[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C10G 11/18

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97120048.3

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1123623C

[22] 申请日 1997.10.6 [21] 申请号 97120048.3
[30] 优先权
[32] 1996.10.7 [33] JP [31] 282927/1996
[71] 专利权人 日石三菱株式会社
地址 日本东京
共同专利权人 财团法人石油产业活性化中心
[72] 发明人 藤山优一郎
审查员 张建国
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 杨宏军

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 油的流化催化裂化法

[57] 摘要

为了提高油中重质成分的裂解率，抑制由于轻质成分的过裂解导致干气的产生，在高收率下得到轻质烯烃，提出一种油的流化催化裂化法。该方法使用流化催化裂化反应装置，在下列条件下使油与催化剂颗粒接触制造轻质烯烃：a)处于反应区中的反应区出口温度为 580～630℃，催化剂/油比为 15～50(重量/重量)，接触时间为 0.1～3.0 秒，b)处于再生区中的再生区催化剂稠相温度为 670～800℃，c)导入反应区中的再生催化剂温度为 610～665℃。

ISSN1008-4274

1、一种油的流化催化裂化法，该方法使用包括催化剂再生区、下流式反应区、分离区、催化剂汽提区的流化催化裂化反应装置，在下列条件下使油与催化剂颗粒接触制造轻质烯烃:

a）处于反应区中的反应区出口温度为 580～630℃，催化剂/油的重量比为 15～50，接触时间为 0.1～3.0 秒，

b）处于再生区中的再生区温度为 670～800℃，

c）导入反应区中的再生催化剂温度为 610～665℃。

2、权利要求 1 所述的油的流化催化裂化法，其中所说的反应区出口温度为 600～620℃。

3、权利要求 1 所述的油的流化催化裂化法，其中所说的催化剂/油的重量比为 20～40。

4、权利要求 1 所述的油的流化催化裂化法，其中所说的接触时间为 0.1～2.0 秒。

5、权利要求 1 所述的油的流化催化裂化法，其中所说的再生区温度为 700～740℃。

6、权利要求 1 所述的油的流化催化裂化法，其中导入反应区中的再生催化剂温度为 620～640℃。

7、权利要求 1 所述的油的流化催化裂化法，其中所说的分离区由旋风分离器的分离区和高速分离区组成，通过在反应区的催化裂化而得到的生成物、未反应物和催化剂的混合物在旋风分离器的分离区之前被导入高速分离区。

8、权利要求 7 所述的油的流化催化裂化法，其中在高速分离区的上游或下游处，将骤冷油或骤冷气与生成物、未反应物和催化剂的混合物混合，使该混合物骤冷。

9、权利要求 1 所述的油的流化催化裂化法，其中所说的催化剂含有从高岭土、蒙脱石、多水高岭土、膨润土、氧化铝、氧化硅、氧化硼、氧化铬、氧化镁、氧化锆、氧化钛和氧化硅-氧化铝组成的物质组中选出的

至少一种基体以及超稳定Y型沸石。

10、权利要求 9 所述的油的流化催化裂化法，其中所说的催化剂中的超稳定Y型沸石含量为2～60重量%。

油的流化催化裂化法

本发明涉及油的催化裂化法；详细讲，本发明涉及能够在高收率下从重油得到乙烯、丙烯、丁烯、戊烯等轻质烯烃的流化催化裂化法（FCC）。

通常的催化裂化法，是使石油烃与催化剂接触，得到汽油、少量液化石油气和裂解轻油等主要生成物，进而将催化剂上堆积的碳（焦炭）在空气中燃烧除去，然后再循环使用该催化剂的方法。

