

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2009 年 2 月 12 日 (12.02.2009)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2009/018722 A1

(51) 国际专利分类号:

C10G 11/00 (2006.01) B01J 29/40 (2006.01)
C10G 11/02 (2006.01) B01J 29/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2008/001439

(22) 国际申请日: 2008 年 8 月 7 日 (07.08.2008)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

200710120112.0
2007 年 8 月 9 日 (09.08.2007) CN
200810101853.9
2008 年 3 月 13 日 (13.03.2008) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲 6 号, Beijing 100029 (CN)。中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院(RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 许友好(XU, Youhao) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。戴立顺(DAI, Lishun) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。

田龙胜(TIAN, Longsheng) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。崔守业(CUI, Shouye) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。龚剑洪(GONG, Jianhong) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。谢朝钢(XIE, Chaogang) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。张久顺(ZHANG, Jiushun) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。龙军(LONG, Jun) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。达志坚(DA, Zhijian) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。聂红(NIE, Hong) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。郭锦标(GUO, Jinbiao) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。张执刚(ZHANG, Zhigang) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。

(74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司(CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港特别行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 号楼, Hong Kong (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,

[见续页]

(54) Title: A PROCESS OF CATALYTIC CONVERSION

(54) 发明名称: 一种催化转化方法

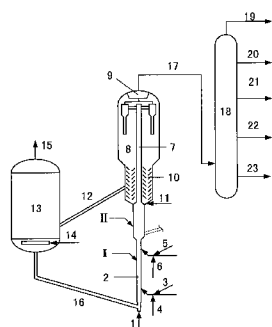


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: Disclosed is a process of catalytic conversion wherein the raw oil reacts with catalyst rich in mesoporous zeolites, which is characterized in that the reaction temperature, WHSV, the weight ratio of catalyst to the raw oil are sufficient for the reaction to obtain a product containing catalytic wax oil which accounts for 12-60 wt.% based on the raw oil, wherein said WHSV is 25-100 h⁻¹, said temperature is 450-600°C, said weight ratio of catalyst to the raw oil is 1-30. The present invention provides a process of catalytic conversion on the basis of the prior art, which especially significantly reduces the yields of stripped gas and coke, and thus realizes high efficient utilization of petroleum resources, while it converts the heavy raw oil into gasoline with high octane value and propylene.

[见续页]

WO 2009/018722 A1



RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY,

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

(57) 摘要:

一种催化转化方法, 其中原料油在反应器内与富含中孔沸石的催化剂接触进行反应, 其特征是反应温度、重时空速、催化剂与原料油重量比足以使反应得到包含占原料油 12~60 重%催化蜡油的反应产物, 其中所述重时空速为 $25-100\text{h}^{-1}$, 所述反应温度为 $450-600^\circ\text{C}$, 所述催化剂与原料油重量比为 $1-30$ 。本发明在现有技术的基础上提供一种催化转化方法, 特别是在将重质原料油转化为高辛烷值汽油和丙烯的同时, 使干气和焦炭产率大幅度降低从而实现石油资源的高效利用。

一种催化转化方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种催化转化方法，特别是在将重质原料转化为高辛烷值汽油和丙烯的同时，使干气和焦炭产率大幅度降低从而实现石油资源的高效利用的方法。

背景技术

- 10 丙烯等低碳烯烃是重要的有机化工原料，丙烯是聚丙烯、丙烯腈等产品的合成单体。随着聚丙烯等衍生物需求的迅速增长，对丙烯的需求也在逐年俱增。世界丙烯市场的需求已经从 20 年前的 1520 万吨增加到 2000 年的 5120 万吨，年均增长率达 6.3%。预计到 2010 年丙烯的需求量将达到 8600 万吨，其间年均增长率约为 5.6%。
- 15 生产丙烯的方法主要是蒸汽裂解和催化裂化(FCC)，其中蒸汽裂解以石脑油等轻质油为原料通过热裂解生产乙烯、丙烯，但丙烯的产率仅为 15 重%左右，而 FCC 则以减压瓦斯油(VGO)等重质油为原料。目前，世界上 61%的丙烯来自蒸汽裂解生产乙烯的副产品，34%来自炼油厂 FCC 生产汽、柴油的副产品，少量(约 5%)由丙烷脱氢和乙烯-丁烯易位反应得到。
- 20

石油化工如果走传统的蒸汽裂解制乙烯、丙烯路线，将面临轻质原料油短缺、生产能力不足以及成本过高等几大制约因素。

- FCC 由于其原料适应性广、操作灵活等优势日益受到重视。在美国，几乎丙烯市场需求量的 50%都来源于 FCC 装置。增产丙烯的催化裂化改进技术发展很快。
- 25

- US4,980,053 公开了一种制取低碳烯烃的烃类转化方法，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，在温度 500-650℃、压力 $1.5-3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、重时空速 0.2-2.0 h^{-1} 、剂油比 2-12 的条件下进行催化转化反应，反应后的催化剂经烧焦再生后返回反应器内循环使用。该方法丙烯和丁烯的总产率可以达到 40%左右，其中丙烯产率高达 26.34%。
- 30

WO00/31215A1 公开了一种生产烯烃的催化裂化方法，该方法采用

ZSM-5 和/或 ZSM-11 沸石做活性组分，以大量惰性物质为基质的催化剂，以 VGO 为原料，丙烯的产率也不超过 20 重%。

US4,422,925 公开了多种具有不同裂化性能的烃类与热再生催化剂接触并转化的方法，该方法所述的烃类至少含有一种气体烷烃原料和一种液体烃类原料，该方法依据不同的烃类分子具有不同裂化性能，将反应区分成多个反应区进行裂化反应，以多产低分子烯烃。

随着经济的发展，全球汽油车保有量逐年增加，因此对高质量汽油的需求日益提高。目前提高汽油辛烷值的技术主要有催化重整技术、烷基化技术、异构化技术和添加汽油辛烷值改进剂等。催化重整汽油的最大优点是它的重组分辛烷值较高，而轻组分辛烷值较低。但重整技术催化剂造价高且原料要求高。烷基化技术和异构化技术得到改质汽油油具有辛烷值高、敏感度好的特点，是理想的高辛烷值清洁汽油组分，但使用的催化剂都存在腐蚀和环保问题。MTBE 和 ETBE 等汽油辛烷值改进剂的添加确实能够提高汽油的辛烷值、改善汽车性能，但造价一般较高。催化裂化汽油是车用汽油主要来源之一，催化裂化汽油重馏分部分辛烷值偏低，从而影响汽油的辛烷值，此外，催化裂化柴油质量较差，但催化裂化柴油含有较多的单环芳烃，将柴油中的单环芳烃转化为汽油组分既有利于汽油产率的增加，同时又可以改善汽油的辛烷值并能增产丙烯。

上述现有技术对烷烃分子裂化反应设计仍存在不足，造成在增加丙烯产率情况下，干气产率大幅度增加，同时，现有技术对汽油辛烷值和柴油中的汽油潜含量未充分利用，造成丙烯产率偏低，同时汽油产率和质量存在改善的余地。为了满足日益增长的低碳烯烃化工原料和车用汽油的需求，有必要开发一种将重质原料转化为高辛烷值汽油和低碳烯烃的催化转化方法。

发明内容

本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种催化转化方法，特别是在将重质原料转化为高辛烷值汽油和丙烯的同时，使干气和焦炭产率大幅度降低从而实现石油资源的高效利用。

在本发明的一种实施方案中，提供了一种催化转化方法，其中原料油在反应器内与富含中孔沸石的催化剂接触进行反应，其特征是反

应温度、重时空速、催化剂与原料油重量比足以使反应得到包含占原料油 12~60 重%催化蜡油的反应产物,其中所述重时空速为 25-100 h⁻¹,所述反应温度为 450~600℃,所述催化剂与原料油重量比为 1~30。

在更优选的实施方案中,反应温度为 450~600℃,优选地,460-580
5 ℃,更优选地,480-540℃。

在更优选的实施方案中,重时空速为 30~80h⁻¹,优选地,40~60h⁻¹。

在更优选的实施方案中,催化剂与原料油重量比为 1~30,优选地,2~25,更优选地,3~14。

在更优选的实施方案中,反应压力为 0.10MPa~1.0MPa。

10 在更优选的实施方案中,所述原料油选自或包括石油烃和/或其它矿物油,其中石油烃选自减压瓦斯油、常压瓦斯油、焦化瓦斯油、脱沥青油、减压渣油、常压渣油中的一种或一种以上的混合物,其它矿物油为煤液化油、油砂油、页岩油中的一种或一种以上的混合物。

