

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10G 11/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410006189.1

[45] 授权公告日 2009年5月13日

[11] 授权公告号 CN 100487080C

[22] 申请日 2004.3.8

[21] 申请号 200410006189.1

[73] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同专利权人 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 李大东 汪燮卿 龙军 达志坚
舒兴田 谢朝钢 聂红 张久顺

[56] 参考文献

CN 1234426A 1999.11.10

CN 1218786A 1999.6.9

CN 1215041A 1999.4.28

US 4663019A 1987.5.5

US 4549956A 1985.10.29

CN 1390916A 2003.1.15

CN 1069016A 1993.2.17

CN 1180728A 1998.5.6

审查员 张建国

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 徐舒 庞立志

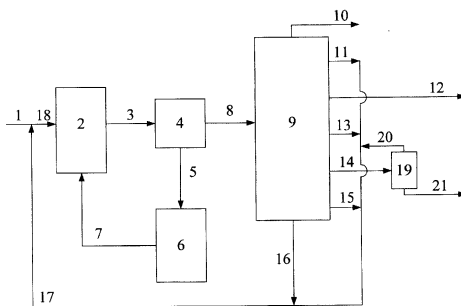
权利要求书3页 说明书13页 附图4页

[54] 发明名称

一种生产低碳烯烃和芳烃的化工型炼油方法

[57] 摘要

一种生产低碳烯烃和芳烃的化工型炼油方法，原料油与经再生的催化裂解催化剂、水蒸汽在催化裂解反应器内接触，在温度 500 ~ 700℃、压力 0.15 ~ 0.4MPa、催化裂解催化剂与原料油的重量比 5 ~ 50、水蒸汽与原料油的重量比 0.05 ~ 0.6 的条件下反应，分离待生催化剂和反应油气，待生催化剂经再生后返回反应器；分离反应油气得到目的产物低碳烯烃和芳烃。该方法从重质原料最大限度地生产丙烯、乙烯等低碳烯烃，其中丙烯的产率超过 30 重%，同时联产甲苯与二甲苯等芳烃。



1、一种生产低碳烯烃和芳烃的化工型炼油方法，其特征在于原料油与任选的部分液体循环物料先进入催化加氢单元，与加氢催化剂、氢气接触，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 的条件下反应，催化加氢单元的生成油与经再生的催化裂解催化剂、水蒸汽在催化裂解反应器内接触，在温度 500~700℃、压力 0.15~0.4MPa、催化裂解催化剂与原料油的重量比 5~50、水蒸汽与原料油的重量比 0.05~0.6 的条件下反应，分离待生催化剂和反应油气，待生催化剂经再生后返回反应器；分离反应油气得到目的产物低碳烯烃和芳烃，反应油气中除目的产物、H₂、CH₄ 外剩余的气体 and 液体作为循环物料，循环物料全部或部分返回催化裂解反应器。

2、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的低碳烯烃为乙烯、丙烯和任选的丁烯。

3、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的加氢催化剂是负载在氧化铝和/或无定形硅铝上的 VIB 和 VIII 族非贵金属催化剂。

4、按照权利要求 1 或 3 的方法，其特征在于反应油气中除目的产物、H₂、CH₄ 外剩余的气体 and 液体作为循环物料，循环物料全部或部分直接或间接返回催化裂解反应器。

5、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的原料油为石油烃油和/或其它矿物油，其中石油烃油选自由减压蜡油、焦化蜡油、脱沥青油、渣油、汽油、柴油构成的这组烃油中的一种或一种以上的混合物，其它矿物油为煤液化油、油砂油或页岩油。

6、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的催化裂解催化剂包括沸石、无机氧化物和任选的粘土，各组分的含量分别为：沸石 10~50 重%、无机氧化物 5~90 重%、粘土 0~70 重%。

7、按照权利要求 6 的方法，其特征在于所述的沸石选自中孔沸石或中孔沸石与大孔沸石的混合物，中孔沸石占活性组分的 25~100 重%，大孔沸石占活性组分的 0~75 重%，中孔沸石选自 ZSM 系列沸石和/或 ZRP 沸石，ZSM 系列沸石选自 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48 中的一种或一种以上的混合物；大孔沸石选自由稀土 Y、稀土氢 Y、超稳 Y、高硅 Y 构成的这组沸石中的一种或一种以上的混合物。

8、按照权利要求 6 的方法，其特征在于所述的无机氧化物选自 SiO_2 和/或 Al_2O_3 ；粘土选自高岭土和/或多水高岭土。

9、按照权利要求 1 的方法，其特征在于催化裂解反应器选自提升管、流化床、下行式输送线反应器、移动床、由提升管与流化床构成的复合反应器、由提升管与下行式输送线构成的复合反应器、由两个或两个以上的提升管构成的复合反应器、由两个或两个以上的流化床构成的复合反应器、由两个或两个以上的下行式输送线构成的复合反应器或由两个或两个以上的移动床构成的复合反应器。

10、按照权利要求 9 的方法，其特征在于所述的复合反应器中的每个反应器内的催化裂解催化剂相同或不同。

11、按照权利要求 9 的方法，其特征在于所述的提升管、下行式输送线反应器、复合反应器中的提升管和/或下行式输送线的工艺条件为：温度 500~700℃、压力 0.15~0.4MPa、停留时间 1~10 秒、催化裂解催化剂与催化裂解原料油的重量比 5~50、水蒸汽与催化裂解原料油的重量比 0.05~0.6。

12、按照权利要求 9 的方法，其特征在于所述的流化床、移动床、复合反应器中的流化床和/或移动床的工艺条件为：温度 500~700℃、压力 0.15~0.4MPa、重时空速 0.5~20 h^{-1} 、催化裂解催化剂与催化裂解原料油的重量比 5~50、水蒸汽与催化裂解原料油的重量比 0.05~0.6。

