



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102206509 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 05

(21) 申请号 201010136685. 4

(22) 申请日 2010. 03. 31

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

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 谢朝钢 朱根权 鲁维民 张执刚
陈昀

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

C10G 55/08(2006. 01)

C10G 3/00(2006. 01)

C07C 11/06(2006. 01)

C07C 4/06(2006. 01)

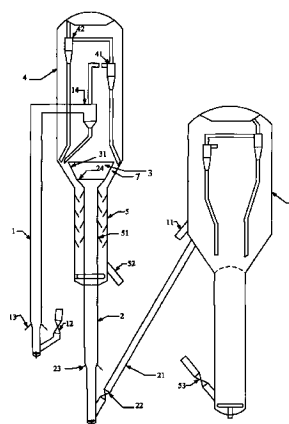
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法

(57) 摘要

一种生产丙烯和轻芳烃的方法, 包括将重质烃类和/或油脂与含有改性 β 沸石的裂化催化剂在第一反应器接触进行催化裂化反应, 将C4 烃馏分和/或轻汽油馏分与含有改性 β 沸石的裂化催化剂在第二反应器接触进行催化裂化反应后引入第三反应器进行反应的步骤。本发明提供的烃油转化方法, 具有较高的丙烯产率和轻芳烃产率。



1. 一种生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法,包括:

(1) 将第一原料与含有改性 β 沸石的裂化催化剂在第一反应器接触进行催化裂化反应,然后分离积炭催化剂和油气产物,油气产物引入分馏装置分馏,积炭催化剂引入汽提器;所述第一原料为重质烃类和 / 或油脂;

(2) 将第二原料与含有改性 β 沸石的裂化催化剂在第二反应器接触进行催化裂化反应;所述第二原料为 C4 烃馏分和 / 或轻汽油馏分;

(3) 将步骤 (2) 中第二反应器反应后的催化剂和油气产物引入第三反应器进行反应,反应后的油气产物经沉降器引入分馏装置进行分馏。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,第一反应器的反应温度为 $450 \sim 550^{\circ}\text{C}$,剂油比为 $4 \sim 15$,反应时间为 $0.1 \sim 5$ 秒;第二反应器的反应温度为 $530 \sim 650^{\circ}\text{C}$,剂油比为 $15 \sim 50$,反应时间为 $0.1 \sim 4$ 秒;第三反应器的反应温度为 $480 \sim 620^{\circ}\text{C}$,重时空速为 $0.2 \sim 30\text{h}^{-1}$ 。

3. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于,第一反应器的反应温度为 $480 \sim 530^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $1 \sim 4\text{s}$ 。

4. 按照权利要求 2 或 3 所述的方法,其特征在于,所述第三反应器的反应温度为 $500 \sim 610^{\circ}\text{C}$,重时空速为 $0.5 \sim 20\text{h}^{-1}$ 。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述重质烃类选自柴油、加氢尾油、减压瓦斯油、原油、渣油、煤液化油、油砂油和页岩油中的一种或几种。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第二原料包括裂化轻汽油和 / 或裂化 C4 烃组分,且裂化轻汽油和裂化 C4 烃组分经加氢反应脱除其中二烯烃和炔烃后引入第二反应器。

7. 按照权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述第二原料包括本发明分馏装置分馏得到的裂化 C4 烃馏分和 / 或裂化轻汽油馏分。

8. 按照权利要求 1、6 或 7 所述的方法,其特征在于,所述 C4 烃馏分中烯烃含量不低于 35 重量%;所述轻汽油馏分中烯烃含量为 $30 \sim 90$ 重量%,轻汽油馏分的馏程处于 $30^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ 之间。

9. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的第一反应器为提升管反应器,所述的第二反应器为提升管反应器,所述的第三反应器为流化床反应器。

10. 按照权利要求 1 或 9 所述的方法,其特征在于,还包括第四反应器,离开第三反应器的催化剂引入第四反应器,与引入第四反应器的汽提油气接触反应后引入汽提器汽提;反应后的油气经沉降器引入分馏装置分馏,第四反应器为床层反应器。

11. 按照权利要求 10 所述的方法,其特征在于,第四反应器中还引入馏程在 $140 \sim 230^{\circ}\text{C}$ 之间的汽油馏分。

12. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,第一反应器中引入与所述第一原料的重量比为 $0.05 \sim 0.20 : 1$ 的稀释剂;第二反应器中引入与所述第二原料的重量比为 $0.20 \sim 0.8 : 1$ 的稀释剂;所述稀释剂选自水蒸气、低碳烷烃和氮气中的一种或几种。

13. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,以催化剂的总重量为基准,所述含有改性的 β 沸石的裂化催化剂中,含有 $1 \sim 60$ 重量%的沸石混合物、 $5 \sim 99$ 重量%的耐热无机氧化物和 $0 \sim 70$ 重量%的粘土;以所述沸石混合物的总重量为基准,所述沸石混合物中含

有 1 ~ 75 重量%的磷和过渡金属 M 改性的 β 沸石、25 ~ 99 重量%的具有 MFI 结构的沸石,所述的过渡金属 M 选自 Fe、Co、Ni 和 Cu 中的一种或几种。

14. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,还包括将分馏装置得到的汽油全馏分或馏程在 70 ~ 150°C 之间的汽油馏分加氢精制,得到精制汽油;然后将精制汽油进行溶剂抽提,得到苯、甲苯、二甲苯的步骤。

15. 一种用于权利要求 1 所述生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法的催化裂化装置,其特征在于,该催化裂化装置包括提升管反应器 (1)、提升管反应器 (1) 的气固快分装置 (14)、提升管反应器 (2)、流化床反应器 (3)、流化床反应器挡板 (31)、沉降器 (4) 和汽提器 (5),其中所述汽提器 (5) 位于所述流化床反应器 (3) 的下方,所述提升管反应器 (2) 的出口和所述流化床反应器 (3) 的任意位置连通,流化床反应器 (3) 的反应器挡板 (31) 与沉降器 (4) 的器壁之间形成空隙 (7)。

