

一种由劣质油生产低碳烯烃的方法和系统

相关申请的交叉引用

本申请要求申请人于 2019 年 3 月 4 日提交的申请号为
5 201910159559.1、名称为“一种劣质油生产低碳烯烃的方法和系统”的
专利申请，于 2019 年 3 月 4 日提交的申请号为 201910159576.5、名称
为“一种由低品质油生产低碳烯烃的改质方法和系统”的专利申请，
以及于 2019 年 3 月 4 日提交的申请号为 201910159674.9、名称为“一
种劣质油生产丙烯和高辛烷值汽油的方法和系统”的专利申请的优先
10 权，其内容经此引用全文并入本文。

技术领域

本申请涉及烃油的催化转化，更具体地说，涉及一种劣质油通过
临氢催化改质后进行催化裂解生产低碳烯烃的方法和系统。

15

背景技术

以乙烯、丙烯为代表的低碳烯烃是化学工业的最基本原料。目前，
世界上约 98% 的乙烯来自于管式炉蒸汽裂解技术，在乙烯生产原料中，
石脑油占 46%，乙烷占 34%。大约 62% 丙烯来自蒸汽裂解制乙烯的联
20 产。蒸汽裂解技术已日臻完善，并且是大量消耗能源的过程，又受使用
耐高温材质的局限，进一步改进的潜力已很小。

随着世界经济的缓慢复苏，石油需求增长放缓，世界石油市场供
需基本面保持宽松。国际能源机构认为，在供给侧，未来几年以美国
为代表的非欧佩克国家原油产量将持续上升，在 2022 年全球原油需求
25 将会趋紧；在需求侧，未来 5 年全球原油需求持续攀升，2019 年或将
突破 1 亿桶/日；其中，非常规油、劣质重油的加工量将逐年增加。因
此，利用非常规油或劣质油来最大量生产低碳烯烃之类的化工原料，
是石化企业拓宽低碳烯烃生产原料来源，产品结构调整、提质增效的
关键和重点。

30 中国专利申请公开 CN101045884A 公开了一种由渣油和重馏分油
生产清洁柴油和低碳烯烃的方法。该方法是渣油与任选的催化裂解油
浆进入溶剂脱沥青单元，所得的脱沥青油与任选的重馏分油进入加氢

单元，在氢气存在的条件下进行加氢裂化反应，分离产物得到轻重石脑油馏分、柴油馏分和加氢尾油；加氢尾油进入催化裂解单元，进行催化裂解反应，分离产物得到低碳烯烃、汽油馏分、柴油馏分和油浆；柴油循环回催化裂解单元，全部或部分的油浆返回溶剂脱沥青单元。

- 5 该方法加工减压渣油和催化裂解油浆的混合物，可获得 27.3 重量%丙烯和 10.6 重量%乙烯。

国际申请公开 WO2015084779A1 公开了一种采用溶剂脱沥青和高苛刻度的催化裂化组合工艺来生产低碳烯烃，尤其是丙烯的方法。该方法包括：减压渣油和溶剂混合后进行溶剂脱沥青处理，得到富含溶
10 剂的脱沥青油和脱油沥青；富含溶剂的脱沥青油经分离溶剂之后进入重油深度催化裂解装置进行深度裂解反应，得到富含低碳烯烃尤其是丙烯的目标产物。该专利申请的方法首先将渣油进行溶剂脱沥青处理，然后通过组合工艺实现了脱沥青油高效转化且生成低碳烯烃，但对于脱油沥青未进行使用和加工。

15 中国专利公告 CN106701185B 公开了一种渣油处理方法，包括溶剂脱沥青装置、加氢预处理反应区、加氢处理反应区和催化裂化反应区；所述工艺方法包括以下内容：渣油原料分馏得到轻馏分和重馏分，重馏分进入溶剂脱沥青装置处理后得到脱沥青油和脱油沥青，轻馏分和脱沥青油及氢气混合后依次经过串联的加氢预处理反应区和加氢处
20 理反应区，加氢处理反应区的反应流出物进行气液分离，气相循环回加氢预处理反应区和/或加氢处理反应区，液相直接进入催化裂化反应区进行催化裂化反应，催化裂化反应流出物分离得到干气、液化气、催化裂化汽油馏分、催化裂化柴油馏分、催化裂化重循环油和催化裂化油浆。该专利的方法可以延长装置的稳定运作周期。

25 中国专利公告 CN1171978C 公开了一种高硫高金属渣油转化方法，渣油、油浆和溶剂经抽提得到的脱沥青油与重循环油、任选的溶剂精制抽出油一起进入加氢处理装置，在氢气和加氢催化剂存在下反应，分离产物得到气体、石脑油、加氢柴油和加氢尾油，其中加氢尾油进入催化裂化装置，在裂化催化剂存在下进行裂化反应，分离反应产物，
30 其中重循环油可循环至加氢处理装置，油浆循环至溶剂脱沥青装置。该方法降低加氢处理装置投资和操作费用，提高轻质油的收率和质量。

为了从劣质油中更多地获取低碳烯烃，现有技术采用了溶剂脱沥

青与加氢处理组合的技术方法为催化裂解提供优质原料，但脱沥青油的收率较低，从全流程的经济性看，收益有限，另外脱油沥青也并未得到很好的利用，导致现在技术中劣质油利用率不高，仍产生较多的残渣。因此，有必要开发一种劣质油生产低碳烯烃的绿色高效转化技术，在提高劣质油利用率的同时，更多地生产高附加值的乙烯和丙烯等。

发明内容

本申请的目的是提供一种由劣质油生产低碳烯烃的方法和系统，
10 本申请提供的方法和系统不仅可实现劣质油的高效绿色转化，而且可实现由劣质油生产化工原料-低碳烯烃。

为了实现上述目的，一方面，本申请提供了一种由劣质油生产低碳烯烃的方法，包括如下步骤：

- 1) 在氢气存在下对劣质油原料进行热转化反应，得到转化产物；
- 15 2) 对所述转化产物进行第一分离，得到第一分离产物，其中所述第一分离产物中沸点在 350℃以下的组分的含量为不大于约 5 重量%，沸点在 350-524℃之间的组分的含量为约 20-60 重量%；
- 3) 对所述第一分离产物进行第二分离得到改质油和残渣，所述第二分离选自减压蒸馏、溶剂萃取或它们的组合；
- 20 4) 对步骤 3) 所得的改质油进行加氢改质，得到加氢改质油；
- 5) 对步骤 4) 所得的加氢改质油进行第三分离，得到加氢改质重油；
- 6) 对步骤 5) 所得的加氢改质重油进行催化裂解，得到包含低碳烯烃的催化裂解产物；以及
- 25 7) 任选地，将步骤 3) 所得的残渣的至少一部分返回步骤 1) 中进行所述热转化反应。

另一方面，本申请还提供了一种由劣质油生产低碳烯烃的系统，包括热转化反应单元、第一分离单元、第二分离单元、加氢改质单元、第三分离单元和催化裂解单元，其中：

30 所述热转化反应单元设置为使劣质油原料在氢气存在下在其中进行热转化反应，得到转化产物；

所述第一分离单元设置为使所述转化产物在其中分离得到第一分

离产物，其中所述第一分离产物中沸点在 350℃ 以下的组分的含量为不大于约 5 重量%，沸点在 350-524℃ 之间的组分的含量为约 20-60 重量%；

所述第二分离单元设置为使所述第一分离产物在其中分离得到改质油和残渣，所述第二分离单元选自减压蒸馏单元、溶剂萃取单元或它们的组合；

所述加氢改质单元设置为使所述改质油在其中进行加氢改质反应，得到加氢改质油；

所述第三分离单元设置为使所述加氢改质油在其中分离得到加氢改质重油；以及

所述催化裂解单元设置为使所述加氢改质重油在其中进行催化裂解反应，得到包含低碳烯烃的催化裂解产物。

与现有技术相比，本申请的方法和系统提供以下优点中的一个或多个：

1、可以加工高金属、高沥青质含量的劣质油，并且可实现劣质油原料的高效率转化，大幅度减少残渣量。在优选情况下，劣质油原料的总体转化率可大于 90 重量%，乃至大于 95 重量%，外排残渣量可小于 10 重量%，乃至小于 5 重量%。

2、本申请提供的方法和系统优化了待进行第二分离的物料的馏程与组成，使第二分离过程易于操作。

3、本申请能够将劣质油原料高效率改质，为催化裂解单元提供富含饱和结构、且基本上不含重金属和沥青质的改质油。在优选情况下，所得改质油中重金属（以镍和钒的总重量计）的含量可小于 10 微克/克，乃至小于 5 微克/克，并且改质油中沥青质的含量可小于 2.0 重量%，乃至小于 0.5 重量%。

4、本申请能够将改质油进行进一步加工，生产化工原料-低碳烯烃，实现低碳烯烃收率大于 36%。

本申请的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

附图是用来提供对本申请的进一步理解，并且构成说明书的一部分

分，与下面的具体实施方式一起用于解释本申请，但并不构成对本申请的限制。在附图中：

- 图 1a 显示了本申请方法和系统的一种优选实施方式的示意图；
 图 1b 显示了本申请方法和系统的另一优选实施方式的示意图；
 5 图 2a 显示了本申请方法和系统的另一优选实施方式的示意图；
 图 2b 显示了本申请方法和系统的另一优选实施方式的示意图。

附图标记说明

1 管线	2 管线	3 管线
4 管线	5 管线	6 热转化反应器
7 管线	8 高压分离单元	9 管线
10 管线	11 管线	12 低压分离单元
13 管线	14 管线	15 管线
16 管线	17 第二分离单元	18 管线
19 管线	20 管线	21 管线
22 管线	23 加氢改质单元	24 管线
25 管线	26 管线	27 管线
28 管线	29 第一反应区	30 第二反应区
31 管线	32 汽提段	33 沉降器
34 旋风分离器	35 集气室	36 大油气管线
37 待生斜管	38 待生滑阀	39 再生器
40 旋风分离器	41 烟气管道	42 管线
43 空气分配器	44 管线	45 管线
46 脱气罐	47 管线	48 再生斜管
49 再生滑阀	50 管线	51 管线
52 管线	53 管线	54 管线
55 管线	56 管线	57 管线
58 分离器		

10 具体实施方式

以下结合附图对本申请的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本申请，并不用

于限制本申请。

在本申请的上下文中，沸点、馏程（有时也称为沸程）、终馏点和初馏点或者类似参数均指的是常压（101325Pa）下的值。

在本申请的上下文中，若无特殊说明，所给压力均指表压。

- 5 本说明书中提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献均通过引用方式全文并入本文。

除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下，以本说明书的定义为准。

- 10 当本说明书以词头“本领域常规使用”、“本领域常规已知”或其类似用语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时，该词头导出的对象涵盖本申请提出时本领域常规使用或已知的那些，但也包括目前还不常用或还不普遍知道，却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。

- 15 在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是以重量为基准的，除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

- 20 在本文中所披露的任何具体数值（包括数值范围的端点）都不限于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

