



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I548732 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：101127216

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 27 日

(51) Int. Cl. : C10G55/06 (2006.01)

C07C11/06 (2006.01)

(30) 優先權：2011/07/29 中國大陸

201110214337.9

(71) 申請人：中國石油化工科技開發有限公司 (中國大陸) CHINA PETROCHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)

中國大陸

(72) 發明人：高永燦 GAO, YONGCAN (CN)；謝朝鋼 XIE, CHAOGANG (CN)；魯維民 LU, WEIMIN (CN)；朱金泉 ZHU, JINQUAN (CN)；崔琰 CUI, YAN (CN)；張久順 ZHANG, JIUSHUN (CN)；楊軼男 YANG, YINAN (CN)；沙有鑫 SHA, YOUXIN (CN)；馬建國 MA, JIANGUO (CN)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

CN 102071054A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 51 頁

(54) 名稱

一種生產丙烯的催化性裂解的方法

(57) 摘要

一種生產丙烯的催化性裂解的方法，其包括在第一提升管中引入重質原料與催化劑，在與流化床連接的第二提升管中引入裂解重油與催化劑，然後在裂解重油之後引入輕質烴，將第二提升管反應器中的反應混合物引入流化床，然後在產品分離系統中分離來自第一提升管和流化床的反應產物，得到的裂解重油可以回煉到第二提升管反應器。該方法用於重油催化性裂解，重油轉化率高，丙烯和丁烯產率高，乾氣和焦炭選擇性好。

指定代表圖：

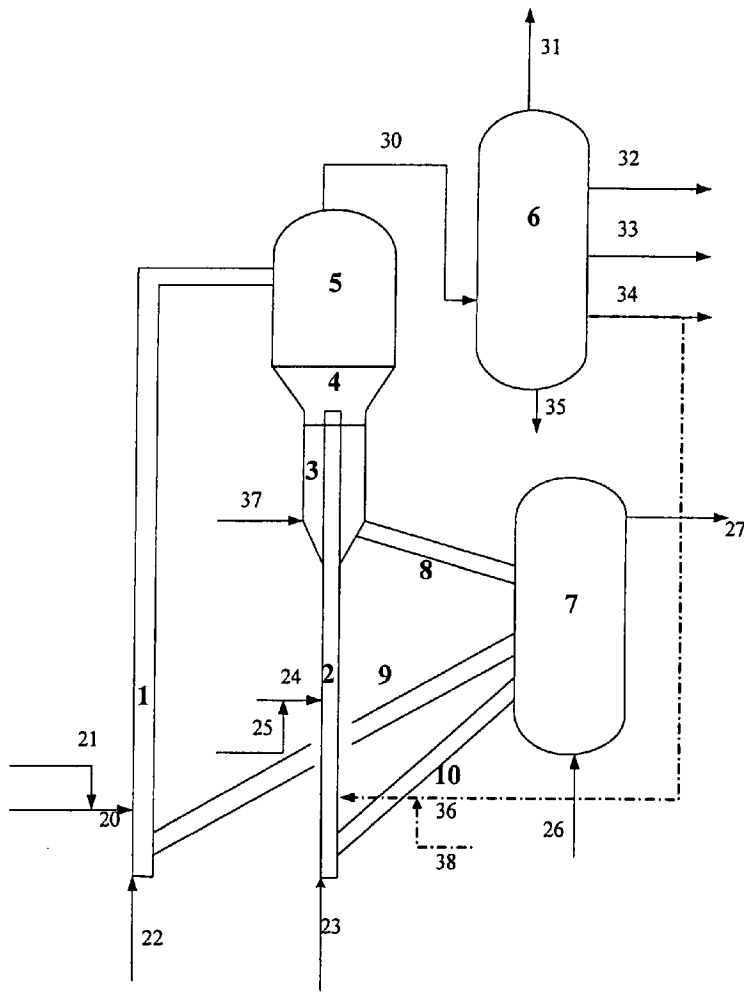


圖1

符號簡單說明：

- 1 . . . 第一提升管反應器
- 2 . . . 第二提升管反應器
- 3 . . . 汽提器
- 4 . . . 流化床反應器
- 5 . . . 沉降器
- 6 . . . 產品分離系統
- 7 . . . 再生器
- 8 . . . 待再生的催化劑輸送管線
- 9 . . . 再生催化劑輸送管線
- 10 . . . 再生催化劑輸送管線
- 20 . . . 管線
- 21 . . . 管線
- 22 . . . 管線
- 23 . . . 管線
- 24 . . . 管線
- 25 . . . 管線
- 26 . . . 管線
- 27 . . . 管線
- 30 . . . 管線
- 31 . . . 管線
- 32 . . . 管線
- 33 . . . 管線
- 34 . . . 裂解重油出口，管線
- 35 . . . 管線
- 36 . . . 管線
- 37 . . . 管線
- 38 . . . 管線

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101127216

※申請日：101年07月27日

※IPC分類：

C10G 55/06 (2006.01)

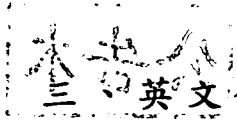
C07C 11/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

一種生產丙烯的催化性裂解的方法

二、中文發明摘要：

一種生產丙烯的催化性裂解的方法，其包括在第一提升管中引入重質原料與催化劑，在與流化床連接的第二提升管中引入裂解重油與催化劑，然後在裂解重油之後引入輕質烴，將第二提升管反應器中的反應混合物引入流化床，然後在產品分離系統中分離來自第一提升管和流化床的反應產物，得到的裂解重油可以回煉到第二提升管反應器。該方法用於重油催化性裂解，重油轉化率高，丙烯和丁烯產率高，乾氣和焦炭選擇性好。



英文發明摘要：

(10.2008)

(10.2008)

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1：第一提升管反應器
- 2：第二提升管反應器
- 3：汽提器
- 4：流化床反應器
- 5：沉降器
- 6：產品分離系統
- 7：再生器
- 8：待再生的催化劑輸送管線
- 9：再生催化劑輸送管線
- 10：再生催化劑輸送管線
- 20：管線
- 21：管線
- 22：管線
- 23：管線
- 24：管線
- 25：管線
- 26：管線
- 27：管線
- 30：管線
- 31：管線
- 32：管線
- 33：管線
- 34：裂解重油出口，管線
- 35：管線
- 36：管線
- 37：管線
- 38：管線

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種催化性裂解的方法，更進一步說涉及一種經由重質原料之催化性裂解反應而生產丙烯的方法。

【先前技術】

重油催化性裂解是製備乙烯、丙烯和丁烯等小分子烯烴的重要方法。工業上使用的重油催化性裂解生產低碳烯烴的方法包括最大量生產丙烯的催化裂解技術和最大量生產乙烯的催化熱裂解技術，這兩種方法採用單個提升管反應器或單個提升管反應器組合流化床的反應器結構配合專用催化劑在較高溫度條件下進行反應。上述兩種方法可多產丙烯、乙烯等低碳烯烴，但乾氣和焦炭產率較高，其丙烯產率難以進一步提高。

CN1140608C(即 US6059958A)公開了一種再生催化劑冷卻方法，即對部分再生催化劑進行冷卻，一部分冷卻後的再生催化劑與未冷卻的高溫再生催化劑在提升管的預提升段混合，相對較低溫度的混合催化劑再與烴油接觸反應，同時另一部分冷卻後的再生催化劑返回再生器調控再生溫度。該方法沒有涉及提高丙烯產率。

CN1081222C(即 US6495028B1)公開了一種降低液化氣和汽油中烯烴含量的催化轉化方法。該方法提出在單一提升管或單一提升管和流化床構成的複合反應器中將預熱後的烴油原料進入提升管的底部與催化劑接觸，反應後的烴

類物流上行至提升管中部或提升管頂部與降溫後的催化劑接觸和反應，反應物流經沉降器流出裝置進行後續的分離以獲得產品。反應後的催化劑經過高溫燒焦再生後分為兩部分，一部分進入提升管底部，一部分經過冷卻後進入提升管中部或提升管頂部，但是該方法不利於生產丙烯及其它小分子烯烴。

CN1428402A 公開了一種催化性裂解組合工藝方法，包括將 10-80 重量%的再生催化劑經冷卻後進入環流流化床反應器與汽油原料接觸和反應，反應後的催化劑進入環流流化床反應器的汽提區進行汽提；40-90 重量%之汽提後的催化劑返回反應區循環使用，其餘部分送至重油提升管的預提升段前與未冷卻的高溫再生催化劑混合後再與重質烴油接觸反應。該方法丙烯產率較低，未提出增產丙烯並降低乾氣的方法。

CN1177020C 公開了一種劣質汽油改質方法及其裝置。該方法提出將再生催化劑冷卻到 300℃ -500℃ 後輸送到汽提段與待再生的催化劑混合用來與劣質汽油逆流接觸反應，降低汽油中烯烴含量和硫含量、提高汽油 RON，但未涉及增產丙烯。

CN101074392A 公開了一種利用兩段式催化性裂解以生產丙烯和高品質汽柴油的方法，利用兩段提升管，採用富含擇形分子篩的催化劑，以重質石油烴類或富含碳氫化合物的各種動植物油類為原料進行反應。然而該方法丙烯產率不高，重油轉化能力低。