13、按照权利要求 1、11 或 12 的方法，其特征在于裂解温度为 550~650℃。

14、按照权利要求 1 的方法，其特征在于该方法包括下列步骤：

(1)、原料油与任选的循环物料先进入催化加氢单元，与加氢催化剂、氢气接触，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的条件下反应，分离反应流出物得到加氢生成油；

(2)、加氢生成油、水蒸汽进入由提升管与流化床构成的复合催化裂解反应器中的提升管反应区，与经再生的催化裂解催化剂接触，在温度 500~650℃、压力 0.15~0.4MPa、停留时间 1~10 秒、催化裂解催化剂与催化裂解原料油的重量比 5~50、水蒸汽与催化裂解原料油的重量比 0.05~0.6 的条件下反应；

(3)、提升管反应区的反应流出物不经油剂分离进入流化床反应区再与再生催化剂、水蒸汽、乙烷、丙烷、C₄-C₆和/或裂解汽油提余油接触，在温度 520~700℃、压力 0.15~0.4MPa、重时空速 0.5~20 h⁻¹、催化裂解催化剂与催化裂解原料油的重量比 5~50、水蒸汽与催化裂解原料油的重量比 0.05~0.6 的条件下反应；

(4)、分离流化床反应区的待生催化剂和反应油气，其中待生催化剂经汽提后进入再生器经烧焦再生后返回提升管反应区和流化床反应区，反应油气去分离得到目的产物低碳烯烃和芳烃，其中所述芳烃为裂解汽油经溶剂抽提分离所得，同时得到裂解汽油提余油；

(5)、反应油气中除目的产物、H₂、CH₄外剩余的气体和液体作为循环物料，其中气体循环物料为乙烷、丙烷和 C₄，液体循环物料为 C₅-C₆、裂解汽油提余油、循环油和油浆，乙烷、丙烷、C₄-C₆和/或裂解汽油提余油返回流化床反应区，油浆返回提升管反应区，循环油返回催化加氢单元。

15、按照权利要求 14 的方法，其特征在于提升管反应区的温度为 520~600℃，停留时间为 2~5 秒；流化床反应区的温度为 550~650℃，重时空速为 1~10 h⁻¹；提升管反应区和流化床反应区的水蒸汽与催化裂解原料油的重量比为 0.1~0.3。

一种生产低碳烯烃和芳烃的化工型炼油方法

技术领域

本发明属于在不存在氢的情况下烃油的催化转化方法，更具体地说，是一种将重质原料转化为富含丙烯、乙烯的低碳烯烃和富含甲苯、二甲苯的芳烃的化工型炼油方法。

背景技术

低碳烯烃如乙烯、丙烯等是重要的有机化工原料，其中丙烯是聚丙烯、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%。

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% 左右，而 FCC 则以减压蜡油（VGO）等重质油为原料。目前，世界上 66% 的丙烯来自蒸汽裂解生产乙烯的副产品，32% 来自炼油厂 FCC 生产汽、柴油的副产品，少量（约 2%）由丙烷脱氢和乙烯-丁烯易位反应得到。

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。

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 $0.2-2.0 \text{h}^{-1}$ 、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%。

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%。

US6,123,830 公开了一种两段催化裂化和两个加氢处理的组合工艺方法,该方法的目的是最大量生产烯烃,提高馏分油的质量和汽油的辛烷值。原料油先经第一个加氢处理装置得到第一个加氢尾油;第一个加氢尾油进入第一个催化裂化装置,该催化裂化装置的催化剂活性组分主要为大孔沸石,得到石脑油、柴油和重油,其中重油进入第二个加氢处理装置进行加氢,得到第二个加氢尾油,第二个加氢尾油到第二个催化裂化装置进行裂化,该催化裂化装置的催化剂活性组分主要为中孔沸石。该方法的丙烯产率较低。

芳烃也是一种重要的化工原料,尤其是轻芳烃 BTX(苯、甲苯、二甲苯)主要用于生产化纤、塑料等合成材料。目前生产芳烃的主要方法是催化重整,由于重整催化剂的活性组分为贵金属,因此必须对原料进行严格的预处理。此外,重整催化剂的移动、再生流程也比较复杂。

上述现有技术有的只是在生产汽油、柴油的同时副产丙烯,丙烯的产率偏低,均不超过 30 重%,有的是只能生产芳烃,但均不能同时生产低碳烯烃和芳烃。为了满足日益增长的丙烯、乙烯和芳烃等化工原料的需求,有必要开发一种专门从重质原料同时大量生产丙烯、乙烯和芳烃的化工型炼油方法。

发明内容

本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种从重质原料同时生产低碳烯烃和芳烃的化工型炼油方法,并且丙烯的产率将大于 30 重%。

本发明提供的方法包括:原料油与任选的部分液体循环物料先进入催化加氢单元,与加氢催化剂、氢气接触,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的条件下反应,催化加氢单元的生成油与经再生的催化裂解催化剂、水蒸汽在催化裂解反应器内接触,在温度 500~700℃、压力 0.15~0.4MPa、催化裂解催化剂与原料油的重量比 5~50、水蒸汽与原料油的重量比 0.05~0.6 的条件下反应,分离待生催化剂和反应油气,待生催化剂经再生后返回反应器;分离反应油气得到目的产物低碳烯烃和芳烃。

所述的低碳烯烃为乙烯、丙烯和任选的丁烯。

反应油气中除目的产物、 H_2 、 CH_4 外剩余的气体和/或液体作为循环物料，全部或部分返回催化裂解反应器。

所述的原料油与任选的部分液体循环物料先进入催化加氢单元，与加氢催化剂、氢气接触，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的条件下反应，催化加氢单元的生成油然后作为催化裂解单元的原料。