在更优选的实施方案中,所述催化剂包括沸石、无机氧化物和任
15 选的粘土,各组分分别占催化剂总重量:沸石 1~50 重%、无机氧化物 5~99 重%、粘土 0~70 重%,其中沸石为中孔沸石和任选的大孔沸石,中孔沸石占沸石总重量的 51~100 重%,优选 70 重%-100 重%。大孔沸石占沸石总重量的 0~49 重%,优选 0 重%-30 重%。中孔沸石选自 ZSM 系列沸石和/或 ZRP 沸石,大孔沸石选自 Y 系列沸石。

20 在更优选的实施方案中,所述反应器选自提升管、等线速的流化床、等直径的流化床、上行式输送线、下行式输送线中的一种或一种以上的组合,或同一种反应器两个或两个以上的组合,所述组合包括串联或/和并联,其中提升管是常规的等直径的提升管或者各种形式变径的提升管。

25 在更优选的实施方案中,在一个位置将所述原料油引入反应器内,或在一个以上相同或不同高度的位置将所述原料油引入反应器内。

在更优选的实施方案中,所述方法还包括将反应产物和催化剂进行分离,催化剂经汽提、烧焦再生后返回反应器,分离后的产物包括丙烯、高辛烷值汽油和催化蜡油。

30 在更优选的实施方案中,所述催化蜡油为初馏点不小于 260℃的馏分,氢含量不低于 10.5 重%。

在更优选的实施方案中,所述催化蜡油为初馏点不小于 330℃的馏

分，氢含量不低于 10.8 重%。

在本发明的另一种实施方案中，提供了一种催化转化方法，其中原料油在反应器内与富含中孔沸石的催化剂接触进行反应，其特征是

(1) 原料油包括难裂化原料油和易裂化原料油，在一个位置将所述原料油引入反应器内，或在一个以上相同或不同高度的位置将所述原料油引入反应器内，

(2) 难裂化原料油在反应器内不晚于易裂化原料油进行反应，

(3) 反应温度、重时空速、催化剂与原料油重量比足以使反应得到包含占原料油 12~60 重%催化蜡油的反应产物，

(4) 易裂化原料油的所述重时空速为 5-100h⁻¹。

在更优选的实施方案中，所述难裂化原料油选自或包括油浆、柴油、汽油、碳原子数为 4-8 的烃中的一种或一种以上的混合物。

在更优选的实施方案中，所述易裂化原料油选自或包括石油烃和/或其它矿物油，其中石油烃选自减压瓦斯油、常压瓦斯油、焦化瓦斯油、脱沥青油、减压渣油、常压渣油中的一种或一种以上的混合物，其它矿物油为煤液化油、油砂油、页岩油中的一种或一种以上的混合物。

在更优选的实施方案中，所述催化剂包括沸石、无机氧化物和任选的粘土，各组分分别占催化剂总重量：沸石 1~50 重%、无机氧化物 5~99 重%、粘土 0~70 重%，其中沸石为中孔沸石和任选的大孔沸石，中孔沸石占沸石总重量的 51~100 重%，优选 70 重%-100 重%。大孔沸石占沸石总重量的 0~49 重%，中孔沸石选自 ZSM 系列沸石和/或 ZRP 沸石，大孔沸石选自 Y 系列沸石。

在更优选的实施方案中，所述反应器选自提升管、等线速的流化床、等直径的流化床、上行式输送线、下行式输送线中的一种或一种以上的组合，或同一种反应器两个或两个以上的组合，所述组合包括串联或/和并联，其中提升管是常规的等直径的提升管或者各种形式变径的提升管。

在更优选的实施方案中，难裂化原料油的反应条件为：反应温度 600~750℃、重时空速 100~800 h⁻¹、反应压力 0.10~1.0MPa、催化剂与难裂化原料油的重量比 30~150，水蒸汽与难裂化原料油的重量比为 0.05~1.0。

在更优选的实施方案中，易裂化原料油的反应条件为：反应温度 450~600℃、重时空速 5~100 h⁻¹、反应压力 0.10~1.0MPa、催化剂与易裂化原料油的重量比 1.0~30，水蒸汽与易裂化原料油的重量比为 0.05~1.0。

- 5 在更优选的实施方案中，易裂化原料油的反应温度为 460-580℃，重时空速为 10~90h⁻¹，优选为 20~60h⁻¹，更优选为 30~50h⁻¹，催化剂与原料油重量比为 3~14。

在更优选的实施方案中，所述方法还包括将反应产物和催化剂进行分离，催化剂经汽提、烧焦再生后返回反应器，分离后的产物包括
10 丙烯、高辛烷值汽油和催化蜡油。

在更优选的实施方案中，所述催化蜡油为初馏点不小于 260℃的馏分，氢含量不低于 10.5 重%。

在更优选的实施方案中，所述催化蜡油为初馏点不小于 330℃的馏分，氢含量不低于 10.8 重%。

- 15 在本发明的另一种实施方案中，提供了一种制取丙烯和高辛烷值汽油的催化转化方法，其特征在于该方法包括下列步骤：

(1) 含难裂化原料油的原料先与富含中孔沸石的催化剂接触，在反应温度 600~750℃、重时空速 100~800 h⁻¹、反应压力 0.10~1.0MPa、催化剂与难裂化原料油的重量比 30~150，水蒸汽与难裂化原料油的重量
20 比为 0.05~1.0 的条件下进行裂化反应；

(2) 含难裂化原料油的反应物流再与易裂化原料油一起在反应温度 450~600℃、重时空速 5~100h⁻¹、反应压力 0.10~1.0MPa、催化剂与易裂化原料油的重量比 1.0~30，水蒸汽与易裂化原料油的重量比为 0.05~1.0 的条件下进行裂化反应；

- 25 (3) 待生催化剂和反应油气通过旋风分离器分离；任选地，待生催化剂进入汽提器，经汽提、烧焦再生后返回反应器；反应油气经分离得到包含丙烯、高辛烷值汽油、催化蜡油的反应产物，

(4) 其中催化蜡油经加氢处理或/和芳烃抽提处理，得到加氢催化蜡油或/和催化蜡油抽余油，所述加氢催化蜡油或/和催化蜡油抽余油作
30 为难裂化原料油或/和易裂化原料油返回到步骤(1)或/和步骤(2)中。

在更优选的实施方案中，所述难裂化原料油选自或包括油浆、柴油、汽油、碳原子数为 4-8 的烃中的一种或一种以上的混合物；所述易

裂化原料油选自或包括石油烃和/或其它矿物油，其中石油烃选自减压瓦斯油、常压瓦斯油、焦化瓦斯油、脱沥青油、减压渣油、常压渣油中的一种或一种以上的混合物，其它矿物油为煤液化油、油砂油、页岩油中的一种或一种以上的混合物。所述汽油选自或包括本方法所得

5 催化裂解汽油、催化裂化汽油、直馏汽油、焦化汽油、热裂解汽油、热裂化汽油、加氢汽油中的一种或其中一种以上的混合物，其中催化裂化汽油、直馏汽油、焦化汽油、热裂解汽油、热裂化汽油、加氢汽油是来自本装置外的汽油。所述柴油选自或包括本方法所得催化裂解柴油、催化裂化柴油、直馏柴油、焦化柴油、热裂化柴油、加氢柴油

10 中的一种或其中一种以上的混合物，其中催化裂化柴油、直馏柴油、焦化柴油、热裂化柴油、加氢柴油是来自本装置外的柴油。所述碳原子数为 4~8 的烃可以是来自本发明的催化裂解方法，也可以来自常规催化裂化、焦化、热裂化、加氢等工艺。

在更优选的实施方案中，所述催化剂包括沸石、无机氧化物和任

15 选的粘土，各组分分别占催化剂总重量：沸石 1~50 重%、无机氧化物 5~99 重%、粘土 0~70 重%，其中沸石为中孔沸石和任选的大孔沸石，中孔沸石占沸石总重量的 51~100 重%，大孔沸石占沸石总重量的 0~49 重%，中孔沸石选自 ZSM 系列沸石和/或 ZRP 沸石，也可对上述中孔沸石用磷等非金属元素和/或铁、钴、镍等过渡金属元素进行改性，

