



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102137914 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 26

(21) 申请号 200980133597. 4

C07C 11/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 07. 29

C10G 11/18 (2006. 01)

C10G 69/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

08/04759 2008. 08. 29 FR

(56) 对比文件

CN 1643112 A, 2005. 07. 20,

CN 1643112 A, 2005. 07. 20,

WO 9302025 A1, 1993. 02. 04,

US 4822477, 1999. 04. 18,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 02. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2009/000945 2009. 07. 29

审查员 田媛

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/023369 FR 2010. 03. 04

(73) 专利权人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 R. 迪涅 O. 卡勒贝尔 R. 鲁

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 黄念 林森

(51) Int. Cl.

C10G 63/04 (2006. 01)

C07C 2/12 (2006. 01)

C07C 4/06 (2006. 01)

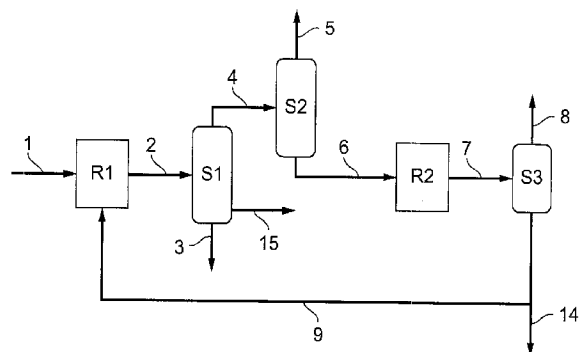
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

具有可变的收率结构的将重质进料转化成汽油和丙烯的方法

(57) 摘要

本发明描述了在丙烯和汽油的生产中具有高灵活性的使重质进料转化的方法。该方法使用催化裂化装置,接着根据所选生产而用于 C3/C4 烯烃、C4 或 C4/C5 烯烃的低聚的装置。本发明的方法包括在单一反应器中或在两个不同反应器中进行该催化裂化的情况,各反应器可能以上升或下降流动模式运行。任选地,在低聚装置上游设置烯烃馏分氢化装置。



1. 使用催化裂化装置接着低聚合装置由初始沸点大于 340℃的重质烃进料共同生产汽油和丙烯的方法,其可根据被称作“最大丙烯”和“最大汽油”的两种方案运行,其中:

a) 对于“最大丙烯”方案,低聚合装置的进料由来自催化裂化的 C4 馏分或 C4/C5 烯烃馏分构成,并将来自低聚合装置的流出物分离成 C8+ 低聚物馏分,其至少部分再循环至催化裂化装置的入口,该方法的汽油馏分由在催化裂化装置中产生的汽油馏分和没有被循环至催化裂化的来自低聚合装置的低聚物馏分构成;该催化裂化按以下条件进行:

- 当在单一的上升流动模式的反应器中进行该催化裂化时,反应器出口温度 (ROT) 为 510℃至 580℃,且 C/O 比为 8 至 20;或者

- 当在两个上升流动模式的不同 FCC 反应器中进行该催化裂化时,实施重质进料裂化的第一 FCC 反应器在 510℃至 580℃的反应器出口温度 (ROT1) 下和使用 5 至 10 的 C/O 比进行运行,且实施来自低聚合装置的 C8+ 低聚物 (被称作轻质进料) 的裂化的第二 FCC 反应器在 550℃至 650℃的反应器出口温度 (ROT2) 和使用 8 至 25 的 C/O 比进行运行,

低聚合装置在 100℃至 200℃的温度和在 0.5 至 10 MPa 的压力下运行,

b) 对于“最大汽油”方案,低聚合装置的进料由来自催化裂化的 C3/C4 烯烃馏分构成,并将来自低聚合装置的流出物分离成 C6+ 低聚物馏分,将其添加到来自催化裂化的汽油馏分中以构成由该方法产生的汽油:

- 当在以上升流动模式运行的一个或两个反应器中进行该催化裂化时,反应器出口温度 (ROT) 为 500℃至 580℃,且 C/O 比为 5 至 10;

- 当在以下降流动模式运行的一个或两个反应器中进行该催化裂化时,反应器出口温度 (ROT) 为 530℃至 650℃,且 C/O 比为 15 至 25,

低聚合装置在 100℃至 200℃的温度和 2 至 10 MPa 的压力下运行;

在这两种方案中由 FCC 流出物在一个或多个蒸馏塔中分离后获得丙烯。

2. 根据权利要求 1 的由初始沸点大于 340℃的烃进料共同生产汽油和丙烯的方法,其中在“最大丙烯”方案下,当在上升流动模式的单一反应器中进行该催化裂化时,反应器出口温度 (ROT) 为 540℃至 590℃,且 C/O 比为 8 至 20。

3. 根据权利要求 1 的由初始沸点大于 340℃的烃进料共同生产汽油和丙烯的方法,其中在“最大丙烯”方案下,当在两个上升流动模式的不同 FCC 反应器中进行该催化裂化时,实施重质进料裂化的第一 FCC 反应器在 530℃至 560℃的反应器出口温度 (ROT1) 下和使用 5 至 10 的 C/O 比进行运行,且实施来自低聚合装置的 C8+ 低聚物 (被称作轻质进料) 的裂化的第二 FCC 反应器在 570℃至 620℃的反应器出口温度 (ROT2) 和使用 8 至 25 的 C/O 比进行运行。

4. 根据权利要求 1 的由初始沸点大于 340℃的烃进料共同生产汽油和丙烯的方法,其中在“最大汽油”方案中,当在以上升流动模式运行的一个或两个反应器中进行该催化裂化时,反应器出口温度 (ROT) 为 520℃至 550℃,且 C/O 比为 5 至 10。