本发明的方法从重质原料最大限度地生产丙烯、乙烯等低碳烯烃，其中丙烯的产率超过 30 重%，同时联产富含甲苯、二甲苯等芳烃。

附图说明

图 1 是本发明方法总的原则流程示意图。

图 2 是原料油经催化加氢后的方法原则流程示意图。

图 3 是原料油和循环油分别处理时的催化加氢单元的原则流程示意图。

图 4 是优选技术方案的工艺流程示意图。

具体实施方式

本发明的方法是这样具体实施的：

本发明提供的方法包括：原料油与经再生的催化裂解催化剂、水蒸汽在催化裂解反应器内接触，在温度 500~700℃、压力 0.15~0.4MPa、催化裂解催化剂与原料油的重量比 5~50、水蒸汽与原料油的重量比 0.05~0.6 的条件下反应，分离待生催化剂和反应油气，待生催化剂经再生后返回反应器；分离反应油气得到目的产物低碳烯烃和芳烃。

下面将分六个部分对该方法进行详细描述。

一、原料油

所述的原料油为石油烃油和其它矿物油，其中石油烃油选自由减压蜡油（VGO）、焦化蜡油（CGO）、脱沥青油（DAO）、汽油、柴油和渣油构成的这组物质中的一种或一种以上的混合物，其它矿物油为煤液化油、油砂油或页岩油。优选的原料油为 VGO。

对于氢含量较低的原料油，最好先进入催化加氢单元，与加氢催化剂、氢气接触，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的条件下反应，催化加氢单元的生成

油然后作为催化裂解的原料。该加氢生成油与原料油相比，氢含量增加，硫、氮、芳烃含量降低，作为催化裂解单元的原料，有助于提高丙烯产率。

二、催化裂解催化剂

催化裂解催化剂包括沸石、无机氧化物和任选的粘土，各组分的含量分别为：沸石 10~50 重%、无机氧化物 5~90 重%、粘土 0~70 重%。

其中沸石作为活性组分，选自中孔沸石和任选的大孔沸石，中孔沸石占活性组分的 25~100 重%优选 50~100 重%，大孔沸石占活性组分的 0~75 重%优选 0~50 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，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。大孔沸石选自自由稀土 Y (REY)、稀土氢 Y (REHY)、不同方法得到的超稳 Y、高硅 Y 构成的这组沸石中的一种或一种以上的混合物。

无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。

三、催化裂解反应器

催化裂解单元所用的反应器选自提升管、流化床、下行式输送线反应器、移动床、由提升管与流化床构成的复合反应器、由提升管与下行式输送线构成的复合反应器、由两个或两个以上的提升管构成的复合反应器、由两个或两个以上的流化床构成的复合反应器、由两个或两个以上的下行式输送线构成的复合反应器或由两个或两个以上的移动床构成的复合反应器，优选的催化裂解反应器为提升管与流化床构成的复合反应器。上述反应器可以使用现有的催化裂化反应器，也可以对现有的催化裂化反应器进行必要的改造，还可以使用与现有催化裂化反应器结构和功能类似的反应器。复合反应器中的每个反应器内的催化裂解催化剂可以相同，也可以不同。

四、反应条件

提升管、下行式输送线反应器、复合反应器中的提升管和/或下行式输送线的工艺条件为：温度 500~700℃ 优选 550~650℃、压力 (绝对压

力) 0.15~0.4MPa、停留时间 1~10 秒、催化裂解催化剂与催化裂解原料油的重量比 5~50、水蒸汽与催化裂解原料油的重量比 0.05~0.6。

流化床、移动床、复合反应器中的流化床和/或移动床的工艺条件为: 温度 500~700℃ 优选 550~650℃、压力(绝对压力) 0.15~0.4MPa、重时空速 0.5~20 h⁻¹、催化裂解催化剂与催化裂解原料油的重量比 5~50、水蒸汽与催化裂解原料油的重量比 0.05~0.6。

五、产品分离

所述的低碳烯烃为乙烯、丙烯和任选的丁烯, 即低碳烯烃为乙烯、丙烯, 或者乙烯、丙烯与丁烯。

从反应油气中分离乙烯的方法与本领域普通技术人员熟知的从催化裂化干气中分离乙烯的方法相同, 从反应油气中分离丙烯和任选的丁烯的方法与本领域普通技术人员熟知的从催化裂化液化气中分离丙烯和任选的丁烯的方法相同。从反应油气的裂解汽油馏分中分离芳烃的方法与本领域普通技术人员熟知的从蒸汽裂解汽油中分离芳烃的方法即溶剂抽提相同, 在从裂解汽油分离芳烃之前, 可以将裂解汽油中的 C₅-C₆ 先分离出来作为循环物料。

六、物料循环

反应油气中除目的产物、H₂、CH₄ 外剩余的气体和液体作为循环物料, 其中气体循环物料为乙烷、丙烷和 C₄, 液体循环物料为 C₅-C₆、裂解汽油提余油、循环油和油浆。上述循环物料全部或部分直接或间接返回催化裂解反应器, 循环物料间接返回催化裂解反应器意味着循环物料先经催化加氢单元, 然后返回催化裂解反应器。

优选的技术方案包括下列步骤:

(1)、原料油与任选的循环物料先进入催化加氢单元, 与加氢催化剂、氢气接触, 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 的条件下反应, 分离反应流出物得到加氢生成油;

(2)、加氢生成油、水蒸汽进入由提升管与流化床构成的复合催化裂解反应器中的提升管反应区, 与经再生的催化裂解催化剂接触, 在温度 500~650℃、压力 0.15~0.4MPa、停留时间 1~10 秒、催化裂解催化剂与催化裂解原料油的重量比 5~50、水蒸汽与催化裂解原料油的重量比 0.05~0.6 的条件下反应;

(3)、提升管反应区的反应流出物不经油剂分离进入流化床反应区再与经再生的催化裂解催化剂、水蒸汽、乙烷、丙烷、C₄-C₆和/或裂解汽油提余油接触，在温度 520 ~ 700℃、压力 0.15 ~ 0.4MPa、重时空速 0.5 ~ 20 h⁻¹、催化裂解催化剂与催化裂解原料油的重量比 5 ~ 50、水蒸汽与催化裂解原料油的重量比 0.05 ~ 0.6 的条件下反应；

