



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101531918 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 11

(21) 申请号 200810231561. 7

(22) 申请日 2008. 12. 22

(73) 专利权人 洛阳瑞泽石化工程有限公司
地址 471003 河南省洛阳市高新开发区创业
路 21 号嘉汇城 4-5 层

(72) 发明人 马晓 王天宇 韦勇 刘德辉
王志中

(74) 专利代理机构 洛阳市凯旋专利事务所
41112

代理人 陆君

(51) Int. Cl.

C10G 11/00 (2006. 01)

C10G 11/05 (2006. 01)

C07C 4/06 (2006. 01)

B01J 29/40 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1648212 A, 2005. 08. 03, 说明书第 6 页第
3 段 - 第 9 页第 2 段、摘要及附图 1.

CN 1465527 A, 2004. 01. 07, 说明书第 2 页最
后 1 段 - 第 4 页第 4 段.

CN 101032694 A, 2007. 09. 12, 说明书第 5 页
第 1 段 - 第 9 页第 1 段.

审查员 冯吉

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种提高催化裂化液态烃收率的方法及其催
化剂

(57) 摘要

本发明介绍了一种提高催化裂化过程液态烃
收率降低干气产率的方法以及该方法的催化剂及
其制法,特征在于在催化裂化装置生产单元,设置
一催化反应系统,将催化裂化装置产生的干气引
入反应系统,在 210 ~ 450℃,压力 0. 1 ~ 1. 5MPa,
空速为 0. 1 ~ 1h⁻¹下进行反应,反应产物进入其他
操作单元进行处理。催化剂由 15 ~ 95% 的改性元
素是磷和或镍和或稀土金属的 ZSM-5 分子筛和粘
结剂及载体组成。本方法在不影响现有催化裂化
装置操作状态的情况下,大幅降低干气产率,提高
液态烃产率;在提高丙烯产率情况下,干气产率
降低,液态烃产率提高或不降低;基本不增加催
化裂化单元的能耗;过程比较简单,经济效益好。

CN 101531918 B

1. 一种提高催化裂化液态烃收率的方法,其特征在于:在催化裂化装置生产单元,设置一催化反应系统,将催化裂化装置产生的干气引入催化反应系统,在反应温度为 210 ~ 450℃,反应压力为 0.1 ~ 1.5MPa,空速为 0.1 ~ 1h⁻¹的条件下进行反应,反应后的反应产物进入其他操作单元进行处理;催化剂由占催化剂总重量 15 ~ 95%的活性组分和占催化剂总重量 5 ~ 85%的粘结剂及载体组成,其形状为条形或球形;活性组分由改性 ZSM-5 分子筛组成;改性 ZSM-5 所用改性元素是磷和或镍和或稀土金属中一种或一种以上金属,改性元素占改性后分子筛总重量的 0.1-10%。

2. 一种提高催化裂化液态烃收率的方法的催化剂,包括在催化裂化装置生产单元,设置一催化反应系统,将催化裂化装置产生的干气引入催化反应系统,在反应温度为 320 ~ 420℃,反应压力为 0.5 ~ 0.8MPa,空速为 0.4 ~ 0.8h⁻¹的条件下进行反应,反应后的反应产物进入其他操作单元进行处理;其特征在于:催化剂由占催化剂总重量 15 ~ 95%的活性组分和占催化剂总重量 5 ~ 85%的粘结剂及载体组成,其形状为条形或球形;活性组分由改性 ZSM-5 分子筛组成;改性 ZSM-5 所用改性元素是磷和或镍和或稀土金属中一种或一种以上金属,改性元素占改性后分子筛总重量的 0.1-10%。

3. 根据权利要求 2 所述提高催化裂化液态烃收率的方法的催化剂,其特征在于:改性 ZSM-5 的改性元素占改性后分子筛总重量的 1-5%。

4. 根据权利要求 2 所述提高催化裂化液态烃收率的方法的催化剂,其特征在于:催化剂的粘结剂为硅溶胶、铝溶胶或其混合物;载体为高岭土、无定型硅铝、沉淀二氧化硅、氧化铝或其混合物;粘结剂与载体的重量比为 5 ~ 35。