20 有关 ZRP 更为详尽的描述参见 US5,232,675，ZSM 系列沸石选自 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48 和其它类似结构的沸石之中的一种或一种以上的混合物，有关 ZSM-5 更为详尽的描述参见 US3,702,886。大孔沸石选自 Y 系列沸石，包括稀土 Y (REY)、稀土氢 Y (REHY)、不同方法得到的超稳 Y、高硅 Y。无

25 机氧化物作为粘接剂，选自二氧化硅 (SiO_2) 和/或三氧化二铝 (Al_2O_3)。粘土作为基质 (即载体)，选自高岭土和/或多水高岭土。每个反应器内的催化裂解催化剂可以相同，也可以不同。

在更优选的实施方案中，步骤 (3) 所述反应油气经分离还可得到馏程为 180~260℃ 的馏分，该馏分作为难裂化原料油或/和易裂化原料

30 油返回到步骤 (1) 或/和步骤 (2) 中。所述馏程范围为 180~260℃ 的馏分可以来自本发明的催化裂解方法，也可以来自常规催化裂化、焦化、热裂化和加氢等工艺，同时包括任何富含单环芳烃的馏分。

在更优选的实施方案中，所述反应器选自提升管、等线速的流化床、等直径的流化床、上行式输送线、下行式输送线中的一种或一种以上的组合，或同一种反应器两个或两个以上的组合，所述组合包括串联或/和并联，其中提升管是常规的等直径的提升管或者各种形式变径的提升管。其中流化床的气速为 0.1 米/秒~2 米/秒，提升管的气速为 2 米/秒~30 米/秒（不计催化剂）。

本发明的最佳实施方式是在一种变径提升管反应器中进行，关于该反应器更为详细的描述参见 CN1237477A。

为了增加反应下游区的剂油比，提高催化剂的催化活性，可通过补充热或冷的再生催化剂、半再生催化剂、待生的催化剂、新鲜催化剂。冷却的再生催化剂和冷却的半再生催化剂是待生催化剂分别经两段再生和一段再生后冷却得到的，再生催化剂碳含量为 0.1 重%以下，最好为 0.05 重%以下，半再生催化剂碳含量为 0.1 重%~0.9 重%，最好碳含量为 0.15 重%~0.7 重%；待生催化剂碳含量为 0.9 重%以上，最好碳含量为 0.9 重%~1.2 重%。

从反应产物中分离丙烯等方法与本领域普通技术人员熟知的方法相同；分离所述的 180~260℃的馏分，优选 190~250℃的馏分可以在现有的 FCC 分馏塔内进行分离也可在单独分馏塔内分离；大于 250℃或 260℃的催化蜡油（或大于 330℃的催化蜡油）中的重芳烃和非芳烃的分离可以采用催化蜡油抽提装置，或者大于 250℃或 260℃的馏分（或大于 330℃的馏分）作为催化裂化装置的原料油，或者大于 250℃或 260℃的催化蜡油（或大于 330℃的催化蜡油）加氢方式采用催化蜡油加氢装置。

催化蜡油抽提溶剂选自二甲亚砜、糠醛、二甲基甲酰胺、单乙醇胺、乙二醇、1,2-丙二醇等物质中的一种或一种以上的混合物。抽提过程溶剂回收循环使用。抽提温度为 40~120℃，溶剂与原料之间的体积比为 0.5~5.0。抽出物为目的产物之一重芳烃，催化蜡油抽余油即非芳烃作为催化裂解的原料之一。

催化蜡油加氢是在氢气存在情况下，与加氢处理催化剂接触，在氢分压 3.0~20.0MPa、反应温度 300~450℃、氢油体积比 300~2000v/v、体积空速 0.1~3.0h⁻¹的反应条件下进行加氢处理所得。加氢催化蜡油作为催化裂解装置的原料油。

该技术方案将催化裂解和催化蜡油芳烃溶剂抽提和催化蜡油加氢等工艺有机结合，从氢含量较低的重质原料最大限度地生产高辛烷值汽油低碳烯烃，尤其是丙烯。本发明与现有技术相比具有下列技术效果：

- 5 1、丙烯产率和丙烯在液化气中的选择性大幅度增加，丙烯产率高达 27 重%。
- 2、汽油产率明显地增加，汽油辛烷值明显地改善；
- 3、在丙烯产率大幅度增加的情况下，干气产率和焦炭明显地降低。
- 4、轻质油收率明显地增加，油浆产率明显地降低，从而石油资源
- 10 利用效率得到改善。
- 5、加氢处理装置操作周期得到明显地提高。

附图说明

图 1 是本发明的第一种实施方案的催化转化方法的示意图。

15 图 2 是本发明的第二种实施方案的催化裂解方法的示意图。

图 3 是本发明的第三种实施方案的催化裂解方法的示意图，其为本发明提供的制取丙烯和高辛烷值汽油的催化转化方法流程示意图。

上述附图意在示意性地说明本发明而非限制本发明。

20 具体实施方式

下面结合附图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。

图 1 是本发明的第一种实施方案的催化转化方法的示意图。

其工艺流程如下：

- 25 预提升介质经管线 1 由提升管反应器 2 底部进入，来自管线 16 的再生催化剂在预提升介质的提升作用下沿提升管向上加速运动，部分原料油经管线 3 与来自管线 4 的雾化蒸汽一起注入提升管 2 反应区 I 的底部，与提升管反应器已有的物流混合，原料油在热的催化剂上发生裂化反应，并向上加速运动。部分原料油经管线 5 与来自管线 6 的
- 30 雾化蒸汽一起注入提升管 2 反应区 I 的中上部，与提升管反应器已有的物流混合，原料油在较低的含有一定炭的催化剂上发生裂化反应，并向上加速运动进入反应区 II 继续反应，生成的反应产物油气和失活的

待生催化剂经管线 7 进入沉降器 8 中的旋风分离器，实现待生催化剂与反应产物油气的分离，反应产物油气进入集气室 9，催化剂细粉由料腿返回沉降器。沉降器中待生催化剂流向汽提段 10，与来自管线 11 的蒸汽接触。从待生催化剂中汽提出的反应产物油气经旋风分离器后进入集气室 9。汽提后的待生催化剂经斜管 12 进入再生器 13，主风经管线 14 进入再生器，烧去待生催化剂上的焦炭，使失活的待生催化剂再生，烟气经管线 15 进入烟机。再生后的催化剂经斜管 16 进入提升管。

集气室 9 中的反应产物油气经过大油气管线 17，进入后续的分系统 18，分离得到的液化气经管线 20 引出；分离得到的汽油经管线 21 引出；分离得到的干气经管线 19 引出；分离得到的柴油经管线 22 引出；分离得到的催化蜡油经管线 23 引出。其中各馏分馏程根据炼厂实际需要进行调节。

图 2 是本发明的第二种实施方案的催化裂解方法示意图。

其工艺流程如下：

预提升介质经管线 1 由提升管反应器 2 底部进入，来自管线 16 的再生催化剂在预提升介质的提升作用下沿提升管向上加速运动，难裂化原料油经管线 3 与来自管线 4 的雾化蒸汽一起注入提升管 2 反应区 I 的底部，与提升管反应器已有的物流混合，难裂化原料油在热的催化剂上发生裂化反应，并向上加速运动。易裂化原料油经管线 5 与来自管线 6 的雾化蒸汽一起注入提升管 2 反应区 I 的中上部，与提升管反应器已有的物流混合，易裂化原料油在较低的含有一定炭的催化剂上发生裂化反应，并向上加速运动进入反应区 II 继续反应，生成的反应产物油气和失活的待生催化剂经管线 7 进入沉降器 8 中的旋风分离器，实现待生催化剂与反应产物油气的分离，反应产物油气进入集气室 9，催化剂细粉由料腿返回沉降器。沉降器中待生催化剂流向汽提段 10，与来自管线 11 的蒸汽接触。从待生催化剂中汽提出的反应产物油气经旋风分离器后进入集气室 9。汽提后的待生催化剂经斜管 12 进入再生器 13，主风经管线 14 进入再生器，烧去待生催化剂上的焦炭，使失活的待生催化剂再生，烟气经管线 15 进入烟机。再生后的催化剂经斜管 16 进入提升管。