【發明內容】

本發明要解決的技術問題是針對現有催化性裂解之生產丙烯方法的不足，提供一種能夠提高丙烯產率，乾氣選擇性低的生產丙烯的催化性裂解方法。

本發明提供一種生產丙烯的催化性裂解方法，其包括：

(1)將重質原料與第一股催化性裂解催化劑引入第一提升管反應器以進行催化性裂解反應，經由提升管末端的分離裝置將烴類物流與積炭催化劑分離，將烴類物流引入後續的產品分離系統以分離，而將積炭催化劑直接引入汽提器進行汽提，或者先引入流化床反應器，再進入汽提器進行汽提，經汽提後引入再生器以使再生；

所述的第一股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

(2)將裂解重油引入第二提升管反應器，與引入第二提升管反應器的第二股催化性裂解催化劑接觸反應，所述的第二股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

(3)在引入裂解重油後，將輕質烴引入第二提升管反應器，與由裂解重油和第二股催化性裂解催化劑接觸反應形成的混合物混合及反應；

所述輕質烴包括由所述產品分離系統得到的 C4 烴和 / 或汽油餾分；

(4)將第二提升管反應器反應後的烴類物流與催化劑引

入與第二提升管反應器串聯的流化床反應器中以反應；

(5)在流化床反應器反應後，將烴類物流引入產品分離系統以分離，將積炭催化劑引入汽提器以汽提，然後引入再生器以再生。

在一種具體實施方式中，本發明提供一種生產丙烯的催化性裂解方法，其包括：

(1)將重質原料與第一股催化性裂解催化劑引入第一提升管反應器進行催化性裂解反應，

其中，

提升管出口溫度為約 530°C ，

反應時間為約 3 秒，

劑油比為約 10.7 w/w，

霧化水蒸汽與重質原料的比例為約 8 w%；

經由提升管末端的分離裝置將烴類物流與積炭催化劑分離，將烴類物流引入後續的產品分離系統以分離，而將積炭催化劑直接引入汽提器進行汽提，或者先引入流化床反應器，再進入汽提器進行汽提，經汽提後引入再生器以再生；所述的第一股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

(2)將裂解重油引入第二提升管反應器，與引入第二提升管反應器的第二股催化性裂解催化劑接觸反應，所述的第二股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

其中，

進入第二提升管催化劑溫度為約 695℃
第二提升管出口溫度為約 540℃，
裂解重油與重質原料的重量比為約 5：100
裂解重油引入位置為第二提升管底部
裂解重油提升管總反應時間為約 1.30 秒
霧化水蒸汽佔裂解重油的比例為約 10 w%
裂解重油的劑油比約 33.3 w/w；

(3)在引入裂解重油後，將作為輕質烴的汽油餾分引入第二提升管反應器，與由裂解重油和第二股催化性裂解催化劑接觸反應形成的混合物混合及反應；

其中，

與輕質烴接觸前裂解重油反應時間為約 0.3 秒
與輕質烴接觸前裂解重油反應溫度為約 655℃
與輕質烴初始接觸時催化劑上積炭量為約 0.23 w%
輕質烴與重質原料的重量比為約 12：100
輕質烴的劑油比為約 13.9 w/w
輕質烴提升管反應時間為約 1.00 秒
霧化水蒸汽佔輕質烴的比例為約 15 w%

所述輕質烴包括由所述產品分離系統得到的汽油餾分；

(4)將第二提升管反應器反應後的烴類物流與催化劑引入與第二提升管反應器串聯的流化床反應器中以反應；

其中，

床層溫度為約 530℃
床層重時空速為約 10 h⁻¹

(5)在流化床反應器反應後，將烴類物流引入產品分離系統分離，將反應後的積炭催化劑引入汽提器以汽提，然後引入再生器以再生。

在另一種具體實施方式中，本發明提供一種生產丙烯的催化性裂解方法，其包括：

(1)將重質原料與第一股催化性裂解催化劑引入第一提升管反應器進行催化性裂解反應，

其中，

提升管出口溫度為約 560°C ，

反應時間為約 3 秒，

劑油比為約 11.7 w/w，

霧化水蒸汽與重質原料的比例為約 8 w%；

經由提升管末端的分離裝置將烴類物流與積炭催化劑分離，將烴類物流引入後續的產品分離系統分離，而將積炭催化劑直接引入汽提器進行汽提，或者先引入流化床反應器，再進入汽提器進行汽提，經汽提後引入再生器以再生；所述的第一股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

(2)將裂解重油引入第二提升管反應器，與引入第二提升管反應器的第二股催化性裂解催化劑接觸反應，所述的第二股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

其中，

進入第二提升管催化劑溫度為約 655°C

第二提升管出口溫度為約 540°C，
裂解重油與重質原料的重量比為約 5：100
裂解重油引入位置為第二提升管底部
裂解重油提升管總反應時間為約 1.10 秒
霧化水蒸汽佔裂解重油的比例為約 10 w%
裂解重油的劑油比為約 34.5 w/w；

(3)在引入裂解重油後，將作為輕質烴的汽油餾分和 C4 烴在相同水平處引入第二提升管反應器，與由裂解重油和第二股催化性裂解催化劑接觸反應形成的混合物混合及反應；

其中，

與輕質烴接觸前裂解重油反應時間為約 0.5 秒
與輕質烴接觸前裂解重油反應溫度為約 620°C
與輕質烴初始接觸時催化劑上積炭量為約 0.16 w%
輕質烴提升管反應時間為約 0.60 秒
汽油餾分與重質原料的重量比為約 12：100
汽油餾分的劑油比為約 14.4 w/w
霧化水蒸汽佔汽油餾分的比例為約 10 w%
C4 餾分與重質原料的重量比為約 8：100
C4 餾分的劑油比為約 21.6 w/w
霧化水蒸汽佔 C4 餾分的比例為約 5 w%

所述輕質烴包括由所述產品分離系統得到的 C4 烴和 / 或汽油餾分；

(4)將第二提升管反應器反應後的烴類物流與催化劑引

入與第二提升管反應器串聯的流化床反應器中以反應；

其中，

床層溫度為約 550°C

床層重時空速為約 6 h^{-1}

(5)在流化床反應器反應後，將烴類物流引入產品分離系統分離，將反應後的積炭催化劑引入汽提器以汽提，然後引入再生器以再生。

在另一種具體實施方式中，本發明提供一種生產丙烯的催化性裂解方法，其包括：

(1)將重質原料與第一股催化性裂解催化劑引入第一提升管反應器進行催化性裂解反應，

其中，

提升管出口溫度為約 500°C ，

反應時間為約 4 秒，

劑油比為約 7 w/w，

霧化水蒸汽與重質原料的比例為約 5 w%；

經由提升管末端的分離裝置將烴類物流與積炭催化劑分離，將烴類物流引入後續的產品分離系統以分離，而將積炭催化劑直接引入汽提器進行汽提，或者先引入流化床反應器，再進入汽提器進行汽提，經汽提後引入再生器以再生；所述的第一股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

(2)將裂解重油引入第二提升管反應器，與引入第二提升管反應器的第二股催化性裂解催化劑接觸反應，所述的

第二股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

其中，

進入第二提升管催化劑溫度為約 695°C

第二提升管出口溫度為約 520°C，

裂解重油與重質原料的重量比為約 20 : 100

裂解重油引入位置為第二提升管底部

裂解重油提升管總反應時間為約 0.80 秒

霧化水蒸汽佔裂解重油的比例為約 5 w%

裂解重油的劑油比約 8.3 w/w；

(3)在引入裂解重油後，將作為輕質烴的汽油餾分引入第二提升管反應器，與由裂解重油和第二股催化性裂解催化劑接觸反應形成的混合物混合和反應；

其中，

與輕質烴接觸前裂解重油反應時間為約 0.1 秒

與輕質烴接觸前裂解重油反應溫度為約 595°C

與輕質烴初始接觸時催化劑上積炭量為約 1.23 w%

輕質烴與重質原料的重量比為約 6 : 100

輕質烴的劑油比為約 27.7 w/w

輕質烴提升管反應時間為約 0.7 秒

霧化水蒸汽佔輕質烴的比例為約 20 w%

所述輕質烴包括由所述產品分離系統得到的汽油餾分；

(4)將第二提升管反應器反應後的烴類物流與催化劑引入與第二提升管反應器串聯的流化床反應器中以反應；

其中，

床層溫度為約 510°C

床層重時空速為約 12 h^{-1}

(5)在流化床反應器反應後，將烴類物流引入產品分離系統分離，將反應後的積炭催化劑引入汽提器以汽提，然後引入再生器以再生。

在另一種具體實施方式中，本發明提供一種生產丙烯的催化性裂解方法，其包括：

(1)將重質原料與第一股催化性裂解催化劑引入第一提升管反應器進行催化性裂解反應，

其中，

提升管出口溫度為約 515°C ，

反應時間為約 2.5 秒，

劑油比為約 14 w/w，

霧化水蒸汽與重質原料的比例為約 10 w%；

經由提升管末端的分離裝置將烴類物流與積炭催化劑分離，將烴類物流引入後續的產品分離系統以分離，而將積炭催化劑直接引入汽提器進行汽提，或者先引入流化床反應器，再進入汽提器進行汽提，經汽提後引入再生器以再生；所述的第一股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