5. 根据权利要求 2 所述提高催化裂化液态烃收率的方法的催化剂,其特征在于:所述改性 ZSM-5 分子筛的制备方法是:改性元素来源于水溶性化合物,将含有改性元素的改性物质配成溶液,再将 ZSM-5 分子筛浸渍在该溶液中 1.0 ~ 3.0 小时,浸渍过程中,改性物质分别配成溶液,分别进行浸渍;或者改性物质配成混合液,一次完成浸渍处理;然后进行烘干,再在 530℃ ~ 580℃进行焙烧 1 ~ 6 小时。

6. 根据权利要求 5 所述提高催化裂化液态烃收率的方法的催化剂,其特征在于:所述水溶性化合物为金属的硝酸盐、氯化盐、硫酸盐或草酸盐、柠檬酸盐、酒石酸盐、苹果酸盐、乳酸盐。

7. 一种权利要求 2 所述提高催化裂化液态烃收率的方法的催化剂制备方法,其特征在于:将改性处理后的改性 ZSM-5 分子筛与粘结剂及载体按比例进行混合,经成型加工后,得到条形或球形的催化剂,然后进行烘干,再在 530℃ ~ 580℃进行焙烧 1 ~ 6 小时。

8. 一种权利要求 2 所述提高催化裂化液态烃收率的方法的催化剂制备方法,其特征在于:先将商品 ZSM-5 分子筛与粘结剂及载体按比例进行混合,经成型加工后,得到条形或球形的催化剂,在 530℃ ~ 580℃进行焙烧 1 ~ 6 小时后,再将含有改性元素的改性物质配成溶液,所用改性元素是磷和或镍和或稀土金属中一种或一种以上金属,改性元素占改性后分子筛总重量的 0.1-10%,再将催化剂浸渍在该溶液中 1.0 ~ 3.0 小时载磷和载金属,然后进行烘干,再在 530℃ ~ 580℃进行焙烧 1 ~ 6 小时。

一种提高催化裂化液态烃收率的方法及其催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及石油烃类催化裂化制备化工原料及燃料油的方法,特别是提高催化裂化(即 FCC)过程液态烃收率降低干气产率的方法以及该方法的催化剂及其制法。

背景技术

[0002] 催化裂化过程是重要的石油二次加工工艺之一,通过催化裂化过程,可以将较重的石油馏分转化为干气、液化石油气、汽油、柴油、焦炭等,其中液化石油气、汽油、柴油是催化裂化过程的主要目标产物,而干气、焦炭则是催化裂化过程的伴生产物。一般来说,在能够满足催化裂化过程热平衡的条件下,焦炭的产率越少越好;而就干气来说,追求催化裂化过程干气产率最小化是实现催化裂化过程优化操作一直追求的目标。近年来,随着市场对丙烯产品的需求越来越大,催化裂化过程又成为获得丙烯产品的重要过程,但是在增加催化裂化过程丙烯产率的同时,干气产率也随之增加。因此,迫切需要一种工艺过程,能够在增加或大幅度增加催化裂化过程丙烯产率的同时,可实现降低干气产率、增加液态烃产率的目标,从而实现催化裂化过程的效益最大化。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是针对现有催化裂化工艺过程干气产率较高,但干气又不是催化裂化过程的目标产品而提出的一种通过降低催化裂化过程干气产率,达到增加催化裂化过程液态烃产率目标的工艺方法,以及该工艺的催化剂及其制法。

[0004] 为达到上述目的,本发明的技术方案是:在催化裂化装置生产单元,设置一催化反应系统,将催化裂化装置产生的干气引入催化反应系统,在反应温度为 210 ~ 450℃,反应压力为 0.1 ~ 1.5MPa,空速为 0.1 ~ 1h⁻¹的条件下进行反应,反应后的反应产物进入其他操作单元进行处理。例如经过气液分离系统进行分离后,未反应干气去干气储存系统或燃料气管网系统,生成的液态烃送入催化裂化装置单元的液态烃系统。