(4)、分离流化床反应区的待生催化剂和反应油气，其中待生催化剂经汽提后进入再生器经烧焦再生后返回提升管反应区和流化床反应区，反应油气去分离得到目的产物低碳烯烃和芳烃，其中所述芳烃为裂解汽油经溶剂抽提分离所得，同时得到裂解汽油提余油；

(5)、反应油气中除目的产物、H₂、CH₄外剩余的气体和液体作为循环物料，其中气体循环物料为乙烷、丙烷和 C₄，液体循环物料为 C₅-C₆、裂解汽油提余油、循环油和油浆，乙烷、丙烷、C₄-C₆和/或裂解汽油提余油返回流化床反应区，油浆返回提升管反应区，循环油返回催化加氢单元。

步骤(5)中的乙烷、丙烷、C₄-C₆并不局限于乙烷、丙烷、C₄、C₅-C₆，也可以是乙烷、丙烷、C₄-C₆或者其中的 C₄-C₅。

步骤(1)中的原料油和循环油可以混合一起进入加氢处理反应器，以减少设备投资。重质原料、循环油与加氢催化剂、氢气接触，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的条件下反应，反应流出物依次经高压分离、低压分离和产品分馏得到加氢生成油。

最好分开处理重质原料和循环油以获得最优化的反应效果，但可以共用高压分离、低压分离和产品分馏系统，且两个反应系统可以采用相同的压力等级以共用新氢压缩机和循环氢压缩机。原料油加氢的工艺条件为：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；循环油加氢的工艺条件为：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 0.2 ~ 2.0h⁻¹。催化加氢单元所用的加氢催化剂是负载在氧化铝和/或无定型硅铝载体上的 VIB 和 VIII 族非贵金属催化剂，要求该催化剂具备高加氢饱和活性及脱氮活性，但裂解活性要低，以尽可能保留原料中的长直链烷烃，

达到在催化裂解过程中多产丙烯的目的，优选的加氢精制催化剂是由 0~10 重%添加剂、1~9 重%的一种或一种以上第 VIII 族金属、12~39 重%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。

该加氢生成油与重质原料相比，硫、氮、芳烃含量降低，氢含量增加，作为催化裂解单元的原料，有助于提高丙烯产率。

优选的技术方案将催化加氢和催化裂解两种炼油工艺有机结合，从氢含量较低的重质原料最大限度地生产丙烯、乙烯等低碳烯烃，其中丙烯的产率超过 30 重%，同时联产甲苯、二甲苯等芳烃。

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 是本发明方法总的原则流程示意图。

总的原则流程简述如下：原料油经管线 1 与来自管线 17 的循环物料混合后，经管线 18 进入催化裂解反应器 2，与催化裂解催化剂、水蒸汽接触，在温度 500~700℃、压力（绝对压力）0.15~0.4MPa、催化裂解催化剂与催化裂解原料油的重量比 5~50、水蒸汽与催化裂解原料油的重量比 0.05~0.6 的条件下反应，积炭的待生催化剂和反应油气经管线 3 进入油剂分离设备 4，分离出的待生催化剂经管线 5 进入再生器 6，烧焦再生的催化剂具有较高的活性和选择性，经管线 7 返回反应器 2，反应油气则经管线 8 进入产品分离装置 9，分离得到的乙烯、丙烯经管线 12 引出，除去 C₅-C₆ 的裂解汽油经管线 14 进入溶剂抽提装置 19，所得芳烃经管线 21 引出，汽油提余油经管线 20 引出，氢气和甲烷经管线 10 引出，乙烷和丙烷经管线 11 引出，C₄-C₆ 经管线 13 引出，循环油经管线 15 引出，油浆经管线 16 引出，乙烷和丙烷、C₄-C₆、汽油提余油、循环油、油浆作为循环物料全部或部分依次经管线 17、18 返回至催化裂解反应器 2。

图 2 是原料油经催化加氢后的方法原则流程示意图。

原料油经催化加氢后的方法原则流程简述如下：原料油经管线 1 与来自管线 15 的循环油混合后，经管线 22 进入催化加氢单元 23，与加氢催化剂、氢气接触，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 $0.1 \sim 3.0\text{h}^{-1}$ 的条件下反应，催化加氢单元的生成油经管线 24 与来自管线 17 的循环物料混合后，经管线 18 进入催化裂解反应器 2，与催化裂解催化剂、水蒸汽接触，在温度 $500 \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力（绝对压力） $0.15 \sim 0.4\text{MPa}$ 、催化裂解催化剂与催化裂解原料油的重量比 5~50、水蒸汽与催化裂解原料油的重量比 0.05~0.6 的条件下反应，积炭的待生催化剂和反应油气经管线 3 进入油剂分离设备 4，分离出的待生催化剂经管线 5 进入再生器 6，烧焦再生的催化剂具有较高的活性和选择性，经管线 7 返回反应器 2，反应油气则经管线 8 进入产品分离装置 9，分离得到的乙烯、丙烯经管线 12 引出，除去 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 的裂解汽油经管线 14 进入溶剂抽提装置 19，所得芳烃经管线 21 引出，汽油提余油经管线 20 引出，氢气和甲烷经管线 10 引出，乙烷和丙烷经管线 11 引出， $\text{C}_4\text{-C}_6$ 经管线 13 引出，循环油经管线 15 引出，油浆经管线 16 引出，乙烷和丙烷、 $\text{C}_4\text{-C}_6$ 、汽油提余油、油浆全部或部分依次经管线 17、18 返回至催化裂解反应器 2，循环油则依次经管线 15、22 返回催化加氢单元 23。