(2)將裂解重油引入第二提升管反應器，與引入第二提升管反應器的第二股催化性裂解催化劑接觸反應，所述的第二股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇

形沸石；

其中，

進入第二提升管催化劑溫度為約 695°C
第二提升管出口溫度為約 530°C，
裂解重油與重質原料的重量比為約 10：100
裂解重油引入位置為第二提升管底部
裂解重油提升管總反應時間為約 0.95 秒
霧化水蒸汽佔裂解重油的比例為約 8 w%
裂解重油的劑油比約 16.6 w/w；

(3)在引入裂解重油後，將作為輕質烴的汽油餾分引入第二提升管反應器，與由裂解重油和第二股催化性裂解催化劑接觸反應形成的混合物混合及反應；

其中，

與輕質烴接觸前裂解重油反應時間為約 0.15 秒
與輕質烴接觸前裂解重油反應溫度為約 645°C
與輕質烴初始接觸時催化劑上積炭量為約 0.62 w%
輕質烴與重質原料的重量比為約 15：100
輕質烴的劑油比為約 11.1 w/w
輕質烴提升管反應時間為約 0.8 秒
霧化水蒸汽佔輕質烴的比例為約 15 w%

所述輕質烴包括由所述產品分離系統得到的汽油餾分；

(4)將第二提升管反應器反應後的烴類物流與催化劑引入與第二提升管反應器串聯的流化床反應器中以反應；

其中，

床層溫度為約 520°C

床層重時空速為約 11 h⁻¹

(5)在流化床反應器反應後，將烴類物流引入產品分離系統以分離，將反應後的積炭催化劑引入汽提器以汽提，然後引入再生器以再生。

在另一種具體實施方式中，本發明提供一種生產丙烯的催化性裂解方法，其包括：

(1)將重質原料與第一股催化性裂解催化劑引入第一提升管反應器進行催化性裂解反應，

其中，

提升管出口溫度為約 570°C，

反應時間為約 1.5 秒，

劑油比為約 10 w/w，

霧化水蒸汽與重質原料的比例為約 10 w%；

經由提升管末端的分離裝置將烴類物流與積炭催化劑分離，將烴類物流引入後續的產品分離系統以分離，而將積炭催化劑直接引入汽提器進行汽提，或者先引入流化床反應器，再進入汽提器進行汽提，經汽提後引入再生器再生；所述的第一股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

(2)將裂解重油引入第二提升管反應器，與引入第二提升管反應器的第二股催化性裂解催化劑接觸反應，所述的第二股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

其中，

進入第二提升管催化劑溫度為約 695°C
第二提升管出口溫度為約 575°C，
裂解重油與重質原料的重量比為約 3.5 : 100
裂解重油引入位置為第二提升管底部
裂解重油提升管總反應時間為約 1.13 秒
霧化水蒸汽佔裂解重油的比例為約 10 w%
裂解重油的劑油比約 47.5 w/w；

(3)在引入裂解重油後，將作為輕質烴的汽油餾分引入第二提升管反應器，與由裂解重油和第二股催化性裂解催化劑接觸反應形成的混合物混合及反應；

其中，

與輕質烴接觸前裂解重油反應時間為約 0.43 秒
與輕質烴接觸前裂解重油反應溫度為約 675°C
與輕質烴初始接觸時催化劑上積炭量為約 0.22 w%
輕質烴與重質原料的重量比為約 12 : 100
輕質烴的劑油比為約 13.9 w/w
輕質烴提升管反應時間為約 0.7 秒
霧化水蒸汽佔輕質烴的比例為約 15 w%

所述輕質烴包括所述產品分離系統得到的汽油餾分；

(4)將第二提升管反應器反應後的烴類物流與催化劑引入與第二提升管反應器串聯的流化床反應器中以反應；

其中，

床層溫度為約 570°C

床層重時空速為約 7 h^{-1}

(5)在流化床反應器反應後，將烴類物流引入產品分離系統以分離，將反應後的積炭催化劑引入汽提器以汽提，然後引入再生器以再生。

在以上 5 個具體實施方式中，術語“約”表示 $\pm 10\%$ 、 $\pm 8\%$ 、 $\pm 6\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 4\%$ 、 $\pm 3\%$ 、 $\pm 2\%$ 、或 $\pm 1\%$ 的偏差。

本發明還提供一種用於上述催化性裂解之生產丙烯的方法之裝置，該裝置包括第一提升管反應器、第二提升管反應器、流化床反應器、汽提器、沉降器、產品分離系統和再生器；其中第二提升管反應器與流化床反應器串聯，流化床反應器與汽提器和沉降器連通，第一提升管反應器與沉降器連接，再生器經由催化劑輸送管線分別與汽提器、第一提升管反應器和第二提升管反應器連通，第一提升管反應器設置有重質原料入口，第二提升管反應器設置有裂解重油反應段、裂解重油入口和輕質烴入口，輕質烴入口的位置處於裂解重油入口和第二提升管反應器出口之間；裂解重油入口和輕質烴入口之間的提升管構成裂解重油反應段。

本發明提供的生產丙烯的催化性裂解方法，基於雙提升管與流化床構成的組合反應器，經由工藝方案的優化，配備合適的催化劑，對不同進料進行選擇性轉化，既保持較高的重油轉化率和較高的高價值產品產率，同時又不增加乾氣和焦炭的產率，具有較高的丙烯產率和丁烯產率，乾氣和焦炭選擇性較低。

【實施方式】

本發明提供的生產丙烯的催化性裂解方法，將重質原料與第一股催化性裂解催化劑引入第一提升管反應器，使重質原料與第一股催化性裂解催化劑接觸反應，經由提升管末端的分離裝置將烴類物流與積炭催化劑分離，烴類物流引入後續的產品分離系統以分離；積炭的第一股催化性裂解催化劑引入汽提器或本發明後續提及的流化床反應器，較佳引入流化床反應器。所述的提升管末端的分離裝置用於將反應後的烴類物流與積炭催化劑分離，這有利於降低乾氣產率、抑制低碳烯烴(尤其是丙烯)在生成之後的再轉化。所述的分離裝置較佳為快分裝置，可採用現有快分裝置，較佳的快分裝置為粗旋分分離器。

第一提升管反應器反應操作條件包括：

反應溫度(提升管反應器出口溫度)為 480-600℃，例如 500-570℃，如約 500℃，約 515℃，約 530℃，約 560℃ 和約 570℃；

劑油比(催化劑與重質原料的重量比)為 5-20，例如為 7-15，如約 7，約 10，約 10.7，約 11.7，和約 14；

反應時間為 0.50-10 秒，例如為 1-4 秒，如約 1.5 秒，約 2 秒，約 2.5 秒，約 3 秒，和約 4 秒；

霧化水蒸汽佔重質原料進料量的 2-50 重量%，例如為 5~10 重量%，如約 5 重量%，約 8 重量%，和約 10 重量%；

反應壓力為 0.15-0.3MPa(絕壓)，例如為 0.2-0.25MPa(

絕壓)。

本發明提供的生產丙烯的催化性裂解的方法中，所述重質原料為重質烴類或富含碳氫化合物的各種動植物油類原料，所述重質烴類選自石油烴類、礦物油和合成油中的一或多者的混合物。石油烴類為本領域技術人員所公知，例如，可以是減壓蠟油、常壓渣油、減壓蠟油摻混部分減壓渣油或其他二次加工獲得的烴油。所述二次加工獲得的烴油如焦化蠟油、脫瀝青油、糠醛精製抽餘油中的一或多者。礦物油選自煤液化油、油砂油和頁岩油中的一或多者的混合物。合成油為煤、天然氣或瀝青經過 F-T 合成得到的餾分油。所述的富含碳氫化合物的各種動植物油類原料例如動物油脂和/或植物油脂。

本發明的重質原料的常壓沸程的初餾點高於 270℃ 以上，常壓沸程的 5% 餾出點高於 300℃ 以上。

本發明提供的生產丙烯的催化性裂解的方法中，將裂解重油引入第二提升管反應器中與高溫再生催化劑接觸反應，裂解重油與第二股催化性裂解催化劑形成的反應混合物在第二提升管反應器中流動並反應，反應一段時間後與引入第二提升管反應器中的輕質烴混合接觸，形成的混合物在第二提升管反應器中流動並發生反應，最後流出第二提升管反應器。第二提升管反應器可以具有一個或多個裂解重油入口和/或一個或多個輕質烴入口。在第二提升管反應器具有兩個或更多個裂解重油入口的情況下，這些入口可以在相同水平處或不同水平處。在第二提升管反應器

具有兩個或更多個輕質烴入口的情況下，這些入口可以在相同水平處或不同水平處。所述的輕質烴在第二提升管反應器裂解重油入口(最高入口)與第二提升管反應器出口之間的一個或多個位置引入，第二提升管反應器之裂解重油入口(最高入口)到輕質烴入口(最低入口)之前的區域本發明也稱為裂解重油反應區(亦或稱為裂解重油反應段)，該反應區進行裂解重油的裂解反應。