集气室 9 中的反应产物油气经过大油气管线 17，进入后续的分系统 18，分离得到的丙烯经管线 219 引出；分离得到的丙烷经管线 228

引出；而碳四烯烃经管线 220 引出，部分碳四烯烃返回提升管反应器 2；催化裂解干气经管线 221 引出；馏程为 180~260℃的馏分经管线 222 引出返回提升管 2；馏程为 260~330℃的柴油馏分可经管线 229 引出，也可与催化蜡油一起引出进入催化蜡油抽提单元；催化蜡油原料经管线 223 引出到催化蜡油抽提单元 224，分离出的重芳烃经管线 226 引出，催化蜡油抽余油经管线 225 返回提升管 2；催化裂解 C5-180℃的高辛烷值汽油经管线 227 引出。其中各馏分馏程根据炼厂实际需要进行调节。

图 3 是本发明的第三种实施方案的催化裂解方法示意图。

其工艺流程如下：

预提升介质经管线 1 由提升管反应器 2 底部进入，来自管线 16 的再生催化剂在预提升介质的提升作用下沿提升管向上加速运动，难裂化原料油经管线 3 与来自管线 4 的雾化蒸汽一起注入提升管 2 反应区 I 的底部，与提升管反应器已有的物流混合，难裂化原料油在热的催化剂上发生裂化反应，并向上加速运动。易裂化原料油经管线 5 与来自管线 6 的雾化蒸汽一起注入提升管 2 反应区 I 的中上部，与提升管反应器已有的物流混合，易裂化原料油在较低的含有一定炭的催化剂上发生裂化反应，并向上加速运动进入反应区 II 继续反应，生成的油气和失活的待生催化剂经管线 7 进入沉降器 8 中的旋风分离器，实现待生催化剂与油气的分离，油气进入集气室 9，催化剂细粉由料腿返回沉降器。沉降器中待生催化剂流向汽提段 10，与来自管线 11 的蒸汽接触。从待生催化剂中汽提出的油气经旋风分离器后进入集气室 9。汽提后的待生催化剂经斜管 12 进入再生器 13，主风经管线 14 进入再生器，烧去待生催化剂上的焦炭，使失活的待生催化剂再生，烟气经管线 15 进入烟机。再生后的催化剂经斜管 16 进入提升管。

集气室 9 中的反应产物油气经过大油气管线 17，进入后续的分系统 18，分离得到的丙烯经管线 319 引出，分离得到的丙烷经管线 328 引出，而碳四烃经管线 320 引出，也可以返回提升管 2 的反应区 I 底部，催化裂解干气经管线 321 引出，催化裂解汽油经管线 327 引出，馏程为 180~260℃的馏分经管线 322 返回提升管 2 的反应区 I 底部，馏程 >260℃的馏分经管线 323 进入加氢处理单元 324，分离出轻组分经管线 325 引出，加氢重油经管线 326 返回提升管 2 的反应区 I 中上部。

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。

实施例中所用的原料油为 VGO，其性质如表 1 所示。实施例中所用的抽提溶剂为糠醛。

5 实施例中所用的催化裂解催化剂制备方法简述如下：

1)、将 20gNH₄Cl 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g (干基) 晶化产品 ZRP-1 沸石 (齐鲁石化公司催化剂厂生产，SiO₂/Al₂O₃=30，稀土含量 RE₂O₃ = 2.0 重 %)，在 90℃ 交换 0.5h 后，过滤得滤饼；加入 4.0gH₃PO₄ (浓度 85%) 与 4.5gFe(NO₃)₃ 溶于 90g 水中，与滤饼混合浸渍烘干；接着在 550℃ 温度下焙烧处理 2 小时得到含磷和铁的 MFI 结构中孔沸石，其元素分析化学组成为

0.1Na₂O·5.1Al₂O₃·2.4P₂O₅·1.5Fe₂O₃·3.8RE₂O₃·88.1SiO₂。

2)、用 250kg 脱阳离子水将 75.4kg 多水高岭土 (苏州瓷土公司工业产品，固含量 71.6m %) 打浆，再加入 54.8kg 拟薄水铝石 (山东铝厂工业产品，固含量 63m %)，用盐酸将其 PH 调至 2-4，搅拌均匀，在 60-70℃ 下静置老化 1 小时，保持 PH 为 2-4，将温度降至 60℃ 以下，加入 41.5Kg 铝溶胶 (齐鲁石化公司催化剂厂产品，Al₂O₃ 含量为 21.7m %)，搅拌 40 分钟，得到混合浆液。

3)、将步骤 1) 制备的含磷和铁的 MFI 结构中孔沸石 (干基为 22.5 kg) 以及 DASY 沸石 (齐鲁石化公司催化剂厂工业产品，晶胞常数为 2.445-2.448nm，干基为 2.0kg) 加入到步骤 2) 得到的混合浆液中，搅拌均匀，喷雾干燥成型，用磷酸二氢铵溶液 (磷含量为 1m %) 洗涤，洗去游离 Na⁺，干燥即得催化裂解催化剂样品，该催化剂的组成为 18 重 % 含磷和铁的 MFI 结构中孔沸石、2 重 % DASY 沸石、28 重 % 拟薄水铝石、7 重 % 铝溶胶和余量高岭土。

实施例 1

该实施例按照图 1 的流程进行试验，原料油 A 直接作为催化裂解的原料油，在提升管反应器的中型装置上进行试验，原料油 A 进入反应区 I。反应温度 530℃、重时空速 30h⁻¹，催化剂与原料油的重量比为 10，水蒸汽与原料油的重量比为 0.15 条件下进行裂化反应，反应产物油气和带炭待生的催化剂在沉降器分离，产品在分离系统按馏程进行

切割，从而得到丙烯、汽油和催化蜡油等产物。操作条件和产品分布列于表 2。

从表 2 可以看出，丙烯产率高达 18.29 重%；干气产率仅为 2.36 重%；焦炭产率仅为 3.95 重%，催化蜡油产率为 30.12 重%，催化蜡油
5 的氢含量为 11.08 重%。

实施例 2

该实施例按照附图 2 的流程进行试验，原料油 A 直接作为催化裂解的原料油，在由提升管反应器的中型装置上进行试验，易裂化原料
10 油进入反应区 I 中上部，难裂化原料油进入反应区 I 底部，在反应区 I 底部，难裂化原料油在反应温度 640°C 、重时空速 180h^{-1} ，催化裂解催化剂与难裂化原料油的重量比 60，水蒸汽与难裂化原料油的重量比为 0.20 条件下进行裂化反应；在反应区 I 中上部，易裂化原料油在反应温
15 度 580°C 、重时空速 60h^{-1} ，催化裂解催化剂与易裂化原料油的重量比 10，水蒸汽与易裂化原料油的重量比为 0.15 条件下进行裂化反应，在反应区 II，反应物流油在反应温度 540°C 、重时空速 30h^{-1} ，水蒸汽与易裂化原料油的重量比为 0.15 条件下进行裂化反应，反应产物油气和待生的催化剂在沉降器分离，产品在分离系统按馏程进行切割，从而
20 得到丙烯和汽油，部分碳四烯烃和 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 的馏分进行再裂化，催化蜡油（其产率为 28.45 重%，氢含量为 11.01 重%。）经糠醛抽提，抽提温度为 100°C ，溶剂与催化蜡油之间的体积比为 3.0，分出非芳烃和重芳烃，催化蜡油抽余油即非芳烃与易裂化原料油混合进入提升管反应器。操作条件和产品分布列于表 3。

从表 3 可以看出，丙烯产率高达 29.02 重%，汽油产率为 33.71 重
25 %，研究法辛烷值（RON）高达 96.0，马达法辛烷值（MON）为 84.0。

实施例 3

该实施例与实施例 2 的试验装置相同，原料油 B 直接作为催化裂解的原料油，在由提升管反应器的中型装置上进行试验，易裂化原料
30 油进入反应区 I 中上部，难裂化原料油进入反应区 I 底部，在反应区 I 底部，难裂化原料油在反应温度 640°C 、重时空速 180h^{-1} ，催化裂解催化剂与难裂化原料油的重量比 60，水蒸汽与难裂化原料油的重量比为