图 3 是原料油和循环油分别处理时的催化加氢单元的原则流程示意图。

催化加氢单元的流程简述如下：原料油经管线 1 进入加氢处理反应器 25，与加氢催化剂、氢气（图中未标出）接触，在氢分压 $3.0 \sim 20.0\text{MPa}$ 、反应温度 $300 \sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、氢油体积比 300~2000v/v、体积空速 $0.1 \sim 3.0\text{h}^{-1}$ 的条件下反应，反应流出物依次经管线 26、29 进入高压分离器 30；循环油则经管线 15 进入加氢改质反应器 27，与加氢催化剂、氢气（图中未标出）接触，在氢分压 $3.0 \sim 20.0\text{MPa}$ 、反应温度 $300 \sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、氢油体积比 300~2000v/v、体积空速 $0.2 \sim 2.0\text{h}^{-1}$ 的条件下反应，反应流出物经管线 28 与来自管线 26 的反应流出物混合后，依次经管线 29、高压分离器 30、管线 31、低压分离器 32、管线 33 进入分馏塔 34，分离得到气体、石脑油和生成油，其中气体经管线 35 引出装置，石脑油经管线 36 引出装置，生成油则经管线 24 进入催化裂解单元，回收的氢气循环回加氢处理反应器 25 和加氢改质反应器 27（图中未标出）。

图 4 是优选技术方案的工艺流程示意图。

优选的技术方案的工艺流程如下：

预提升蒸汽经管线 37 由复合反应器 38 的提升管反应区 A 底部进入，来自管线 53 的再生催化剂在蒸汽的提升作用下沿提升管向上加速运动；原料油和任选的循环油或者其催化加氢生成油经管线 18 与来自管线 39 的雾化蒸汽一起从由喷嘴 40 注入提升管反应区 A，与再生催化剂接触。来自管线 54 的再生催化剂在来自管线 55 的蒸汽提升后，与来自管线 17 的乙烷和丙烷、C₄-C₆、裂解汽油提余油之中的全部或部分一起进入输送立管 56 并向上运动，最终与来自提升管反应区 A 的油气和催化剂一起进入复合反应器 38 的流化床反应区 B 进行反应。蒸汽经管线 41 进入流化床反应区 B 底部以保证流化床反应区 B 的流态化和反应。流化床反应区 B 内生成的油气和失活的待生催化剂经管线 42 进入沉降器 43 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 44，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 47，与来自管线 48 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 44。汽提后的待生催化剂经斜管 49 进入再生器 50，主风经管线 51 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 52 进入烟机。再生后的催化剂分为两部分，其中一部分经斜管 53 进入提升管反应区 A 中，另一部分则依次经斜管 54、输送立管 56 进入流化床反应区 B 循环使用。集气室 44 中的油气经过大油气管线 45，进入后续的分系统 46，分离得到的乙烯、丙烯经管线 12 引出，除去 C₅-C₆ 的裂解汽油经管线 14 去溶剂抽提装置分离甲苯和二甲苯等芳烃，氢气和甲烷经管线 10 引出，乙烷和丙烷经管线 11 引出，C₄-C₆ 经管线 13 引出，循环油经管线 15 引出，油浆经管线 16 引出，乙烷和丙烷、C₄-C₆、裂解汽油提余油、油浆全部或部分依次经管线 17、输送立管 56 返回至流化床反应区 B，循环油（或经加氢后）和/或油浆则经管线 18 返回提升管反应区 A。

采用本发明提供的方法，炼厂可以从重质原料来最大限度生产丙烯、乙烯等低碳烯烃，其中丙烯的产率超过 30 重%，同时联产富含甲苯、二甲苯等芳烃。从而实现炼厂概念的技术突破，从传统的燃料型和燃料-润滑油型炼厂生产模式向化工型炼厂转变，使炼厂从单一的炼油向化工原料及高附加值下游产品生产发展和延伸，既解决了石化原料短缺的问题，又提高了炼厂的经济效益。

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均为 VGO，其性质如表 1 所示。

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 = 4.0 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 45 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，含 RE₂O₃ 为 2.0%，干基为 7.5 kg) 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 30 重% 含磷和铁的 MFI 结构中孔沸石、5 重% DASY 沸石、23 重% 拟薄水铝石、6 重% 铝溶胶和余量高岭土。

实施例中所用的加氢精制催化剂制备方法简述如下：称取偏钨酸铵 ((NH₄)₂W₄O₁₃ · 18H₂O，化学纯) 和硝酸镍 (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O，化学纯)，用水配成 200mL 溶液。将溶液加入到氧化铝载体 50 克中，在室温下浸渍 3 小时，在浸渍过程中使用超声波仪器处理浸渍液 30 分钟，冷却，过滤，放入微波炉 (牌号 Galanz WD900B) 中干燥约 15 分钟。该催化剂的组成为：30.0 重% WO₃、3.1 重% NiO 和余量氧化铝。

实施例 1

原料油 A 先经加氢处理后，所得加氢生成油（氢含量从 12.40 重%增加至 13.54 重%，芳烃含量从 44.1 重%下降至 20.0 重%）作为催化裂解的原料，在中型提升管+流化床反应器中进行试验，最后对产品进行分离，其中只有油浆循环至提升管，其它循环物料没有循环。加氢处理、催化裂解的操作条件和产品分布如表 2 所示。

从表 2 可以看出，丙烯、乙烯收率分别高达 32.97 重%、12.63 重%，甲苯和二甲苯收率分别为 1.93 重%和 4.05 重%。

实施例 2

原料油 B 直接作为催化裂解的原料，在中型提升管+流化床反应器中进行试验，最后对产品进行分离，其中只有油浆循环至提升管，C₄-C₆ 循环至流化床，其它循环物料没有循环。催化裂解的操作条件和产品分布如表 2 所示。

从表 2 可以看出，丙烯、乙烯收率分别高达 30.46 重%、18.31 重%，甲苯和二甲苯收率分别为 2.45 重%和 7.38 重%。

实施例 3

原料油 C 先经加氢处理后，所得加氢生成油作为催化裂解的原料，在中型提升管+流化床反应器中进行试验，最后对产品进行分离，循环物料全部循环，其中乙烷和丙烷、C₄-C₆、裂解汽油提余油循环至流化床，油浆循环至提升管，循环油返回至加氢处理反应器。加氢处理、催化裂解的操作条件和产品分布如表 2 所示。