- 25 本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

- 30 在第一方面，本申请提供了一种由劣质油生产低碳烯烃的方法，包括如下步骤：

- 1) 在氢气存在下对劣质油原料进行转化反应，得到转化产物；
- 2) 对所述转化产物进行第一分离，得到第一分离产物，其中所述

第一分离产物中沸点在 350℃以下的组分的含量为不大于约 5 重量%，沸点在 350-524℃之间的组分的含量为约 20-60 重量%；

3) 对所述第一分离产物进行第二分离得到改质油和残渣，所述第二分离选自减压蒸馏、溶剂萃取或它们的组合；

5 4) 对步骤 3) 所得的改质油进行加氢改质，得到加氢改质油；

5) 对步骤 4) 所得的加氢改质油进行第三分离，得到加氢改质重油；

6) 对步骤 5) 所得的加氢改质重油进行催化裂解反应，得到包含低碳烯烃的催化裂解产物；以及

10 7) 任选地，将步骤 3) 所得的残渣的至少一部分返回步骤 1) 中进行所述转化反应。

本申请的方法在尽可能减少残渣外甩，提高资源利用率的情况下，可以维持系统的长时间运转，而转化反应和各分离步骤是决定是否能够长期运转的关键，所述转化反应的转化率对于体系稳定性控制和分离操作的稳定性至关重要。发明人经过大量实验发现，在所述转化反应中，劣质油中沸点在 524℃以上的组分的转化率（本文中也称为“转化反应的转化率”）可以为约 30-70 重量%，优选为约 30-60 重量%，其中所述转化率 = (劣质油中沸点在 524℃以上的组分的重量 - 转化产物中沸点在 524℃以上的组分的重量) / 劣质油中沸点在 524℃以上的组分的重量 × 100 重量%

15 20

根据本申请，步骤 1) 的所述转化反应本质上是热转化反应，劣质油大分子，尤其是沥青质超分子在其中发生超分子的解离、大分子的裂化反应以及 S、N 杂原子的脱除反应，所述热转化反应使得劣质油中沸点在 524℃以上的组分的转化率达到约 30-70 重量%，优选达到约 30-60 重量%。本申请对所述转化反应的条件（包括催化剂）和反应器并无严格的限制，只要能够达到上述转化率即可。

25

根据本申请，所述转化反应可以在有或没有转化催化剂存在的条件下进行。在优选的实施方式中，所述转化反应在转化催化剂存在下进行，所述转化催化剂可以包含选自第 VB 族金属化合物、第 VIB 族金属化合物和第 VIII 族金属化合物中的至少一种，优选包含 Mo 化合物、W 化合物、Ni 化合物、Co 化合物、Fe 化合物、V 化合物和 Cr 化合物中的至少一种。进一步优选地，所述转化催化剂为非负载型催化

30

剂，如分散型催化剂。例如，所述转化催化剂可以选自包含上述金属的硫化物的固体物质，包含上述金属的有机配合物或螯合物，或者包含上述金属的氧化物的水溶液。特别地，所述转化催化剂例如可以是辛酸钼、环烷酸钼、环烷酸镍、环烷酸钨、油酸铁、二烷基硫代甲酸钼等这类有机-金属配合物/螯合物中的一种或多种；或者是含有上述金属的氧化物和/或硫化物的固体粉末，如赤铁矿、辉钼矿、硫化钼、硫化铁等中的一种或多种；或者是含有上述金属的氧化物和/或能够分解生成上述金属氧化物的无机酸盐的水溶液，如钼酸铵、硫酸钼、硝酸钼、硝酸镍、硝酸钴、氧化钼、氧化铁、氧化镍、氧化钨、氧化钒等的水溶液。转化催化剂在反应体系中为高度分散的形式，其粒度为约2nm至约50 μm ，优选约2nm至约1 μm 。

在优选的实施方式中，步骤1)的所述转化反应在浆态床反应器中进行，其中液体反应原料在以固体悬浮物形式存在的催化剂作用下反应。

在优选的实施方式中，所述转化反应可以在如下条件下进行：温度为约380-470 $^{\circ}\text{C}$ ，优选为约400-440 $^{\circ}\text{C}$ ；氢分压为约10-25 MPa，优选为约13-20 MPa；劣质油的体积空速为约0.01-2 h^{-1} ，优选为约0.1-1.0 h^{-1} ；氢气与劣质油的体积比为约500-5000，优选为约800-2000，以所述转化催化剂中的活性金属计、并以劣质油的重量为基准，所述转化催化剂的用量为约10-50000 微克/克，优选为约30-25000 微克/克。

根据本申请，所述劣质油可选自含沥青质的低品质原料油，其中沥青质是指原料油中不溶于非极性的小分子正构烷烃（比如正戊烷或者正庚烷）而溶于苯或者甲苯的物质。优选地，所述劣质油满足以下指标中的一项或多项：API度小于约27、沸点大于约350 $^{\circ}\text{C}$ （优选为大于约500 $^{\circ}\text{C}$ ，更优选大于约524 $^{\circ}\text{C}$ ）、沥青质含量大于约2重量%（优选大于约5重量%，更优选大于约10重量%，进一步优选大于约15重量%）、以及以镍和钒的总重量计的重金属含量大于约100 微克/克。在某些具体实施方式中，所述劣质油可以选自劣质原油、重油、脱油沥青、煤衍生油、页岩油和石化废油中的至少一种。本领域技术人员所熟知的其它低品质原料油也可以单独或混合后作为所述劣质油原料进行转化反应，本申请不再赘述。

根据本申请，所述“劣质原油”例如可以为稠油，其中“稠油”

是指沥青质和胶质含量较高、黏度较高的原油，一般将地面 20℃ 密度大于 0.943 克/厘米³、地下原油黏度大于 50 厘泊的原油叫稠油。

根据本申请，所述“重油”是指沸点在 350℃ 以上的馏分油或者渣油，其中“馏分油”一般指的是原油或二次加工油经常压精馏和减压精馏得出的馏分产品，比如重柴油、重瓦斯油、润滑油馏分或者裂化原料等；“渣油”是指原油经过常减压蒸馏得到的塔底馏出物，一般将常压蒸馏塔底馏出物称为常压渣油（一般为沸点大于 350℃ 的馏分），一般将减压蒸馏塔底馏出物称为减压渣油（一般为沸点大于 500℃ 或 524℃ 的馏分）。所述渣油可以为选自拔头原油、由油砂沥青得到的重油和初馏点大于 350℃ 的重油中的至少一种，其中“拔头原油”是指在常减压蒸馏工艺中对原油进行分馏时，从初馏塔的塔底或者闪蒸塔的塔底排出的油。

根据本申请，所述“脱沥青油”是指原料油在溶剂脱沥青装置中，通过与溶剂接触、溶解分离、萃取塔塔底得到的富沥青质、富含芳香组分的萃取物，根据溶剂种类的不同，可分为丙烷脱油沥青、丁烷脱油沥青、戊烷脱油沥青等。

根据本申请，所述“煤衍生油”是指以煤为原料，经过化学加工得到的液体燃料，可以为选自煤液化产生的煤液化油和煤热解生成的煤焦油中的至少一种。

根据本申请，所述“页岩油”是指将油母页岩经低温干馏或其它热处理得到的合成原油，或呈褐色黏稠状膏状物，其有刺激性臭味，氮含量较高。

根据本申请，所述“所述石化废油”可以为选自石化废油泥、石化油渣及其炼制产品中的至少一种。

根据本申请，在步骤 2) 中对所述转化产物进行第一分离，得到第一分离产物，其中所述第一分离产物中沸点在 350℃ 以下的组分的含量不大于约 5 重量%，优选小于约 3 重量%，沸点在 350-524℃（优选为 355-500℃ 或 380-524℃，进一步优选为 400-500℃）之间的组分的含量为约 20-60 重量%，优选为约 25-55 重量%。优选地，所述第一分离产物的初馏点不低于约 300℃，优选不低于约 330℃，更优选不低于约 350℃。

根据本申请，所述第一分离产物一般由转化产物中沸点较高的组

分所组成，其包括步骤 3) 中得到的残渣和改质油，所述残渣的主要成分是沥青质，其中也包括保持流动性所必须的一些胶质和芳香分组分；所述改质油可以作为后续处理的优质原料进行加工得到其它油品。转化产物中其余沸点较低的组分可以在步骤 2) 中与所述第一分离产物分离，例如标准状态下的气体产物（例如干气和液化气等）以及沸点在 350℃ 以下的其它组分。

根据本申请，步骤 2) 的所述第一分离用于获得符合上述馏程组成的第一分离产物，本申请对其具体实施方式并无特别限制。在某些具体实施方式中，所述第一分离为物理分离，比如萃取、蒸馏、蒸发、闪蒸和冷凝等。

在优选的实施方式中，步骤 2) 的所述第一分离包括：

2a) 将步骤 1) 所得的转化产物在第一压力和第一温度下进行分离，得到气体组分和液体组分；和

2b) 将所得液体组分在第二压力和第二温度下进行分离，得到所述第一分离产物和第二分离产物，其中所述第一压力大于所述第二压力。

根据本申请，在步骤 2a) 中优选分离出氢气等气体产物，所得气体组分富含氢气，优选氢气含量在 85 重量%以上。优选地，步骤 2a) 中的所述第一压力可以为约 10-25 MPa，优选为约 13-20 MPa，为了方便测量，该第一压力一般指气体组分离开分离装置时的出口压力；所述第一温度可以为约 380-470℃，优选为约 400-440℃，为了方便测量，该第一温度一般指液体组分离开分离装置时的出口温度。所述步骤 2a) 的分离方式可以选自蒸馏、分馏和闪蒸等，优选为蒸馏。该蒸馏可以在蒸馏塔中进行，其中气体组分可以从蒸馏塔塔顶得到，而液体组分可以从蒸馏塔塔底得到；

根据本申请，在步骤 2b) 中优选分离出沸点在 350℃ 以下的组分而尽量保留沸点在 350-524℃ 的组分。优选地，步骤 2b) 的所述第二压力低于所述第一压力，优选比所述第一压力低 4-24 MPa，更优选低 7-19 MPa；具体地，所述第二压力可以为约 0.1-5 MPa，优选为 0.1-4 MPa，为了方便测量，该第二压力一般指第二分离产物离开分离装置时的出口压力；所述第二温度可以为约 150-390℃，优选为 200-370℃，为了方便测量，该第二温度一般指第一分离产物离开分离装置时的出口温

度。所述步骤 2b) 的分离方式可以为蒸馏和/或分馏, 优选为常压或加压分馏, 可以在常压蒸馏罐或加压蒸馏塔中进行。根据本申请, 步骤 2b) 所得的第二分离产物可以包含在第二压力和第二温度条件下分离得到的沸点低于所述第一分离产物的轻组分。

5 在进一步优选的实施方式中, 步骤 2) 的所述第一分离可进一步包括:

2c) 对步骤 2b) 所得的第二分离产物的至少一部分进行切割, 得到石脑油和常压瓦斯油;

2d) 将步骤 2a) 所得的气体组分的至少一部分返回步骤 1) 中进行所述转化反应; 和/或

2e) 将步骤 2a) 所得的气体组分的至少一部分返回步骤 4) 中进行所述加氢改质。

根据本申请, 步骤 2c) 的切割可以通过分馏或蒸馏来进行, 优选通过分馏进行, 例如在分馏塔中进行, 其操作压力可以为 0.05-2.0 MPa, 15 优选为约 0.1-1.0 MPa, 操作温度可以为 50-350℃, 优选为 150-330℃。

根据本申请, 步骤 2d) 和步骤 2e) 将步骤 2a) 中所得气体组分的至少一部分返回步骤 1) 和/或步骤 4) 中, 该气体组分可以直接使用或经分离作为循环氢气使用。

在更进一步优选的实施方式中, 步骤 2) 的所述第一分离可进一步 20 包括:

2f) 将步骤 2b) 所得的第二分离产物的至少一部分和/或步骤 2c) 所得的常压瓦斯油的至少一部分返回步骤 4) 中, 与所述改质油一起进行加氢改质。

根据本申请, 步骤 3) 的所述第二分离用于将第一分离产物中的易于加工的改质油与残渣分离, 所得残渣外甩或在步骤 7) 中返回步骤 1) 25 进行转化反应。在具体实施方式中, 步骤 3) 的所述第二分离可以在第三温度和第三压力下、采用减压蒸馏和溶剂萃取两者中的一个或多个进行。具体地, 所述减压蒸馏可以在带有或不带填料的蒸馏塔中进行, 此时所述第三压力为真空度约 1-20 mmHg, 第三温度为约 250-350℃。 30 所述溶剂萃取优选为萃取溶剂与第一分离产物逆流接触萃取, 其可以在任意萃取装置中进行, 例如在萃取塔中进行, 此时所述第三压力可以为约 3-12 MPa, 优选为约 3.5-10 MPa, 第三温度可以为约 55-300℃,