5. 使用催化裂化装置接着低聚合装置由初始沸点大于 340℃的重质烃进料共同生产汽油和丙烯的方法,其可根据被称作“最大丙烯”和“最大汽油”的两种方案运行,其中:

a) 对于“最大丙烯”方案,低聚合装置的进料由来自催化裂化的 C4 馏分或 C4/C5 烯烃馏分构成,并将来自低聚合装置的流出物分离成 C8+ 低聚物馏分,其至少部分再循环至催化裂化装置的入口,该方法的汽油馏分由在催化裂化装置中产生的汽油馏分和没有被循环

至催化裂化的来自低聚合装置的低聚物馏分构成；该催化裂化按以下条件进行：

- 当在上升流动模式的单一反应器中进行该催化裂化时，反应器出口温度 (ROT) 为 550℃ 至 700℃，且 C/O 比为 15 至 50，

- 当在两个下降流动模式的不同 FCC 反应器中进行该催化裂化时，实施重质进料裂化的第一 FCC 反应器在 550℃ 至 700℃ 的反应器出口温度 (ROT1) 下和以 15 至 50 的 C/O 比进行运行，且实施来自低聚合装置的 C8+ 低聚物（被称作轻质进料）的裂化的第二 FCC 反应器在 570℃ 至 700℃ 的反应器出口温度 (ROT2) 下和使用 15 至 50 的 C/O 比进行运行，

低聚合装置在 100℃ 至 200℃ 的温度和在 0.5 至 10 MPa 的压力下运行，

b) 对于“最大汽油”方案，低聚合装置的进料由来自催化裂化的 C3/C4 烯烃馏分构成，并将来自低聚合装置的流出物分离成 C6+ 低聚物馏分，将其添加到来自催化裂化的汽油馏分中以构成由该方法产生的汽油：

- 当在以上升流动模式运行的一个或两个反应器中进行该催化裂化时，反应器出口温度 (ROT) 为 500℃ 至 580℃，且 C/O 比为 5 至 10；

- 当在以下降流动模式运行的一个或两个反应器中进行该催化裂化时，反应器出口温度 (ROT) 为 530℃ 至 650℃，且 C/O 比为 15 至 25，低聚合装置在 100℃ 至 200℃ 的温度和 2 至 10 MPa 的压力下运行；

在这两种方案中由 FCC 流出物在一个或多个蒸馏塔中分离后获得丙烯。

6. 根据权利要求 1 至 5 任一项的由初始沸点大于 340℃ 的烃进料共同生产汽油和丙烯的方法，其中在“最大丙烯”方案下，低聚合装置在 140℃ 至 160℃ 的温度和在 0.5 至 10 MPa 的压力下运行。

7. 根据权利要求 1 至 5 任一项的由初始沸点大于 340℃ 的烃进料共同生产汽油和丙烯的方法，其中在“最大汽油”方案下，低聚合装置在 140℃ 至 160℃ 的温度和 2 至 10 MPa 的压力下运行。

8. 根据权利要求 1 至 5 任一项的由初始沸点大于 340℃ 的烃进料共同生产汽油和丙烯的方法，其中将 C4 馏分或 C4/C5 馏分或 C3/C4 馏分送往位于低聚合装置上游的选择性氢化装置中，所述选择性氢化装置在 0℃ 至 200℃ 的温度、0.5 至 5 MPa 的压力、0.5 至 5 立方米 / 小时 / 立方米催化剂的空速下运行，其中 H₂ / (炔属化合物 + 二烯化合物) 摩尔比为 1 至 3。

9. 根据权利要求 1 至 5 任一项的由初始沸点大于 340℃ 的烃进料共同生产汽油和丙烯的方法，其中催化裂化反应器中所用的催化剂由分散在氧化铝、二氧化硅或二氧化硅 - 氧化铝基质中的超稳定 Y 型沸石构成，在其中添加了基于 ZSM-5 沸石的添加剂，ZSM-5 晶体的总量小于 10 重量 %。

具有可变的收率结构的将重质进料转化成汽油和丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在汽油和丙烯的生产方面具有高灵活性的重质烃进料转化方法。更确切地,本发明的方法可以共同生产汽油(以最低收率)和丙烯(具有可达进料重量的 10% 的收率)。

[0002] 汽油的最低收率取决于起始进料,但对常规进料,如真空馏出物或常压渣油(résidus atmosphériques)而言,这种最低收率为输入的进料的按重量计大于 40%,优选大于 45%。

[0003] 对丙烯的需求多年来急剧增长。丙烯生产的主要来源是石脑油的蒸汽裂化。由于来自蒸汽裂化法的丙烯收率的提高是有限的,精炼者已努力通过使用被称作 FCC(流体催化裂化)的催化裂化法生产越来越多的丙烯。

[0004] 该 FCC 法可通过在酸催化剂存在下裂化重质进料的分子来将其初始沸点通常大于 340°C 的重质烃进料转化成较轻的烃馏分,特别是汽油馏分。

[0005] FCC 还大量生产具有高烯烃含量的液化石油气(LPG)。

[0006] 进行旨在生产丙烯的催化裂化要求使用更苛刻的操作条件(提高 FCC 反应器出口处的温度和使催化剂更快移动)或使用用于裂化催化剂的专门添加剂,或这两种主要手段的组合。