0.20 条件下进行裂化反应；在反应区 I 中上部，易裂化原料油在反应温度 580℃、重时空速 60 h⁻¹，催化裂解催化剂与易裂化原料油的重量比 10，水蒸汽与易裂化原料油的重量比为 0.15 条件下进行裂化反应，另外，从汽提段补充部分已汽提的待生催化剂进入反应区 II 底部，以降低反应区 II 的温度和反应重时空速。在反应区 II，油气在反应温度 530℃、重时空速 20 h⁻¹，水蒸汽与易裂化原料油的重量比为 0.15 条件下进行裂化反应，油气和待炭的催化剂在沉降器分离，产品在分离系统按馏程进行切割，从而得到丙烯和汽油，部分碳四烯烃和 190~250℃的馏分进行再裂化，催化蜡油（其产率为 32.83 重%，氢含量为 10.98 重%。）经糠醛抽提，抽提温度为 100℃，溶剂与催化蜡油之间的体积比为 3.0，分出非芳烃和重芳烃，催化蜡油抽余油即非芳烃与原料油混合进入提升管反应器。操作条件和产品分布列于表 3。

从表 3 可以看出，丙烯产率高达 28.01 重%，汽油产率高达 35.20 重%，RON 高达 97.1，MON 高达为 85.0。

实施例 4

该实施例按照附图 3 的流程进行试验，原料油 A 直接作为催化裂解的原料油，在由提升管反应器的中型装置上进行试验，易裂化原料油进入反应区 I 中上部，难裂化原料油进入反应区 I 底部，在反应区 I 底部，难裂化原料油在反应温度 640℃、重时空速 180 h⁻¹，催化裂解催化剂与难裂化原料油的重量比 60，水蒸汽与难裂化原料油的重量比为 0.20 条件下进行裂化反应；在反应区 I 中上部，易裂化原料油在反应温度 580℃、重时空速 60 h⁻¹，催化裂解催化剂与易裂化原料油的重量比 10，水蒸汽与易裂化原料油的重量比为 0.15 条件下进行裂化反应，在反应区 II，反应物流油气在反应温度 540℃、重时空速 30 h⁻¹，水蒸汽与易裂化原料油的重量比为 0.15 条件下进行裂化反应，反应产物油气和待生的催化剂在沉降器分离，产品在分离系统按馏程进行切割，从而得到丙烯和汽油，部分碳四烃、馏程为 180~260℃的馏分进行再裂化，馏程>260℃的催化蜡油（其产率为 28.46 重%，氢含量为 11.01 重%。）经加氢处理，在氢分压 18.0MPa、反应温度 350℃、氢油体积比 1500v/v、体积空速 1.5h⁻¹ 的反应条件下进行加氢处理，加氢后的加氢催化蜡油循环回上述中型催化裂化装置。操作条件和产品分布列于表

4.

从表 4 可以看出, 丙烯产率高达 30.02 重%, 干气产率仅为 3.32 重%, 液体收率为 90.68 重%。

5 实施例 5

该实施例与实施例 4 的试验装置相同, 原料油 B 直接作为催化裂解的原料油, 在由提升管反应器的中型装置上进行试验, 易裂化原料油进入反应区 I 中上部, 难裂化原料油进入反应区 I 底部, 在反应区 I 底部, 难裂化原料油在反应温度 640°C 、重时空速 180 h^{-1} , 催化裂解催化剂与难裂化原料油的重量比 60, 水蒸汽与难裂化原料油的重量比为 0.20 条件下进行裂化反应; 在反应区 I 中上部, 易裂化原料油在反应温度 580°C 、重时空速 60 h^{-1} , 催化裂解催化剂与易裂化原料油的重量比 10, 水蒸汽与易裂化原料油的重量比为 0.15 条件下进行裂化反应, 另外, 从汽提段补充部分已汽提的待生催化剂进入反应区 II 底部, 以降低反应区 II 的温度和反应重时空速。在反应区 II, 油气在反应温度 530°C 、重时空速 20 h^{-1} , 水蒸汽与易裂化原料油的重量比为 0.15 条件下进行裂化反应, 油气和待炭的催化剂在沉降器分离, 产品在分离系统按馏程进行切割, 从而得到丙烯和汽油, 部分碳四烃、馏程为 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 的馏分进行再裂化, 馏程 $>260^{\circ}\text{C}$ 的催化蜡油 (其产率为 32.56 重%, 氢含量为 10.97 重%) 经加氢处理, 在氢分压 10.0 MPa、反应温度 450°C 、氢油体积比 500v/v、体积空速 0.5 h^{-1} 的反应条件下进行加氢处理, 加氢后的加氢催化蜡油循环回上述中型催化裂化装置。操作条件和产品分布列于表 4。

从表 4 可以看出, 丙烯产率高达 27.55 重%, 干气产率仅为 3.16 重%, 液体收率为 90.64 重%。

表 1

	实施例 1、2、4	实施例 3、5
原料油编号	A	B
原料油性质		
密度 (20℃), g/cm ³	0.8886	0.9134
硫含量, ppm	4700	5800
氮含量, ppm	1600	2900
芳烃, 重%	26.3	32.6
C, 重%	86.46	86.23
H, 重%	12.86	12.69
馏程 (ASTM D-1160), °C		
IBP	312	327
10 %	361	363
30 %	412	409
50%	452	450
70 %	478	482
90 %	506	504
95%	532	526
EP	546	542

表 2

	实施例 1
原料油编号	A
操作条件	
反应温度, °C	530
重时空速, h ⁻¹	30
水蒸汽/原料油的重量比	0.15
剂油比, m/m	10
产品分布, 重%	
干气	2.36
液化气	39.68
丙烯	18.29
汽油	21.53
柴油	2.36
催化蜡油	30.12
氢含量, 重%	11.08
馏程, °C	
初馏点	263
干点	554
焦炭	3.95
合计	100.00

表 3

	实施例 2	实施例 3
原料油编号	A	B
催化裂解单元		
操作条件		
提升管出口温度, °C	530	520
提升管反应区II		
反应温度, °C	540	530
重时空速, h ⁻¹	30	20
水蒸汽/原料油的重量比	0.15	0.15
提升管反应区I		
平均温度, °C	640/580	640/580
剂油比, m/m	60/10	60/10
重时空速, h ⁻¹	180 /60	180 /60
水蒸汽/原料油的重量比	0.20/0.15	0.20/0.15
溶剂抽提单元		
温度, °C	100	100
溶剂比, v/v	3.0	3.0
产品分布, 重%		
干气	3.86	3.46
液化气	50.23	48.16
丙烯	29.02	28.01
汽油	33.71	35.20
重芳烃	5.15	6.01
焦炭	7.05	7.17
合计	100.00	100.00
汽油辛烷值		
RON	96.0	97.1
MON	84.0	85.0

表 4

	实施例 4	实施例 5
原料油编号	A	B
催化裂解单元		
操作条件		
提升管出口温度, °C	530	520
提升管反应区II		
反应温度, °C	540	530
重时空速, h ⁻¹	30	20
水蒸汽/原料油的重量比	0.15	0.15
提升管反应区I		
平均温度, °C	640/580	640/580
剂油比, m/m	60/10	60/10
重时空速, h ⁻¹	180 /60	180 /60
水蒸汽/原料油的重量比	0.20/0.15	0.20/0.15
加氢处理单元		
氢分压, MPa	18.0	10.0
反应温度, °C	350	450
氢油体积比, v/v	1500	500
体积空速, h ⁻¹	1.5	0.5
产品分布, m%		
干气	3.32	3.16
液化气	51.23	48.12
丙烯	30.02	27.55
汽油	31.12	33.05
柴油	8.33	9.47
焦炭	6.0	6.2
合计	100.00	100.00

权 利 要 求

1. 一种催化转化方法，其中原料油在反应器内与富含中孔沸石的催化剂接触进行反应，其特征是反应温度、重时空速、催化剂与原料油重量比足以使反应得到包含占原料油 12~60 重%催化蜡油的反应产物，其中所述重时空速为 $25 \sim 100 \text{h}^{-1}$ ，所述反应温度为 $450 \sim 600^\circ\text{C}$ ，所述催化剂与原料油重量比为 1~30。