优选为约 70-220℃，萃取溶剂可以为 C₃-C₇ 烃，优选为 C₃-C₅ 烷烃和 C₃-C₅ 烯烃中至少一种，进一步优选为 C₃-C₄ 烷烃和 C₃-C₄ 烯烃中至少一种，所述萃取溶剂与所述第一分离产物的重量比为约 1:1 至约 7:1，优选为约 1.5:1 至约 5:1。本领域技术人员也可以采取其它常规的萃取方式进行萃取，本申请不再赘述。

根据本申请，步骤 3) 所得的残渣是转化产物中沸点最高的组分，其软化点越高则转化产物中易于加工的组分分离得越完全，但是为了维持残渣在管线输送时的流动性以及返回转化反应器时的溶解性，步骤 3) 所得的残渣的软化点优选小于约 150℃，更优选小于约 120℃。

根据本申请，当所述转化反应在浆态床反应器中进行时，其中的转化催化剂会随着转化产物一起进入后续分离步骤并保留在残渣中，随着催化剂加入量的增加以及劣质油中金属组分的累积，整个反应系统中的金属会不断增加。为了维持系统中金属的平衡，需要间断或持续地将残渣进行外排，优选将部分残渣外甩，外甩的残渣占所述残渣总量的比例优选为约 5-70 重量%，更优选约 10-50 重量%；同时为了使劣质油得到充分使用，优选在步骤 7) 中将部分残渣返回步骤 1)，返回的残渣比例优选为约 30-95 重量%，更优选约 50-90 重量%。本领域技术人员也可以根据劣质油的不同金属含量来调整残渣外甩和循环的比例，本申请不再赘述。

根据本申请，为了方便生产化工原料-低碳烯烃，在步骤 4) 中对所得改质油进行加氢改质，在步骤 5) 中将得到的加氢改质油切割分离为加氢改质轻油和加氢改质重油，加氢改质轻油和加氢改质重油之间的切割点可以为约 340-360℃，优选为约 345-355℃，更优选为约 350℃；以及，在步骤 6) 中对所得加氢改质重油进行催化裂解，得到包含低碳烯烃的催化裂解产物。所述催化裂解产物经分离可以得到干气、低碳烯烃、汽油、循环油和油浆。所述“循环油”一般包括轻循环油和重循环油，轻循环油也可以称为柴油，是指催化裂化反应所得沸点介于 205℃至 350℃之间的馏分，重循环油是指沸点介于 343℃至 500℃之间的馏分；所述“油浆”一般是指催化裂化反应的分馏步骤获得的塔底油，经过沉降器分离后，从沉降器底部排出的产品，而从沉降器上部排出的产品一般称为澄清油。

任选地，可以将所得油浆返回步骤 1) 进行转化反应；将所得 C3

烃和 C4 烃经过烷-烯烃分离后将 C3、C4 烷烃送至步骤 3) 中作为萃取溶剂使用；和/或，对所得循环油单独进行加氢改质或者将其与所述改质油一起进行加氢改质。本申请方法能够实现将油浆返回进行转化反应，一方面可提高原料利用率，将低附加值的油浆转化为高附加值的富芳烃的汽油产品；另一方面，由于油浆中富含芳烃组分，可提高转化单元稳定性，延长装置操作周期。同时，也可以在步骤 6) 中，将至少一部分步骤 2b) 所得的第二分离产物和/或步骤 2c) 所得的常压瓦斯油与所述加氢改质重油一起进行催化裂解。步骤 6) 和上述步骤可以实现由劣质油最大化地生产化工原料，提高改质油和第二分离产物的利用率。

根据本申请，步骤 4) 的所述加氢改质是本领域技术人员所熟知的，可以按照本领域已知的任何方式进行，并没有特别的限制，可以在本领域已知的任何加氢处理装置（比如固定床反应器、流化床反应器）中进行，本领域技术人员可以对此进行合理选择。例如，所述加氢改质可以在如下条件下进行：氢气分压为约 5.0-20.0 MPa，优选为约 8-15 MPa；反应温度为约 330-450℃，优选为约 350-420℃；体积空速为约 0.1-3 h⁻¹，优选为约 0.3-1.5 h⁻¹；氢油体积比为约 300-3000，优选为约 800-1500；所述加氢改质采用的催化剂可包括加氢精制催化剂和/或加氢裂化催化剂。作为所述加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂，可以举出本领域为此目的而常规使用的任何催化剂，或者可以按照本领域常规已知的任何制造方法进行制造，而且所述加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂在所述步骤中的用量可以参照本领域的常规认识，并没有特别的限制。

具体举例而言，所述加氢精制催化剂可包括载体和活性金属组分，所述活性金属组分选自第 VIB 族金属和/或第 VIII 族非贵金属，特别是镍与钨的组合，镍、钨与钴的组合，镍与钼的组合，或者钴与钼的组合。这些活性金属组分可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。另外，作为所述载体，比如可以举出氧化铝、二氧化硅和无定形硅铝等。这些载体可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。优选地，以加氢精制催化剂的干基重量为基准，所述加氢精制催化剂可以包括约 30-80 重量%的氧化铝载体，约 5-40 重量%的氧化钼、约 5-15 重量%的氧化钴和约 5-15 重量%的氧化镍。本领域技术人

员也可以采用具有其它组成的加氢精制催化剂。

所述加氢裂化催化剂一般包含载体、活性金属组分和裂化活性组元。更为具体举例而言，作为所述活性金属组分，比如可以举出元素周期表第 VIB 族金属的硫化物、元素周期表第 VIII 族贱金属的硫化物或者元素周期表第 VIII 族贵金属等，特别是 Mo 硫化物、W 硫化物、Ni 硫化物、Co 硫化物、Fe 硫化物、Cr 硫化物、Pt 和 Pd 等。这些活性金属组分可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。另外，作为所述裂化活性组元，比如可以举出无定形硅铝和分子筛等。这些裂化活性组元可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。再者，作为所述载体，比如可以举出氧化铝、氧化硅、氧化钛和活性炭等。这些载体可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。本申请对所述载体、所述活性金属组分和所述裂化活性组元各自的含量没有特别的限定，可以参照本领域的常规认识。优选地，以加氢裂化催化剂的干基重量为基准，所述加氢裂化催化剂可以包括约 3-60 重量%的沸石、约 10-80 重量%的氧化铝、约 1-15 重量%的氧化镍和约 5-40 重量%的氧化钨，其中所述沸石为 Y 型沸石。本领域技术人员也可以采用具有其它组成的加氢裂化催化剂。

在一优选的实施方式中，所述加氢改质采用的催化剂同时包含加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂两者，所述加氢精制催化剂与加氢裂化催化剂的装填体积比为约 1:1 至约 5:1，按照反应物料流向，所述加氢精制催化剂装填于所述加氢裂化催化剂上游。

根据本申请，步骤 6) 的所述催化裂解可以在各种形式的催化裂解反应器中进行，优选在变径稀相输送床反应器和/或组合催化裂解反应器中进行。

在一优选实施方式中，步骤 6) 的所述催化裂解在变径稀相输送床反应器中进行，其中所述变径稀相输送床反应器自下至上包括具有不同直径的第一反应区和第二反应区，所述第二反应区的直径与第一反应区的直径之比为约 1.2:1 至约 2.0:1。优选地，在所述变径稀相输送床反应器中，第一反应区内的反应条件可以包括：反应温度约 500-620℃、反应压力约 0.2-1.2 MPa、反应时间约 0.1-5.0 秒、催化剂与裂解原料的重量比约 5-15、水蒸汽与裂解原料的重量比约 0.05:1 至约 0.3:1；第二反应区内的反应条件可以包括：反应温度约 450-550℃、反应压力约

0.2-1.2 MPa、反应时间约 1.0-20.0 秒。

在另一优选实施方式中，步骤 6) 的所述催化裂解在组合催化裂解反应器中进行，其中所述组合反应器具有自下至上串联连接的第一反应区和第二反应区，所述第一反应区为提升管反应器，所述第二反应区为流化床反应器，所述流化床反应器位于提升管反应器下游，与提升管反应器出口相连接，例如其可以为本领域技术人员公知的常规催化裂化提升管反应器串联流化床反应器得到的组合物反应器。具体地，所述提升管反应器可以选自等直径提升管反应器和/或等线速提升管反应器，优选使用等直径提升管。所述提升管反应器自下而上依次包括预提升段以及至少一个反应区，为了使原料油能够充分反应，并根据不同的目的产物品质需求，所述反应区可以为 2-8 个，优选为 2-3 个。优选地，在所述组合催化裂解反应器中，第一反应区内的反应条件可以包括：反应温度为约 560-750℃，优选为约 580-730℃，更优选为约 600-700℃；反应时间为约 1-10 秒，优选为约 2-5 秒；剂油比为约 1:1 至约 50:1，优选为约 5:1 至约 30:1；第二反应区内的反应条件可以包括：反应温度为约 550-730℃，优选为约 570-720℃；重量空速为约 0.5-20 h⁻¹，优选为约 2-10 h⁻¹。

在进一步优选的实施方式中，可以在所述提升管反应器中注入水蒸气，所述水蒸气优选以雾化蒸汽的形式注入，所注入的水蒸气与原料油的重量比可以为约 0.01:1 至约 1:1，优选为约 0.05:1 至约 0.5:1。

在某些实施方式中，本申请的方法可进一步包括将催化裂解产物中的待生催化剂与反应油气分离得到待生催化剂和反应油气，然后将得到的反应油气经后续的分离系统分离为干气、液化气、汽油和柴油等馏分，并将干气和液化气经气体分离设备进一步分离得到乙烯、丙烯等。从反应产物中分离乙烯、丙烯等的方法可采用本领域的常规技术，本申请对此没有特别限制，在此不详细描述。

在某些实施方式中，本申请的方法可进一步包括将所述待生催化剂再生；且优选地，用于所述催化裂解反应的催化剂的至少一部分为再生后的催化剂，例如可以全部为再生催化剂。

在某些实施方式中，本申请的方法可进一步包括对再生得到的再生催化剂进行汽提（一般用水蒸气汽提），以脱去气体等杂质。

根据本申请，在再生过程中，一般从再生器的底部引入含氧气体，

含氧气体例如可以为空气。引入再生器后，待生催化剂与氧气接触烧焦再生，催化剂烧焦再生后生成的烟气在再生器上部进行气固分离，烟气进入后续能量回收系统。

根据本申请，所述待生催化剂的再生操作条件可以为：再生温度
5 为约 550-750℃，优选为约 600-730℃，更优选为约 650-700℃；气体表观线速为约 0.5-3 米/秒、优选为约 0.8-2.5 米/秒、更优选为约 1-2 米/秒，待生催化剂的平均停留时间为约 0.6-3 分钟、优选约 0.8-2.5 分钟、更优选约 1-2 分钟。

根据本申请，适用于步骤 6) 的催化裂解催化剂可以为本领域常规
10 采用的各种催化裂解催化剂。优选地，以催化剂的总重量计，所述催化裂解催化剂可以包含：约 1-60 重量%的沸石、约 5-99 重量%的无机氧化物和约 0-70 重量%的粘土。

根据本申请，在所述催化裂解催化剂中，所述沸石用作活性组分，
优选地，所述沸石选自中孔沸石和/或大孔沸石。在优选的实施方式中，
15 中孔沸石占沸石总重量的约 50-100 重量%，优选约 70-100 重量%，大孔沸石占沸石总重量的约 0-50 重量%，优选约 0-30 重量%。