16. 按照权利要求 15 所述的催化转化装置,其特征在于,所述沉降器 (4) 与所述流化床反应器 (3) 同轴,并位于所述流化床反应器的正上方;所述汽提器 (5) 与所述流化床反应器 (3) 同轴,并位于所述流化床反应器的正下方;提升管反应器 (1) 位于所述汽提器的外部,提升管反应器 (2) 穿过所述汽提器 (5) 的内部而伸入所述流化床反应器的底部;所述提升管反应器 (1) 选自等直径的圆管、锥台形筒体或 1-6 段直径不同的直筒体通过变径段连接而成的组合体的至少任一种;所述提升管反应器 (2) 选自等直径的圆管、锥台形筒体或 1-6 段直径不同的与直筒体通过变径段连接而成的组合体的至少任一种;所述流化床反应器 (3) 选自等直径的筒体、锥台形筒体或 1-6 段直径不同的直筒体通过变径段连接而成的组合体的至少任一种。

一种生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产丙烯和轻芳烃的方法

背景技术

[0002] 低碳烯烃和轻芳烃(苯、甲苯和二甲苯,简称BTX)是基本的化工原料,目前,BTX主要来源于轻烃重整工艺和蒸汽热裂解工艺,低碳烯烃主要来源于天然气、轻质石油烃类蒸汽热裂解和烃油催化裂化。然而由于原油日渐重质化,轻烃原料缺乏日益严重,因此以重油为原料生产低碳烯烃和轻芳烃的技术路线逐渐受到重视。

[0003] US5670037 公开了一种制取低碳烯烃的烃类催化转化方法,原料为不同沸程的石油馏分、渣油或原油,在流化床或移动床反应器内使用固体酸催化剂进行催化转化反应,温度 480-680℃,压力 0.12-0.40MPa,反应时间在 0.1-6 秒,剂油比 4-12,反应后的催化剂经烧焦再生后返回反应器内循环使用。

[0004] US6791002 公开了一种用于烃类裂化的提升管反应器系统,通过控制不同组分的裂化反应温度和时间,提高低碳烯烃的产率。

[0005] US 2002/0003103A1 公开了一种增加丙烯产率的催化裂化工艺。该工艺将至少部分汽油产物引入第二个提升管内重新进行裂化反应,并且所采用的催化剂组合物中除含有大孔 USY 沸石外,还含有 ZSM-5 等中孔沸石以及具有裂化性能的无机粘结剂组分。其中的无机粘结剂组分中含磷,其 P/A1 比为 0.1 ~ 10。

[0006] US5009769 中公开的烃类裂化方法采用双提提升管反应器裂化不同性质的烃类原料。蜡油和渣油注入第一根提升管,在剂油比 5 ~ 10、停留时间 1 ~ 4 秒的条件下裂化;直馏汽油、直馏中间馏分油和催化重汽油注入第二根提升管,在剂油比 3 ~ 12、停留时间 1 ~ 5 秒的条件下裂化。两根提升管末端进入同一个沉降器中,且共用后续分馏系统。

[0007] CN1299403A 公开了一种由重质烃原料选择性生产 C₂ ~ C₄ 烯烃的两段催化裂化方法。该方法包括:在常规大孔沸石催化裂化催化剂存在下,在由催化裂化装置组成的第一反应段中将重质原料转化成较低沸点产物。将所生成的较低沸点产物中的石脑油馏分进入由反应区、汽提区、催化剂再生区和分馏区组成的第二反应段中,在 500 ~ 600℃ 温度下与含约 10 ~ 50 重%平均孔径小于约 0.7 纳米的沸石催化剂接触形成裂化产物。

[0008] US6538169 公开了一种通过将部分待生剂返回至反应器底部,提高剂油比,降低油剂接触温度,同时通过添加 ZSM-5 助剂提高低碳烯烃产率的方法。

[0009] W003059502 公开了一种在具有两个不同直径反应区的提升管反应器中,将重质原料高选择性转化为低碳烯烃的方法。

[0010] US7323099 公开了一种选择性生产低碳烯烃的两段催化裂化方法。在第一反应区,重质原料在含大孔和中孔分子筛催化剂的催化转化下,生产富含烯烃的汽油组分,第一反应区生成的富含烯烃汽油组分再在第二反应区在含中孔分子筛催化剂的催化转化下,生成低碳烯烃。

[0011] 以上技术虽然在增加催化裂化丙烯产率方面取得了比较明显的进步,然而其增加

催化裂化丙烯选择性和产率的局限性依然较大,并且未涉及提高催化裂化轻芳烃产率。

发明内容

[0012] 本发明要解决的技术问题是提供一种生产丙烯和芳烃的催化转化方法,该方法具有较高的丙烯产率和轻芳烃产率。本发明要解决的另外技术问题是提供一种用于上述方法的催化裂化装置。

[0013] 本发明提供一种烃类催化转化方法,包括以下步骤:

[0014] (1) 将第一原料与含有改性 β 沸石的裂化催化剂在第一反应器接触进行催化裂化反应,然后分离积炭催化剂和油气产物,油气产物引入分馏装置分馏,积炭催化剂引入汽提器;所述第一原料为重质烃类和/或油脂;

[0015] (2) 将第二原料与含有改性的 β 沸石的裂化催化剂在第二反应器接触进行催化裂化反应;所述第二原料为 C4 馏分 and / 或轻汽油馏分;

[0016] (3) 将步骤 (2) 中第二反应器反应后的催化剂和油气产物引入第三反应器进行反应,反应后的油气产物经沉降器引入分馏装置进行分馏。

[0017] 本发明还提供一种用于上述方法的催化裂化装置,该催化裂化装置包括两个提升管反应器、气固快分装置、流化床反应器、沉降器和汽提器,其中所述汽提器位于所述流化床反应器的下方,一个提升管反应器的出口和所述流化床反应器的任意位置连通,并与另外一个提升管反应器并列布置,流化床反应器与沉降器的器壁之间设有挡板(或称为流化床反应器的器壁),该挡板与沉降器的器壁之间形成空隙,该空隙连通沉降器和汽提器,挡板内为流化床反应器的床层。

