产高质量汽油的标志在于在硫含量和烯烃含量同时降低的情况下提高辛烷值。

[0003] 目前,针对低硫、低烯、高辛烷值汽油的生产,发达国家主要通过将多种工艺生产的汽油进行调配来达到相应的质量标准;通常,一般含烯烃的催化裂化汽油约占1/3以下,含芳烃但不含烯烃的重整汽油约占1/3以上,其它既不含烯烃又不含芳烃的烷基化、异构化、醚化等清洁汽油组分约占1/3,上述调配汽油的硫含量和烯烃含量低,且辛烷值高。

[0004] 催化裂化汽油(即FCC汽油)是我国车用汽油的主要组成部分,在汽油池中占75%左右。催化裂化汽油具有高烯烃(30-45v%)、高硫含量(150-1000ppm)等特点。据悉,我国商品汽油中85-95wt%的硫以及95v%的烯烃来自催化裂化汽油,其是造成我国车用汽油难以满足硫含量低于10ppm、烯烃含量低于15-18v%的主要原因。

[0005] 我国针对催化裂化汽油的加工主要依赖于加氢脱硫技术,该技术能够满足硫含量低于10ppm以及降低烯烃的要求,然而烯烃含量以加氢饱和为烷烃的方式降低,从而造成了汽油产品辛烷值的降低,不仅不能满足脱硫降烯保辛烷值的目标,此外严重影响了企业的经济效益。

[0006] 在加氢脱硫工艺中,通过优化加氢脱硫工艺的催化剂或工艺条件等方式均无法有效抑制因烯烃饱和而造成的辛烷值损失,从加氢原料上避免烯烃组分进入加氢脱硫单元,是保护烯烃的根本办法。目前,国内外的相关研究主要集中在FCC汽油的蒸馏切割以及对高硫组分的加氢处理,该方式虽然能够避免高辛烷值烯烃被加氢饱和,然而并不能转化为高辛烷值的芳烃。

[0007] 同时,C5组分、乙烯原料以及苯、甲苯和二甲苯(简称为BTX)等化工产品的市场需求量极大。其中,C5组分可以直接用于转化BTX产品,C5组分分离形成的异戊二烯可以用来合成橡胶等,C5组分还可以作为多种化工领域的工业原料;此外,乙烯原料以及BTX可以直接作为化工生产原料,具有极大的市场价值。然而,现有研究主要是以生产汽油调和组分为主,并不能转化为市场急需的各种化工产品。因此,如何利用催化裂化汽油高效生产高价值的化工产品,成为亟待解决的问题。

发明内容

[0008] 本发明提供一种利用催化裂化汽油生产化工产品的方法,该方法能够高效地将催化裂化汽油转化成高价值的化工产品。

- [0009] 本发明提供一种利用催化裂化汽油生产化工产品的方法,包括如下步骤:
- [0010] 对催化裂化汽油进行预加氢,得到预加氢催化裂化汽油;
- [0011] 将所述预加氢催化裂化汽油切割为轻馏分、中馏分和重馏分;
- [0012] 对所述中馏分进行溶剂萃取,得到富含烯烃的萃余油和富含芳烃的萃取油;
- [0013] 对所述萃余油进行缓和芳构化,得到芳构化产物;
- [0014] 对所述萃取油进行轻质烯烃回收,得到轻质烯烃和富硫油;
- [0015] 对所述重馏分和富硫油进行选择性的加氢脱硫,得到脱硫重馏分;
- [0016] 对所述芳构化产物和脱硫重馏分进行芳烃抽提或萃取精馏。
- [0017] 在本发明中,对催化裂化汽油进行预加氢,用于将催化裂化汽油中的轻硫化物与二烯烃作用形成高沸点的硫化物,从而避免二烯烃在后续工艺过程中产生结焦等情况;在预加氢过程中,催化裂化汽油中的烯烃不被饱和。
- [0018] 本发明对预加氢工艺不作严格限制,例如可以采用本领域常规的Prime-G+预加氢工艺。
- [0019] 在本发明的具体方案中,在预加氢催化剂存在下进行所述预加氢;其中,预加氢催化剂可以为本领域常规的镍钼双金属催化剂。具体地,镍钼双金属催化剂的组成例如可以为(质量含量%): Al_2O_3 (载体)90.5%,镍6%,钼3.5%;对预加氢工艺条件不作严格限制,例如可以控制预加氢的温度为 130°C 左右,氢油比为5左右,体积空速为 3h^{-1} 左右。
- [0020] 在本发明中,所述切割是将预加氢催化裂化汽油按照馏程从低到高切割为轻、中、重三个馏分;可以采用本领域常规方法进行所述切割,例如可以采用蒸馏切割等。
- [0021] 在本发明的具体方案中,所述轻馏分与中馏分的切割温度为 $40\text{--}60^\circ\text{C}$,所述中馏分与重馏分的切割温度为 $100\text{--}160^\circ\text{C}$;即,中馏分的馏程是 $40\text{--}60^\circ\text{C}$ 至 $100\text{--}160^\circ\text{C}$ 。
- [0022] 经研究发现,催化裂化汽油中的烃类分布具有以下特点:1)轻馏分主要含有低碳(例如C5)的烯烃和烷烃,其中烯烃的质量含量大于50%,可以直接用作化工原料进行综合利用;2)中馏分主要含有C6-C8的烯烃,同时含有芳烃、烷烃等,是辛烷值最低的部分,RON在80以下(小部分甚至在70以下);3)重馏分主要含有C9以上的高碳芳烃以及多环芳烃,烯烃含量较低而芳烃与硫的含量较高;4)催化裂化汽油窄馏分的辛烷值分布随着碳数或沸程的增加先显著减少到最低点,随后大部分回升。
- [0023] 基于上述研究结果,本发明的方法将蒸馏切割、溶剂萃取、缓和芳构化、选择性加氢脱硫以及芳烃抽提或萃取精馏进行结合;其中,蒸馏切割形成的轻、中馏分能够很好地富集待处理的烯烃;采用溶剂萃取对中馏分进行定向分离能够将烯烃与芳烃分开;缓和芳构化能够将中馏分中的烯烃高效地转化为芳烃;对轻质烯烃进行回收利用,能够提高C5组分产率并提高溶剂对烯烃与芳烃的分离效果;对重馏分进行选择性加氢脱硫能够降低重馏分的硫含量,同时减少辛烷值损失;在选择性加氢脱硫之后,根据芳烃与其他物质之间溶解度或相对挥发度的差异,采用芳烃抽提或萃取精馏对芳烃进行分离,实现了芳烃的高效和定向分离,从而得到乙烯原料/汽油组分以及BTX等化工产品。
- [0024] 在本发明中,乙烯原料/汽油组分指的是同一组分,其既可以作为化工产品乙烯原料,也可以作为汽油组分,可根据实际需要进行应用。
- [0025] 本发明的上述组合方式,能够将催化裂化汽油转化为C5组分、乙烯原料/汽油组分以及BTX等高价值的化工产品,从而克服了现有技术中无法制备或兼得化工产品等弊端,实