根据本申请，所述中孔沸石和大孔沸石具有本领域通常理解的含义，即中孔沸石的平均孔径 0.5-0.6 nm，大孔沸石的平均孔径 0.7-1.0 nm。
例如，所述大孔沸石可以选自由稀土 Y (REY)、稀土氢 Y (REHY)、
20 不同方法得到的超稳 Y、高硅 Y 构成的组的一种或其中两种或更多种的混合物。

在优选的实施方式中，所述中孔沸石可以选自具有 MFI 结构的沸石，例如 ZSM 系列沸石和/或 ZRP 沸石。任选地，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
25 沸石更为详尽的描述可参见美国专利 US5,232,675，其内容经此引用全文并入本文；ZSM 系列沸石可选自 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其中多种的混合物，有关 ZSM-5 更为详尽的描述可参见美国专利 US3,702,886，其内容经此引用全文并入本文。

30 根据本申请，在所述催化裂解催化剂中，所述无机氧化物用作粘接剂，优选选自二氧化硅 (SiO₂) 和/或三氧化二铝 (Al₂O₃)。

根据本申请，在所述催化裂解催化剂中，所述粘土用作基质 (即

载体)，优选选自高岭土和/或多水高岭土。

在一特别优选的实施方式中，本申请的方法包括如下步骤：

1) 在氢气存在下对劣质油原料进行热转化反应，得到转化产物，其中所述转化反应的转化率为约 30-70 重量%，所述转化率=（劣质油
5 中沸点在 524℃ 以上的组分的重量 - 转化产物中沸点在 524℃ 以上的组分的重量）/劣质油中沸点在 524℃ 以上的组分的重量 × 100 重量%；

2) 对步骤 1) 中所得的转化产物进行第一分离，得到第一分离产物，其中所述第一分离产物中沸点在 350℃ 以下的组分的含量为不大于约 5 重量%，优选小于约 3 重量%，沸点在 350-524℃（优选为 355-500
10 ℃ 或 380-524℃，进一步优选为 400-500℃）之间的组分的含量为约 20-60 重量%，优选为约 25-55 重量%，所述第一分离产物的初馏点不低于约 300℃，优选不低于约 330℃，更优选不低于约 350℃；

3) 对步骤 2) 所得的第一分离产物进行第二分离得到改质油和残渣，所述第二分离选自减压蒸馏、溶剂萃取或它们的组合；

15 4) 对步骤 3) 所得的改质油进行加氢改质，得到加氢改质油；

5) 对步骤 4) 所得的加氢改质油进行第三分离，得到加氢改质重油；

6) 将步骤 5) 所得的加氢改质重油预热后进入变径稀相输送床反应器底部，与再生催化剂接触进行催化裂解反应，同时向上流动进入
20 旋风分离器进行气固分离，分离出的反应油气经进一步分离得到包括丙烯和高辛烷值汽油的产物；分离出的待生催化剂经汽提后进入催化剂再生器中烧焦再生，再生催化剂返回反应器中循环使用；或者

将步骤 5) 所得的加氢改质重油预热后进入组合催化裂解反应器的第一反应区，与再生催化剂接触进行催化裂解反应，同时向上流动进入
25 第二反应区，继续进行催化裂解反应，反应器出口的反应油气和待生催化剂进入旋风分离器进行气固分离，分离出的反应油气经进一步分离得到包含低碳烯烃的产物；分离出的待生催化剂经汽提后进入催化剂再生器中烧焦再生，再生催化剂返回反应器中循环使用，其中所述低碳烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯；以及

30 7) 将步骤 3) 所得的残渣返回步骤 1) 中进行所述转化反应；或者，将步骤 3) 所得的残渣外甩；或者，将步骤 3) 所得的残渣的一部分返回步骤 1) 中进行所述转化反应，所得残渣的剩余部分外甩。

在第二方面，本申请提供了一种由劣质油生产低碳烯烃的系统，包括转化反应单元、第一分离单元、第二分离单元、加氢改质单元、第三分离单元和催化裂解单元，其中：

所述转化反应单元设置为使劣质油原料在氢气存在下在其中进行热转化反应，得到转化产物；

所述第一分离单元设置为使所述转化产物在其中分离得到第一分离产物，其中所述第一分离产物中沸点在 350℃ 以下的组分的含量为不大于约 5 重量%，沸点在 350-524℃ 之间的组分的含量为约 20-60 重量%；

所述第二分离单元设置为使所述第一分离产物在其中分离得到改质油和残渣，所述第二分离单元选自减压蒸馏单元、溶剂萃取单元或它们的组合；

所述加氢改质单元设置为使所述改质油在其中进行加氢改质反应，得到加氢改质油；

所述第三分离单元设置为使所述加氢改质油在其中分离得到加氢改质重油；以及

所述催化裂解单元设置为使所述加氢改质重油在其中进行催化裂解反应，得到包含低碳烯烃的催化裂解产物。

根据本申请的某些实施方式，在所述转化反应单元中，劣质油、氢气和转化催化剂在转化反应器中反应，得到转化反应产物并送至第一分离单元。优选地，所述转化反应器为浆态床反应器。

根据本申请的某些实施方式，在所述第一分离单元中，所述转化反应产物首先分离成气体产物和液体产物，而后所述液体产物进一步分离得到馏程大于约 350℃ 的重馏分作为所述第一分离产物并送至第二分离单元。

根据本申请的某些实施方式，在所述第二分离单元中，所述第一分离产物在减压蒸馏塔中分离，或者在萃取塔中与萃取溶剂逆流接触进行萃取分离，得到改质油和残渣，或者在减压蒸馏与萃取分离的组合中进行分离，得到改质油和残渣，所述改质油送至加氢改质单元。任选地，所述残渣返回所述转化反应单元做进一步转化。

根据本申请的某些实施方式，在所述加氢改质单元中，所述改质油在加氢处理催化剂作用下进行反应，得到加氢改质油并送至第三分

离单元。

根据本申请的某些实施方式，在所述第三分离单元中，所述加氢改质油被切割分离为加氢改质轻油和加氢改质重油，加氢改质重油送至催化裂解单元。

- 5 根据本申请的某些实施方式，所述催化裂解单元包括变径稀相输送床反应器和/或组合催化裂解反应器，其中所述变径稀相输送床反应器自下至上包括具有不同直径的第一反应区和第二反应区，第二反应区的直径与第一反应区的直径之比为约 1.2:1 至约 2.0:1；所述组合催化裂解反应器自下至上包括第一反应区和第二反应区，所述第一反应区
10 为提升管反应器，所述第二反应区为流化床反应器。

- 根据本申请的一种优选实施方式，在所述催化裂解单元中，催化裂解催化剂进入变径稀相输送床反应器的第一反应区的预提升段，在预提升介质的作用下向上流动，预热后的加氢改质重油与雾化蒸汽一起注入第一反应区，与再生催化剂接触进行催化裂化反应同时向上流
15 动，并进入第二反应区继续进行反应，得到包含低碳烯烃的催化裂解产物。任选地，所述催化裂解产物在后续分离系统中分离得到乙烯、丙烯、具有高辛烷值的汽油等馏分；分离出的待生催化剂进入再生器中烧焦再生，恢复活性的再生催化剂返回变径稀相输送床反应器中循环使用。

- 20 根据本申请的另一优选实施方式，在所述催化裂解单元中，催化裂解催化剂进入组合催化裂解反应器的第一反应区的预提升段，在预提升介质的作用下向上流动，预热后的加氢改质油与雾化蒸汽一起注入第一反应区，与再生催化剂接触进行催化裂解反应同时向上流动，并进入第二反应区继续进行反应，得到包含低碳烯烃的催化裂解产物。
25 任选地，所述催化裂解产物在后续分离系统中分离得到乙烯、丙烯和裂解汽油等馏分；分离出的待生催化剂进入再生器中烧焦再生，恢复活性的再生催化剂返回组合催化裂解反应器中循环使用。

以下结合附图对本申请的具体实施方式做进一步的详细说明。

- 如图 1a、1b、2a 和 2b 所示，劣质原料经管线 1、转化催化剂经管线 2、新鲜氢气经管线 3、循环氢气经管线 4、催化油浆经管线 57 以及
30 残渣经管线 5 输送至转化反应器 6 中进行热转化反应。转化产物经管线 7 输送至高压分离单元 8 进行加压蒸馏，分离为气体组分和液体组

分，然后将气体组分作为循环氢气经管线 9 和管线 4 输送至转化反应器 6，或作为氢源经管线 9 和管线 11 输送至加氢改质单元 23。液体组分经管线 10 输送至低压分离单元 12 进行压力骤降，分离为第二分离产物和第一分离产物。第二分离产物经管线 14 进入加氢改质单元 23，
5 第一分离产物经管线 15 输送至第二分离单元 17 进行减压蒸馏，分离得到改质油和残渣（参见图 1a 和 2a），或与来自管线 16 或/和来自管线 55 的萃取溶剂逆流接触在第二分离单元 17 中进行萃取分离，得到改质油和残渣（参见图 1b 和 2b）。残渣的一部分经管线 19 和管线 20
10 外甩，其余部分经管线 19 和管线 5 循环至转化反应器 6 与劣质油原料一起继续进行转化反应。或者，也可以将全部残渣经管线 19 和管线 20 外甩而不进行循环。改质油经管线 18，与来自管线 14 的第二分离产物、以及来自管线 21 的催化柴油混合经管线 22 进入加氢改质单元 23 进行加氢改质，加氢改质产物经分离，轻组分及加氢改质轻油分别经管线 24 和管线 25 引出，或加氢改质轻油经管线 25 与经管线 26 排出的加氢
15 改质重油混合经管线 28 送入催化裂解单元（图 1a 和 1b 所示的变径稀相输送床反应器或图 2a 和 2b 所示的组合催化裂解反应器）第一反应区 29 中。同时，预提升介质经管线 50 也进入第一反应区 29，来自管线 48 的再生催化剂经再生滑阀 49 调节后进入第一反应区 29，在预提升介质的提升作用下沿提升管向上加速运动，预热后的加氢改质油经
20 管线 28 与来自管线 27 的雾化蒸汽一起注入第一反应区 29，与第一反应区 29 已有的物流混合，原料油在热的催化剂上发生催化裂解反应，并向上加速运动，进入催化裂解单元的第二反应区 30 继续进行反应。生成的反应产物油气和失活的待生催化剂进入沉降器 33 中的旋风分离器 34，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
25 气室 35，催化剂细粉返回沉降器。沉降器中待生催化剂流向汽提段 32，与来自管线 31 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 35。汽提后的待生催化剂经待生滑阀 38 调节后进入再生器 39，来自管线 44 的空气经空气分配器 43 分配后进入再生器 39，烧去位于再生器 39 底部的密相床层中待生催化剂上的焦炭，
30 使失活的待生催化剂再生，烟气经旋风分离器 40 的上部气体烟气管道 41 进入后续能量回收系统。其中，所述预提升介质可以为干气、水蒸气或它们的混合物。

再生后的催化剂经与再生器 39 催化剂出口连通的管线 45 进入脱气罐 46，与来自脱气罐 46 底部的管线 47 的汽提介质接触，脱除再生催化剂夹带的烟气，脱气后的再生催化剂经管线 48 循环到第一反应区 29 的底部，可以通过再生滑阀 49 控制催化剂循环量，气体经管线 42 返回再生器 39 内，集气室 35 中的反应产物油气经过大油气管线 36 进入后续分离系统 58，经分离得到的 H_2 、C1-C2 烷烃从管线 53 引出，得到的低碳烯烃（包括 C2、C3、C4 烯烃）经管线 54 送出系统；C3、C4 烷烃经管线 55 送出系统或送入第二分离单元 17 作为萃取溶剂使用，得到的富含芳烃的汽油作为产品从管线 56 引出，得到的循环油从管线 21 引出并与来自管线 18 的改质油、来自管线 14 的第二分离产物混合后一起送入加氢改质单元 23 进行加氢改质，得到的油浆经管线 57 引出并返回转化反应器 6 中进行热转化反应。