[0005] 本发明的技术方案进一步优选的方案是:催化反应系统的反应压力为 0.3 ~ 0.70MPa,空速为 0.2 ~ 0.6h⁻¹。

[0006] 本发明所述催化反应系统的催化剂由占催化剂总重量 15 ~ 95%的活性组分和占催化剂总重量 5 ~ 85%的粘结剂及载体组成,其形状可以是条形或球形催化剂;活性组分由改性 ZSM-5 分子筛组成,改性 ZSM-5 所用改性元素是磷和或镍和或稀土金属中一种或一种以上金属,改性元素占改性后分子筛总重量的 0.1-10%,其中优选 1-5%;粘结剂可选自硅溶胶、铝溶胶或其混合物;载体可选自高岭土、无定型硅铝、沉淀二氧化硅、氧化铝或其混合物等;粘结剂与载体的重量比为 5 ~ 35。

[0007] 上述的改性 ZSM-5 分子筛的制备方法是:改性元素可来源于水溶性化合物,如金属的硝酸盐、氯化盐、硫酸盐或其它水溶性盐类,草酸盐、柠檬酸盐、酒石酸盐、苹果酸盐、乳酸盐等;磷元素可来源于磷酸、磷酸铵、磷酸氢铵等;将含有改性元素的改性物质配成溶液,再将 ZSM-5 分子筛浸渍在该溶液中 1.0 ~ 3.0 小时,然后进行烘干,烘干温度优选在

100℃～130℃,再在530℃～580℃进行焙烧1～6小时即可;浸渍过程中,改性物质可以是分别配成溶液,分别进行浸渍,也可以是配成混合液,一次完成浸渍处理。

[0008] 本发明催化剂的制备方法是将改性处理后的改性ZSM-5分子筛与粘结剂及载体按比例进行混合,经成型加工后,得到条形或球形的催化剂,然后进行烘干,烘干温度优选在100℃～130℃、再在530℃～580℃进行焙烧1～6小时即可。

[0009] 本发明催化剂的制备方法也可以先将商品ZSM-5分子筛与粘结剂及载体按比例进行混合,经成型加工后,得到条形或球形的催化剂,在530℃～580℃进行焙烧1～6小时后,再将含有改性元素的改性物质配成溶液,所用改性元素是磷和或镍和或稀土金属中一种或一种以上金属,改性元素占改性后分子筛总重量的0.1-10%,再将催化剂浸渍在该溶液中1.0～3.0小时载磷和载金属,然后进行烘干,烘干温度优选在100℃～130℃、再在530℃～580℃进行焙烧1～6小时即可。

[0010] 通过采用上述的技术方案,本发明的有益效果为:

[0011] (1) 本发明方法可以在不影响现有催化裂化装置操作状态的情况下,大幅降低催化裂化干气的产率,提高催化裂化单元的液态烃产率。

[0012] (2) 采用本发明方法,可以实现在提高催化裂化单元丙烯产率的情况下,干气产率降低,液态烃产率提高或不降低。

[0013] (3) 实现本发明方法的过程比较简单,不需要增加或投入较多的设备,因此经济效益很好。

[0014] (4) 本发明方法的反应过程,属于放热过程,因此在实现本发明方法的过程中,基本不增加催化裂化单元的能耗。

具体实施方式

[0015] 实施例1～5为催化剂制备例。

[0016] 实施例1

[0017] 将磷酸铵、乙酸镍、硝酸镧配成溶液,其中含磷1.5%、含镍0.8%、含镧3%,再将ZSM-5分子筛浸渍在该溶液中2.0小时,然后在100℃的条件下进行烘干,再于530℃的条件下进行焙烧3.5小时,即得改性后ZSM-5分子筛。然后将70%含磷及镧的改性ZSM-5型分子筛、30%的拟薄水铝石和适量的浓度为5%的稀硝酸水溶液混合,进行混捏,在成型机上加工为条形,在110℃左右进行干燥24小时,再置于550℃的温度下焙烧2小时,即为催化剂A。