[0007] 通常,丙烯收率以损害汽油收率为代价而获得并与相对苛刻的操作条件联系在一起。

[0008] 在本发明的方法中,即使当以使丙烯产量最大化为目的来确定操作条件时,也使汽油收率保持在明显取决于所用进料和催化剂的性质的最低值。

[0009] 当不以丙烯生产为意图时,该方法这时可以使汽油生产最大化。

[0010] 本发明的方法因此可以通常作为以最低汽油收率共同生产丙烯和汽油的方法而提出。

[0011] 该方法相继利用催化裂化反应和来自 C3/C4 馏分或来自 C4 馏分或来自 C4/C5 馏分的烯烃的低聚反应,术语 C_n 是指含 n 个碳原子的烃馏分。该方法以通常大于相对于输入进料的 40 重量 % 的最低收率生产汽油和以可以在宽范围内调节的收率(其对某些进料而言可达 10 重量 %) 生产丙烯。

[0012] 本发明与所有催化裂化反应器技术相容,无论使用上升气固体流动(在 anglo saxonne 术语中称为“riser”)还是下降流动技术(在 anglo saxonne 术语中称为“dropper”)。

背景技术

[0013] 专利 FR-2 837 213 描述了包括催化裂化、来自催化裂化的含 4 和 / 或 5 个碳原子的烯烃的选择性氢化和低聚合的步骤的重质进料转化方法。该重质进料和低聚物一起或分开用相同催化剂进行裂化。裂化流出物在共用分馏区中分离。使分馏后获得的一部分 C4

或 C4/C5 馏分低聚合。当 C4 馏分进行低聚合,随后作为二次进料进行裂化时,该方法在保持汽油收率的同时提高丙烯收率。与所引用的专利一样,本发明的方法可以在稍微提高汽油收率的同时提高丙烯收率,但如果丙烯生产不再是希望时,其还提供显著提高汽油收率和装置容量的可能性,所有都使用相同设施且不改变催化剂。

[0014] 专利 FR-2 837 100 描述了包括至少一个低聚合步骤和所形成的低聚物的催化裂化步骤的用于生产丙烯和汽油的方法。由含 4 和 / 或 5 个碳原子的烯烃形成的低聚物在催化裂化装置中裂化以形成大量丙烯。用于所提到的专利的方法的进料因此是沸点小于 340℃ 的“轻质”烃进料。与专利 FR-2 837 199 中所述的方法相反,本发明的方法涉及沸点大于 340℃ 的重质进料的转化以获得大量汽油和或多或少的丙烯。

附图说明

[0015] 图 1 显示用于本发明的方法在其“最大丙烯”方案下的流程图;

[0016] 图 2 显示用于本发明的方法在其“最大汽油”方案下的流程图。

[0017] 发明概述

[0018] 本发明涉及使被称作重质进料,即由沸点大于大约 340℃ 的烃构成的烃进料转化的方法,其目的是共同生产丙烯和具有最低收率的汽油。

[0019] 本发明的方法包括至少两个反应步骤,第一催化裂化步骤和来自催化裂化的 C3 和 C4 烯烃、或 C4 烯烃或 C4 和 C5 烯烃的第二低聚合步骤。

[0020] 用于选择性烯烃氢化的第三反应步骤在某些情况下在低聚合之前是必需的。

[0021] 本发明的方法意味着可以进行与两个不同方案对应的两种类型的生产:

[0022] ● 被称作“最大丙烯 (maxi propylène)”的方案 (marche),其相当于最大生产丙烯,同时保持最低或甚至略微提高的汽油收率(相对于仅仅催化裂化装置的潜在收率而言);或

[0023] ● 被称作“最大汽油 (maxi essence)”的方案,其相当于最大生产汽油,而不生产丙烯。

[0024] 本发明的优点之一是能随时间经过从上文定义的两方案之一到另一切换。也可以在“最大丙烯”和“最大汽油”方案之间的任何中间模式下操作该装置。

[0025] 这种切换非常容易实施,因为其基本在于改变进入低聚合装置的进料,而基本不改变催化裂化装置和低聚合装置的操作条件且当然不改变所用催化剂。

[0026] 在“最大丙烯”模式中

[0027] ● 在流化床催化裂化反应器中在裂化催化剂存在下裂化该重质进料;

[0028] ● 与该重质进料分开或混合地,用相同裂化催化剂裂化第二相对轻质进料。这种第二进料包含通过来自催化裂化的含 4 (或 4 和 5) 个碳原子的烯烃的低聚合制成的含至少 8 个碳原子的烯烃。我们在下面讨论 C4 烯烃馏分或 C4/C5 烯烃馏分;

[0029] ● 将来自这两种进料的裂化流出物送往共用分馏区并在共用再生区中使用于这两种进料裂化的催化剂再生;

[0030] ● 将来自催化裂化的 C4 (或 C4/C5) 烯烃馏分送往低聚合装置。在低聚合装置之前的 C4 (或 C4/C5) 馏分的选择性氢化以及预先处理可能是必需的,从而除去杂质,如含氮和含硫的化合物。将所形成的低聚物一部分送往催化裂化以制造丙烯,因为它们是优良的

丙烯前体。将其余未再循环的低聚物与由催化裂化产生的汽油馏分混合。

[0031] 在“最大汽油模式”中

[0032] ● 在催化裂化反应器中在与“最大丙烯”模式中所用相同的裂化催化剂存在下裂化该重质进料。由于没有其它裂化进料,可以转化比最大丙烯模式更大的重质进料量;

[0033] ● 将来自催化裂化的 C3/C4 馏分送往低聚合装置。在低聚合装置之前的 C3/C4 馏分的选择性氢化可能是必需的;