现了将催化裂化汽油高效转化成高价值的化工产品的目标。

[0026] 在本发明中,溶剂萃取主要是利用溶剂实现芳烃与烯烃、烷烃及环烷烃的定向分离,从而利于后续生产一系列化工产品。本发明对溶剂萃取所采用的溶剂不作严格限制,只要能够实现上述定向分离即可,例如可以采用二甘醇、三甘醇、四甘醇、二甲亚砜、环丁砜、N-甲酰吗啉、N-甲基吡咯烷酮、聚乙二醇、碳酸丙烯酯中的一种或几种组合。

[0027] 在本发明的具体方案中,溶剂萃取采用环丁砜和N-甲基吡咯烷酮的复合溶剂进行(即以该复合溶剂作为溶剂),其中N-甲基吡咯烷酮在所述复合溶剂中的体积含量为5-40%,进一步为5-20%。

[0028] 研究表明:采用上述复合溶剂进行溶剂萃取时,萃余油中的烯烃质量含量为40%-45%,萃取油中的芳烃质量含量为60%-70%;而采用环丁砜单一溶剂进行溶剂萃取时,萃余油中的烯烃质量含量为35%-40%,萃取油中的芳烃质量含量为50%-55%。本发明的上述复合溶剂的选择性高,利用该复合溶剂进行溶剂萃取时,萃余油中的烯烃质量含量增加5个百分点左右,萃取油中的芳烃质量含量增加10-15个百分点左右,从而有利于中馏分中芳烃与烯烃的定向分离。

[0029] 在本发明中,可以采用本领域的常规方式进行溶剂萃取;具体地,所述溶剂萃取可以包括:

[0030] 使所述中馏分从萃取塔中下部进入,溶剂从萃取塔上部进入,控制萃取塔的塔顶温度为55-100℃,塔底温度为40-80℃,塔顶压力(表压)为0.2-0.7MPa,溶剂与中馏分的进料比(即溶剂与中馏分的进料体积比)为1.0-5.0。

[0031] 在本发明中,缓和芳构化是在相对缓和的条件下(低温、常压)进行的芳构化,主要用于将所述萃余油中的烯烃转化为芳烃。

[0032] 具体地,本发明的缓和芳构化可以在芳构化催化剂存在下进行;所述芳构化催化剂是由载体负载活性成分而得到。进一步地,所述芳构化催化剂的载体包括沸石分子筛和拟薄水铝石,活性成分包括第一成分、第二成分、第三成分和第四成分,所述第一成分为Na或K,所述第二成分为P,所述第三成分为Zn,所述第四成分为La,且第一成分的负载量为0.2-0.5%,第二成分的负载量为1-3%,第三成分的负载量为5-8%,第四成分的负载量为0-3%。

[0033] 进一步地,所述芳构化催化剂的载体中沸石分子筛与拟薄水铝石的质量比可以为(1-9):1;其中,沸石分子筛例如可以为HZSM-5分子筛等。此外,第四成分的负载量进一步为1.5-3%。

[0034] 在本发明中,上述芳构化催化剂的制备方法,包括如下顺序进行步骤:

[0035] 将沸石分子筛与拟薄水铝石混合,得到催化剂前体;

[0036] 对所述催化剂前体进行离子交换改性,使第一成分负载在催化剂前体上;

[0037] 对所述催化剂前体进行第一改性处理,使第二成分或第四成分负载在催化剂前体上;

[0038] 对所述催化剂前体进行活性金属改性,使第三成分负载在催化剂前体上;

[0039] 对所述催化剂前体进行第二改性处理,使第二成分负载在催化剂前体上。

[0040] 进一步地,所述离子交换改性可以包括:

[0041] 采用含有钠离子或钾离子的盐溶液或碱溶液作为离子交换溶液,对所述催化剂前

体实施离子交换改性,控制离子交换改性在60-120℃下持续至少30分钟,然后在60-280℃下干燥至少3小时,最后在450-700℃下焙烧至少1小时。

[0042] 本发明对第一改性处理、活性金属改性、第二改性处理的方式不作严格限制,可以采用本领域的常规方法,例如等体积浸渍法等;此外,改性条件可以为本领域的常规条件。

[0043] 在本发明中,可以控制所述缓和芳构化的温度为280-330℃,压力为常压,体积空速为1.0-2.0h⁻¹。缓和芳构化可以采用固定床反应器进行,此外可在临氢与非临氢的条件下进行;优选在非临氢的条件下进行。

[0044] 采用上述芳构化催化剂以及芳构化条件易于实现本发明上述的缓和芳构化,从而使萃余油中的烯烃转化为芳烃。

[0045] 本发明的缓和芳构化采用上述芳构化催化剂进行,该芳构化催化剂具有高芳构化活性,能够使芳构化反应在不高于400℃的温度(特别是不高于330℃)和常压的温和条件下进行,并且烯烃择向转化为芳烃的选择性较高,其选择性在保证液收率高于98.5%的情况下能够达到60%以上,且生成的芳烃以C7-C9芳烃为主,达到了90%左右,同时苯的生成率较低;此外,该芳构化催化剂具有良好的抗积碳能力,因此具有较长的使用寿命和稳定性,其单程活性为8-10天(烯烃转化率维持在50%以上的活性)且液收率维持在98.5%以上,从而有效避免了油品损失并且能够保持长周期稳定运行。

[0046] 本发明的缓和芳构化不仅能够有效地使芳构化产物中的烯烃含量显著降低,芳烃含量、尤其是C7-C9芳烃含量显著提高且苯含量较低,达到了低烯烃、高辛烷值和低苯含量的效果,从而有利于得到满足国VI标准的高品质汽油,同时还有利于节约生产能耗,具有非常好的工业放大适应性,能够真正地用于实际工业生产中。