[0018] 实施例2

[0019] 将磷酸氢铵配成溶液,溶液含磷6%,再将ZSM-5分子筛浸渍在该溶液中1.0小时,然后在120℃的条件下进行烘干,再于560℃的条件下进行焙烧2小时,即得改性后ZSM-5分子筛。将75%含磷的改性ZSM-5型分子筛、25%的拟薄水铝石和适量的浓度为8%的稀乙酸水溶液混合,进行混捏,在成型机上加工为条形,在110℃左右进行干燥24小时,再置于540℃的温度下焙烧3小时,即为催化剂B。

[0020] 实施例3

[0021] 将磷酸、硝酸铈配成溶液,溶液含磷5%、含铈2%,再将ZSM-5分子筛浸渍在该溶液中3.0小时,然后在100℃进行烘干,再于545℃的条件下进行焙烧2.5小时,即得改性后

ZSM-5 分子筛。然后将 60% 含磷和铈的改性 ZSM-5 型分子筛、40% 拟薄水铝石和适量的浓度为 10% 的稀硝酸水溶液混合, 进行混捏, 在成型机上加工为球形, 在 110℃ 左右进行干燥 24 小时, 再置于 560℃ 的温度下焙烧 4 小时得到催化剂 C。

[0022] 实施例 4

[0023] 催化剂 D 的的组成为 :85% 含磷及镍的 ZSM-5 型分子筛, 其余为拟薄水铝石。催化剂 D 的其它制备条件与催化剂 A 相同。

[0024] 实施例 5

[0025] 催化剂 E 的的组成为 :80% 含磷、镍及铈的 ZSM-5 型分子筛, 20% 拟薄水铝石。催化剂 E 的其它制备条件与催化剂 B 相同。

[0026] 实施例 6 ~ 10 是本发明实施效果例。

[0027] 实施例 6

[0028] 将来自催化裂化装置的烯烃重量含量 18.5% 的干气引入装有 100 克催化剂 A 的试验装置, 反应器的操作条件为, 反应温度 320℃、反应压力 0.6Mpa、空速 0.4h^{-1} , 试验结果列于表 1。由表 1 可见采用本发明方法, 液态烃增加率为 17.6%。

[0029] 实施例 7

[0030] 将来自催化裂化装置的烯烃重量含量 25% 的干气引入装有 110 克催化剂 B 的试验装置, 反应器的操作条件为, 反应温度 350℃、反应压力 0.8Mpa、空速 0.6h^{-1} ; 试验结果列于表 1。由表 1 可见采用本发明方法, 干气降低率为 24%, 液态烃增加率为 24%。

[0031] 实施例 8

[0032] 将来自催化裂化装置的烯烃重量含量 28% 的干气引入装有 130 克催化剂 C 的试验装置, 反应器的操作条件为, 反应温度 380℃、反应压力 0.5Mpa、空速 0.8h^{-1} ; 试验结果列于表 1。由表 1 可见采用本发明方法, 干气降低率为 25%, 液态烃增加率为 25%。

[0033] 实施例 9

[0034] 将来自催化裂化装置的烯烃重量含量 38% 的干气引入装有 110 克催化剂 D 的试验装置, 反应器的操作条件为, 反应温度 400℃、反应压力 0.6Mpa、空速 0.4h^{-1} ; 试验结果列于表 1。由表 1 可见采用本发明方法, 干气降低率为 36%, 液态烃增加率为 36%。

[0035] 实施例 10

[0036] 将来自催化裂化装置的烯烃重量含量 11% 的干气引入装有 100 克催化剂 E 的试验装置, 反应器的操作条件为, 反应温度 420℃、反应压力 0.6Mpa、空速 0.4h^{-1} ; 试验结果列于表 1。由表 1 可见采用本发明方法, 干气降低率为 10.8%, 液态烃增加率为 10.8%。

[0037] 表 1 本发明实施结果表

[0038]

催化剂	A	B	C	D	E
进入反应器物料的 烯烃重量含量, %	18.5	25	28	38	11
催化干气, 重量	500g	700g	1500g	1300g	2000g

流出反应器的物料					
干气,重量	412g	529g	1122g	831g	1785g
液态烃,重量	88g	171g	378g	469g	217g
干气重量降低率, %	17.6	24	25	36	10.8
液态烃重量增加率, %	17.6	24	25	36	10.8