[0034] ● 将形成的 C6+ 低聚物分离成汽油馏分(将其与由催化裂化产生的汽油馏分混合)和可并入粗柴油总合(pool gazele)中的较重馏分。

[0035] 在该方法的流程图(图 1 为最大丙烯方案,图 2 为最大汽油方案)中可以看出,从一方案到另一方案的切换非常简单。例如,为了从“最大丙烯”方案变成“最大汽油”方案,将 C3+C4 烯烃馏分(不仅是 C4 馏分或 C4+C5 馏分)送往低聚合装置就足够了,不再将形成的低聚物再循环至催化裂化装置。

[0036] 更确切地,本发明的由初始沸点大于 340℃ 的烃进料共同生产汽油和丙烯的方法使用催化裂化装置,接着低聚合装置,它们根据被称作“最大丙烯”(方案 1)和“最大汽油”(方案 2)的两种方案运行,其中:

[0037] ● 在“最大丙烯”方案下,低聚合装置的进料由来自催化裂化的 C4 馏分或 C4/C5 烯烃馏分构成,并将来自低聚合装置的流出物分离成 C8+ 低聚物馏分,其至少部分再循环至催化裂化装置的入口,该方法的汽油馏分由催化裂化装置中产生的汽油馏分和没有被循环至催化裂化的来自低聚合装置的低聚物馏分构成;

[0038] ● 在“最大汽油”方案下,低聚合装置的进料由来自催化裂化的 C3/C4 烯烃馏分构成,并将来自低聚合装置的流出物分离成 C6+ 低聚物馏分,将其添加到来自催化裂化的汽油馏分中以构成由该方法产生的汽油;

[0039] 在这两种方案中由 FCC 流出物在一个或多个蒸馏塔中分离后获得丙烯。

[0040] 如下一段中公开的那样,可以将该催化裂化装置细分为使用处理重质进料和轻质进料的单一反应器,或两个反应器(一个处理重质进料,另一个处理轻质进料)的几种模式。此外,各反应器可以以上升或下降流动模式运行。

具体实施方式

[0041] 根据本发明,要裂化的整个进料含有多于 50 重量%的沸点大于 340℃ 的烃。通常,该进料由真空馏出物或可能常压渣油构成。在“最大汽油”模式下,整个裂化进料可含有最多 100 重量%沸点大于 340℃ 的烃。在“最大丙烯”模式下,该进料通常含有多于 60 重量%,更通常多于 70%,例如 70 重量%至 95 重量%的沸点大于 340℃ 的烃。

[0042] “最大丙烯”模式中所需的催化裂化二次进料通常含有 2%至 40 重量%,更通常 4%至 30 重量%,更优选 6%至 25 重量%的基本由通过含 4(或 4 和 5)个碳原子的烯烃低聚合产生的含 8 个碳原子的烯烃构成的富烯烃馏分。这种低聚物馏分还可能含有不可忽略量的链烷烃。

[0043] 该二次进料还可包含基本由 C2 至 C10 烯烃形成的其它低聚物。

[0044] 根据本发明,用于“最大丙烯”和“最大汽油”模式的裂化催化剂是相同的。其是由分散在氧化铝、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝基质中的超稳定 Y 型沸石构成的催化剂,在

其中添加了基于 ZSM-5 沸石的添加剂,裂化装置中 ZSM-5 晶体的总量小于 10 重量 %。

[0045] 因此,本发明可以定义为是由初始沸点大于或等于 340℃的烃进料共同生产汽油和丙烯的方法,所述方法使用催化裂化装置,接着低聚合装置,它们根据被称作“最大丙烯”(方案 1)和“最大汽油”(方案 2)的两种方案运行,其中:

[0046] ● 在“最大丙烯”方案下,低聚合装置的进料由来自催化裂化的 C4 馏分或 C4/C5 烯烃馏分构成,并将低聚合装置的流出物分离成 C8+ 低聚物馏分,其至少部分再循环至催化裂化装置的入口,该方法的汽油馏分由催化裂化装置中产生的汽油馏分和没有被循环至催化裂化的来自低聚合装置的低聚物馏分构成;

[0047] ● 在“最大汽油”方案下,低聚合装置的进料由来自催化裂化的 C3/C4 烯烃馏分构成,并将低聚合装置的流出物分离成 C6+ 低聚物馏分,将其添加到来自催化裂化的汽油馏分中以构成由该方法产生的汽油;

[0048] 在这两种方案中由 FCC 流出物在一个或多个蒸馏塔中分离后获得丙烯。

[0049] 该催化裂化装置可包含同时处理重质进料和轻质进料的单一反应器或两个不同反应器,一个处理重质进料,另一个处理轻质进料。此外,各反应器可以具有上升或下降流动模式。通常,这两个反应器具有相同流动模式。

[0050] A) 在“最大丙烯”方案中

[0051] 1) 当在为上升流动模式的单一反应器中进行该催化裂化时,反应器出口温度 (ROT) 为 510℃至 580℃,优选 540℃至 590℃,且 C/O 比为 8 至 20;

[0052] 2) 当反应器为下降流动模式时,反应器出口温度 (ROT) 为 550℃至 700℃,且 C/O 比为 15 至 50;

[0053] 3) 当在两个为上升流动模式的不同 FCC 反应器中进行该催化裂化时,实施重质进料裂化的第一 FCC 反应器在 510℃至 580℃,优选 530℃至 560℃的反应器出口温度 (ROT1) 和使用 5 至 10 的 C/O 比进行运行,且实施来自低聚合装置的 C8+ 低聚物 (被称作轻质进料) 的裂化的第二 FCC 反应器在 550℃至 650℃,优选 570℃至 620℃的反应器出口温度 (ROT2) 和使用 8 至 25 的 C/O 比进行运行。