[0018] 本发明提供的催化转化方法,通过对催化流程和催化条件的优化并配以相应的催化剂,达到增产丙烯和轻芳烃的目的,原料油适用范围广,可以同时使用多种原料油,工艺灵活度高。与现有的烃类催化转化相比,本发明提供的烃类催化转化方法,重油转化率更高,具有更高的低碳烯烃特别是丙烯产率,并且具有较高的轻芳烃产率和较低的干气产率,能耗低,所得到的柴油的质量较好,汽油馏分中轻芳烃含量高,催化剂利用效率高。

[0019] 本发明提供的催化裂化反应装置,结构简单,工艺灵活度高,催化剂利用效率高,而且能耗降低,环境负荷也降低。可以避免第一反应器的催化剂进入第三反应器,避免汽提油气进入第三反应器,有利于提高丙烯产率和 BTX 产率。并且,通过控制汽提器催化剂出口阀门,可以使流化床反应器壁与沉降器壁之间的空间作为第四反应器,转化汽提油气中的烃,有利于提高重油转化率和轻质产品产率。

[0020] 本发明上下文中,除非有特殊的说明,术语“低碳烯烃”均指 C2 ~ C4 烯烃、“轻质烯烃”均指 C4 ~ C8 烯烃、“轻芳烃”均指苯、甲苯、二甲苯。C4 表示烃分子中碳原子数为 4,依此类推。

附图说明

[0021] 图 1 为本发明提供的烃类催化转化装置示意图。其中:

[0022] 1- 第一原料裂化提升管反应器(第一反应器),

[0023] 11- 向提升管反应器 1 输送再生催化剂的输送管,

[0024] 12- 输送管 11 上的再生催化剂流量控制阀,

- [0025] 13- 提升管反应器 1 的原料油进料喷嘴,
- [0026] 14- 提升管反应器 1 出口的气固快速分离装置。
- [0027] 2- 第二原料裂化提升管反应器 (第二反应器),
- [0028] 21- 提升管反应器 2 输送再生催化剂的输送管,
- [0029] 22- 输送管 21 上再生催化剂流量控制阀,
- [0030] 23- 提升管反应器 2 的原料油进料喷嘴,
- [0031] 24- 提升管反应器 2 出口分布器。
- [0032] 3- 流化床反应器 (第三反应器),
- [0033] 31- 流化床反应器 3 的挡板。
- [0034] 4- 沉降器,
- [0035] 41- 一级旋风分离器,
- [0036] 42- 二级旋风分离器。
- [0037] 5- 汽提器,
- [0038] 51- 汽提器 5 内的挡板,
- [0039] 52- 汽提器 5 的待生催化剂输送管,
- [0040] 53- 输送管 52 上的待生催化剂流量控制阀。
- [0041] 6- 再生器。
- [0042] 7- 流化床反应器挡板与汽提器器壁间形成的空隙。

具体实施方式

[0043] 本发明提供的生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法中,将第一原料与含有改性 β 沸石的裂化催化剂在第一反应器接触进行催化裂化反应,反应后形成包括积炭催化剂和油气产物的物流,然后将积炭催化剂和油气产物分离,油气产物引入分馏装置分馏,积炭催化剂引入汽提器进行汽提后引入再生器再生。所述的第一反应器可以是提升管反应器、流化床反应器、下行式输送线反应器或由多个上述反应器经过串联和/或并联组成的复合反应器,所述的反应器可以根据需要分成两个或两个以上的反应区。所述的第一反应器优选为提升管反应器,所述提升管反应器为等直径提升管反应器、等线速提升管反应器和变直径提升管反应器中的一种或几种。本发明所述的烃类转化方法中可以包括一个或多个第一反应器。第一反应器的反应温度为 $450 \sim 550^{\circ}\text{C}$ (反应器的出口温度),优选为 $480 \sim 530^{\circ}\text{C}$;剂油比(引入第一反应器的催化剂与第一原料的重量比)为 $4 \sim 15$;反应时间为 $0.1 \sim 5$ 秒,优选为 $1 \sim 4\text{s}$,反应区的绝压为 $0.15 \sim 0.30\text{MPa}$ (出口压力),优选为 $0.18 \sim 0.28\text{MPa}$ 。步骤(1)中所述的第一反应器中还注入稀释剂,以降低所述原料的分压,其中所述稀释剂选自水蒸气、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 低碳烷烃和氮气中的一种或几种,稀释剂与第一原料的重量比为 $0.01 \sim 2 : 1$,优选 $0.05 \sim 0.20 : 1$ 。所述稀释剂优选为水蒸气。

[0044] 本发明提供的生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法中,所述的第二反应器可以是提升管反应器、流化床反应器、下行式输送线反应器或由多个上述反应器经过串联和/或并联组成的复合反应器,其中的每个反应器可以根据需要分成两个或两个以上的反应区。优选的第二反应器为提升管反应器,可以是一个提升管反应器,也可以是多个提升管反应器并联或串联,所述提升管反应器为等直径提升管反应器、等线速提升管反应器和变直

径提升管反应器中的一种或几种。本发明所述的烃类转化方法中可以包括一个或多个第二反应器。第二反应器的反应温度为 530 ~ 650℃ (出口温度), 优选为 550 ~ 640℃; 剂油比 (引入第二反应器的催化剂与第二原料的重量比) 为 15 ~ 50; 反应时间为 0.1 ~ 4 秒; 第二反应器反应区的绝压为 0.15 ~ 0.30MPa (出口压力)。

[0045] 本发明提供的生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法中, 所述的第三反应器优选为流化床反应器, 可以是一个或者是多个并联或串联的流化床反应器; 所述流化床反应器选自固定流化床反应器、散式流化床反应器、鼓泡床反应器、湍动床反应器、快速床反应器、输送床反应器和密相流化床反应器中的一种或几种。所述第三反应器的反应温度为 480-620℃ (油气出口温度), 优选为 500 ~ 610℃; 重时空速为 0.2-30h⁻¹, 优选为 0.5 ~ 20h⁻¹; 反应区的绝压为 0.15-0.30MPa。