在本文中，第二提升管反應器的有效長度是指從第二提升管反應器裂解重油入口(最高入口)到第二提升管反應器出口的距離。

在本文中，某一輕質烴的引入高度是指從第二提升管反應器的該輕質烴入口到第二提升管反應器裂解重油入口(最高入口)的距離。

根據本發明，較佳地，某一輕質烴的引入高度是第二提升管反應器的有效長度的 1-99%、2-90%、3-80%、4-70%、5-60%、5-50%、5-40%、5-30%、5-25%、5-20%、5-15%、或 5-10%。

在裂解重油反應區中，裂解重油反應的劑油比(引入第二提升管反應器的第二股催化性裂解催化劑與引入第二提升管反應器的裂解重油的重量比)為 5-50，例如為 8-48 或 20-48，如約 8.3，約 16.6，約 33.3，約 34.3，和約 47.5。

裂解重油霧化水蒸汽佔裂解重油進料量的 5-15 重量%，如約 5 重量%，約 8 重量%，和約 10 重量%。

所述裂解重油與引入第一提升管反應器的重質原料的

重量比為 0.01-0.35 : 1，例如為 0.01-0.10 : 1 和 0.01-0.20 : 1，如約 0.035 : 1，約 0.05 : 1，約 0.1 : 1，約 0.2 : 1。

與輕質烴接觸前裂解重油與第二股催化性裂解催化劑在第二提升管反應器中之反應時間(本發明稱為與輕質烴接觸前裂解重油的反應時間，即裂解重油在裂解重油反應區的反應時間)為 0.1-1 秒，例如為 0.1-0.5 秒和 0.2-0.5 秒，如約 0.1 秒，約 0.15 秒，約 0.3 秒，約 0.43 秒，和約 0.5 秒。

引入第二提升管反應器中與裂解重油接觸反應的第二股催化性裂解催化劑的溫度為 600-720°C，例如 650-700°C，例如 655-695°C；如 655°C 或 695°C。

在第二提升管反應器中，與輕質烴接觸前裂解重油的反應溫度(即裂解重油在裂解重油反應區的反應溫度，為裂解重油反應區的出口溫度)為 580-700°C，例如為 595-675°C 和 620-650°C，如約 595°C，約 620°C，約 645°C，約 655°C，或約 675°C。

根據本發明，所述的裂解重油的常壓餾程在 300-550°C 或 350-500°C 之間。本發明的裂解重油可以是餾程為 300-550°C 的烴油餾分或其中的窄餾分，例如包括由本發明產品分離系統得到的重油，即進入所述產品分離系統的裂解產物，分離出氣體、汽油和柴油後，殘餘的大部分液體產物。

將裂解重油引入第二提升管反應器中先與高溫再生催化劑接觸進行反應，然後再將反應生成的烴類物流混合物

與輕質烴接觸反應。一方面實現重油二次轉化以提高整個裝置的重油轉化率、利用裂解重油餾分以增產丙烯；另一方面，裂解重油生成積炭選擇性地覆蓋催化劑基質和大孔分子篩(如果含有的話，例如 Y 沸石)的孔道，可調變催化劑性質，而強化催化劑中的擇形沸石的催化作用，抑制大孔分子篩(Y 沸石)和催化劑基質易引發的氫轉移反應。

離開裂解重油反應區的第二股催化性裂解催化劑上的積炭量(即與輕質烴初始接觸時催化劑上的積炭量)例如為 0.1-1.5 重量%或 0.1-0.5 重量%，如約 0.16 重量%，約 0.22 重量%，約 0.23 重量%，約 0.62 重量%，和約 1.23 重量%，相對於催化劑的重量。

裂解重油與高溫再生催化劑接觸反應降低了催化劑體系溫度，為後續富含烯烴的汽油餾分和/或 C4 烴的反應提供高效轉化環境，從而，能夠優化催化反應過程，提高生成丙烯選擇性，且同時抑制乾氣的生成。

本發明提供的生產丙烯的催化性裂解的方法中，所述輕質烴在裂解重油引入之後引入第二提升管反應器，與其中的裂解重油和第二股催化性裂解催化劑形成的溫度為 580-700℃，例如為 595-675℃和 620-650℃，如約 595℃，約 620℃，約 645℃，約 655℃，或約 675℃的烴類物流混合物接觸進行反應。所述輕質烴在第二提升管反應器反應的劑油比(引入第二提升管反應器的第二股催化性裂解催化劑與引入第二提升管反應器的輕質烴的重量比)為 5-40，如約 11.1，約 13.9，約 27.7，和約 36，第二提升管

反應器的溫度(是指第二提升管出口溫度)為 520-580℃，如約 520℃，約 530℃，約 540℃，或約 575℃。

在本文中，輕質烴是指終沸點不高於 250℃ 或 220℃ 的烴類物質。

所述輕質烴包括汽油餾分和/或 C4 烴。在一種特別的具體實施方式中，所述輕質烴是汽油餾分和/或 C4 烴。當輕質烴包含汽油餾分時，第二提升管反應器中汽油餾分的反應操作條件：汽油餾分在第二提升管反應器內操作的劑油比(引入第二提升管反應器的催化劑與汽油餾分的重量比)為 10-30，例如為 11-28 或 15-25，如約 11.1，約 13.9，約 14.4，和約 27.7；反應時間為 0.1-1.5 秒，例如 0.3-1.0 秒或 0.3-0.8 秒，如約 0.6 秒，約 0.7 秒，約 0.8 秒，和約 1.0 秒；汽油之霧化水蒸汽佔汽油進料量的 5-30 重量%，例如 10-20 重量%，如約 10 重量%，約 15 重量%，和約 20 重量%。當包含 C4 烴時，C4 烴的反應操作條件：C4 烴在第二提升管反應器內操作的劑油比(引入第二提升管反應器的催化劑與 C4 烴的重量比)為 12-40，例如 17-30，如約 21.6；C4 烴在第二提升管反應器內反應時間為 0.5-2.0 秒，例如 0.5-1.5 秒，如約 0.6 秒；C4 烴霧化水蒸汽佔 C4 烴進料量的 1-8 重量%，例如 3-6 重量%，如約 5 重量%。

引入第二提升管反應器的輕質烴與重質原料的重量比為 0.05-0.5：1，例如 0.05-0.3：1，如約 0.06：1，約 0.12：1，約 0.15：1，和約 0.20：1。

本發明提供的催化性裂解方法中，第二提升管反應器反應後的烴類物流和催化劑引入流化床反應器以進行反應，所述流化床反應器的反應操作條件包括：反應溫度為 500-580℃，例如為 510-570℃ 和 510-560℃，如約 510℃，約 520℃，約 530℃，約 550℃，或約 570℃；反應的重時空速(對流化床反應器烴的總進料)為 1-35 小時⁻¹，例如為 3-30 小時⁻¹，如約 6 小時⁻¹，約 7 小時⁻¹，約 10 小時⁻¹，約 11 小時⁻¹，和約 12 小時⁻¹；反應壓力為 0.15-0.3 MPa(絕壓)，例如為 0.2-0.25 MPa(絕壓)，如約 0.21 MPa(絕壓)。

本發明提供的催化性裂解方法中，引入第二提升管反應器的輕質烴包括或為汽油餾分和/或 C4 烴，例如為富含烯烴的汽油餾分和/或 C4 烴類。所述的汽油餾分包括由本裝置自行生產(由所述產品分離系統得到)的汽油和/或由其他裝置生產的汽油餾分。由其他裝置生產的汽油餾分可選自催化性裂解粗汽油、催化性裂解穩定汽油、焦化汽油、減黏裂解汽油以及其他煉油或化工過程所生產的汽油餾分中的一或多者的混合物。較佳地，使用由本裝置自行生產的汽油餾分。所述富含烯烴汽油餾分的烯烴含量為 20-95 重量%，例如 35-90 重量%，最好在 50 重量%以上。所述汽油原料可以是全餾程的汽油餾分，終餾點不超過 204℃，例如餾程為 30-204℃ 的汽油餾分，也可以是其中的窄餾分，例如餾程在 30-140℃ 之間的汽油餾分，較佳地，餾程為 30-85℃ 的汽油餾分或其中的窄餾分。

引入第二提升管反應器的汽油餾分與引入第一提升管反應器的重質原料的重量比為 0.05-0.20 : 1，例如為 0.06-0.15 : 1 或 0.08-0.15 : 1，如約 0.06 : 1，約 0.12 : 1，和約 0.15 : 1。所述汽油餾分較佳為富含烯烴的汽油餾分，更佳為由本裝置自行生產之富含烯烴的汽油餾分。

所述 C4 烴類是指以 C4 餾分為主要成分的常溫(如 0-20℃)、常壓(如 1atm)下以氣體形式存在的低分子碳氫化合物，包括分子中碳原子數為 4 的烷烴、烯烴及炔烴。它可以是由本裝置自行生產之富含 C4 餾分的氣態烴產品，也可以是由其他裝置或過程所生產的富含 C4 餾分的氣態烴，其中較佳是由本裝置自產的 C4 餾分。所述 C4 烴類較佳為富含烯烴的 C4 餾分，其中 C4 烯烴的含量大於 50 重%，較佳大於 60 重%，最好是在 70 重量%以上。較佳所述輕質烴包括汽油餾分，含或不含 C4 烴，C4 烴與汽油餾分的重量比為 0-2 : 1，例如 0-1.2 : 1 或 0-0.8 : 1，如約 2 : 3。當輕質烴包含 C4 烴時，引入第二提升管反應器的 C4 烴與重質原料的重量比為 0.05-0.3 : 1，例如 0.05-0.15 : 1，如約 0.08 : 1。