2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述原料油选自或包括石油烃和/或其它矿物油，其中石油烃选自减压瓦斯油、常压瓦斯油、焦化瓦斯油、脱沥青油、减压渣油、常压渣油中的一种或一种以上的混合物，其它矿物油为煤液化油、油砂油、页岩油中的一种或一种以上的混合物。

3. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述催化剂包括沸石、无机氧化物和任选的粘土，各组分分别占催化剂总重量：沸石 1~50 重%、无机氧化物 5~99 重%、粘土 0~70 重%，其中沸石为中孔沸石和任选的大孔沸石，中孔沸石占沸石总重量的 51~100 重%，大孔沸石占沸石总重量的 0~49 重%，中孔沸石选自 ZSM 系列沸石和/或 ZRP 沸石，大孔沸石选自 Y 系列沸石。

4. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述反应器选自提升管、等线速的流化床、等直径的流化床、上行式输送线、下行式输送线中的一种或一种以上的组合，或同一种反应器两个或两个以上的组合，所述组合包括串联或/和并联，其中提升管是常规的等直径的提升管或者各种形式变径的提升管。

5. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于在一个位置将所述原料油引入反应器内，或在一个以上相同或不同高度的位置将所述原料油引入反应器内。

6. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于反应温度为 $460 \sim 580^\circ\text{C}$ ，重时空速为 $30 \sim 80 \text{h}^{-1}$ 、催化剂与原料油重量比为 2~15。

7. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于反应温度为 $480 \sim 540^\circ\text{C}$ 。

8. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于重时空速为 $40 \sim 60 \text{h}^{-1}$ 。

9. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于催化剂与原料油重量比为 3~14。

10. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于所述反应在压力为 0.10MPa ~ 1.0MPa 下进行。

11. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于所述方法还包括将反应产物和催化剂进行分离, 催化剂经汽提、烧焦再生后返回反应器, 分离后的产物包括丙烯、高辛烷值汽油和催化蜡油。

12. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于所述催化蜡油为初馏点不小于 260℃ 的馏分, 氢含量不低于 10.5 重%。

13. 按照权利要求 10 的方法, 其特征在于所述催化蜡油为初馏点不小于 330℃ 的馏分, 氢含量不低于 10.8 重%。

14. 一种催化转化方法, 其中原料油在反应器内与富含中孔沸石的催化剂接触进行反应, 其特征是

(1) 原料油包括难裂化原料油和易裂化原料油, 在一个位置将所述原料油引入反应器内, 或在一个以上相同或不同高度的位置将所述原料油引入反应器内,

(2) 难裂化原料油在反应器内不晚于易裂化原料油进行反应,

(3) 反应温度、重时空速、催化剂与原料油的重量比足以使反应得到包含占易裂化原料油 12 ~ 60 重% 催化蜡油的反应产物,

(4) 易裂化原料油的所述重时空速为 5-100h⁻¹。

15. 按照权利要求 14 的方法, 其特征在于所述难裂化原料油选自或包括油浆、柴油、汽油、碳原子数为 4-8 的烃中的一种或一种以上的混合物。

16. 按照权利要求 14 的方法, 其特征在于所述易裂化原料油选自或包括石油烃和/或其它矿物油, 其中石油烃选自减压瓦斯油、常压瓦斯油、焦化瓦斯油、脱沥青油、减压渣油、常压渣油中的一种或一种以上的混合物, 其它矿物油为煤液化油、油砂油、页岩油中的一种或一种以上的混合物。

17. 按照权利要求 14 的方法, 其特征在于所述催化剂包括沸石、无机氧化物和任选的粘土, 各组分分别占催化剂总重量: 沸石 1 ~ 50 重%、无机氧化物 5 ~ 99 重%、粘土 0 ~ 70 重%, 其中沸石为中孔沸石和任选的大孔沸石, 中孔沸石占沸石总重量的 51 ~ 100 重%, 大孔沸石占沸石总重量的 0 ~ 49 重%, 中孔沸石选自 ZSM 系列沸石和/或 ZRP 沸石, 大孔沸石选自 Y 系列沸石。

18. 按照权利要求 14 的方法, 其特征在于所述反应器选自提升管、等线速的流化床、等直径的流化床、上行式输送线、下行式输送线中的一种或一种以上的组合, 或同一种反应器两个或两个以上的组合, 所述组合包括串联或/和并联, 其中提升管是常规的等直径的提升管或者各种形式变径的提升管。

19. 按照权利要求 14 的方法, 其特征在于难裂化原料油的反应条件为: 反应温度 $600 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 、重时空速 $100 \sim 800 \text{ h}^{-1}$ 、反应压力 $0.10 \sim 1.0 \text{ MPa}$ 、催化剂与难裂化原料油的重量比 $30 \sim 150$, 水蒸汽与难裂化原料油的重量比为 $0.05 \sim 1.0$ 。

20. 按照权利要求 14 的方法, 其特征在于易裂化原料油的反应条件为: 反应温度 $450 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、重时空速 $5 \sim 100 \text{ h}^{-1}$ 、反应压力 $0.10 \sim 1.0 \text{ MPa}$ 、催化剂与易裂化原料油的重量比 $1.0 \sim 30$, 水蒸汽与易裂化原料油的重量比为 $0.05 \sim 1.0$ 。

21. 按照权利要求 14 的方法, 其特征在于易裂化原料油的反应温度为 $460 \sim 560^{\circ}\text{C}$ 。

22. 按照权利要求 14 的方法, 其特征在于重时空速为 $10 \sim 90 \text{ h}^{-1}$ 。

23. 按照权利要求 14 的方法, 其特征在于催化剂与原料油重量比为 $1 \sim 14$ 。

24. 按照权利要求 14 的方法, 其特征在于所述方法还包括将反应产物和催化剂进行分离, 催化剂经汽提、烧焦再生后返回反应器, 分离后的产物包括丙烯、高辛烷值汽油和催化蜡油。

25. 按照权利要求 14 的方法, 其特征在于所述催化蜡油为初馏点不小于 260°C 的馏分, 氢含量不低于 $10.5 \text{ 重}\%$ 。

26. 按照权利要求 25 的方法, 其特征在于所述催化蜡油为初馏点不小于 330°C 的馏分, 氢含量不低于 $10.8 \text{ 重}\%$ 。

27. 一种制取丙烯和高辛烷值汽油的催化转化方法, 其特征在于该方法包括下列步骤:

(1) 含难裂化原料油的原料先与富含中孔沸石的催化剂接触, 在反应温度 $600 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 、重时空速 $100 \sim 800 \text{ h}^{-1}$ 、反应压力 $0.10 \sim 1.0 \text{ MPa}$ 、催化剂与难裂化原料油的重量比 $30 \sim 150$, 水蒸汽与难裂化原料油的重量比为 $0.05 \sim 1.0$ 的条件下进行裂化反应;

(2) 含难裂化原料油的反应物流再与易裂化原料油一起在反应温

度 450~600℃、重时空速 5~100 h⁻¹、反应压力 0.10~1.0MPa、催化剂与易裂化原料油的重量比 1.0~30, 水蒸汽与易裂化原料油的重量比为 0.05~1.0 的条件下进行裂化反应;

(3) 待生催化剂和反应油气通过旋风分离器分离; 任选地待生催化剂进入汽提器, 经汽提、烧焦再生后返回反应器; 反应油气经分离得到包含丙烯、高辛烷值汽油、催化蜡油的反应产物,

(4) 其中催化蜡油经加氢处理或/和芳烃抽提处理, 得到加氢催化蜡油或/和催化蜡油抽余油, 所述加氢催化蜡油或/和催化蜡油抽余油作为难裂化原料油或/和易裂化原料油返回到步骤(1)或/和步骤(2)中。

28. 按照权利要求 27 的方法, 其特征在于所述难裂化原料油选自或包括油浆、柴油、汽油、碳原子数为 4-8 的烃中的一种或一种以上的混合物; 所述易裂化原料油选自或包括石油烃和/或其它矿物油, 其中石油烃选自减压瓦斯油、常压瓦斯油、焦化瓦斯油、脱沥青油、减压渣油、常压渣油中的一种或一种以上的混合物, 其它矿物油为煤液化油、油砂油、页岩油中的一种或一种以上的混合物。