[0046] 本发明提供的生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法中, 步骤 (1) 所述的重质烃类选自柴油、加氢尾油、减压瓦斯油、原油、渣油、煤液化油、油砂油和页岩油一种或几种的混合物。所述油脂选自动植物油脂中的一种或几种。

[0047] 本发明提供的生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法中, 步骤 (2) 所述的第二原料为 C4 烃馏分和 / 或轻汽油馏分, 其中轻汽油馏分的终馏点不超过 85℃, 优选为 70 ~ 85℃。所述的第二原料优选含有轻质烯烃, 所述的轻汽油馏分优选包含 30 ~ 90 重量% 烯烃, 更优选其烯烃重量含量不低于 35 重量%, 更进一步优选不低于 50 重量%; 所述的 C4 烃馏分优选含有不低于 35 重量% 的 C4 烯烃, 更优选含有不低于 50 重量% 的 C4 烯烃。第二原料与第一原料的重量比优选为 5 ~ 35 : 100, 更优选为 10 ~ 30 : 100。该轻汽油馏分和 C4 馏分可以是本发明方法的分馏装置所得到的轻汽油馏分和 C4 馏分, 也可以来自于其它裂化装置, 例如轻汽油馏分可以是催化裂化轻汽油、蒸汽裂解轻汽油、焦化轻汽油, C4 馏分可以来自于催化裂化、蒸汽裂解、焦化、MTO 产生的 C4 馏分。优选所述第二原料包括本发明方法分馏系统分馏得到的轻汽油馏分和 C4 馏分。

[0048] 本发明提供的生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法中, 步骤 (1) 得到的油气产物和步骤 (3) 得到的油气产物优选引入同一分馏装置, 分馏得到低碳烯烃、汽油、柴油、重油及其它低分子饱和烃类, 其中所得到的 C4 烃类和 / 或轻汽油馏分可以部分或全部返回至第二反应器作为第二原料进行催化裂化反应。当所述的第二原料中含二烯烃或炔烃时例如当将裂化轻汽油和裂化 C4 烃作为第二原料时, 所述的第二原料优选经过选择性加氢除去其中的二烯烃和炔烃后再引入第二反应器进行反应, 所述的选择性加氢为现有技术, 例如可采用专利 CN1035775C 公开的方法, 包括将 C4 烃类和催化裂化的汽油全馏分或切割后的汽油馏分例如馏程处于 30℃ 至 85℃ 之间的轻汽油馏分、C4 烃馏分在反应温度 20-90℃, 反应压力 0.2-1MPa, 氢气和烯烃的摩尔比为 1 : 1 ~ 5 : 1 下, 在含镍催化剂上与氢气接触反应。

[0049] 本发明提供的生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法中, 第一反应器反应后的积炭催化剂引入汽提器进行汽提, 经再生后循环使用。汽提得到的油气引入沉降器或经第四反应器反应后引入沉降器, 优选先引入第四反应器, 与引入其中的来自第三反应器催化剂接触后再引入沉降器。所述汽提可以按照现有汽提方法进行, 所用的汽提介质优选水蒸气; 汽提水蒸气与催化剂的重量比优选为 0.005-0.10 : 1。

[0050] 本发明提供的生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法中, 步骤 (3) 中离开第三反

应器的催化剂与油气分离,催化剂可以直接引入汽提器,也可以先引入第四反应器然后再引入汽提器,优选先引入第四反应器,与来自汽提器的汽提油气接触反应后再引入汽提器汽提;离开第四反应器的油气进入沉降器与第三反应器的油气混合后进分馏装置。汽提油气与来自第三反应器的催化剂在第四反应器接触,可以进一步转化汽提油气中的烃油,提高转化率,增加轻质产物例如丙烯的收率。第四反应器优选为流化床反应器。对第四反应器的反应条件没有特殊要求,应能够使汽提油气与催化剂接触发生裂化反应,优选的反应条件为:反应温度(出口)优选为 470-640℃,更优选为 480-600℃;以水蒸气计,第四反应器的重时空速为 0.01 ~ 10h⁻¹(水蒸气重量流量与第四反应器中催化剂重量之比),优选为 0.05 ~ 2h⁻¹,更优选为 0.05 ~ 1h⁻¹。优选本发明油气分离系统得到的馏程为 140 ~ 230℃ 之间的重汽油馏分引入第四反应器,可以进一步增加轻芳烃和丙烯的产率;所述重汽油馏分的初馏点优选为 140 ~ 150℃、终馏点优选为 190 ~ 230℃;所述重汽油馏分与第一原料的重量比优选不超过 20 : 100,更优选不超过 10 : 100。

[0051] 本发明提供的生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法中,步骤(1)和步骤(2)所述的裂化催化剂为同一种裂化催化剂,所述的裂化催化剂含改性的 β 沸石,优选,以裂化催化剂的总重量为基准,所述裂化催化剂含有 1 ~ 60 重量%的沸石混合物、5 ~ 99 重量%的耐热无机氧化物和 0 ~ 70 重量%的粘土,其中,以所述沸石混合物的总重量为基准,所述沸石混合物中含有 1 ~ 75 重量%的改性 β 沸石、25 ~ 99 重量%的具有 MFI 结构的沸石。优选,以所述裂化催化剂的总重量为基准,所述裂化催化剂含有 10 ~ 50 重量%的沸石混合物、10 ~ 70 重量%的耐热无机氧化物和 0 ~ 60 重量%的粘土。