本文所述的預提升介質可以選自水蒸汽、C1-C4 烴類或常規催化性裂解乾氣中的一種或多種，較佳水蒸汽和/或富含烯烴的 C4 餾分。本文所述的預提升段是指在預提升介質將來自再生催化劑改向為沿提升管垂直向上加速流動、並使催化劑在提升管徑向形成相對均勻分佈流動狀態(即平推流)的工作區段。

在本發明提供的催化性裂解方法中，重質原料和裂解重油是在從提升管入口(最低)至提升管出口(最高)的方向上，在預提升段之前、之中或之後的位置處引入的。

根據本發明，提升管的底部是指在從提升管入口(最低)至提升管出口(最高)的方向上，接近預提升段並且在預提升段之後的位置。

本發明提供的催化性裂解方法中，第一提升管反應器末端的分離裝置將烴類物流與積炭催化劑分離。烴類物流進一步分離出其中攜帶的催化劑後(如下所述)進入後續的產品分離系統。流化床反應器反應後的烴類物流經沉降器分離出其中的攜帶的催化劑後，進入後續的產品分離系統。在產品分離系統中，烴類物流經分離得到裂解氣體、裂解汽油、裂解輕油和裂解重油。所述的產品分離系統可採用現有技術，本發明沒有特殊要求。

本發明提供的催化性裂解方法中，第一提升管反應器末端的分離裝置分離得到的積炭催化劑可以直接引入汽提系統進行汽提，也可以先引入流化床反應器，與流化床反應器中的催化劑混合後，再進入汽提系統進行汽提，較佳先引入流化床反應器後再進入汽提器進行汽提。離開流化床反應器的裂解催化劑進入汽提器進行汽提，兩股催化劑在同一汽提器中汽提，汽提後的催化劑引入再生器再生，再生後的催化劑引入第一提升管反應器和第二提升管反應器循環使用。

本發明提供的催化性裂解方法中，汽提水蒸汽和汽提

出的烴類物流，較佳引入流化床反應器的底部，穿過流化床後排出反應器，可降低烴類物流分壓，縮短烴類物流在沉降段停留時間，增產丙烯，同時降低乾氣、焦炭產率。

本發明提供的催化性裂解方法中，所述的提升管反應器選自等直徑提升管、等線速提升管和變直徑提升管中的一者或二者的組合，其中第一提升管反應器和第二提升管反應器可以採用相同的型式也可以採用不同的型式。所述的流化床反應器選自固定流化床、散式流化床、鼓泡床、湍動床、快速床、輸送床和密相床反應器中的一者或多者的組合。

本發明提供的催化性裂解方法中，所述的催化劑含有平均孔徑小於 0.7 奈米的擇形沸石，即第一股催化性裂解催化劑和第二股催化性裂解催化劑均含有平均孔徑小於 0.7 奈米的擇形沸石。所述平均孔徑小於 0.7 奈米的擇形沸石選自 ZSM 系列沸石、鎂鹼沸石、菱沸石、環晶石、毛沸石、A 沸石、柱沸石、濁沸石，以及經物理和/或化學方法處理後得到的上述沸石之中的一者或多者的混合物。ZSM 系列沸石選自 ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48、ZSP、ZRP 沸石和其他類似結構的沸石中的一者或多者的混合物。有關 ZSM-5 更為詳盡的描述參見 USP3702886，所述的 ZSM-5 沸石可以是 HZSM-5 或經元素改性的 ZSM-5 沸石，例如經磷和過渡金屬改性的 ZSM-5 沸石中的一或多者。經磷和過渡金屬改性的 ZSM-5 沸石是例如經磷和鐵改性的

ZSP 沸石。所述的 ZRP 沸石可以是氫型或經元素改性例如經磷和稀土改性的 ZRP 沸石。有關 ZRP 更為詳盡的描述參見 USP5232675、CN1211470A、CN1611299A。

所述含有平均孔徑小於 0.7 奈米的擇形沸石催化劑可以是由現有技術提供的催化劑的一者或多者的組合，可以商購或按照現有方法製備。所述的催化劑含有沸石、無機氧化物和任選的黏土，例如其中含有：5-50 重量%沸石、5-95 重量%無機氧化物、0-70 重量%黏土，所述沸石包括平均孔徑小於 0.7 奈米的擇形沸石，或還包括任選的大孔沸石，平均孔徑小於 0.7 奈米的擇形沸石佔活性組分的 25-100 重量%，較佳是 50-100 重量%，大孔沸石佔活性組分的 0-75 重量%，較佳是 0-50 重量%。

所述大孔沸石為具有至少 0.7 奈米環開口的孔狀結構的沸石，例如 Y 型沸石，如稀土 Y 型沸石(REY)、稀土氫 Y 型沸石(REHY)、超穩 Y 型沸石(USY)和稀土超穩 Y 型沸石(REUSY)， β 型沸石，和 L 型沸石中的一者或二或多者的混合物。

所述無機氧化物係作為黏接劑，可選自二氧化矽(SiO_2)和/或三氧化二鋁(Al_2O_3)。所述黏土係作為基質，即載體，可選自高嶺土和/或多水高嶺土。

本發明提供的催化性裂解方法中，第二提升管反應器中所使用的含有平均孔徑小於 0.7 奈米的擇形沸石催化劑與第一提升管反應器所用的催化劑可以相同，也可以不同。較佳的是第一股催化性裂解催化劑和第二股催化性裂解

催化劑為相同的催化劑。

本發明提供的催化性裂解方法中，所使用的催化性裂解裝置至少包括反應器部分、再生器部分和產品分離系統，較佳的是反應器採用由雙提升管與流化床形成的組合反應器構型，其中一個提升管與流化床反應器串聯較佳是同軸串聯後與另一個提升管相並列佈置，並且所述的提升管與流化床同軸串聯結構進一步與汽提器耦合佈置，較佳是同軸耦合佈置。

本發明提供的用於催化性裂解生產丙烯的裝置的一種具體實施方式如圖 1 所示，包括第一提升管反應器 1、第二提升管反應器 2、流化床反應器 4、汽提器 3、沉降器 5、產品分離系統 6 和再生器 7；其中提升管反應器 2 與流化床反應器 4 同軸串聯，流化床反應器 4 與汽提器 3 和沉降器 5 連通，提升管反應器 1 與沉降器 5 相連接；提升管反應器的 2 底部設置有裂解重油入口和裂解重油反應段，該裂解重油入口經由管線 36 與產品分離系統 6 的裂解重油出口 34 連通，提升管反應器 2 的裂解重油入口和提升管反應器 2 的出口之間設置有輕質烴入口，該入口與輕質烴管線 24 聯通，所述的裂解重油反應段處於裂解重油入口和輕質烴入口之間。汽提器 3 的底部經由待再生的催化劑輸送管線 8 與再生器 7 連通，再生器 7 經由再生催化劑輸送管線 9 與提升管反應器 1 的底部連通，再生器 7 經由再生催化劑輸送管線 10 與提升管反應器 2 的底部連通。

所述的提升管與流化床反應器同軸串聯組合中，提升

管出口較佳包括低壓出口分佈器，其壓降小於 10 KPa。所述的低壓出口分佈器是例如拱形分佈器。

下面結合圖式對本發明所提供的方法提供進一步的說明：

如圖 1 所示，流向反應器系統的高溫再生催化性裂解催化劑分為兩股，第一股經再生催化劑輸送管線 9 進入提升管反應器 1 的底部，另一股經再生催化劑輸送管線 10 流向提升管反應器 2 的底部。相應地兩股催化劑分別在由管線 22 和 23 引入的預提升介質作用下加速向上流動。

預熱後的重質原料(重質烴類或富含碳氫化合物的各種動植物油類)經管線 20 與來自管線 21 的霧化水蒸汽按一定比例混合後，引入提升管反應器 1。烴類物流和催化劑的混合物經提升管 1 末端的快分裝置(圖中未標出)分離得到烴類物流與積炭催化劑。

來自本裝置的產品分離系統 6 的裂解重油物流經管線 36 與來自管線 38 的霧化水蒸汽混合後引入提升管反應器 2 底部，與經管線 10 引入的高溫再生催化劑接觸和反應，烴類物流和催化劑的混合物沿著提升管 2 向上流動，在其後路徑中，即在裂解重油入口與提升管反應器 2 出口之間的位置，與來自管線 24 的輕質烴和來自管線 25 的霧化水蒸汽的混合物流接觸和反應並繼續上行，所有的烴類物流和催化劑的混合物經提升管 2 的出口分佈器(圖中未標出)進入流化床反應器 4 後繼續反應，最後進入沉降器 5 進行烴類物流與催化劑的分離。

所有的烴類物流，包括來自提升管反應器 1 的烴類物流以及來自流化床反應器 4 的烴類物流均經由沉降器頂部旋風分離系統(圖中未標出)收集，並經由管線 30 引出，進入後續產品分離系統 6。