29. 按照权利要求 27 的方法, 其特征在于所述催化剂包括沸石、无机氧化物和任选的粘土, 各组分分别占催化剂总重量: 沸石 1~50 重%、无机氧化物 5~99 重%、粘土 0~70 重%, 其中沸石为中孔沸石和任选的大孔沸石, 中孔沸石占沸石总重量的 51~100 重%, 大孔沸石占沸石总重量的 0~49 重%, 中孔沸石选自 ZSM 系列沸石和/或 ZRP 沸石, 大孔沸石选自 Y 系列沸石。

30. 按照权利要求 27 的方法, 其特征在于所述催化蜡油为初馏点不小于 260℃的馏分, 氢含量不低于 10.5 重%。

31. 按照权利要求 30 的方法, 其特征在于所述催化蜡油为初馏点不小于 330℃的馏分, 氢含量不低于 10.8 重%。

32. 按照权利要求 27 的方法, 其特征在于步骤(3)所述反应油气经分离还可得到馏程为 180~260℃的馏分, 该馏分作为难裂化原料油或/和易裂化原料油返回到步骤(1)或/和步骤(2)中。

33. 按照权利要求 29 的方法, 其特征在于所述催化剂中孔沸石占沸石总重量的 70 重%-100 重%。

34. 按照权利要求 27 的方法, 其特征在于所述反应器选自提升管、等线速的流化床、等直径的流化床、上行式输送线、下行式输送线中

的一种或一种以上的组合，或同一种反应器两个或两个以上的组合，所述组合包括串联或/和并联，其中提升管是常规的等直径的提升管或者各种形式变径的提升管。

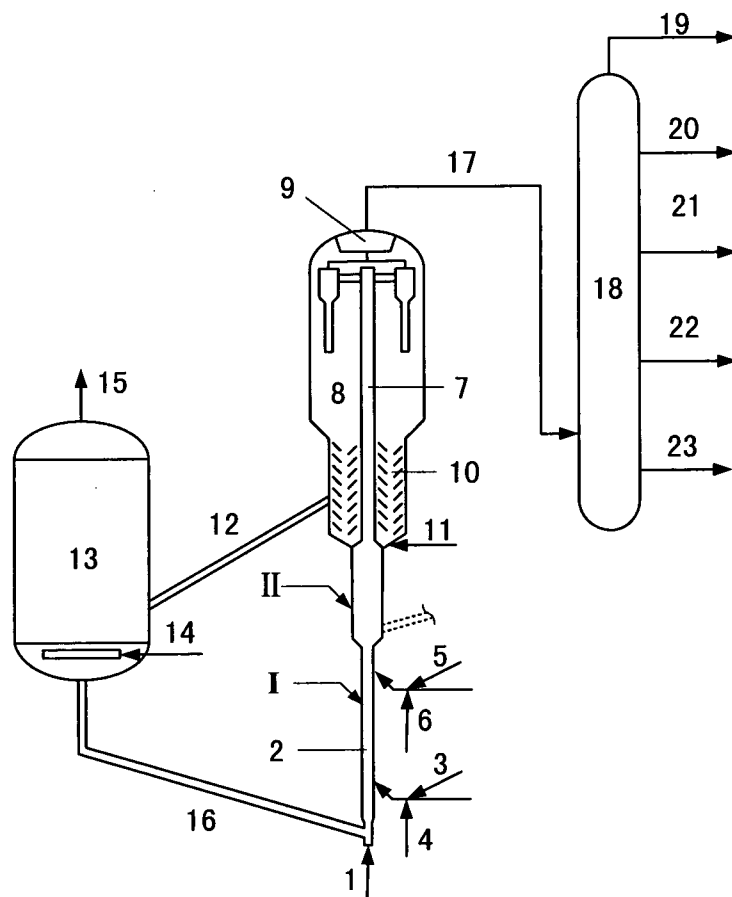


图 1

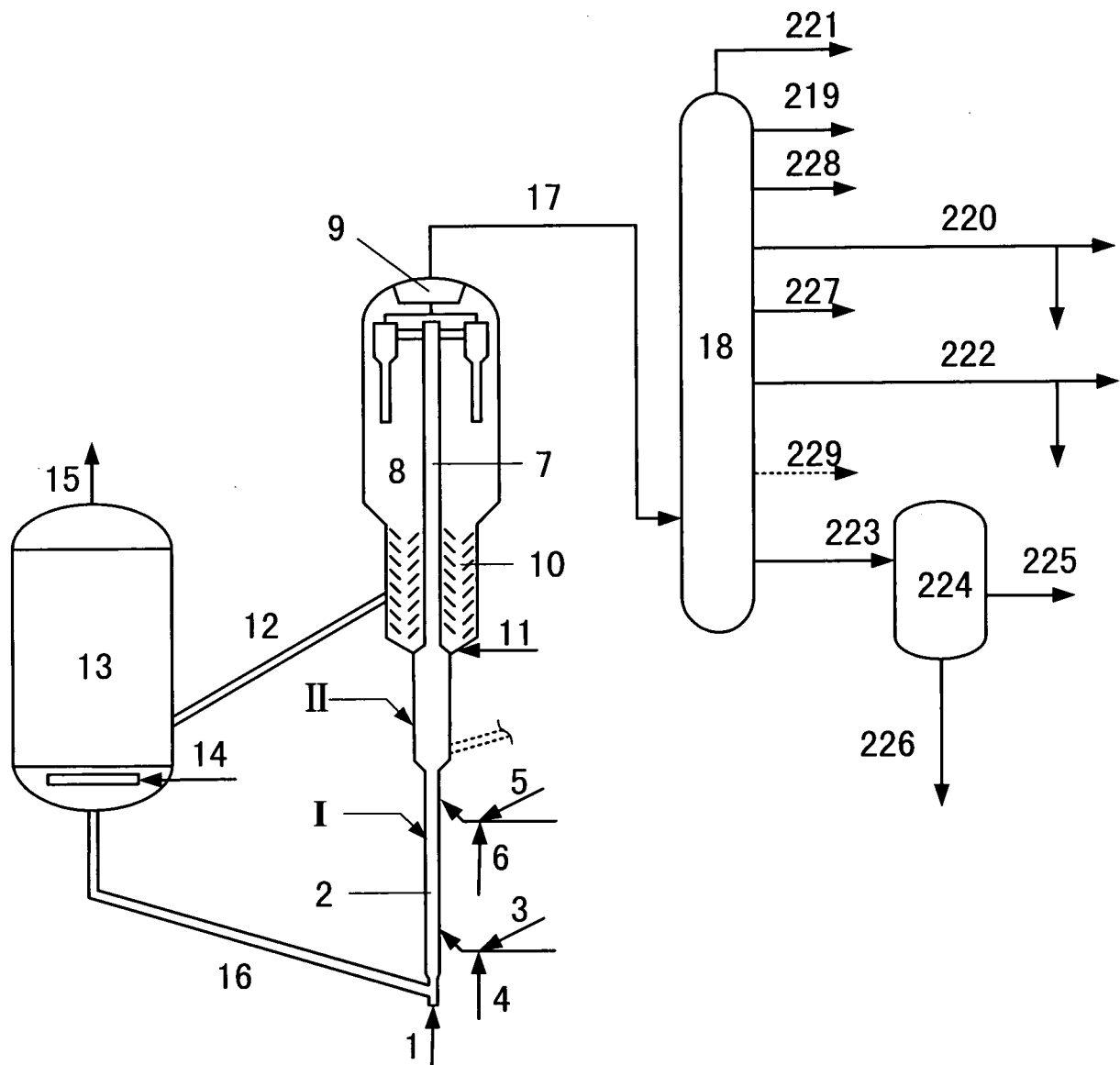


图 2

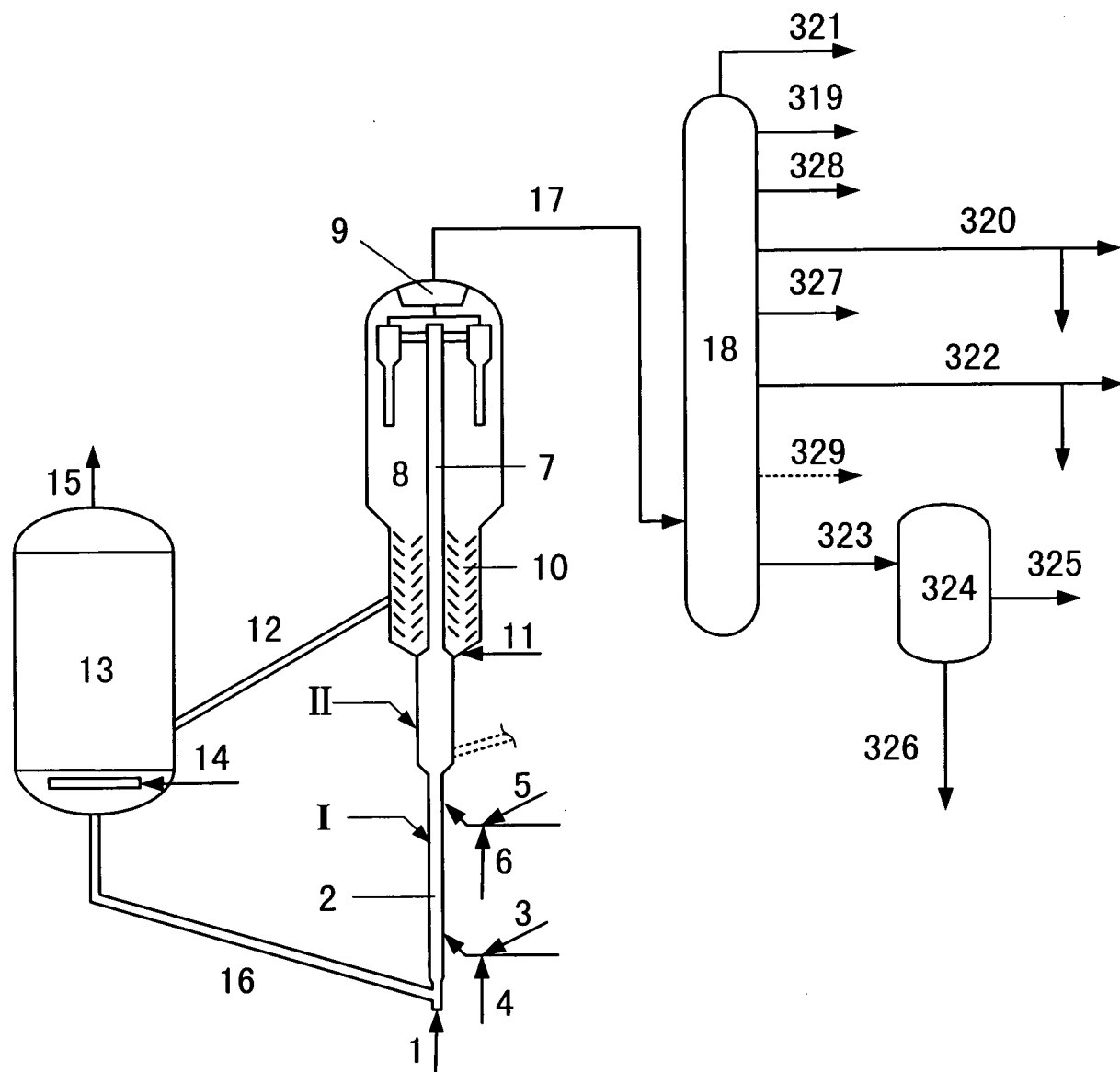


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/001439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C10G 11/-; B01J 29/-; C07C4/-; C07C11/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS; CNKI; WPI; EPODOC; PAJ

PROPYLENE, PROPENE, ETHYLENE, ETHENE, ZEOLITE?, ZRP, MFI, ZSM, CRACK, CRACKING

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1085885 A (CHINA PETRO-CHEMICAL CORP. et al.), 27 Apr. 1994 (27.04.1994), the whole document, especially page 3, lines 18-21; page 6, line 14-page 7, line 1; examples 3-5	1-13
Y		14-34
Y	CN 1215041 A (CHINA PETRO-CHEMICAL CORP. et al.), 28 Apr. 1999 (28.04.1999), the whole document, especially page 2, line 16-page 3, line 13	14-34
X	CN 1721506 A (CHINA PETRO-CHEMICAL CORP. et al.), 18 Jan. 2006 (18.01.2006), the whole document	1-13
Y		14-34

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 Oct. 2008 (08.10.2008)

Date of mailing of the international search report

30 Oct. 2008 (30.10.2008)

Name and mailing address of the ISA/CN

The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088

Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Zhao, Fengge

Telephone No. (86-10)62084573

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2008/001439

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1085885 A	27.04.1994	NL 9300448 A	16.05.1994
		US 5326465 A	05.07.1994
		JP 9324182 A	16.12.1997
		JP 2895732 B2	24.05.1999
		NL 193835 B	01.08.2000
CN 1215041 A	28.04.1999	EP 0911308 A1	28.04.1999
		JP 11193250 A	21.07.1999
		US 2001056216 A1	27.12.2001
		US 6420621 B2	16.07.2002
		EP 0911308 B1	27.11.2002
		DE 69809685 E	09.01.2003
		CN 1056595 C	20.09.2000
		JP 3953208 B2	08.08.2007
CN 1721506 A	18.01.2006	WO 2005094992 A1	13.10.2005