[0047] 在本发明中,可以采用常规方式对萃取油进行轻质烯烃(简称轻烯)回收;其中,回收的轻质烯烃主要包括C5烯烃。

[0048] 具体地,可以在回收塔中进行所述轻质烯烃回收,其中可以控制回收塔的塔顶温度为80-95℃,塔顶压力为0.05-0.2MPa,塔底温度为150-180℃,塔底压力为0.05-0.2MPa。

[0049] 在本发明中,可视实际需要回收得到的轻质烯烃进行后续处理。具体地,可以将至少部分所述轻质烯烃返回进行所述溶剂萃取,即:将至少部分所述轻质烯烃返回至进行所述溶剂萃取的体系中进行反洗(反萃取);此时,可以将另一部分轻质烯烃合并至所述轻馏分,从而提高C5组分的产率。本发明对返回进行所述溶剂萃取的轻质烯烃的量不作严格限制,返回进行所述溶剂萃取的轻质烯烃的量可以占回收得到的轻质烯烃的量的20-100%(体积含量,100%即为全部返回进行所述溶剂萃取),进一步可以为40-60%。

[0050] 研究发现:在溶剂萃取过程中,同类烃碳数越小则溶剂对其溶解度越高,碳数越大则相反(即低碳烯烃在溶剂中具有更大的溶解度);本发明将轻质烯烃返回至溶剂萃取步骤中,能够使高碳烯烃分离置换到萃余油中,从而得到烯烃含量更高的萃余油和芳烃含量更高的萃取油,多次反复回收后可以提高输出C5烯烃的纯度,既显著提高了溶剂对烯烃与芳烃的分离效果,同时有效地保护了烯烃组分。

[0051] 研究表明:在将轻质烯烃返回进行溶剂萃取后,萃余油中烯烃的质量含量为45%-50%;而不将轻质烯烃返回进行溶剂萃取时,萃余油中烯烃的质量含量为40%-45%。将轻质烯烃返回进行溶剂萃取,能够使萃余油中烯烃的质量含量提高5个百分点左右,烯烃与芳烃的分离效果进一步得到提高。

[0052] 在本发明中,可以采用现有技术中常规可实现的方式进行选择性加氢脱硫,例如可以采用S-zorb、RSDS、OCT-M、Prime-G+、CODS等选择性脱硫技术或其他选择性深度脱硫技术。

[0053] 在本发明的具体方案中,在选择性加氢脱硫催化剂存在下进行所述选择性加氢脱硫,所述选择性加氢脱硫催化剂的载体选自分子筛和金属氧化物中的至少一种,活性成分包括Co和Mo,且Co和Mo在选择性加氢脱硫催化剂中的总质量含量为5-20%;所述选择性加氢脱硫的温度为200-300℃,压力为1.5-2.5MPa,体积空速为1-5h⁻¹,氢油体积比(即氢气体积与重馏分和富硫油总体积之比)为300-600。经上述选择性加氢脱硫得到的脱硫重馏分,硫含量为10ppm以下。

[0054] 在本发明中,芳烃抽提和萃取精馏用于分离芳构化产物和脱硫重馏分中的芳烃;在对芳构化产物和脱硫重馏分进行芳烃抽提和萃取精馏时,可以采用与溶剂萃取相同的溶剂;优选采用环丁砜和N-甲基吡咯烷酮的复合溶剂进行萃取精馏,其中N-甲基吡咯烷酮在复合溶剂中的体积含量可以为5-40%,从而有利于芳烃与烯烃的分离。

[0055] 具体地,可以采用本领域的常规方式进行芳烃抽提,例如可以采用公开号为CN104694158A的方法进行。

[0056] 此外,萃取精馏可以包括:使所述芳构化产物和脱硫重馏分从萃取精馏塔上部进入,溶剂从萃取精馏塔下部进入;其中,所述萃取精馏塔的理论塔板数为20-25,塔釜温度为140-160℃,溶剂与芳构化产物和脱硫重馏分的进料比(剂油比,即溶剂体积与芳构化产物和脱硫重馏分总体积之比)为1.0-5.0,回流比为0.1-4.0。

[0057] 进一步地,可以对萃取精馏得到的萃取物进行轻质烯烃(主要包括C5烯烃)回收,并将回收得到的轻质烯烃返回进行所述缓和芳构化或返回进行所述萃取精馏;具体地,在将轻质烯烃返回进行所述缓和芳构化时,BTX的产率能够提高2-4个百分点;在将轻质烯烃返回进行所述萃取精馏时,乙烯原料的产率能够提高1-2个百分点。

[0058] 鉴于溶剂的溶解能力有限,将轻质烯烃返回进行缓和芳构化或萃取精馏,能够将溶解在溶剂中的高碳烯烃置换到塔顶的轻组分中,进一步提高了乙烯原料及BTX的纯度和产率。

[0059] 具体地,可以在回收塔中进行所述轻质烯烃回收,并且可以控制回收塔的塔顶温度为80-95℃,塔顶压力为0.05-0.2MPa,塔底温度为150-180℃,塔底压力为0.05-0.2MPa。

[0060] 在本发明中,如无特殊说明,压力指的是表压;含量指的是质量含量。

[0061] 本发明通过对催化裂化汽油中烃组成、硫化物及窄馏分辛烷值等分布规律的研究,将催化裂化汽油分割成轻、中、重三个馏分;针对中馏分中烯烃、芳烃及硫化物的分布规律,采取溶剂萃取的方式实现烯烃与芳烃的定向分离,同时萃取油轻烯回收及利用大大提高了烯烃的分离效率及C5组分的产率;针对富含烯烃的萃余油,通过缓和芳构化可以转化为辛烷值较高的芳烃,该方式不仅可以满足国VI标准降烯烃的要求,而且可以在保辛烷值的同时生产BTX产品;此外,根据芳烃与其他物质之间溶解度或相对挥发度的差异,采用芳烃抽提或萃取精馏对芳烃进行分离,实现芳烃的高效和定向分离。本发明的方法在降硫、降烯的基础上,利用催化裂化汽油同时生产了BTX、乙烯原料、C5组分等高价值的化工产品,具有良好的应用前景。

附图说明

- [0062] 图1为一实施方式的利用催化裂化汽油生产化工产品的工艺流程图；
[0063] 图2为另一实施方式的利用催化裂化汽油生产化工产品的工艺流程图；
[0064] 图3为再一实施方式的利用催化裂化汽油生产化工产品的工艺流程图。

具体实施方式

[0065] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明的附图和实施例，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0066] 实施例1