[0054] 4) 当在为两个下降流动模式的不同 FCC 反应器中进行该催化裂化时,实施重质进料裂化的第一 FCC 反应器在 550℃至 700℃的反应器出口温度 (ROT1) 和 15 至 50 的 C/O 比下运行,且实施来自低聚合装置的 C8+ 低聚物 (被称作轻质进料) 的裂化的第二 FCC 反应器在 570℃至 700℃的反应器出口温度 (ROT2) 和使用 15 至 50 的 C/O 比进行运行。

[0055] B) 在“最大汽油”方案中

[0056] 1) 当在以上升流动模式运行的一个或两个反应器中进行该催化裂化时,各裂化反应器的反应器出口温度 (ROT) 为 500℃至 580℃,优选 520℃至 550℃,且 C/O 比为 5 至 10;

[0057] 2) 当在以下降流动模式运行的一个或两个反应器中进行该催化裂化时,各裂化反应器的反应器出口温度 (ROT) 为 530℃至 650℃,且 C/O 比为 15 至 25。

[0058] 使用本领域技术人员已知的任何气体-固体分离系统从裂化流出物中分离来自这两个 FCC 反应器的所用催化剂流并在共用再生区中进行再生。

[0059] 将催化裂化反应器的流出物 (或如果有两个 FCC 反应器,该两个流出物) 送往分馏区以产生多个馏分,包括汽油馏分和含烯烃的馏分:

[0060] ● 在“最大丙烯”模式下含有 4(或 4 和 5) 个碳原子；

[0061] ● 在“最大汽油”模式下含有 3 和 4 个碳原子。

[0062] 将含有 3 和 4(标作 C3/C4)、或 4(标作 C4)、或 4 和 5(标作 C4/C5) 个碳原子的这种馏分送往低聚合。这种馏分通常优选使其经受选择性氢化以还原可能存在的二烯化合物和 / 或炔属化合物,从而提高该低聚合周期时间。调节由一个或多个蒸馏塔构成的分离装置以便可以萃取 C4 或 C4/C5 馏分或 C3/C4 馏分。

[0063] 在“最大汽油”模式中,将制成的大部分或所有低聚物添加到由催化裂化流出物的分馏获得的汽油馏分中。相对于沸点大于 340℃ 的烃的量,汽油收率这时通常为 35% 至 65 重量 %,通常 50% 至 60 重量 %。相对于沸点大于 340℃ 的烃的量,丙烯收率这时通常小于 1 重量 %,并且通常不专门回收这种丙烯。

[0064] 在“最大丙烯”模式中,使一部分,即至少 30%,优选所有的制成的低聚物再循环至催化裂化。相对于沸点大于 340℃ 的烃的量,汽油收率通常为 35 重量 % 至 55 重量 %,通常 40 重量 % 至 50 重量 %。相对于沸点大于 340℃ 的烃的量,丙烯收率这时通常为 4 重量 % 至 20 重量 %,通常 5 重量 % 至 15 重量 %,更通常 7 重量 % 至 12 重量 %。

[0065] 下面更详细描述本发明的方法的各种步骤的特定条件。

[0066] 1) 催化裂化 (FCC) :

[0067] FCC 反应器的催化剂通常以平均粒径通常为 40 至 140 微米,更通常 50 至 120 微米的细粉形式使用。

[0068] 催化裂化的催化剂含有分散在适当基质,如氧化铝、二氧化硅或二氧化硅 - 氧化铝中的至少一种 Y 型沸石。

[0069] 该催化剂还可包含至少一种具有下列结构类型之一的具有形式选择性的沸石: MEL(例如 ZSM-11)、MFI(例如 ZSM-5)、NES、EUO、FER、CHA(例如 SAPO-34)、MFS、MWW,或其也可以是下列沸石之一: NU-85、NU-86、NU-88 和 IM-5,其也具有形式选择性。这些具有形式选择性的沸石的优点在于:获得更好的丙烯 / 异丁烯选择性,即裂化流出物中的更高的丙烯 / 异丁烯比率。

[0070] 相对于沸石总量,具有形式选择性的沸石的比例可以随所用进料和所希望产物的结构而变。通常,使用 2% 至 60%,优选 3% 至 40%,特别是 3% 至 30 重量 % 的具有形式选择性的沸石。

[0071] 可以将所述一种或多种沸石分散在二氧化硅、氧化铝或二氧化硅 - 氧化铝基质中,相对于催化剂重量,沸石(所有混合沸石)的比例通常为 3% 至 80 重量 %,优选 4% 至 50 重量 %,例如 5% 至 25 重量 %。在使用几种沸石的情况下,它们可加入到单一基质中或加入到多种不同基质中。具有形式选择性的沸石的总量小于 10 重量 %。

[0072] 催化裂化反应器中所用的催化剂可以由分散在氧化铝、二氧化硅或二氧化硅 - 氧化铝基质中的超稳定 Y 型沸石构成,其中添加了基于 ZSM5 沸石的添加剂,ZSM5 晶体的总量小于 10 重量 %。

[0073] 分离所述催化裂化反应器 (FCC) 流出物的装置通常包括 FCC 流出物的初级分离、气体压缩和分馏段,以及用于分馏各种液体馏分的蒸馏。

[0074] 这种类型的分馏装置是技术人员公知的并取决于预期最终结果。在“最大丙烯”方案下,从流出物中分离出 C4 馏分或 C4/C5 馏分以将其送往低聚合,如果必要,在低聚合前送