[0052] 所述的改性 β 沸石为由磷和过渡金属 M 改性的 β 沸石,可以采用各种现有方法进行制备,比如在合成 β 沸石的过程中引入磷和所述过渡金属 M,或者在合成 β 沸石后采用铵交换、磷改性、过渡金属 M 改性及焙烧处理等步骤来引入磷和所述过渡金属 M。所述的过渡金属 M 选自 Fe、Co、Ni 和 Cu 中的一种或几种,更优选为 Fe 和 / 或 Cu。所述具有 MFI 结构的沸石为具有 pentasil 结构的高硅沸石,选自 ZSM-5 和 ZRP 系列沸石中的一种或几种,优选的具有 MFI 结构沸石为含稀土的 ZRP 沸石 (CN1052290A、CN1058382A、US5232675)、含磷的 ZRP 沸石 (CN1194181A、US5951963)、含磷和稀土的 ZRP 沸石 (CN1147420A)、含磷和碱土金属的 ZRP 沸石 (CN1211469A、CN1211470A、US6080698) 以及含磷和过渡金属的 ZRP 沸石 (CN1465527A、CN1611299A) 中的一种或几种。所述 β 沸石和 MFI 结构的沸石可以采用市售品,也可以采用本领域公知的各种方法进行制备,在此不赘述。所述的耐热无机氧化物选自 SiO₂ 和 / 或 Al₂O₃;粘土选自高岭土和 / 或多水高岭土。

[0053] 本发明提供的生产丙烯和轻芳烃的烃类催化转化方法中,还可包括将所得到的催化裂化的汽油全馏分或将其切割后的馏程在 70 ~ 150℃ 之间优选 85 ~ 140℃ 之间的汽油馏分(富含芳烃的汽油组分)加氢精制得到精制汽油;然后将精制汽油进行溶剂抽提,得到苯、甲苯、二甲苯的步骤。所述加氢精制可采用现有技术,通常包括将所述汽油馏分与加氢催化剂以及氢气接触,在氢分压 2.0 ~ 15.0MPa、反应温度 200 ~ 400℃、氢油体积比 100 ~ 1000 : 1(v/v)、体积空速 0.5 ~ 5h⁻¹ 的条件下反应,饱和其中的烯烃、二烯烃和炔烃,同时脱除硫氮等杂质,得到精制汽油。所述加氢催化剂可以是负载在氧化铝和 / 或无定型硅铝上的 VIB 和 / 或 VIII 族非贵金属催化剂,所述 VIB 非贵金属选自 Mo 或 / 和 W, VIII 族非贵金属选自 Co 或 / 和 Ni,参见 CN94102955、CN200310121166、CN200310121167、

CN200310121168。优选的加氢催化剂是由 0 ~ 10 重量% 添加剂、1 ~ 9 重量% 的一种或一种以上第 VIII 族金属、12 ~ 39 重量% 的一种或一种以上第 VIB 族金属和余量氧化铝和 / 或无定型硅铝载体构成, 其中所述添加剂选自氟、磷、钛等非金属元素和金属元素。

[0054] 所述溶剂抽提为现有技术, 可参见专利 CN1393507A、CN1258717A, 包括将加氢精制得到的精制汽油与溶剂接触, 在温度 80 ~ 120℃, 溶剂与精制汽油之间的体积比 2 ~ 6 的条件下抽提, 得到苯、甲苯、二甲苯。其中溶剂抽提的溶剂选自环丁砜、N- 甲基吡咯烷酮、二乙二醇醚、三乙二醇醚、四乙二醇、二甲基亚砜和 N- 甲酰基吗啉醚中一种或一种以上的混合溶剂, 溶剂回收后循环使用。抽余油即非芳烃可作为蒸汽裂解原料, 也可以引入催化裂化反应器进行裂化反应例如可以引入第一反应器、第二反应器、第三反应器或第四反应器进行裂化反应, 还可以用于调和汽油。

[0055] 本发明提供的催化裂化装置包括第一和第二提升管反应器、汽提器、沉降器, 所述汽提器位于所述第三反应器的下方, 第二提升管反应器的出口和所述流化床反应器的下部任意位置连通, 且所述第三反应器的油气出口与所述沉降器内的气固分离设备的入口连通。汽提器位于第三反应器的下方, 汽提器汽提得到的包含水蒸气和烃类的汽提油气与来自流化床反应器的催化剂可以在流化床反应器 (第三反应器) 与沉降器壁之间的空隙逆流接触进一步反应。流化床反应器和汽提器均与沉降器连通。优选, 沉降器与流化床反应器同轴, 并位于所述第三反应器的上方; 汽提器与所述第三反应器同轴, 并位于所述第三反应器的下方。其中, 第一和第二提升管反应器均选自等直径的圆管、锥台形筒体或 1-6 段直径不同的直筒体通过变径段连接而成的组合体的至少任一种; 所述流化床反应器选自等直径的筒体、锥台形筒体或 1-6 段直径不同的直筒体通过变径段连接而成的组合体的至少任一种。

[0056] 本发明所述的催化裂化装置还可以包括催化剂再生器, 汽提后的积炭催化剂 (待生催化剂), 通过催化剂输送通路输送至催化剂再生器; 再生裂化催化剂通过至少一条催化剂输送通路向催化裂化反应器提供, 这些为本领域技术人员所熟知, 本发明不再赘述。

[0057] 下面结合附图 1 对本发明所提供的方法进行进一步的说明, 但并不因此限制本发明。

[0058] 本发明提供的催化裂化装置的一种具体实施方式如图 1 所示, 虽然该示意图为简化流程, 但这并不影响本领域普通技术人员对本发明的理解。该装置包括提升管反应器 1 (第一反应器)、提升管反应器 2 (第二反应器)、流化床反应器 3、沉降器 4 和汽提器 5, 沉降器 4、汽提器 5、提升管反应器 2 和流化床反应器 3 同轴, 其中汽提器 5 位于流化床反应器 3 的下方, 提升管反应器 2 的出口和流化床反应器 3 的底部任意位置连通, 流化床反应器 3 的油气出口与沉降器内的气固分离设备的入口连通, 流化床反应器 3 还设有挡板 31, 流化床反应器 3 的反应床层在挡板 31 内。挡板 31 与沉降器壁之间形成环形空隙 7, 当不包括第四反应器时, 该空隙 7 用于将第一反应器通过粗旋分离得到的积炭催化剂以及将离开第三反应器和来自沉降器的催化剂引入汽提器; 当包括第四反应器时, 空隙 7 的空间可作为第四反应器, 可通过控制汽提器催化剂出口的阀门开度控制其中催化剂床层的高度, 从而达到控制空速的目的, 来自汽提器的汽提油气从其底部引入, 在其中与催化剂逆流接触。