[0067] 1、制备芳构化催化剂

[0068] 1) 制备催化剂前体

[0069] 在室温环境下，将硅铝比为25、纳米级的HZSM-5分子筛与拟薄水铝石按照4:1的比例物理混合均匀，获得催化剂前体。

[0070] 2) 离子交换改性

[0071] 采用恒温水浴法对催化剂前体进行离子交换处理，具体是将氢氧化钠溶解于去离子水中，并与催化剂前体混合后置于90℃水浴环境搅拌2小时，使钠的负载量约为0.2wt%，然后依次在约120℃下干燥8小时左右、在约540℃下焙烧4小时左右。

[0072] 3) 第一改性处理

[0073] 采用等体积浸渍法，对经离子交换处理的催化剂前体进行第一改性处理，具体是将磷酸二氢铵溶于去离子水中，然后对催化剂前体进行浸渍，控制磷酸二氢铵的水溶液与催化剂前体的质量比为 $(1.0 \pm 0.2) : 1$ ，使磷的负载量为1wt%左右；浸渍完成后，依次在20℃左右的温度下陈化6小时左右、约120℃下干燥8小时左右、约540℃下焙烧4小时左右。

[0074] 4) 活性金属改性

[0075] 将实施了第一改性处理的催化剂前体在300℃左右的温度下、100%水蒸气氛围中进行水热处理约6个小时，然后采用等体积浸渍法，对水热处理后的催化剂前体进行活性金属负载：将硝酸锌溶于浓度约为0.1mol/L的柠檬酸溶液中，得到浸渍液；控制浸渍液与催化剂前体之间的质量比为 $(1.0 \pm 0.2) : 1$ 、浸渍温度约为20℃、浸渍时间约为10小时，使锌的负载量约为5wt%；浸渍完成后，依次经约25℃下陈化4小时、空气氛围下约120℃干燥10小时左右和540℃下焙烧4个小时左右。

[0076] 5) 第二改性处理

[0077] 采用等体积浸渍法，对实施了活性金属负载的催化剂前体进行第二改性处理，具体工艺参照步骤3)，得到芳构化催化剂。

[0078] 上述芳构化催化剂包括沸石分子筛（HZSM-5分子筛）和拟薄水铝石，其中沸石分子筛与拟薄水铝石的质量比为4:1；活性成分包括Na、P和Zn，其中Na的负载量为0.2wt%，P的负载量为2wt%，Zn的负载量为5wt%。

[0079] 2、缓和芳构化试验

[0080] 以华北石化经过催化裂化生产出的C5馏分段催化裂化汽油（族组成见表1）作为原

料,采用上述芳构化催化剂在非临氢的条件下进行缓和芳构化试验。

[0081] 在芳构化催化剂存在下,在固定床中对上述C5馏分段催化裂化汽油进行缓和芳构化,其中控制缓和芳构化的温度为290℃,压力为常压,体积空速为1.5h⁻¹;缓和芳构化结果见表2。

[0082] 表1 C5馏分段催化裂化汽油族组成

碳数	正构烷烃 (m%)	异构烷烃 (m%)	烯烃 (m%)	小计 (m%)
4	1.9	/	8.4	10.3
5	5.2	38.5	40.7	84.5
6	/	5.2	/	5.2
合计	7.1	43.7	49.1	100.0

[0084] 表2 C5馏分段缓和芳构化产物族组成

碳数	正构烷烃 (m%)	异构烷烃 (m%)	烯烃 (m%)	芳烃 (m%)	小计 (m%)
3	3.9	/	/	/	3.9
4	4.7	2.6	4.9	/	12.2
5	7.3	34.9	8.6	/	50.8
6	1.2	11.5	3.1	0.2	15.9
7	0.4	0.8	1.8	2.0	5.0
8	/	0.1	1.9	5.2	7.3
9	/	0.2	0.2	3.5	3.8
10	/	0.1	/	0.9	1.0
合计	17.5	50.2	20.5	11.8	100.0

[0086] 结果表明:

[0087] 采用本实施例的方式对C5馏分段催化裂化汽油进行缓和芳构化,液体收率为99.5%,烯烃转化率为58%,芳烃含量增加12%。

[0088] 此外,上述芳构化催化剂具有较长的使用寿命和稳定性,其单程活性为8-10天(烯烃转化率维持在50%以上的活性)且液收率维持在98.5%以上,能够有效避免油品损失并且能够保持长周期稳定运行。

[0089] 实施例2

[0090] 1、制备芳构化催化剂

[0091] 1) 制备催化剂前体

[0092] 在室温环境下,将硅铝比为25、纳米级的HZSM-5分子筛与拟薄水铝石按照9:1的比

例物理混合均匀,获得催化剂前体。

[0093] 2) 离子交换改性

[0094] 采用恒温水浴法对催化剂前体进行离子交换处理,具体是将氢氧化钠溶解于去离子水中,并与催化剂前体混合后置于90℃水浴环境搅拌2小时,使钠的负载量约为0.5wt%,然后依次在约120℃下干燥8小时左右、在约540℃下焙烧4小时左右。

[0095] 3) 第一改性处理

[0096] 采用等体积浸渍法,对经离子交换处理的催化剂前体进行第一改性处理,具体是将硝酸镧溶解于去离子水中,然后对催化剂前体进行浸渍,使镧的负载量为2wt%;23℃左右温度下陈化6小时左右;然后在约120℃下干燥8小时左右,最后在540℃左右的温度下焙烧8小时左右。

[0097] 4) 活性金属改性和第二改性处理

[0098] 将实施了第一改性的催化剂前体在300℃左右的温度下、100%水蒸气氛围中进行水热处理约6个小时。

[0099] 采用等体积浸渍法,对水热处理后的催化剂前体进行活性金属负载和第二改性处理:将磷酸二氢铵和硝酸锌都溶解于浓度约为0.1mol/L的柠檬酸溶液中,得到浸渍液;控制浸渍液与催化剂前体之间的质量比为(1.0±0.2):1、浸渍温度约为30℃、浸渍时间约为15小时,使磷的负载量约为1wt%、锌的负载量约为8wt%;浸渍完成后,依次经约28℃下陈化6小时、空气氛围下约120℃干燥8小时左右和540℃下焙烧4个小时左右,得到芳构化催化剂。

[0100] 上述芳构化催化剂的包括沸石分子筛(HZSM-5分子筛)和拟薄水铝石,其中沸石分子筛与拟薄水铝石的质量比为9:1;活性成分包括Na、La、Zn和P,其中Na的负载量为0.5wt%,La的负载量为2wt%,Zn的负载量为8wt%,P的负载量为1wt%。