往选择性氢化。

[0075] 在“最大汽油”方案下,从流出物中分离出 C3/C4 馏分以将其送往低聚合,如果必要,在低聚合前送往选择性氢化。

[0076] 送往低聚合的来自催化裂化的烯烃馏分可以与从其它装置输入的富烯烃馏分,如,例如来自炼焦装置、蒸汽裂化装置、使甲醇转化为烯烃装置等的 C3/C4 馏分或 C4 馏分混合。

[0077] 对 C4 馏分而言,可以例如通过用醇使异丁烯醚化、随后通过蒸馏来萃取异丁烯,以防止或限制低聚合步骤中异丁烯的存在,这种化合物倾向于形成在 FCC 中可再裂化成异丁烯的异构体,如果没有进行充分的异丁烯清除,这倾向于造成这种化合物的积聚。

[0078] 在萃取异丁烯后,也可以进行萃取蒸馏,例如用其可以为 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或二甲亚砜 (DMSO) 或其异构体的溶剂,以从进料的链烷烃中萃取出饱和馏分,该链烷烃再与溶剂混合。这使得可以将清除了 C4 (或甚至 C4/C5) 或 C3/C4 链烷烃的丁烯 (或甚至丁烯 / 戊烯) 或丙烯 / 丁烯的混合物再循环至选择性氢化或低聚合。

[0079] 2) 选择性氢化 (任选地)

[0080] FCC 流出物的 C4 或 C4/C5 馏分或 C3/C4 馏分含有少量二烯 (二烯烃) 和乙炔,这提高了低聚合催化剂的焦化并因此降低该低聚合反应器的周期时间。二烯和乙炔选择性氢化成单烯烃因此在本发明的方法中是优选的,尽管其并非必不可少的。

[0081] 该步骤的主要目的是将二烯烃 (或二烯) 转化成单烯烃。事实上,该单烯烃是低聚合的步骤 3 中制成的低聚物的来源。该步骤的另一目的是除去这些馏分中存在的痕量炔属烃,它们就低聚而言是不希望的化合物。也将该炔属化合物转化成单烯烃。选择性氢化的流出物的二烯烃 + 炔属的残留含量通常小于按重量计大约 1000 ppm,优选小于按重量计 100 ppm,更优选小于按重量计 20 ppm。

[0082] 通常,通过使用包含沉积在包含氧化铝、二氧化硅或二氧化硅 - 氧化铝的载体上的至少一种选自镍、钯和铂的金属的催化剂进行这种选择性氢化步骤。

[0083] 载体上钯的含量通常可以为 0.01 重量 % 至 5 重量 %,优选 0.05 重量 % 至 1 重量 %。

[0084] 选择性氢化的操作温度通常为 0°C 至 200°C,压力通常为 0.1 至 5 MPa,通常 0.5 至 5 MPa,时空速度通常为 0.5 至 20 立方米 / 小时 / 立方米催化剂,优选 0.5 至 5 立方米 / 小时 / 立方米催化剂,其中 H_2 / (炔属化合物 + 二烯化合物) 摩尔比通常为 0.5 至 5,优选 1 至 3。

[0085] 为了进行选择选择性氢化,使用该要处理的进料和氢 (或含显著摩尔比例,例如至少 50% 的氢的气体) 以下降并流穿过的或以要处理的进料为下降流且氢 (或富氢气体) 为上升流穿过的一个或多个固定床反应器。

[0086] 在将 C5 馏分送往低聚合时,可以在与 C3 和 C4 馏分的氢化装置分开的装置中,如,例如在汽油选择性氢化装置中选择性氢化该馏分。

[0087] 3) 低聚合

[0088] 该步骤的目的是使 C4 或 C4/C5 烯烃 (“最大丙烯”方案) 或 C3/C4 烯烃 (“最大汽油”方案) 低聚合以获得含碳原子数主要等于或大于 8 的单烯烃的烃混合物。通常,以 C4 烯烃为原料,获得其碳原子数大部分小于或等于 30,更大部分为 8 至 20 的低聚物。

[0089] 低聚合与聚合的区别在于添加有限数量的分子,在本发明范围中,添加的分子数

为 2 至 10, 包括端值, 通常为 2 至 5, 特别是 2 至 4。

[0090] 但是, 该低聚物可包括痕量的已经用大于 10 的分子数进行低聚合的烯烃。更通常, 这些痕量表示相对于所形成的低聚物低于 5 重量 %。

[0091] 可以在一个或多个步骤中用一个或多个反应器和一种或多种催化剂进行低聚合。催化剂和操作条件的下列描述可适用于任何一个步骤和 / 或任何一个反应器:

[0092] ● 在“最大丙烯”方案中, 所用低聚合催化剂优选为基于二氧化硅 - 氧化铝的催化剂。温度为 100℃至 200℃, 优选 140℃至 160℃。压力为 0.5 至 10 MPa,

[0093] ● 在“最大汽油”方案中, 所用低聚合催化剂优选为基于二氧化硅 - 氧化铝的催化剂。操作温度为 100℃至 200℃, 优选 140℃至 160℃。运行压力为 2 至 10 MPa (1 MPa = 10^6 帕斯卡)。