		CN 1676578 A	05.10.2005
		CN 1676579 A	05.10.2005
		CN 1721072 A	18.01.2006
		EP 1762299 A1	14.03.2007
		CN 1292051 C	27.12.2006
		CN 1292052 C	27.12.2006
		BRPI 0509507 A	11.09.2007
		INCHENP 200603973 E	27.07.2007
		JP 2007530266 T	01.11.2007
		US 2007293714 A1	20.12.2007
		CN 1323136 C	27.06.2007
		CN 1332756 C	22.08.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/001439

(1) International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

C10G 11/00 (2006.01) i

C10G 11/02 (2006.01) n

B01J 29/40 (2006.01) n

B01J 29/08 (2006.01) n

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2008/001439

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C10G 11/-; B01J 29/-; C07C4/-; C07C11/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CPRS; CNKI; WPI; EPODOC; PAJ

PROPYLENE, PROPENE, ETHYLENE, ETHENE, ZEOLITE?, ZRP, MFI, ZSM, CRACK, CRACKING, 丙烯, 乙烯, 裂化, 裂解, 沸石

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 1085885 A (中国石油化工总公司等), 27.4 月 1994 (27.04.1994), 全文, 尤其是第 3 页 18-21 行, 第 6 页 14 行-第 7 页 1 行, 实施例 3-5	1-13
Y		14-34
Y	CN 1215041 A (中国石油化工总公司等), 28.4 月 1999 (28.04.1999), 全文, 尤其是第 2 页 16 行-第 3 页 13 行	14-34
X	CN 1721506 A (中国石油化工股份有限公司), 18.1 月 2006 (18.01.2006), 全文	1-13
Y		14-34

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

08.10 月 2008 (08.10.2008)

国际检索报告邮寄日期

30.10 月 2008 (30.10.2008)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

赵凤阁

电话号码: (86-10) 62084573

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2008/001439

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1085885 A	27.04.1994	NL 9300448 A	16.05.1994
		US 5326465 A	05.07.1994
		JP 9324182 A	16.12.1997
		JP 2895732 B2	24.05.1999
		NL 193835 B	01.08.2000
CN 1215041 A	28.04.1999	EP 0911308 A1	28.04.1999
		JP 11193250 A	21.07.1999
		US 2001056216 A1	27.12.2001
		US 6420621 B2	16.07.2002
		EP 0911308 B1	27.11.2002
		DE 69809685 E	09.01.2003
		CN 1056595 C	20.09.2000
		JP 3953208 B2	08.08.2007
CN 1721506 A	18.01.2006	WO 2005094992 A1	13.10.2005
		CN 1676578 A	05.10.2005
		CN 1676579 A	05.10.2005
		CN 1721072 A	18.01.2006
		EP 1762299 A1	14.03.2007
		CN 1292051 C	27.12.2006
		CN 1292052 C	27.12.2006
		BRPI 0509507 A	11.09.2007
		INCHENP 200603973 E	27.07.2007
		JP 2007530266 T	01.11.2007
		US 2007293714 A1	20.12.2007
		CN 1323136 C	27.06.2007
		CN 1332756 C	22.08.2007

(1) 按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C10G 11/00 (2006.01) i

C10G 11/02 (2006.01) n

B01J 29/40 (2006.01) n

B01J 29/08 (2006.01) n