然而最近以来，出现了一种趋势，即不再将流化催化裂化装置作为汽油制造装置使用，而是以制造轻质烯烃这一石油化学原料的制造装置而加以使用。对于将石油精制与石油化学车间紧密结合的炼油厂来说，利用这种流化催化裂化装置，在经济上特别具有优势。另一方面，由于对于环境问题的日益关心，开始施行汽车用汽油中烯烃、芳香族物质含量的规定或者在其中加入含氧材料（MTBE 等）的义务。这样一来，对于代替 FCC 汽油、接触改性汽油等高辛烷值汽油中使用的烷基化物、MTBE 来说，需要量必然增大。因此，有必要增加作为其原料使用的丙烯和丁烯的产量。

通过重油的流化催化裂化来制造轻质烯烃的方法，例如可以举出缩短催化剂与原料油接触时间的方法（US 4,419,221；US 3,074,878；US 5,462,652；EP 315,179A）、高温下进行反应的方法（US 4,980,053）和使用五元型沸石的方法（US 5,326,465；特表平 7-506389）等。

但是，在这些方法中都不能提高轻质烯烃的选择性。例如在高温反应中同时产生热裂解，干气产率增大。而且在缩短接触时间的方法中，虽然能够抑制氢的转移反应，降低轻质烯烃转变成轻质烷烃的比例，但是却不能提高重油转变成轻油的比例。此外在使用五元沸石的方法中，依靠生成汽油馏份的过裂解，仅能提高轻质烯烃的收率。

本发明目的在于提供一种油的流化催化裂化方法，这种方法能够提高油中重质成分的裂解率，抑制因轻质成分的过裂解而导致的氢气、甲烷气、

乙烷气等干气的产生，而且能够在高收率下得到乙烯、丙烯、丁烯、戊烯等轻质烯烃。

本发明人等进行了深入研究，结果发现通过采用特定的温度、催化剂/油比、反应形式和接触时间，而且在将再生催化剂导入反应区之前将再生催化剂控制在特定温度下，能够达到上述的目的，从而完成了本发明。

也就是说，本发明提供一种油的流化催化裂化方法，该方法使用包括催化剂再生区、下流式反应区、分离区和催化剂汽提区的流动催化剂裂解反应装置，在下列条件下使油与催化剂颗粒接触制造轻质烯烃:

a）处于反应区中的反应区出口温度为 580 ~ 630 ℃，催化剂/油比为 15 ~ 50 重量/重量，接触时间为 0.1 ~ 3.0 秒，

b）处于再生区中的再生区催化剂稠相温度为 670 ~ 800 ℃，而且

c）导入反应区中的再生催化剂温度为 610 ~ 665 ℃。

以下进一步详细说明本发明。

本发明中使用的原料油主要是重油。重油的实例，包括直馏轻油（ LGO ）、减压轻油（ VGO ）、常压残油、减压残油、热裂解轻油、及其氢化精制后的重油等。在本发明中，这些重油既可以单独使用，也可以使用这些重油的混合物或者在这些重油中混合一部分轻油的混合物。

本发明中使用的流化催化裂化反应装置，是包括再生区（再生塔）、下流式反应区（反应器）、分离区（分离器）和催化剂汽提区的装置。

本发明中所说的流化催化裂化是指: 使上述的作为原料油的重油与保持在流动状态下的催化剂在特定操作条件下连续接触，使重油裂解成以轻油为主的轻质烃。惯常的流化催化裂化中，在反应区采用使催化剂颗粒与原料油共同在管中上升的所谓上升反应区。另一方面，由于与惯常的流化催化裂化法相比本发明中的催化剂/油比极大，采用催化剂与原料油共同在管中下降的下流式反应区，因而其特征之一是还能够避免反向混合（逆混合）。