任选地，如图 1a 和 1b 所示，可将催化裂解产物分离得到的 C4 或轻汽油馏分通过管线 52 与水蒸气一起经由管线 51 送入作为催化裂解单元的变径稀相输送床反应器的第二反应区 30 进行回炼，以进一步裂解增产低碳烯烃。

在某些优选的实施方式中，本申请提供了如下的技术方案：

A1、一种劣质油生产低碳烯烃的方法，该方法包括：

（1）劣质油进入转化反应单元进行转化反应，生成的反应产物经分离得到沸点大于约 $350^{\circ}C$ 的重馏分；

（2）将该重馏分送入减压蒸馏分离单元或/和萃取分离单元中进行分离，得到改质油和残渣；

（3）将改质油送入加氢改质单元进行加氢改质，得到加氢改质油；

（4）预热后的加氢改质油进入催化裂解反应器的第一反应区，与再生催化剂接触进行催化裂解反应同时向上流动进入第二反应区，继续进行催化裂解反应，反应器出口的反应油气和待生催化剂进入旋风分离器进行气固分离，分离出的反应油气引出装置，进一步分离得到包含低碳烯烃的产物；分离出的待生催化剂经汽提后进入催化剂再生器中烧焦再生，再生催化剂返回反应器中循环使用。

A2、根据项目 A1 所述的方法，所述劣质油包括选自劣质原油、重油、脱油沥青、煤衍生油、页岩油和石化废油中的至少一种。

A3、根据项目 A1 所述的方法，所述改质原料满足选自 API 度小

于约 27、馏程大于约 350℃、沥青质含量大于约 2 重量%以及以镍和钒的总重量计的重金属含量大于约 100 微克/克中的一项或多项指标。

A4、根据项目 A1 所述的方法，其特征在于，转化反应单元的转化反应器为流动床反应器。

5 A5、根据项目 A1 所述的方法，其特征在于，所述转化反应单元的转化催化剂含有选自第 VB 族金属化合物、第 VIB 族金属化合物和第 VIII 族金属化合物中的至少一种。

A6、根据项目 A1 所述的方法，所述转化反应单元的反应条件包括：温度为约 380-470℃，氢分压为 10-25 兆帕，劣质油体积空速为约
10 0.01-2 小时⁻¹，氢气与劣质油的体积比为约 500-5000，以所述转化催化剂中金属计并以劣质油的重量为基准，所述转化催化剂的用量为约 10-50000 微克/克。

A7、根据项目 A1 所述的方法，所述的萃取分离单元的操作条件包括：压力为约 3-12 兆帕，温度为约 55-300℃，萃取溶剂为 C₃-C₇ 烃，
15 溶剂与重馏分的重量比为 (1-7):1，或者

所述的减压蒸馏分离单元的操作条件包括：约 1-20 mmHg 的真空度和约 250-350℃的温度。

A8、根据项目 A1 所述的方法，所述的加氢改质单元反应条件包括：氢分压为约 5.0-20.0 兆帕，反应温度为约 330-450℃，体积空速为
20 约 0.1-3 小时⁻¹，氢油体积比为约 300-3000。

A9、根据项目 A1 所述的方法，所述加氢改质单元所用的催化剂包括加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂，所述加氢精制催化剂包括载体和活性金属组分，所述活性金属组分选自第 VIB 族金属和/或第 VIII 族非贵金属；所述加氢裂化催化剂包括沸石、氧化铝、至少一种第 VIII
25 族金属组分和至少一种第 VIB 族金属组分。

A10、根据项目 A1 所述的方法，所述加氢裂化催化剂以催化剂为基准，其组成为：沸石 3~60 重量%，氧化铝 10~ 80 重量%，氧化镍 1~15 重量%，氧化钨 5~40 重量%。

A11、根据项目 A1 所述的方法，催化裂解单元的反应器包括第一
30 反应区和第二反应区，所述第一反应区为提升管反应器，所述第二反应区为流化床反应器。

A12、根据项目 A1 所述的方法，所述第一反应区条件包括：反应

温度为 560~750℃，时间为 1~10 秒，剂油比为 1~50:1；所述第二反应区条件包括：反应温度为 550~700℃，空速为约 0.5-20h⁻¹。

A13、根据项目 A1 中的方法，其特征在于，步骤（4）中所述催化剂含有：沸石 1~60 重量%、无机氧化物 5~99 重量%和粘土 0~70 重量%，均以该催化剂的总重量计，其中沸石选自中孔沸石和任选的大孔沸石，中孔沸石占沸石总重量的 50~100 重量%，大孔沸石占沸石总重量的 0~50 重量%。

A14、根据项目 A13 的方法，其特征在于，所述的中孔沸石占沸石总重量的 70~100 重量%，大孔沸石占沸石总重量的 0~30 重量%。

10 A15、根据项目 A1 的方法，其特征在于，步骤（2）所述的残渣返回步骤（1）中进行所述转化反应；或者，将步骤（2）中所得的残渣进行外甩；或者，将部分步骤（2）中所得的残渣返回步骤（1）中进行所述转化反应，剩余部分残渣进行外甩。

A16、根据项目 A1 所述的方法，其中，所述转化反应的转化率为约 30-70 重量%，所述转化反应的转化率=（劣质油中馏程在 524℃以上组分的重量-转化产物中馏程在 524℃以上组分的重量）/劣质油中馏程在 524℃以上组分的重量×100 重量%；和/或所述重馏分中，馏程在 350-524℃之间组分的含量为约 20-60 重量%。

20 A17、一种劣质油生产低碳烯烃的系统，该系统包括转化反应单元、萃取或减压蒸馏分离单元、加氢改质单元和催化裂解单元，其中转化反应单元与减压蒸馏或/和萃取分离单元相连，减压蒸馏或/和萃取分离单元与加氢改质单元相连，加氢改质单元和催化裂解单元相连。

B1、一种由低品质油生产低碳烯烃的改质方法，该方法包括：

25 （1）将作为改质原料的低品质油进行临氢转化反应，得到临氢转化产物；其中，所述临氢转化反应的转化率为约 30-70 重量%，所述临氢转化反应的转化率=（改质原料中沸点在 524℃以上组分的重量-临氢转化产物中沸点在 524℃以上组分的重量）/改质原料中沸点在 524℃以上组分的重量×100 重量%；

30 （2）将步骤（1）中所得临氢转化产物进行分离处理，至少得到第一分离产物；其中，所述第一分离产物中，沸点在 350℃以下组分的含量不大于约 5 重量%，沸点在 350-524℃之间组分的含量为约 20-60 重量%；

(3) 将步骤(2)中所得第一分离产物在减压蒸馏分离单元中通过减压蒸馏进行分离或/和在萃取分离单元中采用萃取溶剂进行萃取分离, 得到改质油和残渣;

(4) 将步骤(3)中所得的残渣返回步骤(1)中进行所述临氢转化反应; 或者, 将步骤(3)中所得的残渣进行外甩; 或者, 将部分步骤(3)中所得的残渣返回步骤(1)中进行所述临氢转化反应, 剩余部分残渣进行外甩;

(5) 将步骤(3)中所得改质油进行加氢改质, 得到加氢改质油;

(6) 将步骤(5)所得加氢改质油进行分离, 所得加氢改质重油进行催化转化反应, 得到包含低碳烯烃的产品。

B2、根据项目 B1 所述的改质方法, 步骤(1)中, 所述临氢转化反应的转化率为约 30-60 重量%。

B3、根据项目 B1 所述的改质方法, 步骤(1)中, 所述临氢转化反应在浆态床反应器中进行。

B4、根据项目 B1 所述的改质方法, 步骤(1)中, 所述临氢转化反应在临氢转化催化剂存在或不存在的条件下进行, 所述临氢转化催化剂含有选自第 VB 族金属化合物、第 VIB 族金属化合物和第 VIII 族金属化合物中的至少一种。

B5、根据项目 B1 所述的改质方法, 步骤(1)中, 所述临氢转化反应的条件包括: 温度为约 380-470℃, 氢分压为 10-25 兆帕, 改质原料的体积空速为约 0.01-2 小时⁻¹, 氢气与改质原料的体积比为约 500-5000, 以所述临氢转化催化剂中金属计并以改质原料的重量为基准, 所述转化催化剂的用量为约 10-50000 微克/克。

B6、根据项目 B1 所述的改质方法, 步骤(1)中, 所述改质原料包括选自劣质原油、重油、脱油沥青、煤衍生油、页岩油和石化废油中的至少一种。

B7、根据项目 B1 所述的改质方法, 所述改质原料满足选自 API 度小于约 27、沸点大于约 350℃、沥青质含量大于约 2 重量%、以及以镍和钒的总重量计的重金属含量大于约 100 微克/克中的一项或多项指标。

B8、根据项目 B1 所述的改质方法, 步骤(2)中, 所述第一分离产物中, 沸点在 350℃以下组分的含量小于约 3 重量%, 沸点在 350-524

℃之间组分的含量为约 25-55 重量%。

B9、根据项目 B1 所述的改质方法，步骤（2）中，所述分离处理包括：

（2-1）将步骤（1）中所得临氢转化产物在第一压力和第一温度下
5 进行分离，得到气体组分和液体组分；

（2-2）将液体组分在第二压力和第二温度下进行分离，得到所述
第一分离产物和第二分离产物；其中，所述第一压力大于所述第二压
力。

B10、根据项目 B9 所述的改质方法，其中，所述第一压力为 10-25
10 兆帕，第一温度为约 380-470℃；所述第二压力为约 0.1-5 兆帕，第二
温度为约 150-390℃。

B11、根据项目 B9 所述的改质方法，其中，所述分离处理还包括：

（2-3）将步骤（2-2）中所得第二分离产物进行切割，得到石脑油
和常压瓦斯油；和/或

15 （2-4）将步骤（2-1）中所得气体组分返回步骤（1）中进行临氢
转化反应和/或步骤（5）进行加氢改质。

B12、根据项目 B11 所述的改质方法，其中，将所述第二分离产物
和/或常压瓦斯油与所述改质油一起进行加氢改质。

B13、根据项目 B1 或 12 所述的改质方法，其中，步骤（5）所述
20 加氢改质的条件包括：氢气分压为约 5.0-20.0 兆帕，反应温度为约
330-450℃，体积空速为约 0.1-3 小时⁻¹，氢油体积比为约 300-3000。

B14、根据项目 B1 或 12 所述的改质方法，其中，步骤（5）所述
加氢改质所用的催化剂包括加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂，所述
加氢精制催化剂包括载体和活性金属组分，所述活性金属组分选自第
25 VIB 族金属和/或第 VIII 族非贵金属；所述加氢裂化催化剂包括沸石、
氧化铝、至少一种第 VIII 族金属组分和至少一种第 VIB 族金属组分。

B15、根据项目 B14 所述的改质方法，其中，以加氢裂化催化剂的
干基重量为基准，所述加氢裂化催化剂包括约 3-60 重量%的沸石、约
10-80 重量%的氧化铝、约 1-15 重量%的氧化镍和约 5-40 重量%的氧化
30 钨。