在產品分離系統 6 中，催化裂解產物分離為氣態烴(由管線 31 引出)、裂解汽油(由管線 32 引出)、裂解輕油(由管線 33 引出)、裂解重油(由管線 34 引出)和裂解油漿(由管線 35 引出)。

管線 31 引出的裂解氣態烴在後續產品分離、精製後可得到聚合級丙烯產品和富含烯烴的 C4 餾分，其中富含烯烴的 C4 餾分可返回提升管反應器 2 再轉化以生產丙烯。

管線 32 引出的裂解汽油可部分或全部返回提升管反應器 2 再轉化；也可先將汽油切割為輕、重汽油餾分段，輕汽油餾分或全部返回提升管反應器 2 再轉化。

管線 34 引出的裂解重油的一部分或全部經管線 36 引入提升管反應器 2 底部以轉化。

經提升管反應器 1 末端的快分裝置分離出的積炭催化劑引入流化床反應器 4 與來自提升管 2 的催化劑混和，在反應後引入汽提器 3，汽提蒸汽經管線 37 引入，與積炭催化劑逆流接觸，將積炭催化劑所攜帶的烴類物流盡可能地汽提乾淨並穿過流化床反應器 4 引至沉降器 5，與其他烴類物流一起經管線 30 引出沉降器。

汽提後的催化劑經由待再生的催化劑輸送管線 8 送入再生器 7 燒焦再生。含氧氣體如空氣經管線 26 引入再生

器 7，再生煙氣經管線 27 引出。再生後的催化劑經再生催化劑輸送管線 9 和 10 分別返回提升管反應器 1 和 2 循環使用。

在上述具體實施方式過程中，經由管線 22 和 23 分別向提升管 1 和提升管 2 引入預提升介質。

下面的實施例將對本發明予以進一步說明。

實施例和對比例中所使用的原料 B 是一種常壓重油，具體性質見表 1。所採用的催化劑為中國石化催化劑齊魯分公司生產的商品編號為 MMC-2 的催化劑，其具體性質見表 2，該催化劑含平均孔徑小於 0.7nm 的擇形沸石。

實施例 1

實施例 1 在中型裝置中進行。在該中型裝置中，第一提升管反應器的內徑為 16 毫米，長度為 3800 毫米，第二提升管反應器的內徑為 16 毫米，長度為 3200 毫米，第二提升管反應器出口連接流化床反應器，流化床反應器的內徑為 64 毫米，高度為 600 毫米，其構型如圖 1 所示，試驗採用回煉方式操作。

一股高溫再生催化劑經再生催化劑輸送管線 9 由再生器 7 引入提升管反應器 1 的底部，並在水蒸汽預提升介質的作用下向上流動；原料油 B 經預熱與霧化水蒸汽混合後，經由進料噴嘴進入提升管反應器 1 內，與熱的再生催化劑接觸進行催化性轉化反應，烴類物流和催化劑的混合物沿提升管反應器 1 上行至提升管反應器 1 末端的快速分離

設備進行氣固分離；分離後，烴類物流引入產品分離系統 6 分離成氣體和液體產物，催化劑因重力作用進入流化床反應器 4。

另外一股高溫再生催化劑經再生催化劑輸送管線 10 輸送至提升管反應器 2 底部，並在水蒸汽預提升介質的作用下向上流動，與來自產品分離系統 6 的裂解重油餾分(餾程為 350-500℃)以及霧化水蒸汽混合物接觸反應後繼續上行，然後與經由裂解重油引入點的上方 300 mm 處的噴嘴引入的來自產品分離系統 6 的回煉輕汽油餾分(餾程為 30-85℃)接觸反應、上行，然後進入流化床反應器 4 繼續反應，反應後的烴類物流經沉降器分離出其中攜帶的催化劑後引入產品分離系統 6。

反應後的催化劑(待再生的催化劑，包括來自第一提升管反應器和第二提升管反應器的催化劑)從流化床反應器底部進入與流化床反應器相連通的汽提器 3，汽提後進入再生器 7 與空氣接觸進行高溫燒焦再生。再生後的催化劑經再生催化劑輸送管線返回兩個提升管反應器循環使用。汽提水蒸汽汽提出待再生的催化劑上吸附的烴類物流後，經由流化床進入沉降器進行氣固分離。實驗的主要操作條件和結果列於表 3。

對比例 1

對比例 1 的實驗在中型裝置進行。該中型裝置採用雙提升管反應器結構。第一提升管反應器的內徑為 16 毫米

，長度為 3800 毫米，第二提升管反應器的內徑為 14 毫米，長度為 3800 毫米。與實施例 1 所用試驗裝置不同是第二提升管反應器出口沒有連接流化床反應器，其基本構型可以參見 CN101074392A 的圖 1。試驗採用回煉方式操作，與實施例 1 基本相同，實驗的主要操作條件和結果列於表 3。

實施例 2

參照實施例 1 的方法進行實驗，增加了來自產品分離系統 6 的回煉 C4 餾分進入第二提升管參與反應，並調整反應操作參數。其反應條件及反應結果見表 3。

實施例 3

本實施例在中型裝置上進行，如圖 1 所示。在該連續反應-再生操作的中型裝置中，提升管 1 的內徑為 16 毫米，長度為 3800 毫米，提升管 2 的內徑為 16 毫米，長度為 3200 毫米，提升管 2 出口連接流化床 3，流化床 3 的內徑為 64 毫米，高度為 600 毫米。原料為常壓重油 B，催化劑為 MMC-2。第一股高溫再生催化劑經再生催化劑輸送管線 9 由再生器 7 引入提升管反應器 1 底部，並在水蒸汽預提升介質的作用下向上流動，然後與經管線 20 引入提升管反應器 1 的原料 B 接觸反應，然後進入沉降器 5[C1]進行烴類物流與催化劑的分離，分離出的烴類物流引入產品分離系統 6，催化劑進入流化床反應器 4；第二股高溫再

生催化劑經再生催化劑輸送管線 10 引入提升管反應器 2 的底部，在水蒸汽預提升管介質的作用下向上流動，與經由管線 36 引入提升管反應器 2 的來自產品分離系統 6 的裂解重油(餾程為 300-550℃)和霧化水蒸汽的混合物接觸反應；裂解輕汽油(餾程 32-85℃)從裂解重油引入點的上方 300 mm 處引入提升管反應器 2 參與反應；反應混合物沿提升管上行經由提升管出口進入與提升管相連的流化床反應，流化床反應後的烴類物流攜帶部分催化劑進入沉降器，隨後經由沉降器頂部設置的旋風分離系統進行氣固分離，烴類物流經由管線 30 引入產品分離系統 6 而分離成氣體和液體產物；流化床反應後的含有焦炭的催化劑(待再生的催化劑)因重力作用流入汽提器，汽提水蒸汽汽提出待再生的催化劑上吸附的烴類物流後經由流化床進入沉降器進行氣固分離。汽提後的待再生的催化劑經由待再生的催化劑輸送管線 8 進入再生器，與空氣接觸進行高溫燒焦再生。再生後的催化劑循環使用。

本實施例的主要操作條件和結果列於表 4。

實施例 4-5

按照實施例 1，調整反應的條件，反應條件及結果見表 4。

對比例 2

按照實施例 2 的方法進行，所不同的是裂解輕汽油引

入提升管 2 的底部，裂解重油引入流化床 4 的底部，來自產品分離系統 6 的回煉 C4 餾分進入提升管 2 的預提升段。反應條件及結果見表 3。

對比例 3

所用裝置如實施例 1 所示，不同的是，輕質烴在提升管反應器 2 的底部位置引入，裂解重油入口在輕質烴入口和提升管 2 的出口之間長度的二分之一處，經由催化劑輸送線引入提升管反應器 2 的再生催化劑先與輕質烴反應一段時間後，再與引入提升管反應器 2 的裂解重油反應，然後進入流化床反應器 4 進行反應。

由表 3 和表 4 可見，本發明提供的方法，能夠提高丙烯、丁烯的產率，還可以明顯降低乾氣和焦炭產率，乾氣選擇性(即乾氣產率*100/轉化率)降低，重油轉化能力增強，產品分佈較為合理。

表 1

名稱	原料 B
密度/(g/cm ³)	0.8950
折射率(n_d^{70})	1.4888
運動黏度/(mm ² /s)	
80°C	34.92
100°C	20.09
凝點/°C	48
w(殘炭)/%	6.05
元素組成	
w(C/H)/%	86.34/13.10
w(S/N)/%	0.32/0.24
族組成	
w(飽和烴/芳烴)/%	57.1/20.2
w(膠質/瀝青質)/%	22.5/0.2
金屬含量/(μg/g)	
Ni/V	18.30/0.27
餾程/°C	
初餾點	278
5%	362
10%	393
30%	447
50%	503
70%	539 (57.8)
90%	
95%	[s1]

表 1、3 和 4 中 w 表示重量

表 2

催化劑名稱	MMC-2
化學性質,重量%	
Al ₂ O ₃	49.2
Na ₂ O	0.072
Re ₂ O ₃	0.61
物理性質	
總孔體積,ml/g	0.208
微孔體積,ml/g	0.024
比表面積,m ² /g	155
分子篩比表面積,m ² /g	50
基質比表面積,m ² /g	105
堆積密度,g/ml	0.72
粒度分佈, φ %	
0-20μm	1.6
0-40μm	14.2
0-80μm	53.8
0-110μm	72.6
0-149μm	89.5
裂解活性, 重量%	66