[0094] 现在借助图 1 和 2 的描述更详细解释本发明。

[0095] 图 1 显示在“最大丙烯”运行方案中实施本发明的方法用的设施。

[0096] 经由管路 1 引入真空馏出物或常压渣油进料。

[0097] 经由两个独立管路 1 和 9 供给催化裂化反应器 (R1)。

[0098] 经由管路 2 排来自催化裂化反应器 (R1) 的流出物并引入分离区 S1 中。

[0099] 分离区 S1 通常包含气体压缩机和蒸馏 / 吸收设备。

[0100] 将来自催化裂化反应器 (R1) 的流出物的 C3+C4 馏分经由管路 4 送往分离区 S2。经由管路 15 排出相当于 C5-220℃馏分的汽油, 并经由管路 3 排出 FCC 的其它流出物。

[0101] 分离区 S2 通常包含蒸馏装置。经由管路 5 排出主要含丙烯的 C3 馏分。高度烯烃 C4 馏分 (coup C4 très oléfinique) 经由管路 6 送往低聚合反应器 R2。

[0102] 经由管路 7 提取该低聚合的流出物, 并引入分离区 S3。分离区 S3 通常包含低聚合的流出物的蒸馏以回收较重的低聚物和未反应的 C4 馏分。该 C4 馏分主要由链烷烃化合物和少数未转化烯烃化合物构成。经由管路 8 排出这种 C4 馏分。

[0103] 将该 C8+ 低聚物经由管路 9 部分和优选完全引入催化裂化反应器 R1 中, 管路 14 对应于不再循环至 R1 中的低聚物。在其中低聚物并未完全送往催化裂化的情况下, 将大部分剩余低聚物与来自催化裂化的汽油混合。在 R1 中裂化所述低聚物可提高该设施的丙烯收率。

[0104] 图 2 显示在“最大汽油”运行方案中实施本发明的方法用的设施。

[0105] 经由管路 1 向催化裂化反应器 R1 供应真空馏出物或常压渣油。

[0106] FCC 的流出物的 C3+C4 馏分经由管路 10 送往低聚合反应器 R2。

[0107] 将 R2 中尚未反应的 C3+C4 馏分经由管路 12 送往分离区 S2。经由管路 13 排出在 S2 中与 C3 馏分分离的 C4 馏分。

[0108] 形成的 C6+ 低聚物不进行再循环, 并构成汽油馏分 (管路 11), 其与来自催化裂化反应器 (管路 15) 的汽油馏分汇合。通过该方法制成的汽油因此由来自管路 15 和 11 的流出物的组合构成。

实施例

[0109] 在下面描述三个实施例以例证本方法相对于现有技术方法的改进的灵活性。

[0110] 实施例 1 (现有技术)

[0111] 在根据两种方案（“最大汽油”和“最大丙烯”）运行的 FCC 类型催化裂化装置中处理为具有在下面给出的主要特性的常压渣油的进料：

[0112]

密度	0.93
在 50℃ 的粘度 (cSt)	84
康拉逊残炭	4.36
氢 (重量 %)	12.3
TBP10%(℃)	387
TBP90%(℃)	723

[0113] 催化剂具有下列特性：

[0114] ● 催化剂：分散在基于二氧化硅 - 氧化铝的基质中的 Y 沸石；

[0115] ● 平均催化剂直径：70 微米；

[0116] ● 颗粒密度：1250 千克 / 立方米。

[0117] 反应区中的压力等于 0.2 MPa，且用于“最大丙烯”和“最大汽油”方案的操作条件如下：

[0118]

模式	最大丙烯	最大汽油
反应器出口温度 (℃)	550	528
C/O 比 (按重量计)	7.5	7.1

[0119] 根据这些方案，相对于该进料，丙烯、C4 馏分和汽油的收率如下：

[0120]

收率 (新鲜进料的重量 %)	最大丙烯	最大汽油
丙烯	7.2	4.8
C4 馏分	13.7	9.8
汽油 (C5-220℃)	44.1	47.1

[0121] 实施例 2 (根据本发明，显示在图 1 中)

[0122] 在为“最大丙烯”模式的本发明方法中，在“最大丙烯”实施例 1 的常压渣油裂化的操作条件（反应器出口处，C/O = 7.5 和 550℃）下处理与实施例 1 中相同的常压渣油。

[0123] 在分离区 S1，随后 S2 中分离催化裂化的流出物的 C4 馏分，随后引入在下列条件下运行的低聚合反应器 R2 中：

[0124] ● 压力：6.0 MPa；

[0125] ● 温度：140-160℃；

[0126] ● 空速：0.5 至 1 h⁻¹。

[0127] 低聚合催化剂是无定形二氧化硅 - 氧化铝。

[0128] 大约 83 重量 % 的 C4 烯烃主要低聚成 C8 烯烃。

[0129] 在分离区 S3 中与未反应的烯烃和 C4 链烷烃分离的低聚物完全再循环到催化裂化反应器 R1 中。

[0130] 这些低聚物的裂化可提高丙烯收率，未裂化的低聚物适合提高总汽油收率。

[0131] 相对于常压渣油进料，在“最大丙烯”方案下的丙烯、C4 馏分和汽油的收率如下：

[0132]

收率 (新鲜进料的重量 %)	本发明，根据图 1
丙烯	9.3
C4 馏分	5.9

汽油 (C5-220℃)	49.0
---------------	------

[0133] 因此观察到,与现有技术的“最大丙烯”方案相比,丙烯提高 2 个点 (9.3-7.2),同时汽油提高 5 个点 (49-44.1)。

[0134] 实施例 3(根据本发明,显示在图 2 中)

[0135] 在实施例 1 “最大汽油”的常压渣油的裂化操作条件 (反应器出口处, $C/O = 7.1$ 和 528°C) 下,在“最大汽油”模式的本发明的方法中还是使用与实施例 1 相同的常压渣油。