[0101] 2、缓和芳构化试验

[0102] 以华北石化经过催化裂化生产出的C6/7馏分段催化裂化汽油(族组成见表3)作为原料,采用上述芳构化催化剂在非临氢条件进行缓和芳构化试验。

[0103] 在芳构化催化剂存在下,在固定床中对上述C5馏分段催化裂化汽油进行缓和芳构化,其中控制缓和芳构化的温度为310℃,压力为常压,体积空速为1.0h⁻¹;缓和芳构化结果见表4。

[0104] 表3 C6/7馏分段催化裂化汽油族组成

碳数	正构烷烃 (m%)	异构烷烃 (m%)	烯烃 (m%)	环烷烃 (m%)	芳烃 (m%)	小计 (m%)
5	0.1	0.2	0.8	/	/	1.0
6	2.8	21.6	24.9	4.9	1.7	55.9
7	1.9	14.2	14.0	7.1	3.0	40.2
8	/	1.6	1.0	0.3	/	2.9
合计	4.8	37.5	40.7	12.3	4.7	100.0

[0105] 表4 C6/7馏分段缓和芳构化产物族组成

碳数	正构烷烃 (m%)	异构烷烃 (m%)	烯烃 (m%)	环烷烃 (m%)	芳烃 (m%)	小计 (m%)
3	0.8	/	0.8	/	/	1.6
4	0.9	1.6	4.2	/	/	6.7
5	0.8	1.6	5.0	/	/	7.4
6	3.5	23.2	4.6	5.3	1.6	38.2
7	1.6	15.2	5.4	6.8	3.2	32.2
8	0.1	1.9	3.0	0.6	1.9	7.5
9	0.1	0.3	0.8	0.6	0.9	2.7
10	0.2	1.0	0.9	/	0.6	2.7
11	/	0.7	0.2	/	0.1	1.0
合计	8.0	45.5	24.9	13.3	8.3	100.0

[0107] 结果表明：

[0108] 采用本实施例的方式对C6/7馏分段催化裂化汽油进行缓和芳构化，液体收率为99.5%。

[0109] 此外，上述芳构化催化剂具有较长的使用寿命和稳定性，其单程活性为8-10天（烯烃转化率维持在50%以上的活性）且液收率维持在98.5%以上，能够有效避免油品损失并且能够保持长周期稳定运行。

[0110] 实施例3

[0111] 如图1所示，本实施例的利用催化裂化汽油生产化工产品的方法，包括如下步骤：

[0112] 1、预加氢

[0113] 本实施例的催化裂化汽油原料的组成见表5。

[0114] 表5 催化裂化汽油原料的组成

项目	数据	
密度（20℃），g/cm ³	0.7012	
平均分子量	100	
含硫量，ppmw	282	
族组成，m%	烷烃	35.0
	烯烃	48.2
	环烷烃	6.3
	芳烃	10.5
辛烷值	RON	90.2

[0117] 在预加氢催化剂存在下,对上述催化裂化汽油进行预加氢,得到预加氢催化裂化汽油;其中,预加氢催化剂为镍钼双金属催化剂,其组成为(质量含量%): Al_2O_3 90.5%,Ni 6%,Mo 3.5%;预加氢工艺条件为:控制反应温度为 130°C ,氢油比为5,体积空速为 3h^{-1} 。

[0118] 经上述预加氢后,催化裂化汽油中的轻硫化物与二烯烃作用形成高沸点的硫化物,烯烃未被饱和。

[0119] 2、切割

[0120] 将上述预加氢催化裂化汽油切割为轻馏分、中馏分和重馏分,其中轻、中馏分的切割温度为 40°C ,中、重馏分的切割温度为 100°C ,即:中馏分的馏程是 40°C 至 100°C 。

[0121] 轻馏分主要含有低碳(C5)的烯烃和烷烃,可以直接用作化工原料进行综合利用。

[0122] 3、溶剂萃取及轻质烯烃回收

[0123] 溶剂萃取所采用的溶剂为环丁矾和N-甲基吡咯烷酮的复合溶剂,其中N-甲基吡咯烷酮在复合溶剂中的体积含量为10%。

[0124] 使上述中馏分从萃取塔中下部进入,上述复合溶剂从萃取塔上部进入,其中控制萃取塔的塔顶温度为 80°C ,塔底温度为 60°C ,塔顶压力(表压)为0.3MPa,复合溶剂与中馏分的进料比为2.0,得到富含烯烃的萃余油和富含芳烃的萃取油。

[0125] 将萃取油送入回收塔中进行轻质烯烃(主要包括C5烯烃)回收,其中控制回收塔的塔顶温度为 88°C ,塔顶压力为0.07MPa,塔底温度为 168°C ,塔底压力为0.095MPa,得到轻质烯烃和富硫油。

[0126] 其中,40%的轻质烯烃随后返回至萃取塔中进行溶剂萃取,其余轻质烯烃合并至上述轻馏分中形成C5组分。

[0127] 4、缓和芳构化

[0128] 采用实施例1的芳构化催化剂在非临氢的条件下进行缓和芳构化。

[0129] 具体地,在实施例1的芳构化催化剂存在下,对上述萃余油进行缓和芳构化,其中控制缓和芳构化的温度为 290°C ,压力为常压,体积空速为 1.5h^{-1} ,反应时间约为200小时,得到芳构化产物。

[0130] 经计算,上述缓和芳构化的液收率为99.5%,选择性(即烯烃选择性转化为芳烃的比率)为66.02%。

[0131] 5、选择性加氢脱硫

[0132] 先采用 CoSO_4 溶液对ZSM-5型分子筛(载体)进行等体积浸渍,经洗涤、干燥和焙烧后,再采用 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液对已浸渍 CoSO_4 溶液的ZSM-5型分子筛进行等体积浸渍,经洗涤、干燥和焙烧后,制得选择性加氢脱硫催化剂;经检测,制得的选择性加氢脱硫催化剂的总比表面为 $168\text{m}^2/\text{g}$ 左右,总孔体积为 $0.378\text{mL}/\text{g}$ 左右,Co在载体上的负载量约为7%,Mo在载体上的负载量约为10%,载体上负载的Co与Mo的质量比为0.7:1。