表 3

實施例編號	實施例 1	對比例 1	實施例 2	對比例 2
原料名稱	原料 B	原料 B	原料 B	原料 B
反應壓力, MPa(a)	0.21	0.21	0.21	0.21
再生溫度, °C	700	700	700	700
第一提升管反應器				
提升管出口溫度, °C	530	530	560	550
烴類物流反應時間, s	3	3	3	2.5
劑油比, w/w	10.7	10.7	11.7	12.4
霧化水蒸汽比例(相對於新鮮進料), w%	8	8	8	15
第二提升管和流化床組合反應器		第二提升管		
進入第二提升管催化劑溫度, °C	695	695	655	
第二提升管出口溫度, °C	540	540	540	560
床層溫度, °C	530	/	550	548
床層重時空速, h ⁻¹	10	/	6	5
裂解重油反應條件				
裂解重油回煉比例(相對於新鮮進料), w%	5	5	5	10
裂解重油引入位置	第二提升管底部	第二提升管底部	第二提升管底部	流化床底部
裂解重油提升管總反應時間, s	1.30	1.56	1.10	0
與輕質烴接觸前裂解重油反應時間, s	0.3	0.3	0.5	0
與輕質烴接觸前裂解重油反應溫度, °C	655	655	620	
霧化水蒸汽比例(佔裂解重油), w%	10	10	10	10
裂解重油的劑油比, w/w	33.3	33.3	34.5	
與輕質烴初始接觸時催化劑上積炭量, w%	0.23	0.23	0.16	
輕汽油和 C4 餾分反應條件				
C4 餾分回煉比例(相對於新鮮進料), w%	/	/	8	8

實施例編號	實施例 1	對比例 1	實施例 2	對比例 2
C4 餾分引入位置	/	/	裂解重油 引入點後 300mm 處	提升管 預提升 段
C4 餾分的劑油比, w/w	/	/	21.6	29
C4 餾分提升管反應時間, s	/	/	0.6	0.78
霧化水蒸汽比例(佔 C4 餾分), w%	/	/	5	10
輕汽油回煉比例(相對於新鮮進料) , w%	12	12	12	10
回煉輕汽油終餾點, °C	85	85	85	85
輕汽油引入位置	裂解重油 引入點後 300mm 處	裂解重油 引入點後 300mm 處	裂解重油 引入點後 300mm 處	第二提升 管底部
輕汽油的劑油比, w/w	13.9	13.9	14.4	23
輕汽油提升管反應時間, s	1.00	1.26	0.60	0.55
霧化水蒸汽比例(佔輕汽油), w%	15	15	10	15
催化劑	MMC-2	MMC-2	MMC-2	MMC-2
物料平衡, w %				
H ₂ -C ₂	4.97	5.05	7.85	8.15
C ₃ -C ₄	37.66	35.66	45.23	44.93
C ₅ +裂解汽油	29.05	28.05	22.00	21.86
裂解柴油	13.68	15.83	11.09	10.84
裂解重油	5.24	5.96	4.20	4.39
焦炭	9.40	9.45	9.63	9.83
總計	100.00	100.00	100.00	100.00
乾氣產率/轉化率(乾氣選擇性)	0.0613	0.0646	0.0927	0.0961
焦炭產率/轉化率(焦炭選擇性)	0.1159	0.1208	0.1137	0.1160
輕烴產率(相對於新鮮進料), w %				
乙烯	2.32	2.2	3.76	3.81
丙烯	16.64	14.69	23.78	23.38
總丁烯	14.49	11.94	10.77	10.63

表 4

實施例編號	實施例 3	實施例 4	對比例 3	實施例 5
原料名稱	原料 B	原料 B	原料 B	原料 B
反應壓力, MPa(a)	0.21	0.21	0.21	0.21
再生溫度, °C	700	700	700	700
第一提升管反應器				
提升管出口溫度, °C	500	515	515	570
烴類物流反應時間, s	4	2.5	2.5	1.5
劑油比, w/w	7	14	14	10
霧化水蒸汽比例(相對於新鮮進料), w%	5	10	10	10
第二提升管和流化床組合反應器				
進入第二提升管催化劑溫度, °C	695	695	695	695
第二提升管出口溫度, °C	520	530	530	575
床層溫度, °C	510	520	520	570
床層重時空速, h ⁻¹	12	11	11	7
裂解重油反應條件				
裂解重油回煉比例(相對於新鮮進料), w%	20	10	10	3.5
裂解重油引入位置	第二提升管底部	第二提升管底部	輕汽油入口至第二提升管出口的 1/2 處	第二提升管底部
裂解重油提升管總反應時間, s	0.80	0.95	0.40	1.13
與輕質烴接觸前裂解重油反應時間, s	0.10	0.15	/	0.43
與輕質烴接觸前裂解重油反應溫度, °C	595	645	/	675
霧化水蒸汽比例(佔裂解重油), w%	5	8	8	10
裂解重油的劑油比, w/w	8.3	16.6	16.6	47.5
離開裂解重油反應區的催化劑積炭量, %	1.23	0.62	/	0.22
輕質烴反應條件				
輕汽油回煉比例(相對於新鮮進料), w%	6	15	15	12
回煉輕汽油終餾點, °C	85	85	85	85

實施例編號	實施例 3	實施例 4	對比例 3	實施例 5
輕汽油引入位置	裂解重油 引入點後 300mm 處	裂解重油 引入點後 300mm 處	第二提升 管底部	裂解重油 引入點後 300mm 處
輕汽油的劑油比, w/w	27.7	11.1	11.1	13.9
輕汽油提升管反應時間, s	0.7	0.8	1.2	0.7
霧化水蒸汽比例(佔輕汽油) , w%	20	15	15	15
催化劑	MMC-2	MMC-2	MMC-2	MMC-2
物料平衡, w %				
H ₂ -C ₂	3.25	4.23	4.35	8.40
C ₃ -C ₄	31.54	35.00	33.55	42.27
C ₅ +裂解汽油	33.81	31.24	30.83	24.65
裂解柴油	15.40	14.43	15.22	10.50
裂解重油	6.83	5.83	6.53	4.14
焦炭	9.17	9.57	9.52	10.04
總計	100.00	100.30	100.00	100.00
乾氣產率/轉化率(乾氣選擇 性)	0.0418	0.0530	0.0556	0.0984
焦炭產率/轉化率(焦炭選擇 性)	0.1179	0.1200	0.1217	0.1176
輕烴產率(相對於新鮮進料), w %				
乙烯	1.28	1.97	1.91	3.93
丙烯	14.07	15.76	14.97	22.00
總丁烯	11.81	13.47	12.56	16.26

表 3、4 中所述的新鮮進料指重質原料，本發明實施例中，即原料 B。w 指重量，反應壓力為沉降器壓力。

【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明提供的催化裂解方法的流程示意圖，其中 1 為第一提升管反應器，2 為第二提升管反應器，3 為汽提器，4 為流化床反應器，5 為沉降器，6 為產品分離系

統，7 為再生器，8 為待再生的催化劑輸送管線，9 和 10 為再生催化劑輸送管線；提升管反應器 2 與流化床反應器 4 串聯經由沉降器 5 與提升管反應器 1 實現並列佈置，流化床反應器 4 與汽提器 3 高低佈置且相連通。

【主要元件符號說明】

- 1：第一提升管反應器
- 2：第二提升管反應器
- 3：汽提器
- 4：流化床反應器
- 5：沉降器
- 6：產品分離系統
- 7：再生器
- 8：待再生的催化劑輸送管線
- 9：再生催化劑輸送管線
- 10：再生催化劑輸送管線
- 20：管線
- 21：管線
- 22：管線
- 23：管線
- 24：管線
- 25：管線
- 26：管線
- 27：管線

30 : 管線

31 : 管線

32 : 管線

33 : 管線

34 : 裂解重油出口，管線

35 : 管線

36 : 管線

37 : 管線

38 : 管線

七、申請專利範圍：

1. 一種生產丙烯的催化性裂解方法，其包括：

(1) 經由預提升介質的作用將重質原料與第一股催化性裂解催化劑引入第一提升管反應器以進行催化性裂解反應，經由提升管末端的分離裝置將烴類物流與積炭催化劑分離，將烴類物流引入後續的產品分離系統以進行分離，而將積炭催化劑直接引入汽提器進行汽提，或者先引入流化床反應器，再進入汽提器進行汽提，經汽提後引入再生器以再生；該第一股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

(2) 經由預提升介質的作用將裂解重油引入第二提升管反應器，與引入第二提升管反應器的第二股催化性裂解催化劑接觸反應，該第二股催化性裂解催化劑包含平均孔徑小於 0.7 nm 的擇形沸石；

(3) 在引入裂解重油後，將輕質烴引入第二提升管反應器，與由裂解重油和第二股催化性催化劑接觸反應形成的混合物接觸及反應；該輕質烴包括由該產品分離系統得到的 C4 烴和/或汽油餾分；