B16、根据项目 B1 所述的改质方法，其中，步骤（6）所述催化转
化反应在催化转化催化剂存在的条件下在催化转化反应器中进行，其

中，催化转化反应器选自提升管反应器、流化床反应器、下行式输送线反应器、移动床反应器中任一种反应器或任两种反应器组合的复合反应器。

5 B17、根据项目 B1 所述的改质方法，其中，步骤（6）所述催化转化反应的条件包括：反应温度为 500-750℃，反应压力为 0.15-0.50 兆帕，反应时间为 0.2-10 秒，剂油比为 5-40，水油比为 0.05-1.0。

B18、根据项目 B1 所述的改质方法，其中，步骤（6）所述催化转化催化剂包括沸石、无机氧化物和任选的粘土，各组分的含量分别为：沸石 1~60 重量%，无机氧化物 5~99 重量%，粘土 0~70 重量%，其中
10 沸石为中孔沸石和任选的大孔沸石的混合物，中孔沸石比例为 50~100 重量%，优选 70~100 重量%，大孔沸石的比例为 0~50 重量%，优选 0~30 重量%。

B19、根据项目 B1 所述的改质方法，步骤（3）中，所述萃取分离在第三温度和第三压力下的萃取溶剂中进行；其中，所述第三压力为
15 约 3-12 兆帕，第三温度为约 55-300℃，所述萃取溶剂为 C₃-C₇ 烃，所述萃取溶剂与所述第一分离产物的重量比为（1-7）：1。

B20、根据项目 B1 所述的改质方法，步骤（3）中，所述残渣的软化点小于约 150℃。

B21、根据项目 B1 所述的改质方法，步骤（4）中，返回步骤（1）
20 中的残渣占残渣总量的比例为 30~95 重量%，优选 50~90 重量%。

B22、根据项目 B1 所述的改质方法，步骤（6）中，将加氢改质油切割分离为加氢改质轻油和加氢改质重油，加氢改质轻油和加氢改质重油之间的切割点为 340℃~360℃，优选为约 345-355℃，更优选为约 350℃。

25 B23、一种由低品质油生产低碳烯烃的改质系统，该系统包括临氢转化反应单元、减压蒸馏或/和萃取分离单元、加氢改质单元和催化转化单元，其中临氢转化反应单元与减压蒸馏或/和萃取分离单元相连，减压蒸馏或/和萃取分离单元与加氢改质单元相连，加氢改质单元和催化转化单元相连。

30 C1、一种劣质油生产丙烯和高辛烷值汽油的方法，该方法包括：

（1）劣质油进入转化反应单元进行转化反应，生成的反应产物经分离得到馏程大于约 350℃的重馏分；

(2) 将该重馏分送入减压蒸馏分离单元或/和萃取分离单元中进行分离, 得到改质油和残渣;

(3) 将改质油送入加氢改质单元进行加氢改质, 得到加氢改质油;

(4) 预热后的加氢改质油进入变径稀相输送床反应器底部, 与再生催化剂接触进行催化裂化反应同时向上流动进入旋风分离器进行气固分离, 分离出的反应油气引出装置, 进一步分离得到包含丙烯、高辛烷值汽油的产物; 分离出的待生催化剂经汽提后进入催化剂再生器中烧焦再生, 再生催化剂返回反应器中循环使用。

C2、根据项目 C1 所述的方法, 所述劣质油包括选自劣质原油、重油、脱油沥青、煤衍生油、页岩油和石化废油中的至少一种。

C3、根据项目 C1 所述的方法, 所述改质原料满足选自 API 度小于约 27、馏程大于约 350℃、沥青质含量大于约 2 重量%、以及以镍和钒的总重量计的重金属含量大于约 100 微克/克中的一项或多项指标。

C4、根据项目 C1 所述的方法, 其特征在于, 转化反应单元的转化反应器为浆态床反应器。

C5、根据项目 C1 所述的方法, 其特征在于, 所述转化反应单元的转化催化剂含有选自第 VB 族金属化合物、第 VIB 族金属化合物和第 VIII 族金属化合物中的至少一种。

C6、根据项目 C1 所述的方法, 所述转化反应单元的反应条件包括: 温度为约 380-470℃, 氢分压为 10-25 兆帕, 劣质油体积空速为约 0.01-2 小时⁻¹, 氢气与劣质油的体积比为约 500-5000, 以所述转化催化剂中金属计并以改质原料的重量为基准, 所述转化催化剂的用量为约 10-50000 微克/克。

C7、根据项目 C1 所述的方法, 所述的萃取分离单元的反应条件包括: 压力为约 3-12 兆帕, 温度为约 55-300℃, 萃取溶剂为 C₃-C₇ 烃, 溶剂与重馏分的重量比为 (1-7):1, 或者

所述的减压蒸馏分离单元的操作条件包括: 约 1-20 mmHg 的真空度和约 250-350℃ 的温度。

C8、根据项目 C1 所述的方法, 所述的加氢改质单元反应条件包括: 氢分压为约 5.0-20.0 兆帕, 反应温度为约 330-450℃, 体积空速为约 0.1-3 小时⁻¹, 氢油体积比为约 300-3000。

C9、根据项目 C1 所述的方法, 所述的加氢改质单元所用的催化剂

包括加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂，所述加氢精制催化剂包括载体和活性金属组分，所述活性金属组分选自第 VIB 族金属和/或第 VIII 族非贵金属；所述加氢裂化催化剂包括沸石、氧化铝、至少一种第 VIII 族金属组分和至少一种第 VIB 族金属组分。

- 5 C10、根据项目 C1 所述的方法，所述加氢裂化催化剂以催化剂为基准，其组成为：沸石 3~60 重量%，氧化铝 10~80 重量%，氧化镍 1~15 重量%，氧化钨 5~40 重量%。

C11、根据项目 C1 所述的方法，所述变径稀相输送床包含两个反应区，所述第二反应区的直径与第一反应区的直径比为 1.2~2.0:1。

- 10 C12、按照项目 C1 的方法，其特征在于所述的变径稀相输送床中第一反应区的反应条件包括：反应温度 500~620℃、反应压力 0.2~1.2 兆帕、反应时间 0.1~5.0 秒、催化剂与原料的重量比 5~15、水蒸汽与原料油重量比 0.05~0.3:1。

- 15 C13、按照项目 C1 的方法，其特征在于所述的变径稀相输送床中第二反应区的反应条件包括：反应温度 450~550℃、反应压力 0.2~1.2 兆帕、反应时间 1.0~20.0 秒。

- C14、根据项目 C1 中的方法，其特征在于，以催化剂的总重量计，所述催化剂含有：沸石 1~60 重量%、无机氧化物 5~99 重量%和粘土 0~70 重量%，其中沸石选自中孔沸石和任选的大孔沸石，中孔沸石占
20 沸石总重量的 50~100 重量%，大孔沸石占沸石总重量的 0~50 重量%。

C15、根据项目 C14 的方法，其特征在于，所述的中孔沸石占沸石总重量的 70~100 重量%，大孔沸石占沸石总重量的 0~30 重量%。

- C16、根据项目 C1 的方法，其特征在于，步骤（2）所述的残渣返回步骤（1）中进行所述转化反应；或者，将步骤（2）中所得的残渣
25 进行外甩；或者，将部分步骤（2）中所得的残渣返回步骤（1）中进行所述转化反应，剩余部分残渣进行外甩。

- C17、根据项目 C1 所述的方法，其中，所述转化反应的转化率为约 30-70 重量%，所述转化反应的转化率=（劣质油中馏程在 524℃以上组分的重量-转化产物中馏程在 524℃以上组分的重量）/劣质油中
30 馏程在 524℃以上组分的重量×100 重量%；和/或所述重馏分中，馏程在 350-524℃之间组分的含量为约 20-60 重量%。

C18、一种劣质油生产丙烯和高辛烷值汽油的系统，该系统包括转

化反应单元、减压蒸馏或/和萃取分离单元、加氢改质单元和催化裂化单元，其中转化反应单元与减压蒸馏或/和萃取分离单元相连，减压蒸馏或/和萃取分离单元与加氢改质单元相连，加氢改质单元和催化裂化单元相连。

5

实施例

以下采用实施例进一步详细地说明本申请，但本申请并不限于这些实施例。

在本申请的上下文中以及包括在以下的实施例和对比例中：

10 油品中重金属（以镍和钒的总重量计）含量的测定方法按照 ASTM D5708 进行；

油品中沥青质含量的测定方法按照 SH/T 0266-92(1998)进行；

残渣外甩率=外甩残渣重量/劣质油重量×100 重量%；

劣质油转化率=（1-残渣外甩率）×100 重量%；

15 LPG+液体产物收率=（转化产物经第一分离和第二分离得到的 LPG 和液体产物的总重量）/劣质油重量×100 重量%；

第一分离产物收率=第一分离产物重量/劣质油重量×100 重量%

甲苯不溶物收率=（第一分离产物中甲苯不溶物重量/第一分离产物重量）×第一分离产物收率×100%；

20 残渣软化点采用 GB/T 4507-84 方法进行测定；

特别组分是指第一分离产物中沸点在 350-524℃之间的组分；

乙烯收率=乙烯重量/催化裂解原料油重量×100 重量%；

丙烯收率=丙烯重量/催化裂解原料油重量×100 重量%；

丁烯收率=丁烯重量/催化裂解原料油重量×100 重量%；

25 低碳烯烃收率=乙烯收率+丙烯收率+丁烯收率。

以下的实施例和对比例，按照附图所示的实施方式进行操作。

在以下的实施例和对比例中，所用的劣质油 B 为减压渣油，其性质见表 1。

30 表 1 实施例和对比例中所用原料的性质

名称	劣质油 B
密度（20℃）/（千克/米 ³ ）	1060.3

API 度	1.95
残炭值/重量%	23.2
元素含量/重量%	
碳	84.62
氢	10.07
硫	4.94
氮	0.34
氧	/
四组分组成/重量%	
饱和分	9.0
芳香分	53.8
胶质	24.5
沥青质	12.7
金属含量/(微克/克)	
Ca	2.4
Fe	23.0
Ni	42.0
V	96.0
>524℃组分含量/重量%	100

实施例 1 和 3

在中型装置上，以劣质油 B 为原料在浆态床反应器中进行转化反应，然后进行第一分离，第一分离在两个分馏塔中进行，得到第一分
5 离产物和第二分离产物。第一分离产物再进行第二分离（实施例 1 中为图 1b 和 2b 所示的萃取分离，实施例 3 中为图 1a 和 2a 所示的减压蒸馏），得到改质油和残渣。各步骤的具体条件和结果列于表 2-1 和表 2-2。

10 实施例 2 和 4

在中型装置上，以劣质油 B 为原料在浆态床反应器中进行转化反应，然后进行第一分离，第一分离在两个分馏塔中进行，得到第一分
10 离产物和第二分离产物。第一分离产物再进行第二分离（实施例 2 中

为图 1b 和 2b 所示的萃取分离, 实施例 4 中为图 1a 和 2a 所示的减压蒸馏), 得到改质油和残渣。

所得到的残渣的一部分循环, 其余部分外甩。将循环的残渣与劣质油 B 混合后进行转化反应, 其后依次进行第一分离、第二分离, 得到改质油和残渣。将获得的第二分离产物进行分离, 得到石脑油馏分和常压瓦斯油。各步骤的具体条件和结果列于表 2-1 和表 2-2。

对比例 1

与实施例 1 的基本流程相同, 只是不进行转化反应和第一分离, 各步骤的具体条件和结果列于表 2-1 和表 2-2。

对比例 2

与实施例 2 的基本流程相同, 只是不进行转化反应和第一分离, 各步骤的具体条件和结果列于表 2-1 和表 2-2。

对比例 3

与实施例 2 的基本流程相同, 只是采用了不同的转化催化剂和操作条件, 各步骤的具体条件和结果列于表 2-1 和表 2-2。

表 2-1 各实施例和对比例中所用的反应条件

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3
劣质油原料	劣质油 B	劣质油 B	劣质油 B	劣质油 B	劣质油 B	劣质油 B	劣质油 B
残渣循环	否	是	否	是	否	是	是
转化反应							
反应温度/°C	430	430	430	410	-	-	420
反应压力/MPa	17	18	16	16	-	-	18
转化催化剂 (括号中的数值为催化剂组分的重量百分比) *	钨酸铵	钨酸铵	辛酸钨	环烷酸钨 (75%) + 环烷酸镍 (25%)	-	-	赤铁矿
体积空速/h ⁻¹	0.5	0.20	0.2	0.12	-	-	0.3