[0133] 在上述选择性加氢脱硫催化剂存在下,对上述重馏分和富硫油进行选择性的加氢脱硫,其中控制选择性加氢脱硫的温度为 260°C ,压力为1.8MPa、体积空速为 3.0h^{-1} 、氢油体积比(即氢气体积与重馏分和富硫油总体积之比)为500,得到脱硫重馏分。

[0134] 6、芳烃抽提

[0135] 芳烃抽提所采用的溶剂为环丁矾和N-甲基吡咯烷酮的复合溶剂,其中N-甲基吡咯烷酮在复合溶剂中的体积含量为10%。

[0136] 采用上述复合溶剂作为芳烃抽提的溶剂,以公开号为CN104694158A的中国专利所公开的方法对上述芳构化产物和脱硫重馏分进行芳烃抽提,得到乙烯原料/汽油组分和BTX产品。

[0137] 经上述处理后,整个产品系统的组成见表6。

[0138] 实施例4

[0139] 如图2所示,本实施例的利用催化裂化汽油生产化工产品的方法,包括如下步骤:

[0140] 1、预加氢

[0141] 本实施例的催化裂化汽油原料的组成与实施例3相同。

[0142] 在预加氢催化剂存在下,对上述催化裂化汽油进行预加氢,得到预加氢催化裂化汽油;其中,预加氢催化剂为镍钼双金属催化剂,其组成为(质量含量%): Al_2O_3 90.5%,Ni 6%,Mo 3.5%;预加氢工艺条件为:控制反应温度为 130°C ,氢油比为5,体积空速为 3h^{-1} 。

[0143] 经上述预加氢后,催化裂化汽油中的轻硫化物与二烯烃作用形成高沸点的硫化物,烯烃未被饱和。

[0144] 2、切割

[0145] 将上述预加氢催化裂化汽油切割为轻馏分、中馏分和重馏分,其中轻、中馏分的切割温度为 40°C ,中、重馏分的切割温度为 130°C ,即:中馏分的馏程是 40°C 至 130°C 。

[0146] 轻馏分主要含有低碳(C5)的烯烃和烷烃,可以直接用作化工原料进行综合利用。

[0147] 3、溶剂萃取及轻质烯烃回收

[0148] 溶剂萃取所采用的溶剂为环丁砜和N-甲基吡咯烷酮的复合溶剂,其中N-甲基吡咯烷酮在复合溶剂中的体积含量为20%。

[0149] 使上述中馏分从萃取塔中下部进入,上述复合溶剂从萃取塔上部进入,其中控制萃取塔的塔顶温度为 55°C ,塔底温度为 40°C ,塔顶压力(表压)为0.7MPa,复合溶剂与中馏分的进料比为1.0,得到富含烯烃的萃余油和富含芳烃的萃取油。

[0150] 将萃取油送入回收塔中进行轻质烯烃(主要为C5烯烃)回收,其中控制回收塔的塔顶温度为 88°C ,塔顶压力为0.07MPa,塔底温度为 168°C ,塔底压力为0.095MPa,得到轻质烯烃和富硫油。

[0151] 其中,50%的轻质烯烃随后返回至萃取塔中进行溶剂萃取,其余轻质烯烃合并至上述轻馏分中形成C5组分。

[0152] 4、缓和芳构化

[0153] 采用实施例2的芳构化催化剂在非临氢的条件下进行缓和芳构化。

[0154] 具体地,在芳构化催化剂存在下,对上述萃余油进行缓和芳构化,其中控制缓和芳构化的温度为 330°C ,压力为常压,体积空速为 2.0h^{-1} ,反应时间约为200小时,得到芳构化产物。

[0155] 经计算,上述缓和芳构化的液收率为99.3%,选择性为64.20%。

[0156] 5、选择性加氢脱硫

[0157] 按照实施例3方法制备选择性加氢脱硫催化剂,不同的是,控制Co在载体上的负载量约为4%,Mo在载体上的负载量约为10%,并且载体上负载的Co与Mo的质量比为0.4:1。

[0158] 在选择性加氢脱硫催化剂存在下,对上述重馏分和富硫油进行选择性的加氢脱硫,其中控制选择性加氢脱硫的温度为 250°C ,压力为2.0MPa、体积空速为 3.0h^{-1} 、氢油体积比

(即氢气体积与重馏分和富硫油总体积之比)为300,得到脱硫重馏分。

[0159] 6、萃取精馏及轻质烯烃回收

[0160] 萃取精馏所采用的溶剂为环丁砜和N-甲基吡咯烷酮的复合溶剂,其中N-甲基吡咯烷酮在复合溶剂中的体积含量为20%。

[0161] 萃取精馏塔的理论塔板数为21,使上述芳构化产物和脱硫重馏分从萃取精馏塔的第18块板进入,上述复合溶剂从萃取精馏塔的第3块板进入,控制塔釜温度为150℃,溶剂与芳构化产物和脱硫重馏分的进料比(剂油比,即溶剂体积与芳构化产物和脱硫重馏分总体积之比)为1.0,回流比为1.0。

[0162] 将萃取精馏得到的萃取物送入回收塔中进行轻质烯烃(主要为C5烯烃)回收,其中控制回收塔的塔顶温度为88℃,塔顶压力为0.07MPa,塔底温度为168℃,塔底压力为0.095MPa,将得到轻质烯烃返回进行上述萃取精馏,得到乙烯原料/汽油组分和BTX产品。

[0163] 经上述处理后,整个产品系统的组成见表6。

[0164] 实施例5

[0165] 如图3所示,本实施例的利用催化裂化汽油生产化工产品的方法,包括如下步骤:

[0166] 1、预加氢

[0167] 本实施例的催化裂化汽油原料的组成与实施例3相同。

[0168] 在预加氢催化剂存在下,对上述催化裂化汽油进行预加氢,得到预加氢催化裂化汽油;其中,预加氢催化剂为镍钼双金属催化剂,其组成为(质量含量%):Al₂O₃ 90.5%,Ni 6%,Mo 3.5%;预加氢工艺条件为:控制反应温度为130℃,氢油比为5,体积空速为3h⁻¹。

[0169] 经上述预加氢后,催化裂化汽油中的轻硫化物与二烯烃作用形成高沸点的硫化物,烯烃未被饱和。

[0170] 2、切割

[0171] 将上述预加氢催化裂化汽油切割为轻馏分、中馏分和重馏分,其中轻、中馏分的切割温度为40℃,中、重馏分的切割温度为140℃,即:中馏分的馏程是40℃至140℃。