从表 2 可以看出，丙烯、乙烯收率分别高达 36.86 重%、12.89 重%，甲苯和二甲苯收率分别为 3.89 重%和 10.56 重%。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
原料油编号	A	B	C
原料油性质			
密度 (20℃), g/cm ³	0.9087	0.8886	0.9134
硫含量, ppm	18000	4700	5800
氮含量, ppm	847	1600	2900
芳烃, m%	44.1	26.3	32.6
C, m%	85.85	86.46	86.23
H, m%	12.40	12.86	12.69
馏程 (ASTM D-1160), °C			
IBP	267	312	327
10%	399	361	363
30%	429	412	409
50%	449	452	450
70%	464	478	482
90%	493	506	504
95%	501	532	526
EP	538	546	542

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
原料油编号	A	B	C
加氢处理单元			
操作条件			
反应温度, °C	370	-	360
氢分压, MPa	14.0	-	10.0
体积空速, h ⁻¹	0.6	-	0.5
氢油比, v/v	800	-	600
产品分布, m%			
气体	2.55	-	2.21
石脑油	1.80	-	1.60
生成油	96.90	-	97.32
催化裂解单元			
操作条件			
提升管			
提升管出口温度, °C	580	650	540
剂油比, m/m	12	20	8
停留时间, s	1.6	1.0	5
注水(占原料), m%	15	10	20
流化床			
床层平均温度, °C	620	680	580
剂油比, m/m	25	45	32
重时空速, h ⁻¹	4	0.5	8
注水(占原料), m%	30	60	40
产品分布, m%			
H ₂ +CH ₄	4.36	6.47	4.34
乙烯	12.63	18.31	12.89
丙烯	32.97	30.46	36.86
乙烷+丙烷	4.73	5.17	3.56
C ₄	18.68	0	6.65
C ₅ -C ₆	1.86	0	0.56
甲苯	1.93	2.45	3.89
二甲苯	4.05	7.38	10.56
其它单环芳烃	3.86	9.76	10.17
裂解汽油提余油	1.09	1.84	0
循环油	3.50	8.68	0
油浆	2.28	0	0
焦炭	8.06	9.48	10.52