[0136] 将分离区 S1 中分离的 C3 + C4 馏分引入在下列条件下运行的低聚合反应器 R2 中 :

[0137] ● 压力 :6.6 MPa ;

[0138] ● 温度 :130-160℃ ;

[0139] ● 空速 :0.5 至 1 h^{-1} 。

[0140] 使用的低聚合催化剂仍是无定形二氧化硅 - 氧化铝。

[0141] 使大约 87 重量 % 的 C3 + C4 烯烃低聚成 C8、C9 和 C12 烯烃。

[0142] 将分离区 S3 中与未反应的烯烃和链烷烃分离的低聚物添加到来自常压渣油裂化的汽油中并以极小比例添加到粗柴油总合中。

[0143] 相对于常压渣油的进料,在“最大汽油”方案下 (显示在图 2 中) 的丙烯、C4 馏分和汽油的收率如下 :

[0144]

收率 (新鲜进料的重量 %)	本发明,根据图 2
丙烯	0.2
C4 馏分	4.2
汽油 (C5-220℃)	55.2

[0145] 与现有技术的“最大汽油”方案相比,汽油收率提高 8 个点 (55.2-47.1)。

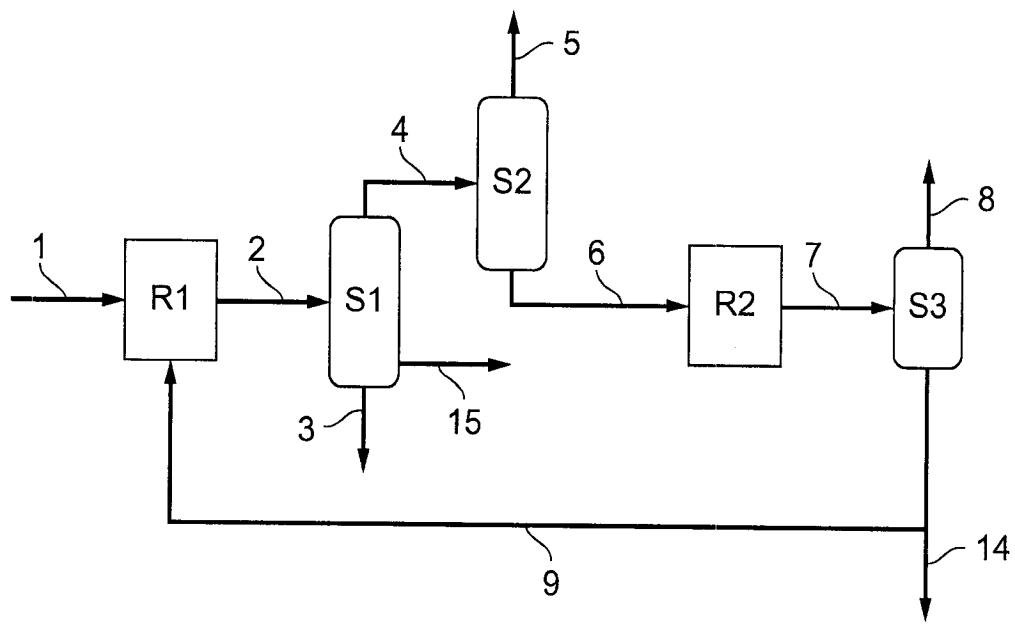


图 1

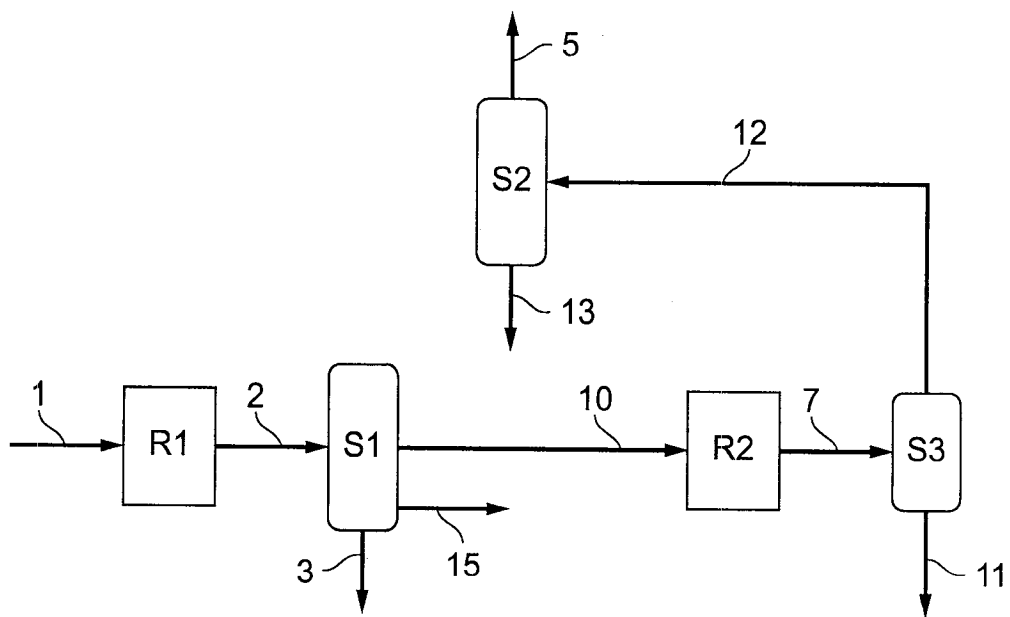


图 2