[0059] 第一原料预热至 180 ~ 400℃ 后, 与水蒸气一起通过喷嘴 13 喷入提升管反应器 1, 在温度 450 ~ 550℃ 优选 480 ~ 530℃, 压力 0.15 ~ 0.30MPa 优选 0.18 ~ 0.28MPa (绝压),

催化剂与烃类原料的重量比为 4 ~ 15, 反应时间为 0.5 ~ 5s, 优选 1 ~ 4s 的条件下, 与来自管线 11 的热再生催化剂接触、反应。反应物流和催化剂通过快分装置 14 分离, 分离的积炭催化剂进入汽提器 5 (或引入空隙 7 中, 可通过调整快分装置 14 的料腿长度实现), 分离得到的反应油气物流 (油气产物) 引入分馏装置。

[0060] 来自本发明分馏装置的第二原料在 530 ~ 650 °C, 反应区的绝压为 0.15 ~ 0.30MPa, 剂油比为 15 ~ 50, 反应时间为 0.1 ~ 4 秒的条件下在提升管反应器 2 与催化剂接触反应, 反应油气和催化剂直接进入流化床反应器 3 的底部。为了提高低碳烯烃特别是丙烯的产率、以及轻芳烃产率, 本发明优选, 将分馏装置得到的富含烯烃的 C4 烃类、轻汽油组分 (终馏点不超过 85 °C, 优选 70 ~ 85 °C), 在反应温度 20~90 °C, 反应压力 0.2~1MPa, 氢气和烯烃的摩尔比为 1 : 1 ~ 5 : 1 下, 在含镍催化剂上经过选择性加氢反应将二烯烃和炔烃转化为烯烃后, 通过喷嘴 23 喷入提升管反应器 2, 与来自管线 21 的热再生催化剂接触反应, 反应物流和催化剂不经分离, 进入流化床反应器 3, 在温度 480 ~ 620 °C 优选 500 ~ 610 °C, 压力 0.15 ~ 0.30MPa 优选 0.18 ~ 0.28MPa (绝压), 重时空速 0.2 ~ 30h⁻¹, 优选 0.5 ~ 20h⁻¹ 的条件下反应。在流化床反应器 3 内反应后, 经过流化床反应器 3 的出口进入沉降器 4, 在沉降器 4 中催化剂与油气分离, 催化剂经过空隙 7 进入汽提器 5; 油气与第一原料的裂化产物混合, 经一级旋风分离器 41 和二级旋风分离器 42 进一步分离出其中携带的裂化催化剂后, 进入分馏装置, 进一步分离得到气体 (包括干气、液化气)、轻汽油、富含轻芳烃重汽油、柴油和重油。气体产品通过本领域技术人员熟知的分离技术, 得到丙烯等低碳烯烃。汽提油气全部通过空隙 7 引入沉降器 4。待生催化剂在汽提器 5 中汽提出吸附的烃类产物, 由管线 52 送至再生器 6 进行再生, 再生后热催化剂返回反应器重复使用。

[0061] 下面的实施例将对本方法予以进一步的说明, 但并不因此限制本方法。试验是在中型试验装置上进行, 其流程如图 1 所示, 其中提升管反应器 1 的内径是 18 毫米, 高度 6 米, 提升管反应器 2 的内径 (直径) 是 16 毫米, 高度 5 米, 流化床反应器 3 出口处内径 (直径) 为 64 毫米, 高度 0.2 ~ 0.5 米 (可根据空速要求进行调整), 沉降器内径 300mm。

[0062] 实施例中, 以催化剂总重量为基准, 所用催化剂含 10 重量% β 沸石、20 重量% ZRP-1 沸石, 45 重量% 高岭土和 25 重量% 氧化铝粘结剂; 其中 β 沸石、ZRP-1 沸石均为中石化催化剂齐鲁分公司产品, β 沸石硅铝比为 30, 含以元素计 1 重量% 的铁、1.5 重量% 的磷; ZRP-1 沸石的硅铝比为 40, 含有以元素计 1.1 重量% P、1.1 重量% 稀土。该催化剂制备方法包括: 将高岭土、拟薄水铝石以及去离子水混合打浆, 制得固含量为 30 重量% 的浆液, 然后加盐酸 (浓度为 25 重量%) 调节浆液的 pH 值为 3, 升温至 50 °C, 搅拌下老化 30 分钟, 然后加入分子筛浆液 (浆液中分子筛的含量为 30 重量%), 搅拌 15 分钟, 喷雾干燥得到催化剂。催化剂于 800 °C、100% 水蒸汽气氛下老化 10 小时, 装置中催化剂的装量 (系统催化剂藏量) 为 60 千克。

[0063] 实施例 1

[0064] 将重油原料 (第一原料, 其性质如表 1 所示) 引入提升管反应器 1, 与来自再生器的热催化剂接触反应后, 油气产物与催化剂分离, 油气产物离开反应器引入分馏装置, 分离得到的积炭催化剂引入汽提器 5, 经过汽提后输送到再生器进行再生; 催化裂化 C4 烃和轻汽油馏分 (第二原料, 其组成见表 2, 该轻汽油馏程为 35 °C ~ 85 °C) 引入提升管反应器 2, 与来自再生器的热催化剂接触反应, 反应后的油气混合物和催化剂引入流化床反应器 3 继