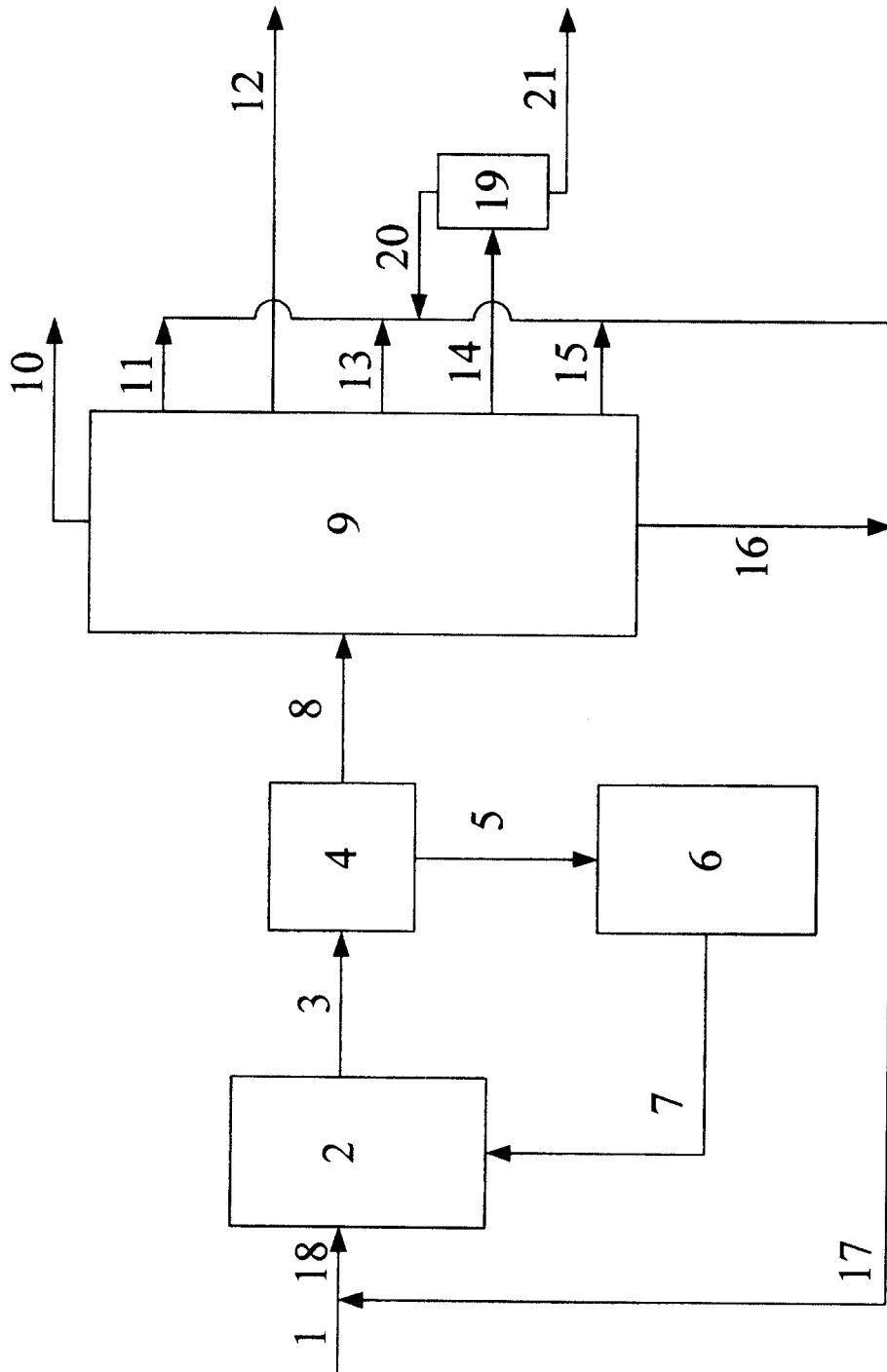


图1

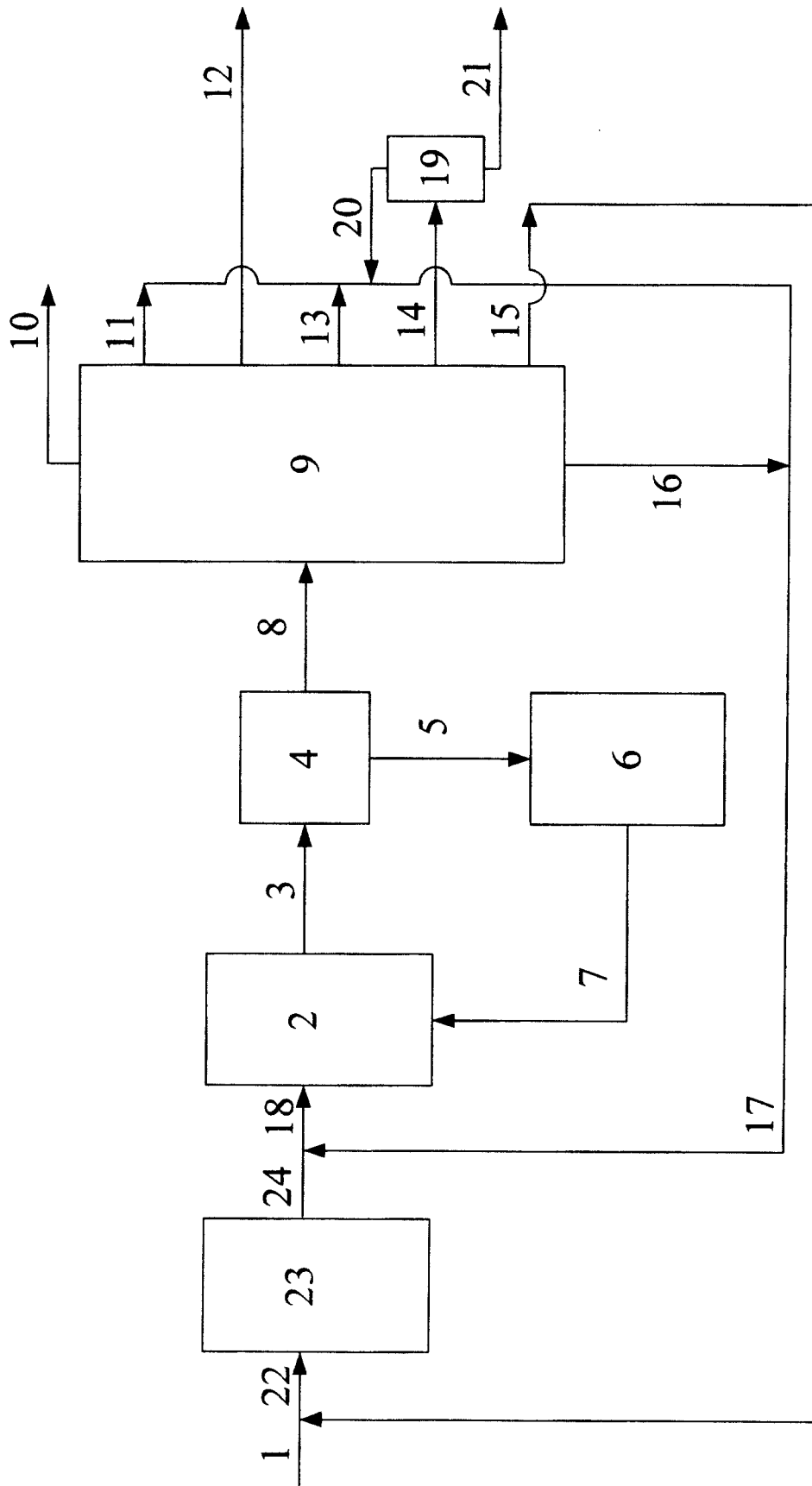


图2