[0172] 轻馏分主要含有低碳(C5)的烯烃和烷烃,可以直接用作化工原料进行综合利用。

[0173] 3、溶剂萃取及轻质烯烃回收

[0174] 溶剂萃取所采用的溶剂为环丁砜和N-甲基吡咯烷酮的复合溶剂,其中N-甲基吡咯烷酮在复合溶剂中的体积含量为5%。

[0175] 使上述中馏分从萃取塔中下部进入,上述复合溶剂从萃取塔上部进入,其中控制萃取塔的塔顶温度为100℃,塔底温度70℃,塔顶压力(表压)为0.2MPa,复合溶剂与中馏分的进料比为5.0,得到富含烯烃的萃余油和富含芳烃的萃取油。

[0176] 将萃取油送入回收塔中进行轻质烯烃(主要为C5烯烃)回收,其中控制回收塔的塔顶温度为95℃,塔顶压力为0.05MPa,塔底温度为80℃,塔底压力为0.07MPa,得到轻质烯烃和富硫油。

[0177] 其中,60%的轻质烯烃随后返回至萃取塔中进行溶剂萃取,其余轻质烯烃合并至上述轻馏分中形成C5组分。

[0178] 4、缓和芳构化

[0179] 采用实施例1的芳构化催化剂在非临氢的条件下进行缓和芳构化。

[0180] 具体地,在芳构化催化剂存在下,对上述萃余油进行缓和芳构化,其中控制缓和芳

构化的温度为280℃,压力为常压,体积空速为 1.5h^{-1} ,反应时间约为200小时,得到芳构化产物。

[0181] 经计算,上述缓和芳构化的液收率为99.4%,选择性为63.86%。

[0182] 5、选择性加氢脱硫

[0183] 采用实施例3的选择性加氢脱硫催化剂进行选择选择性加氢脱硫。

[0184] 在选择性加氢脱硫催化剂存在下,对上述重馏分和富硫油进行选择选择性加氢脱硫,其中控制选择性加氢脱硫的温度为300℃,压力为2.5MPa,体积空速为 2.0h^{-1} ,氢油体积比为400,得到脱硫重馏分。

[0185] 6、萃取精馏及轻质烯烃回收

[0186] 萃取精馏所采用的溶剂为环丁砜和N-甲基吡咯烷酮的复合溶剂,其中N-甲基吡咯烷酮在复合溶剂中的体积含量为5%。

[0187] 萃取精馏塔的理论塔板数为21,使上述芳构化产物和脱硫重馏分从萃取精馏塔的第18块板进入,上述复合溶剂从萃取精馏塔的第3块板进入,控制塔釜温度为160℃,溶剂与芳构化产物和脱硫重馏分的进料比(剂油比,即溶剂体积与芳构化产物和脱硫重馏分总体积之比)为2.0,回流比为2.0。

[0188] 将萃取精馏得到的萃取物送入回收塔中进行轻质烯烃(主要为C5烯烃)回收,其中控制回收塔的塔顶温度为88℃,塔顶压力为0.07MPa,塔底温度为168℃,塔底压力为0.095MPa,将得到轻质烯烃返回进行上述缓和芳构化,得到乙烯原料/汽油组分和BTX产品。

[0189] 经上述处理后,整个产品系统的组成见表6。

[0190] 对照例1

[0191] 本对照例除以常规芳构化替代实施例3的缓和芳构化之外,其余与实施例3相同。具体地,本对照例采用的芳构化催化剂的制备方法,具体步骤与实施例1基本相同,区别在于:催化剂前体不进行步骤2)的离子交换处理,直接实施步骤3)、步骤4)和步骤5)。

[0192] 在上述芳构化催化剂存在下,对萃余油进行常规芳构化,其中常规芳构化的温度为450℃,压力为常压,体积空速为 1.0h^{-1} ,反应时间约为200小时,得到芳构化产物。

[0193] 经计算,上述常规芳构化的液收率为70%左右,选择性为20%左右;单程活性仅为3-4天(单程活性为烯烃转化率保持在50%以上的活性)。

[0194] 表6 各实施例产品系统的组成

[0195]

项目	组成		实施例 3	实施例 4	实施例 5
C5 组分	烯烃 (m%)		19.21	19.82	19.51
	烷烃 (m%)		13.12	12.85	13.08
BTX	苯 (m%)		3.59	3.52	3.85
	甲苯 (m%)		10.22	10.53	11.10
	二甲苯 (m%)		12.39	12.25	12.52
乙烯原料/ 脱硫汽油	芳烃 (m%)		2.01	1.85	1.71
	环烷烃 (m%)		5.08	5.20	4.85
	烯烃 (m%)		14.61	14.42	14.25
	烷烃 (m%)		19.77	19.56	19.13
	含硫量, ppmw		9.8	9.2	9.5
	辛烷值	RON	87.8	87.6	87.0