催化剂加入量/ (微克/克)	1000	1000	1500	300	-	-	1500
氢气分压/ MPa	15.8	17.1	15	15	-	-	17.4
氢气与劣质油的 体积比	2000	1200	1200	1500	-	-	800
第一分离单元							
第一压力/ MPa	17	17	16	16	-	-	18
第一温度/°C	420	410	420	410	-	-	390
第二压力/ MPa	4.0	0.22	0.1	0.1	-	-	5.0
第二温度/°C	380	360	370	360	-	-	290
第二分离单元							
萃取溶剂	n-C ₄ H ₈	催化裂解 C ₃ 、C ₄ 烷 烃	-	-	n-C ₄ H ₈	n-C ₄ H ₈	n-C ₄ H ₈
操作温度/°C	130	120	350	330	130	130	130
溶剂(质量)比	2.5	3.5	-	-	3.5	3.5	3.5
操作压力/ MPa	4.0	5.0	真 空 度 3mmHg	真 空 度 3mmHg	4.0	4.0	4.0

*各转化催化剂来源如下:

钼酸铵: 北京试剂公司, 试剂纯;

辛酸钼: 实验室自制, 纯度大于 90%;

环烷酸钼: 实验室自制, 纯度大于 85%;

5 环烷酸镍: 实验室自制, 纯度大于 90%;

赤铁矿: 工业用品。

表 2-2 各实施例和对比例的反应结果

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3
转化反应转化 率/%	40.2	56.8	45.3	54.8	-	-	55.6
产物分布/重 量%							
第一分离产物	55.3	69.4	80.7	88.7	-	-	70.4
第一分离产物	1	2	3.3	3	-	-	15

中沸点小于 350℃组分含 量/重量%							
第一分离产物 中特别组分的 沸点/℃	350-524	350-524	350-520	350-500	-	-	350-524
第一分离产物 中特别组分的 含量/重量%	29	38	30	28	-	-	37
第二分离产物 的终馏点/℃	334	348	342	345	-	-	285
改质结果							
残渣外甩量/%	51.6	5.2	37.5	6.9	65.8	74.9	17.6
劣质油转化率 /%	48.4	94.8	62.5	93.1	34.2	25.1	82.4
LPG+液体产 物收率/%	45.6	89.5	55.7	84.5	34.2	25.1	78.2
改质油重金属 含量/重量(微 克/克)	<1	<1	<1	<1	8	30	20
改质油沥青质 含量/重量%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.5	3.2	2.8
甲苯不溶物收 率/%	0.2	0.4	0.6	0.5			1.1

表 2-2 的结果显示,若劣质油不经过转化反应,直接进行萃取分离,其 LPG+液体产物收率仅为 34.2%,残渣收率为 65.8%;若将残渣循环,则 LPG+液体产物收率仅为 25.1%,残渣油收率高达 74.9%。

- 5 另一方面,对比例 3 的结果表明,当第一分离产物中沸点小于 350℃的组分含量超出本申请限定的范围时,使得劣质油转化率降低 12 个百分点, LPG+液体产物收率下降 11 个百分点,同时,改质油的重金属含量达到 20 μg/g, 甲苯不溶物收率提高约 1 个百分点。

分别将实施例 2 和实施例 4 得到的改质油送至加氢改质单元，在加氢精制与裂化温度分别为 380-386℃，体积空速 0.5 h⁻¹、氢油体积比 1000 和氢分压 15 MPa 下进行加氢改质，得到加氢改质油，加氢改质油经过简单分离，得到加氢改质重油，试验条件及加氢改质重油性质见表 3。

对比例 4-5

参照实施例 5-6 的流程，分别对对比例 1-2 得到的改质油进行加氢改质，得到加氢改质油，加氢改质油经过简单分离得到加氢改质重油，试验条件及加氢改质重油性质见表 3。

表 3 各实施例和对比例的加氢改质条件和结果

项目	实施例 5	实施例 6	对比例 4	对比例 5
加氢改质原料油来源	实施例 2	实施例 4	对比例 1	对比例 2
加氢精制/裂化反应温度/℃	380/380	382/383	384/385	385/386
加氢精制/裂化催化剂牌号	RN-410/RHC-131*			
总体积空速/ h ⁻¹	0.5	0.5	0.5	0.5
氢油体积比	1000	1000	1000	1000
氢气分压/ MPa	15	15	15	15
加氢改质重油的性质				
密度（20℃）/（千克/米 ³ ）	890	895	901	903
硫/（微克/克）	<200	<200	<200	<200
Ni+V/（微克/克）	<1	<1	<1	<1
氢含量/%	12.90	12.86	12.70	12.65

*各加氢精制/裂化催化剂均由中国石化催化剂分公司提供。

实施例 7-8

分别对实施例 5 和实施例 6 得到的加氢改质重油进行催化裂解(反应器型式如图 1a 和 1b 所示)，催化裂解反应在中型装置上进行，催化

剂采用齐鲁催化剂分公司生产的商业牌号为 CGP 的催化剂。预热的加氢改质油进入变径稀相输送床反应器第一反应区，在反应温度 535℃、反应时间 1.8 秒，催化剂与原料油的重量比 8，水蒸气与原料油的重量比为 0.10 的条件下进行反应。油气混合物与催化剂继续上行进入第二反应区，在反应温度 510℃，反应时间 2.5 秒条件下继续反应。反应油气和待生催化剂从反应器出口进入密闭式旋风分离器，反应油气和待生催化剂快速分离，反应油气在分离系统按馏程进行切割，从而得到丙烯和汽油等馏分；待生催化剂在重力作用下进入汽提段，由水蒸气汽提出待生催化剂上吸附的烃类产物，汽提后的催化剂进入到再生器，与空气接触进行再生；再生后的催化剂进入脱气罐，以除去再生催化剂吸附和携带的非烃气体杂质；脱气后的再生催化剂再返回到变径稀相输送床反应器中循环使用。催化裂解单元操作条件和产品分布列于表 4。

从表 4 的结果可以看出，加氢改质重油的丙烯产率可达 9.3 重量%，汽油产率约为 48.5 重量%，辛烷值高达 98.2。

对比例 6-7

采用与实施例 7-8 基本相同的流程，不同之处在于原料分别为对比例 4-5 得到的加氢改质重油。催化裂解单元操作条件和产品分布列于表 4。

从表 4 的结果可以看出，加氢改质重油的丙烯产率仅为 6.2 重量%，汽油产率仅为 35.8 重量%，辛烷值仅为 92。

表 4 实施例 7-8 和对比例 6-7 的催化裂解反应条件和结果

项目	实施例 7	实施例 8	对比例 6	对比例 7
催化裂解原料油（加氢改质重油）来源	实施例 5	实施例 6	对比例 4	对比例 5
变径反应器第一反应区				
反应温度/℃	535	535	535	535
反应时间/秒	1.8	1.8	1.8	1.8
催化剂与裂解原料的重量比	8	8	8	8

水蒸气与裂解原料的重量比	0.1	0.1	0.1	0.1
变径反应器第二反应区				
反应温度/°C	510	510	510	510
反应时间/秒	2.5	2.5	2.5	2.5
催化裂解产物分布/重量%				
干气	2.7	2.8	3.0	3.1
液化气	20.3	19.1	14.1	13.1
其中丙烯	9.4	9.3	6.2	6.0
汽油	47.8	48.5	35.8	35.2
柴油	15.8	15.4	29.4	30.1
重油	4.4	4.7	8.4	8.9
焦炭	9.0	9.5	9.3	9.6
汽油研究法辛烷值	98	98.2	92	92.2

实施例 9-10

分别对实施例 5 和实施例 6 得到的加氢改质重油进行催化裂解(反应器型式如图 2a 和 2b 所示), 催化裂解反应在中型装置上进行, 催化剂采用齐鲁催化剂分公司生产的商业牌号为 MMC-2 催化裂解催化剂。预热的加氢改质油进入组合催化裂解反应器的第一反应区, 在提升管出口温度 580°C、反应时间 1.8 秒, 催化裂解催化剂与原料油的重量比 15, 水蒸气与原料油的重量比为 0.25 的条件下进行裂解反应。油气混合物与催化剂继续上行进入第二反应区, 在反应温度 565°C, 床层重量空速 4h^{-1} 下继续反应。反应油气和待生催化剂从反应器出口进入密闭式旋风分离器, 反应油气和待生催化剂快速分离, 反应油气在分离系统按馏程进行切割, 从而得到乙烯、丙烯和裂解汽油等馏分; 待生催化剂在重力作用下进入汽提段, 由水蒸气汽提出待生催化剂上吸附的烃类产物, 汽提后的催化剂进入到再生器, 与空气接触进行再生; 再生后的催化剂进入脱气罐, 以除去再生催化剂吸附和携带的非烃气体杂质; 脱气后的再生催化剂再返回到提升管反应中循环使用。催化裂

解单元操作条件和产品分布列于表 5。

从表 5 的结果可以看出，加氢改质重油的乙烯和丙烯产率分别为 4.18 重量%和 20.50 重量%，低碳烯烃产率（乙烯产率+丙烯的产率+丁烯产率，下同）约为 40.83 %。

5

对比例 8-9

采用与实施例 9-10 基本相同的流程，不同之处在于原料为对比例 4-5 得到的加氢改质重油。催化裂解单元操作条件和产品分布列于表 5。

从表 5 的结果可以看出，加氢改质重油的乙烯和丙烯产率仅分别为 3.50 重量%和 19.87 重量%，低碳烯烃产率（乙烯产率+丙烯的产率+丁烯产率，下同）仅为 34.38 %。

10

表 5 实施例 9-10 和对比例 8-9 的催化裂解反应条件和结果

项目	实施例 9	实施例 10	对比例 8	对比例 9
催化裂解原料油（加氢改质重油）来源	实施例 5	实施例 6	对比例 4	对比例 5
第一反应区				
反应温度/℃	580	580	580	580
反应时间/秒	1.8	1.8	1.8	1.8
催化剂与裂解原料的重量比	15	15	15	15
水蒸气与裂解原料的重量比	0.25	0.25	0.25	0.25
第二反应区				
反应温度/℃	565	565	565	565
重量空速 / h ⁻¹	4	4	4	4
催化裂解产物分布/重量%				
H2-C2（不计乙烯）	5.05	5.21	5.38	5.56
乙烯	4.18	4.09	3.50	3.40
C3-C4（不计丙烯）	20.9	20.38	19.87	19.37
丙烯	20.5	20.09	16.64	16.16

C ₅ +汽油	27.08	27.49	28.41	28.84
循环油	13.52	13.81	16.11	16.42
油浆	1.31	1.35	1.39	1.43
焦炭	7.46	7.58	8.70	8.82
低碳烯烃/%	40.83	39.96	34.38	33.42

实施例 11

将实施例 10 所得循环油中馏程小于 350℃ 的轻循环油馏分与实施例 4 得到的改质油一同按照实施例 6 的流程进行加氢改质，加氢改质的条件和产物性质列于表 6。