在下流式反应区中，重油与保持在流动状态下的催化剂催化裂化而得到的生成物、未反应物和催化剂的混合物被依次送到分离区 。

当反应区出口温度达到极高的 580 ~ 630 ℃温度时，生成物、未反应物和催化剂的混合物即使从反应区排出也会继续进行裂解反应，这种作为

理想生成物的轻质烯烃经历进一步裂解而使干气增加，这种现象叫做过裂解。因此，在本发明中最好使经历催化裂化后的生成物、未反应物和催化剂的混合物，在被旋风分离器分离区进行精密分离之前，将该混合物导入高速分离区。本发明中所说的高速分离区是指分离效率低，但是气体滞留时间短，滞留时间分布也窄的分离区域。在旋风分离器的分离区中，一部分气体长时间滞留在旋风分离器内，气体的滞留时间分布处于 0.1 ~ 1.0 秒这一宽范围内，与此相比在上述高速分离区内的气体滞留时间分布为 0.1 ~ 0.3 秒，优选 0.1 ~ 0.2 秒，具有滞留时间分布极窄的特征。本发明利用上述的高速分离区可以从生成物、未反应物和催化剂的混合物中除去 90%以上，优选除去 95%以上的催化剂。高速分离区的实例有盒形、U 形风口（U vent）型等。

在本发明中，作为进一步抑制过裂解的方法，最好是在高速分离区的上游或下游处，向生成物、未反应物和催化剂的混合物中混合骤冷油或骤冷气，使生成物、未反应物和催化剂的混合物骤冷。生成物、未反应物和催化剂的混合物最后被导入一段以上旋风分离器的分离区中，除去在高速分离区未被除去的催化剂。回收从旋风分离器的分离区中排出的生成物。也可以将未反应物再次送到反应区。

另一方面，旋风分离器的分离区或高速分离区和在旋风分离器的分离区中与上述混合物分离的催化剂，被送到催化剂汽提区，从催化剂颗粒中除去大部分生成物、未反应物等烃类。附着有碳和一部分重质烃类的催化剂，从上述汽提区被进一步送到再生区。于再生区中对附着有含碳物质的催化剂进行氧化处理。氧化处理的实例是燃烧处理等。经历这种氧化处理的催化剂是再生催化剂，催化剂上沉积的碳和烃类几乎被完全除去。这种催化剂冷却后，被连续循环到上述的反应区中。

本发明中所说的反应区出口温度，是指下流式流动床反应器（下流式反应区）的出口温度，即裂解生成物被骤冷或与催化剂分离之前的温度。

本发明中的反应区出口温度为 580 ~ 630 ℃，优选设定为 600 ~ 620 ℃。在低于 580 ℃温度下不能在高收率下得到轻质烯烃；而温度高于 630 ℃时，由于热裂解显著而使干气产生量增大，因而不好。

本发明中所说的催化剂/油比，是指催化剂循环量（吨/小时）与原料

油供给速度（吨/小时）之比，本发明中催化剂/油比可以设定在 15 ~ 50 重量/重量范围内，优选 20 - 40 重量/重量。本发明中由于在短接触时间内进行催化裂化反应，所以当催化剂/油比低于 15 的情况下，催化剂的循环量大，再生区温度降低，使含碳物质的燃烧不充分，或者使催化剂再生所需的催化剂滞留时间过分延长，因而不好。

本发明中所说的反应区内的接触时间，是指催化剂与原料油接触开始，直到催化剂与裂解生成物在分离区内被分离为止的一段时间，或者在分离区就地被骤冷的情况下到被骤冷之前的一段时间。本发明中的接触时间可以在 0.1 ~ 3.0 秒，优选在 0.1 ~ 2.0 秒范围内，更优选在 0.1 - 1.5 秒，最优选在 0.1-1.0 秒内选择。接触时间少于 0.1 秒时，原料在进行充分反应之前会被带出反应区，因而不好。接触时间超过 3.0 秒时，由于接着裂解反应发生的氢转移反应，使得轻质烯烃转变成轻质烷烃的比例增大，因而也不好。