(4) 將第二提升管反應器反應後的烴類物流與催化劑引入與第二提升管反應器串聯的流化床反應器中以反應；

(5) 在流化床反應器反應後，將烴類物流引入產品分離系統以分離，將積炭催化劑引入汽提器以汽提，然後引入再生器以再生。

2. 如申請專利範圍第 1 項之催化性裂解方法，其中，

重質原料在第一提升管反應器的反應溫度為 480-600℃，劑油比為 5-20，反應時間為 0.50-10 秒，重質原料之霧化水蒸汽佔重質原料進料量的 2-50 重量%，和反應壓力為絕壓 0.15-0.3 MPa。

3.如申請專利範圍第 2 項之催化性裂解方法，其中，第一提升管反應器的反應溫度為 500-570℃，劑油比為 7-15，反應時間為 1-4 秒，重質原料之霧化水蒸汽佔重質原料進料量的 5~10 重量%，和反應壓力為絕壓 0.2-0.25 MPa。

4.如申請專利範圍第 1 項之催化性裂解方法，其中，與輕質烴接觸前，裂解重油與第二股催化性裂解催化劑在第二提升管反應器中接觸反應的時間為 0.1-1 秒，裂解重油反應的劑油比為 5-50：1，裂解重油之霧化水蒸汽佔裂解重油進料量的 5-15 重量%；引入第二提升管反應器的第二股催化性裂解催化劑的溫度為 600-720℃。

5.如申請專利範圍第 4 項之催化性裂解方法，其中，與輕質烴接觸前，裂解重油與第二股催化性裂解催化劑在第二提升管反應器中接觸反應的時間為 0.1-0.5 秒。

6.如申請專利範圍第 4 項之催化性裂解方法，其中，引入第二提升管反應器的第二股催化性裂解催化劑的溫度為 650-700℃。

7.如申請專利範圍第 4 項之催化性裂解方法，其中，第二提升管反應器中裂解重油反應的劑油比為 20-48。

8.如申請專利範圍第 1 項之催化性裂解方法，其中，

第二提升管反應器中，與輕質烴接觸前，裂解重油的反應溫度為 580-700°C。

9.如申請專利範圍第 8 項之催化性裂解方法，其中，與輕質烴接觸前，裂解重油的反應溫度為 595-675°C。

10.如申請專利範圍第 1 項之催化性裂解方法，其中，該輕質烴在第二提升管反應器中反應的劑油比為 5-40。

11.如申請專利範圍第 1 項之催化性裂解方法，其中，該輕質烴為汽油餾分和/或 C4 烴，當該輕質烴包括汽油餾分時，汽油餾分在第二提升管反應器內反應的操作條件是：劑油比為 10-30，反應時間為 0.1-1.5 秒，汽油之霧化水蒸汽量佔汽油餾分進料量的 5-30 重量%；當該輕質烴包括 C4 烴時，C4 烴在第二提升管反應器內反應的操作條件是：劑油比為 12-40，反應時間為 0.50-2.0 秒。

12.如申請專利範圍第 1 項之催化性裂解方法，其中，該裂解重油與該重質原料的重量比為 0.01-0.35 : 1；該輕質烴與該重質原料的重量比為 0.05-0.5 : 1。

13.如申請專利範圍第 12 項之催化性裂解方法，其中，裂解重油與該重質原料的重量比為 0.01-0.10 : 1，輕質烴與該重質原料的重量比為 0.05-0.3 : 1。

14.如申請專利範圍第 1 項之催化性裂解方法，其中，流化床反應器的反應溫度為 500-580°C，重時空速為 1-35 小時⁻¹。

15.如申請專利範圍第 1 項之催化性裂解方法，其中，將來自第一提升管反應器的積炭催化劑引入該流化床反

應器。

16.如申請專利範圍第 1 項之催化性裂解方法，其中，該重質原料為重質烴類和/或富含碳氫化合物的各種動植物油類。

17.如申請專利範圍第 1 項之催化性裂解方法，其中，該裂解重油為由該產品分離系統分離得到的餾程為 300-550℃ 的烴餾分或其中的窄餾分。

18.如申請專利範圍第 1 項之催化性裂解方法，其中，該催化劑包括 5-50 重量%沸石、5-95 重量%無機氧化物和 0-70 重量%黏土，該沸石包括 25-100 重量%平均孔徑小於 0.7 奈米的擇形沸石，和 0-75 重量%大孔沸石。

19.一種用於催化性裂解之生產丙烯的裝置，其包括第一提升管反應器(1)、第二提升管反應器(2)、流化床反應器(4)、汽提器(3)、沉降器(5)、產品分離系統(6)和再生器(7)；其中第二提升管反應器(2)與流化床反應器(4)串聯，流化床反應器(4)與汽提器(3)和沉降器(5)連通，第一提升管反應器(1)與沉降器(5)相連接，沉降器(5)與產品分離系統(6)相連接；第二提升管反應器(2)的底部設置有裂解重油入口和裂解重油反應段，該裂解重油入口經由產品分離系統(6)之用於輸送裂解重油的管線(36)而與產品分離系統(6)的裂解重油出口(34)連通，再生器(7)經由待再生的催化劑輸送管線(8)、至第一提升管反應器(1)的催化劑輸送管線(9)和至第二提升管反應器(2)的催化劑輸送管線(10)分別與汽提器(3)、第一提升管反應器(1)和第二提升

管反應器(2)連通，第二提升管反應器(2)的裂解重油入口和
第二提升管反應器(2)的出口之間設置有輕質烴入口，該
裂解重油反應段處於裂解重油入口和輕質烴入口之間。

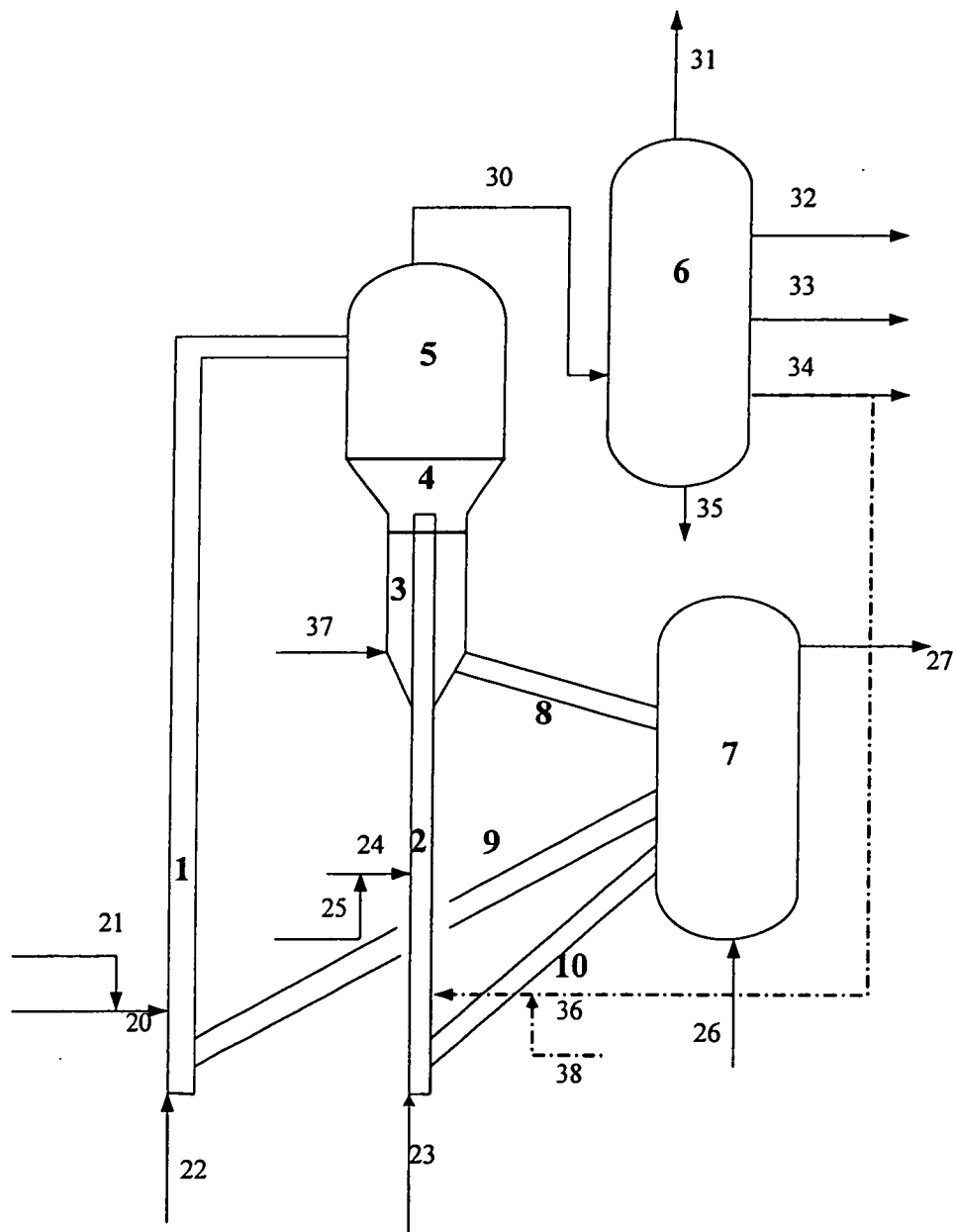


圖 1