续反应,流化床反应器 3 反应得到的油气产物引入沉降器,经旋风分离器分离出其中携带的催化剂后引入分馏装置分馏,积炭催化剂经空隙 7 引入汽提器 5,经过汽提后输送到再生器进行再生;通过控制待生催化剂输送管上滑阀 53 开度,使得空隙 7 中催化剂床层料位处于流化床反应器 3 油气出口的位置。引入提升管 1 的重油量与引入提升管 2 的 C4 和轻汽油总量的重量之比为 100 : 15,反应条件以及反应结果见表 3。

[0065] 实施例 2

[0066] 本实施例流程同实施例 1,与实施例 1 不同之处是轻汽油(性质见表 2)于反应温度 40℃、反应压力 0.5MPa、氢气和烯烃的摩尔比为 4 : 1 下,在催化剂(商品牌号为 RDD-1,中石化长岭催化剂分公司生产)上经过选择性加氢反应,将二烯烃和炔烃转换成烯烃后引入提升管反应器 2,引入提升管 1 的重油量与引入提升管 2 的轻汽油重量之比为 100 : 20。反应条件以及反应结果见表 3。

[0067] 实施例 3

[0068] 将重油原料(其性质如表 1 所示)引入提升管反应器 1,与来自再生器的热催化剂接触反应后,油气产物与催化剂分离,油气产物离开反应器引入分馏装置,分离得到的积炭催化剂引入汽提器 5,经过汽提后输送到再生器进行再生;本发明分馏装置分馏得到的催化裂化 C4 馏分和轻汽油馏分(轻汽油馏程为 35℃~85℃,C4 馏分占 50 重量%,轻汽油馏分占 50 重量%) 在 RDD-1 催化剂上于反应温度 40℃、反应压力 0.5MPa、氢气和汽油的摩尔比为 4 : 1 下进行选择性加氢反应后引入提升管反应器 2,与来自再生器的热催化剂接触反应,反应油气和催化剂引入流化床反应器 3 继续反应,反应得到的油气产物进入沉降器,然后经旋风器分离出其中携带的催化剂后引入分馏装置分馏,积炭催化剂经空隙 7 进入汽提器 5,经过汽提后输送到再生器进行再生。通过控制待生催化剂输送管上滑阀 53 开度,使得空隙 7 中催化剂的料位处于流化床反应器挡板上沿的位置(油气出口)。引入提升管 1 的重油量与引入提升管 2 的轻汽油重量之比为 100 : 25。反应条件以及反应结果见表 3。

[0069] 表 3、4 中 A 指提升管反应器 1、B 指提升管反应器 2、C 指流化床反应器 3。

[0070] 实施例 4

[0071] 本实施例流程同实施例 2,与实施例 2 不同的是通过控制待生催化剂循环管上滑阀 53 开度,使得流化床反应器挡板与汽提器器壁间空隙中催化剂的料位处于空隙 7 的底部位置(汽提器最上层挡板位置,即不包括第四反应器),其余流程同实施例 2,反应条件以及反应结果见表 4。

[0072] 实施例 5

[0073] 本实施例在实施例 3 的基础上,增加了向第四反应器底部引入本发明分馏装置分馏得到的馏程为 150 ~ 230℃的重汽油馏分,重汽油馏分与重油原料的重量比为 8 : 100,其余的反应条件以及流程与实施例 3 相同。其丙烯产率为 22.1 重量%,BTX 产率为 12.5 重量%。可见,可以大幅度增加 BTX 产率。

[0074] 对比例 1

[0075] 该反应装置不包括图 1 所示的提升管反应器 1,不包括挡板 31,将表 1 所示的重质原料引入提升管反应器 2 进行反应,反应后的催化剂和油气引入反应器 3,经沉降器分离后,油气引入分馏系统分离,催化剂引入汽提器进行汽提,汽提油气穿过流化床 3 进入沉降器。结果见表 3。

[0076] 对比例 2

[0077] 采用双提升管反应器，一根提升管反应器进行重油原料催化转化，一根提升管反应器进行 C4 和轻汽油（其组成和性质如表 2 所示）催化转化方法时的效果。其中结果见表 3。引入提升管 1 的重油量与引入提升管 2 的轻质原料重量之比为 100 : 20。反应条件及结果见表 4。

[0078] 表 1

密度 (20℃), 克/厘米 ³	0.9010
运动粘度 (80℃), 毫米 ² /秒	11.36
凝点, °C	38
苯胺点, °C	89.1
残炭, 重量%	0.22
元素组成	
C, 重量%	86.64
H, 重量%	12.55
N, ppm	1900
S, ppm	3500
族组成, 重量%	
饱和烃	70.1
芳烃	24.1
胶质	5.8
沥青质	<0.1
金属含量, ppm	
Cu	<0.1
Fe	2.1
Na	1.5
Ni	0.20
V	0.14
馏程, °C	
初馏点	246
5%	321
10%	355
30%	407
50%	435
70%	464
90%	515
95%	540

[0079]

[0080] 表 2

[0081]

轻汽油族组成	质量百分数, 重量%
烷烃	30
烯烃	63
环烷烃	3
芳烃	2

二烯烃和炔烃含量	2
C4 组成	质量百分数,重量%
烯烃	65
烷烃	33
二烯烃和炔烃含量	2
C4 与轻汽油的重量比	35 : 65

[0082] 表 3

[0083]

反应器	实施例 1			实施例 2			实施例 3			对比例 1
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	
反应温度, °C	480	560	540	500	562	545	530	590	550	555
剂油比	6.0	15		7.0	16.2		7.4	18.7		12
提升管反应器反应时间, s	2.8	1.5		2.4	1.2		2.1	1.3		2.9
流化床反应器空速, h ⁻¹			2.5			3.2			4.5	2
反应压力(绝压)	0.20			0.18			0.22			0.22
第四反应器空速, h ⁻¹	1.0			1.5			1.5			
第四反应器温度, °C	538			542			545			
总注水(占第一原料), 重量%	12			15			10			25
注水(占第一原料), 重量%	5	6	1	5	8	2	4	4	2	
第一原料和第二原料之重量比。	100:15			100:20			100:25			
第二原料中 C4 和轻汽油重量比	30:70			40:60			50:50			
物料平衡, 重量%										
H ₂ -C ₂	8.7			7.8			8.5			9.8
液化气	44.2			45.1			44.2			42.8
裂解汽油	24.8			24.7			25.7			25.4
裂解轻油	13.8			13.8			13.1			13.2
焦炭	8.0			8.1			8.2			8.4
油浆+损失	0.5			0.5			0.3			0.4
总计	100			100			100			100
丙烯产率, 重量%	20.8			22.3			21.8			19.6
轻芳烃产率, 重量%	9.6			10.8			10.5			8.1