本发明中所说的再生区催化剂稠相温度（以下称为再生区温度），是指于再生区中以浓厚状态流动的催化剂颗粒流出再生区之前那部分的温度。本发明中的再生区温度，可以定为 670 ~ 800 ℃，优选 700 ~ 740 ℃。在低于 670 ℃温度下，沉积在催化剂上的含碳物质燃烧缓慢，不能完全除去这种含碳物质，因而不能维持催化剂活性，或者必须极大地加大再生区内催化剂的滞留时间以便完全除去含碳物质，而再生区过大在经济上是不足取的。另一方面，在高于 800 ℃温度下，催化剂从再生区带到反应区内的热量过大，不能使反应区温度保持在最佳温度下，或者为了使反应器温度保持在最佳温度下，能够把催化剂颗粒冷却到预定温度的那种催化剂冷却器（详见后述）的容量必然过大，所以从经济上来说是不合算的。

本发明中，将经过再生区再生的催化剂颗粒导入反应区之前，为了保证反应区的热平衡，应当将催化剂的温度冷却到 610 ~ 665 ℃，优选冷却到 620 ~ 640 ℃。高于 665 ℃或低于 620 ℃时，反应区温度不能维持在预定温度下，因而不好。对于冷却方法并无特别限制，例如可以采用以空气、水蒸汽等作热交换介质的热交换器（催化剂冷却器 ）。

上述骤冷油的实例，例如有煤油、直馏轻油、减压轻油等常压或减压石油蒸馏馏份、常压或减压石油蒸馏渣油、石油蒸馏馏份和石油蒸馏渣油

等的氢化处理油、石油蒸馏馏份和石油蒸馏渣油之类的热裂解油、石油蒸馏馏份和石油蒸馏渣油之类的催化裂化油、或其混合物等。作为骤冷油，优选使用在该油的注入温度、压力下能够以液体形式存在的烃类。

上述骤冷气的实例，例如有甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷等 1 ~ 6 个碳原子的链烷烃及其混合物等等；作为骤冷气使用在注入该气的温度、压力下能够以气体状态存在的烃类。

如上所述，本发明中所说的裂解生成物、未反应物和催化剂的混合物，可以在高速分离区的前段（上游）或后段（下游）被上述的骤冷油或骤冷气骤冷到 450 ~ 550 ℃，优选骤冷到 470 ~ 510 ℃。低于 450 ℃温度时，使用骤冷油或骤冷气的量过多，而且蒸馏裂解生成物时必须再加热，所以在经济上来说不利。而高于 550 ℃温度下，由于不能抑制过裂解反应和氢转移反应而不好。

本发明的流化催化裂化反应装置的操作条件，除了上述的之外并无特别限制，但是优选在 1 ~ 3 千克/cm^2G 条件下操作。

本发明对于使用的催化剂并无特别限制，通常可以使用在石油类流化催化裂化反应中使用的那些催化剂颗粒。特别优选使用含有以超稳定 Y 型沸石为活性成分及其支持载体作为基体的催化剂。所说的基体的实例，例如有高岭土、蒙脱石、多水高岭土、膨润土等粘土类，氧化铝、氧化硅、氧化硼、氧化铬、氧化镁、氧化锆、氧化钛、氧化硅-氧化铝等多孔无机氧化物，及其混合物。催化剂中超稳定 Y 型沸石的含量，可以处于 2 ~ 60 重量%，优选处于 15 ~ 45 重量%。

除了上述的超稳定 Y 型沸石之外，也可以优选使用含有孔径比 Y 型沸石更细小的结晶性硅酸铝沸石或磷酸硅铝沸石（ SAPO ）的催化剂。这种沸石或 SAPO 的实例，例如有 ZSM-5 、 SAPO-5 、 SAPO-11 、 SAPO-34 等。这些沸石或 SAPO，既可以包含在含有超稳定 Y 型沸石的催化剂颗粒中，也可以包含在其它颗粒中。

催化剂颗粒的体积密度为 0.5 ~ 1.0 g/ml，平均粒径为 50 ~ 90 μm，比表面积为 50 ~ 350 m2/g，细孔容积为 0.05 ~ 0.5 ml/g，是适宜的。