[0196] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

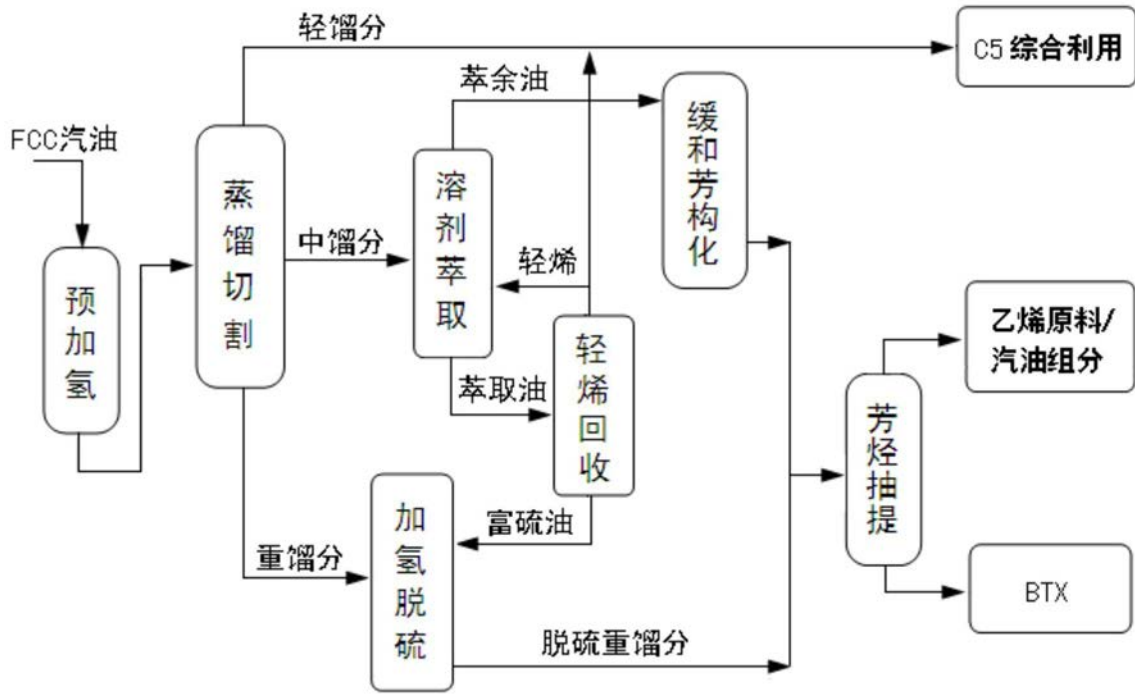


图1

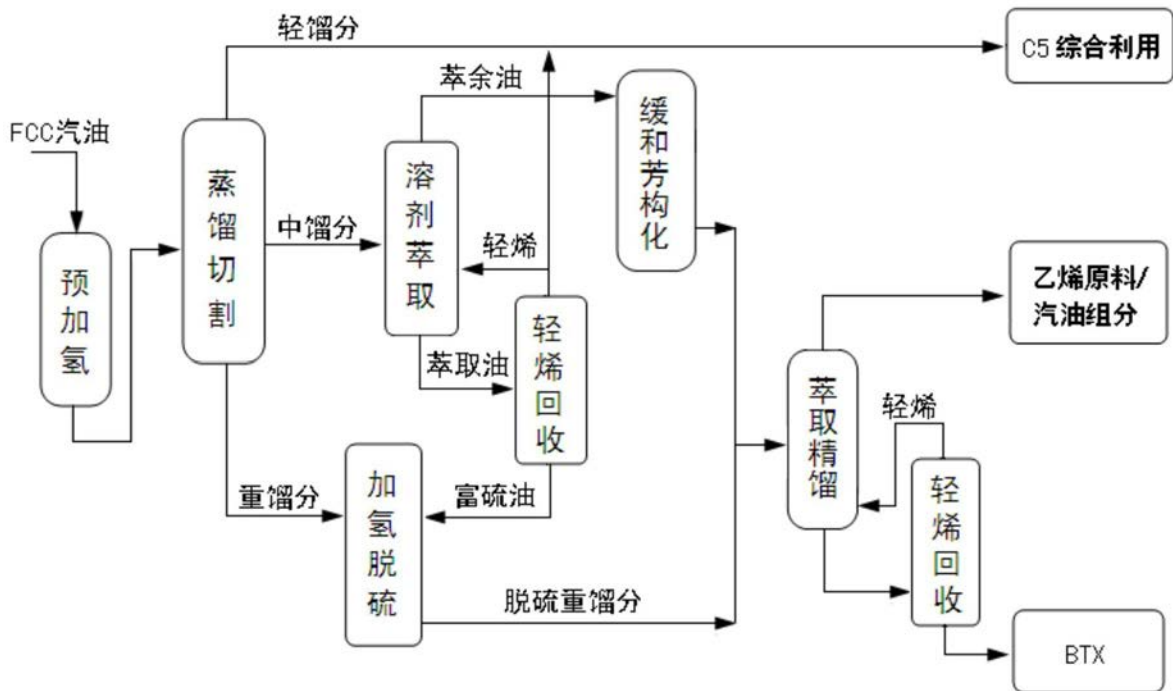


图2

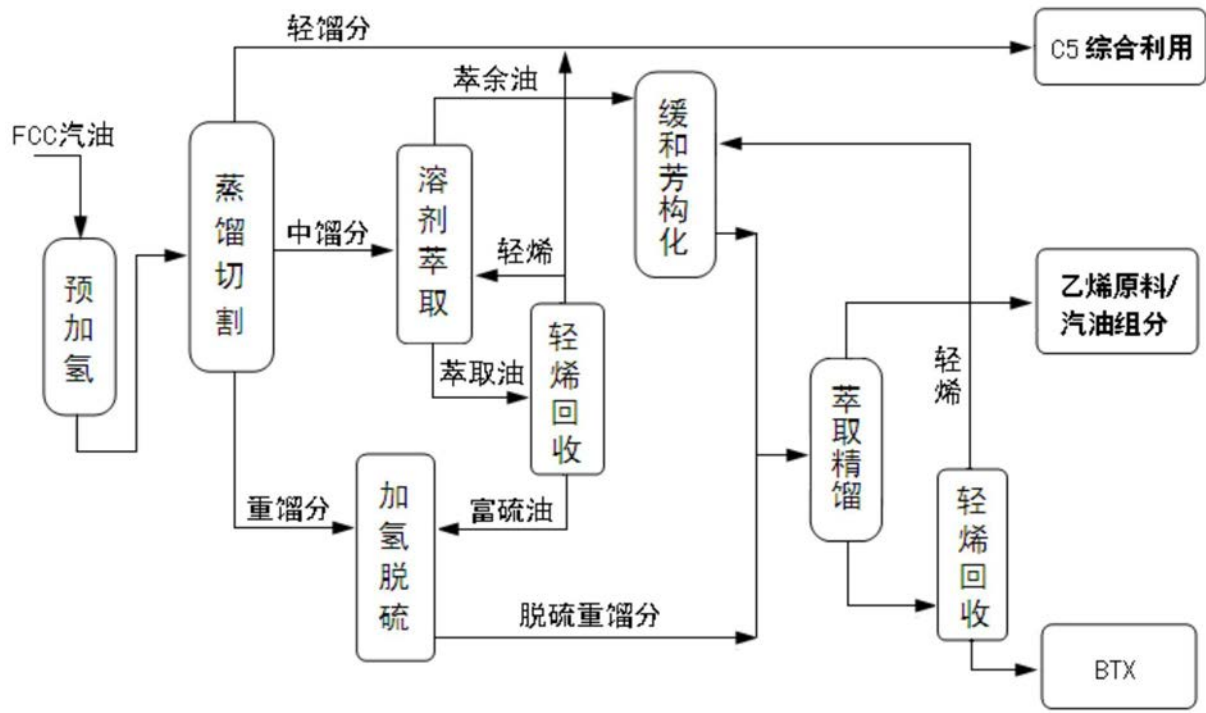


图3