[0084] *表 3、表 4 中剂油比是指引入该反应器的催化剂与反应原料的重量比。物料平衡是以第一原料为基准计算得到的。丙烯产率是以产物中的丙烯重量除以第一原料的重量得到的;轻芳烃产率以汽油产物中的轻芳烃重量除以第一原料的重量得到的。

[0085] * 表 3、4 中反应压力是指沉降器出口压力。

[0086] 表 4

[0087]

反应器	实施例 4			对比例 2	
	A	B	C	提升管 1	提升管 2
反应温度, °C	500	562	545	500	560
剂油比	7	16.2		6	12
提升管反应器反应时间, s	2.4	1.2		2.9	2.1
流化床反应器空速, h ⁻¹			3.2		
反应压力 (绝压)	0.23			0.20	
选择性加氢条件					
温度, °C	40				
加氢反应压力, MPa	0.5				
氢油比(体积比)	4				
催化剂	RDD-1				
总注水(占第一原料), 重量%	15			25	
注水(占第一原料), 重量%	5	8	2	15	10
物料平衡, 重量%					
H ₂ -C ₂	7.8			9.5	
液化气	44.9			38.8	
裂解汽油	24.4			28.9	
裂解轻油	14.1			14.1	
焦炭	8.3			8.2	
油浆+损失	0.5			0.5	
总计	100			100	
丙烯产率, 重量%	21.9			17.6	
轻芳烃产率, 重量%	10.8			8.2	

[0088] 由表 3 和表 4 可见, 本发明方法具有更高的丙烯产率和轻芳烃产率。

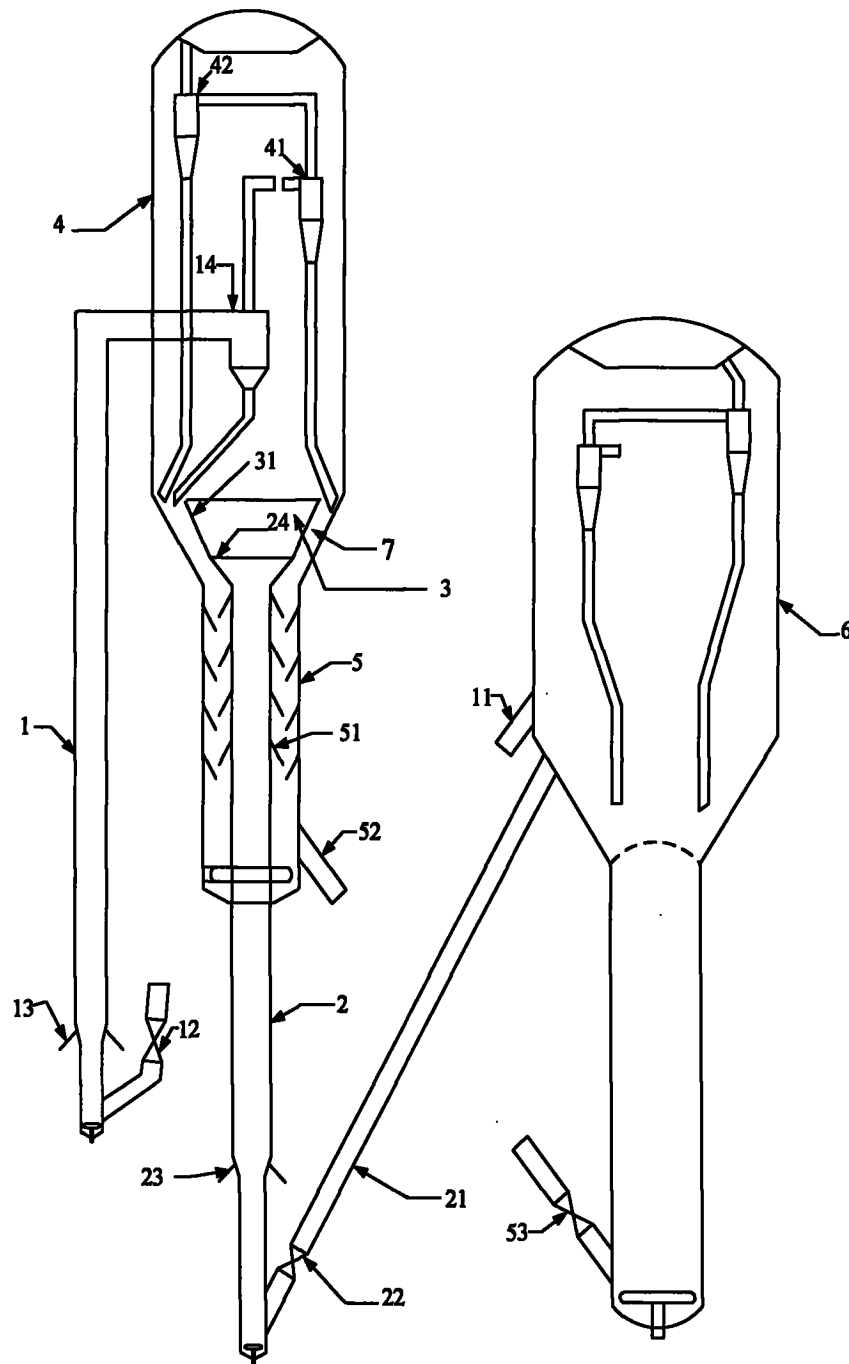


图 1