本发明中催化剂可以按照通常的方法制造。例如向硫酸中滴加水玻璃的稀溶液（ SiO2 浓度=8 ~ 13%），得到 pH2.0 ~ 4.0 的二氧化硅溶胶。向

全部的这种硅溶胶中加入超稳定 Y 型沸石和高岭土后捏和，于 200 ~ 300 ℃热风中喷雾干燥。将这样得到的喷雾干燥品用 50 ℃的 0.2%硫酸铵洗涤之后，在 80 ~ 150 ℃的烘箱中干燥，进而在 400 ~ 700 ℃煅烧得到催化剂。

以下说明本发明的实施例，但是本发明并不受这些实施例的限制。

实施例 1

流化催化裂化反应装置，使用绝热型具有下流式反应区的 FCC 试验装置（ Xytel 公司制），对中东系的脱硫 VGO 进行了催化裂化。

在 3370 克 40%的硫酸中，滴加 21550 克 JIS3 号水玻璃的稀溶液（ SiO2 浓度=11.6%），得到 pH3.0 的二氧化硅溶胶。在这种硅溶胶总量中加入 3000 克超稳定 Y 型沸石（东ソ一株式会社制： HSZ — 370HUA ）和 4000 克高岭土后捏和， 250 ℃热风下喷雾干燥。使用 50 ℃的 50 升 0.2%硫酸铵将这样得到的喷雾干燥品洗涤干净后，于 110 ℃烘箱中干燥，进而在 600 ℃煅烧得到催化剂。这种催化剂中超稳定 Y 型沸石的含量为 30 重量%。向上述装置供给这样得到的催化剂之前，借助于 800 ℃下 6 小时 100%蒸汽处理进行了模拟平衡。

此时的装置规模如下：投料量（催化剂量） 2 千克，给料量 1 千克/小时，反应压力 2 千克/平方厘米；操作条件：催化剂/油比 40，反应区出口温度 600 ℃，接触时间 0.5 秒。在旋风分离器的分离区从由反应区排出的催化剂和反应生成物、未反应物的混合物中分离催化剂。在再生区中使催化剂燃烧（氧化处理），此时再生区温度达到 680 ℃，由于反应区出口温度维持在 600 ℃，所以将从再生区中排出的再生催化剂用空气冷却到 655 ℃后循环到反应区中。再生催化剂上的焦炭被完全除去。此时的裂解物收率示于表 1 之中。

实施例 2

流化催化裂化反应装置，使用绝热型具有下流式反应区的 FCC 试验（ Xytel 公司制），对中东系的脱硫 VGO 进行了催化裂化。使用与实施例 1 相同的催化剂。

此时的装置规模如下：投料量（催化剂量） 2 千克，给料量 1 千克/小时，反应压力 2 千克/cm^2G；操作条件：催化剂/油比 40，反应区出口温度 600 ℃，接触时间 1.5 秒。利用高速分离区和旋风分离器的分离区从由反应

区排出的催化剂和反应生成物、未反应物的混合物分离催化剂。在再生区中使催化剂燃烧（氧化处理），此时再生区温度达到 680 ℃，由于反应区出口温度维持在 600 ℃，所以将从再生区中排出的再生催化剂用冷却到 655 ℃后循环到反应区中。再生催化剂上的焦炭被完全除去。此时的裂解物收率示于表 1 之中。

对照例 1

使用与实施例 1 同样的装置规模、催化剂和原料油，使催化剂/油比为 10，接触时间为 0.5 秒，进行裂解。由于催化剂/油比小，所以反应区出口温度与再生区温度之间的温度差变大；反应区出口温度达到 600 ℃时，催化剂燃烧处理后的再生区温度变成 765 ℃。因此从再生区排出的再生催化剂（ 765 ℃）不经冷却直接循环到反应区。由于催化剂/油比小，即使不冷却催化剂也能使反应区出口温度保持在 600 ℃。此时的裂解物收率示于表 1 之中。