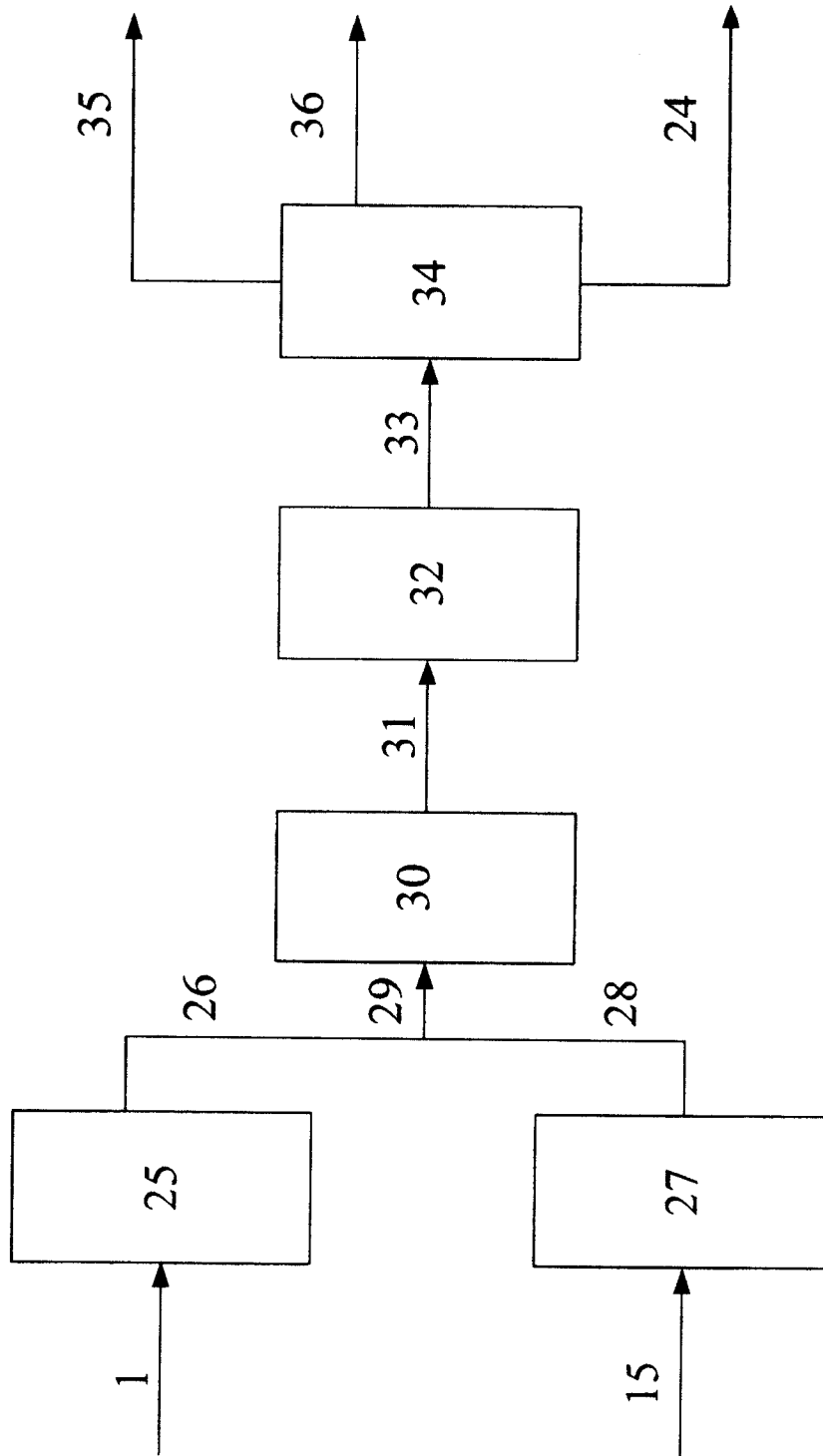


图3

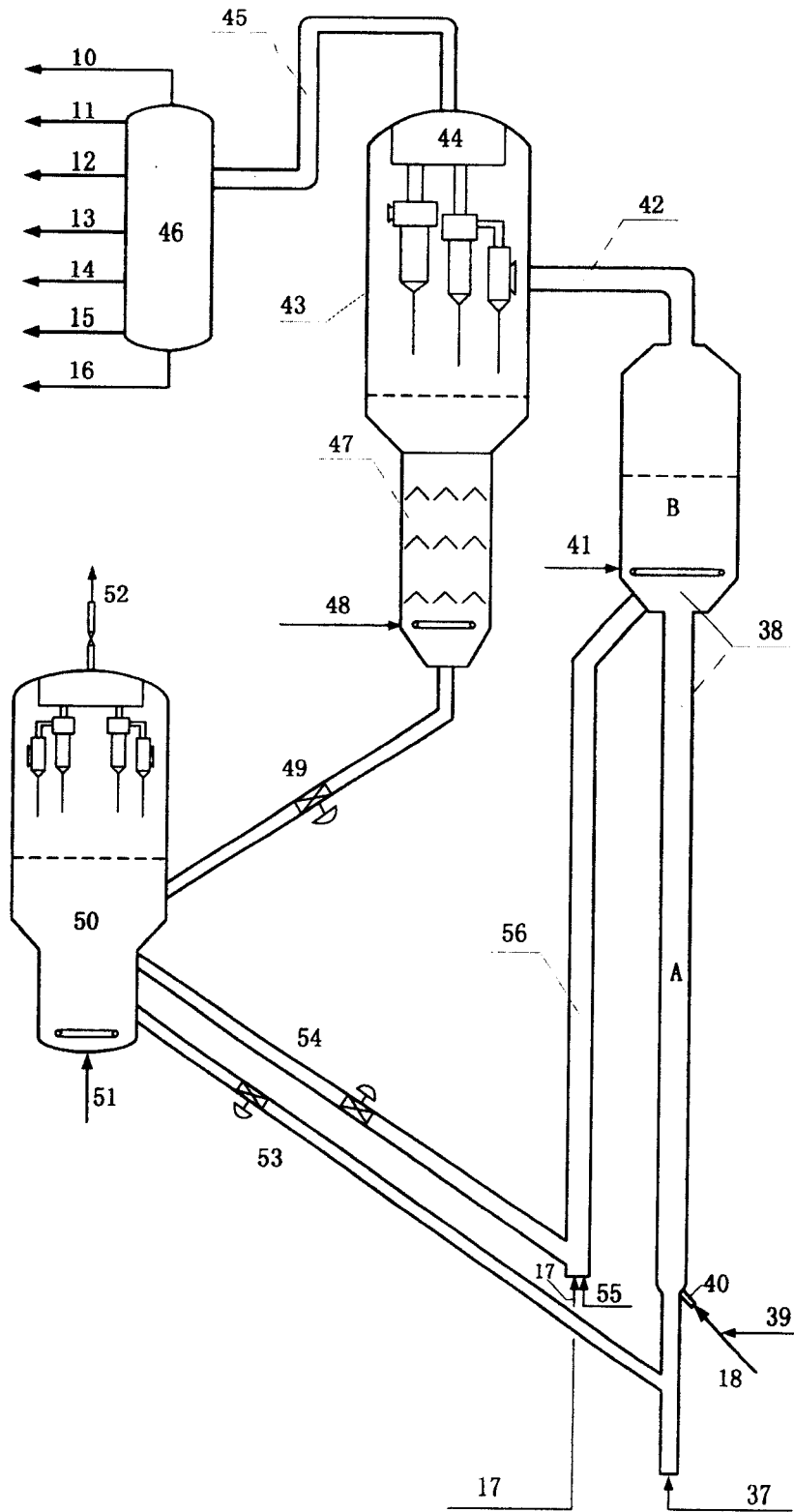


图 4