对照例 2

使用与实施例 1 同样的装置规模、催化剂和原料油，使催化剂/油比为 40，接触时间为 0.5 秒，进行裂解。再生区温度定为焦炭能够充分燃烧的 680 ℃。再生催化剂（ 680 ℃）不经冷却直接循环到反应区，热平衡后反应区出口温度变成 635 ℃。此时的裂解物收率示于表 1 之中。

对照例 3

除了接触时间设定成 4.0 秒之外，按照实施例 1 同样的条件进行催化裂化，结果由于存在接着裂解反应发生的过裂解反应和氢转移反应，而导致轻质烷烃、干气和焦炭增加，未能以高收率得到轻质烯烃。

对照例 4

使用与实施例 1 同样的装置规模、催化剂和原料油，使催化剂/油比为 40，接触时间为 0.5 秒的条件进行了裂解。反应区出口温度定为 600 ℃，再生催化剂（ 641 ℃）不经冷却直接循环到反应区，热平衡后再生区温度变成 641 ℃。在此条件下继续运转后，由于裂解活性急剧减小而使装置停止运转。测量了再生催化剂上的焦炭沉积量后查明：再生催化剂量为 0.2 重量%，可知在再生区中焦炭燃烧得不充分。

对照例 5

除了使用将反应区设置成上升型的装置之外，在与实施例 1 同样条件下进行裂解反应，在上升式反应区的前后段中压力的波动十分剧烈，不能稳定地运转。

【表 1】

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
反应区形式	下流式	下流式	下流式	下流式
反应区出口温度℃	600	600	600	635
再生区温度℃	680	680	765	680
催化剂/油比 wt/wt	40	40	10	40
接触时间 s	0.5	1.5	0.5	0.5
转化率 wt%	90.0	90.3	78.2	90.4
收率 wt%				
干气(H_2、C_1、C_2)	4.5	4.7	6.8	6.9
乙烯	1.8	2.0	2.1	2.3
丙烯	15.6	16.0	8.8	12.9
丁烯	17.5	17.1	11.2	15.1
丙烷、丁烷	3.8	4.0	3.2	4.2
汽油	38.7	38.2	39.8	39.8
轻循环油(LCO)	6.8	6.6	12.8	6.6
重循环油(HCO)	3.2	3.1	9.0	3.0
焦炭	8.1	8.3	6.3	9.2

上表中，C1 和 C2 分别表示甲烷气体和乙烷气体，而转化率是指从原料油到裂解生成物的转化率。

由表 1 可知，当催化剂/油比和接触时间处于本发明设定范围之外的情况下，催化剂活性不足；由于是高温反应，所以与催化裂化反应同时竞相产生的热裂解反应分额相对变大，干气收率增加，轻质烯烃的收率下降（对照例 1 和 3 ）。而且在不使用催化剂冷却器的情况下，再生区温度一达到焦炭充分燃烧的温度，反应区出口温度就变得过高；反之，如果使反应区出口温度设定在本发明使用的范围内，则再生区温度就不能达到焦炭充分

燃烧的温度，结果使焦炭干气的收率加大，轻质烯烃的收率下降，或者使催化剂得不到充分再生，不能稳定地运转（对照例 2 和 4 ）。即使将催化剂/油比、反应区出口温度、再生区温度、接触时间和再生催化剂温度设定在本发明设定的范围内，反应区若不采用下流式也不能使流化催化裂化反应装置稳定运转（对照例 5 ）。

正如以上说明的那样，本发明中通过组合使用设定范围的催化剂/油比、反应区出口温度、再生区温度、接触时间和再生催化剂温度与下流式反应器，可以提高原料油中重质成分的裂解率，抑制轻质成分过裂解造成的干气产生，而且能够以高收率得到乙烯、丙烯、丁烯、戊烯等轻质烯烃。