表 6 实施例 11 的加氢改质条件和结果

项目	实施例 11
加氢改质原料油	实施例 10 的轻循环油+实施例 4 的改质油
原料配比（轻循环油/改质油）	0.42
加氢改质条件	
加氢精制/裂化反应温度/℃	382/383
氢气分压/ MPa	15.0
加氢精制/裂化催化剂商业牌号	RN-410/RHC-131
体积空速/ h ⁻¹	0.5
氢油体积比	1000
加氢改质重油性质	
密度（20℃）/（千克/米 ³ ）	895.0
硫/（微克/克）	<200
Ni+V/(微克/克)	<1
氢含量/%	12.86

实施例 12-13

10 将实施例 11 得到的加氢改质重油在常规提升管反应器中进行催化

裂解，催化裂解催化剂均获自中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司，催化裂解的条件和结果列于表 7。

由表 7 的结果可知，轻循环油与改质油一同加氢改质后获得加氢改质重油再进行催化裂解，可获得乙烯、丙烯等低碳烯烃，实施例 12 5 的低碳烯烃收率达到 36.22%，实施例 13 的低碳烯烃收率达到 36.92%。

表 7 实施例 12-13 的催化裂解反应条件和结果

项目	实施例 12	实施例 13
加氢裂解原料油（加氢改质重油）来源	实施例 11	
催化裂解条件		
催化剂商业牌号	MMC-2	CEP-1
反应温度/℃	565	620
反应时间/秒	3	2.5
反应压力/MPa	0.15	0.15
催化剂与裂解原料的重量比	15.0	20
水蒸气与裂解原料的重量比	0.25	0.3
催化裂解产物分布/重量%		
H ₂ -C ₂ （不计乙烯）	5.21	12.14
乙烯	4.09	12.59
C ₃ -C ₄ （不计丙烯）	20.38	6.65
丙烯	20.09	19.67
C ₅ +汽油	27.49	19.42
循环油	13.81	7.33
油浆	1.35	10.26
焦炭	7.58	11.94
低碳烯烃收率/%	36.22	36.92

实施例 14

10 在中型装置上，参照实施例 2 进行操作，其中将实施例 10 得到的油浆循环回转化反应，与劣质油 B 和循环残渣混合后一起进行转化反

应，然后对转化产物进行第一分离，得到第一分离产物和第二分离产物。第一分离产物再进行第二分离（萃取分离），得到改质油和残渣。残渣的一部分循环，其余部分外甩。各步骤的具体操作条件与实施例 2 相同，所得反应结果列于表 8。

- 5 表 8 结果显示，通过油浆循环，有利于提高劣质油转化率和 LPG+液体产物收率，劣质油转化率和 LPG+液体产物收率分别提高了 1.6 个百分点和 1.3 个百分点，甲苯不溶物收率下降了 50%。

表 8 实施例 2 和 14 的反应结果比较

项目	实施例 2	实施例 14
劣质油原料（括号内是重量百分比）	劣质油 B	劣质油 B（90）+油浆（10）
油浆来源	—	实施例 10
残渣循环	是	是
转化反应的转化率/重量%	56.8	53.7
产物分布/重量%		
第一分离产物	69.4	76.6
第一分离产物中特别组分的含量/重量%	38	42
第一分离产物中沸点小于 350℃组分的含量/重量%	2	1
第二分离产物	25.8	18.6
第二分离产物的终馏点/℃	348	350
改质结果		
劣质油转化率/重量%	94.8	96.4
残渣外甩率/重量%	5.2	3.6
LPG+液体产物收率/重量%	89.5	90.8
改质油重金属含量/重量（微克/克）	<1	<1
改质油沥青质含量/重量%	<0.1	<0.1
甲苯不溶物收率/重量%	0.4	0.2

10

由各实施例的结果可以看出，本申请的方法和系统可以使劣质油

改质得到的 LPG+液体产物收率大幅度提高,同时改善催化裂解单元的原料品质,具有明显的乙烯、丙烯产率高的优势,同时还具有高辛烷值汽油产率高的优势。

5 以上详细描述了本申请的优选实施方式,但是,本申请并不限于上述实施方式中的具体细节,在本申请的技术构思范围内,可以对本申请的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本申请的保护范围。

10 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本申请对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外,本申请的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本申请的思想,其同样应当视为本申请所公开的内容。

权利要求

1. 一种由劣质油生产低碳烯烃的方法，包括如下步骤：
 - 1) 在氢气存在下对劣质油原料进行热转化反应，得到转化产物；
 - 2) 对所述转化产物进行第一分离，得到第一分离产物，其中所述
5 第一分离产物中沸点在 350℃以下的组分的含量为不大于约 5 重量%，
优选小于约 3 重量%，沸点在 350-524℃之间的组分的含量为约 20-60
重量%，优选约 25-55 重量%；
 - 3) 对所述第一分离产物进行第二分离，得到改质油和残渣，其中
10 所述第二分离选自减压蒸馏、溶剂萃取或它们的组合；
 - 4) 对步骤 3) 所得的改质油进行加氢改质，得到加氢改质油；
 - 5) 对步骤 4) 所得的加氢改质油进行第三分离，得到加氢改质重
油；
 - 6) 对步骤 5) 所得的加氢改质重油进行催化裂解，得到包含低碳
15 烯烃的催化裂解产物；以及
 - 7) 任选地，将步骤 3) 所得的残渣的至少一部分返回步骤 1) 中
进行所述热转化反应。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中步骤 1) 的所述热转化反应
在浆态床反应器中进行。
- 20 3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中步骤 1) 的所述
热转化反应在氢气及转化催化剂存在下进行，其中所述转化催化剂包
含至少一种选自第 VB 族金属化合物、第 VIB 族金属化合物和第 VIII
族金属化合物的化合物。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中步骤 1) 的所述
25 热转化反应在如下条件下进行：
温度为约 380-470℃，氢分压为约 10-25 MPa，劣质油的体积空速
为约 0.01-2 h⁻¹，氢气与劣质油的体积比为约 500-5000，以所述转化催
化剂中的活性金属计并以劣质油的重量为基准，所述转化催化剂的用
量为约 10-50000 微克/克。
- 30 5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述劣质油选自
劣质原油、重油、脱油沥青、煤衍生油、页岩油和石化废油中的至少
一种，

优选地，所述劣质油满足以下指标中的一项或多项：API 度小于约 27、沸点大于约 350℃、沥青质含量大于约 2 重量%、以及以镍和钒的总重量计的重金属含量大于约 100 微克/克。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中步骤 1) 的所述
5 热转化反应进行到获得约 30-70 重量%的转化率，所述转化率=（劣质油中沸点在 524℃以上的组分的重量-转化产物中沸点在 524℃以上的组分的重量）/劣质油中沸点在 524℃以上的组分的重量×100 重量%；

优选地，步骤 1) 的所述热转化反应进行到获得约 30-60 重量%的转化率。

10 7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中步骤 2) 的所述第一分离包括：

2a) 将步骤 1) 中所得的转化产物在第一压力和第一温度下进行分离，得到气体组分和液体组分；和

2b) 将所得液体组分在第二压力和第二温度下进行分离，得到所
15 述第一分离产物和第二分离产物，其中所述第一压力大于所述第二压力，

优选地，所述第一压力为约 10-25 MPa，第一温度为约 380-470℃；所述第二压力为约 0.1-5 MPa，第二温度为约 150-390℃。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中步骤 2) 的所述第一分离进
20 一步包括：

2c) 对步骤 2b) 所得的第二分离产物的至少一部分进行切割，得到石脑油和常压瓦斯油；

2d) 将步骤 2a) 所得的气体组分的至少一部分返回步骤 1) 中进行所述热转化反应；和/或

25 2e) 将步骤 2a) 所得的气体组分的至少一部分返回步骤 4) 中进行所述加氢改质。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，进一步包括：

2f) 将步骤 2b) 所得的第二分离产物的至少一部分和/或步骤 2c) 所得的常压瓦斯油的至少一部分返回步骤 4) 中，与所述改质油一起进
30 行加氢改质。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中步骤 4) 的所述加氢改质在如下条件下进行：

氢气分压为约 5.0-20.0 MPa，反应温度为约 330-450℃，体积空速为约 0.1-3 h⁻¹，氢油体积比为约 300-3000。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中步骤 4) 的所述加氢改质在加氢精制催化剂和/或加氢裂化催化剂的存在下进行，所述加氢精制催化剂包括载体和活性金属组分，所述活性金属组分选自第 VIB 族金属和/或第 VIII 族非贵金属；所述加氢裂化催化剂包括沸石、氧化铝、至少一种第 VIII 族金属组分和至少一种第 VIB 族金属组分，
优选地，以加氢精制催化剂的干基重量为基准，所述加氢精制催化剂包括约 30-80 重量%的氧化铝载体，约 5-40 重量%的氧化钼、约 5-15 重量%的氧化钴和约 5-15 重量%的氧化镍；以加氢裂化催化剂的干基重量为基准，所述加氢裂化催化剂包括约 3-60 重量%的沸石、约 10-80 重量%的氧化铝、约 1-15 重量%的氧化镍和约 5-40 重量%的氧化钨。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的方法，其中步骤 6) 的所述催化裂解在变径稀相输送床反应器和/或组合催化裂解反应器中进行，
其中所述变径稀相输送床反应器自下至上包括具有不同直径的第一反应区和第二反应区，第二反应区的直径与第一反应区的直径之比为约 1.2:1 至约 2.0:1；所述组合催化裂解反应器自下至上包括第一反应区和第二反应区，所述第一反应区为提升管反应器，所述第二反应区为流化床反应器。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中：

在所述变径稀相输送床反应器中，第一反应区内的反应条件包括：反应温度约 500-620℃、反应压力约 0.2-1.2 MPa、反应时间约 0.1-5.0 秒、催化剂与裂解原料的重量比约 5-15、水蒸汽与裂解原料的重量比约 0.05:1 至约 0.3:1；第二反应区内的反应条件包括：反应温度约 450-550℃、反应压力约 0.2-1.2 MPa、反应时间约 1.0-20.0 秒，和/或

在所述组合催化裂解反应器中，第一反应区内的反应条件包括：反应温度为约 560-750℃，时间为约 1-10 秒，剂油比为约 1:1 至约 50:1；第二反应区内的反应条件包括：反应温度为约 550-700℃，重量空速为约 0.5-20h⁻¹。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中步骤 6) 的所述催化裂解在催化裂解催化剂存在下进行，以催化剂的重量为基准，所

述催化裂解催化剂包含约 1-60 重量%的沸石、约 5-99 重量%的无机氧化物、和约 0-70 重量%的粘土，其中以沸石的重量为基准，所述沸石包含约 50-100 重量%、优选约 70-100 重量%的中孔沸石，和约 0-50 重量%、优选约 0-30 重量%的大孔沸石。

5 15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中：

步骤 3) 的所述第二分离为减压蒸馏，所述减压蒸馏在约 1-20 mmHg 的真空度和约 250-350℃ 的温度下进行；或者

步骤 3) 的所述第二分离为溶剂萃取，其在如下条件下进行：压力为约 3-12 MPa，优选为约 3.5-10 Mpa；温度为约 55-300℃，优选为约 70-220℃；萃取溶剂为 C₃-C₇ 烃，优选为 C₃-C₅ 烷烃和 C₃-C₅ 烯烃中的至少一种，进一步优选为 C₃-C₄ 烷烃和 C₃-C₄ 烯烃中的至少一种；萃取溶剂与所述第一分离产物的重量比为约 1:1 至约 7:1，优选为约 1.5:1 至约 5:1；或者

步骤 3) 的所述第二分离为减压蒸馏与萃取分离的组合，所述减压蒸馏及萃取分离的条件如前文所限定。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中在步骤 7) 中，将步骤 3) 所得的残渣的约 30-95 重量%、优选约 50-90 重量%返回步骤 1) 中进行所述热转化反应，

优选地，所述残渣具有小于约 150℃ 的软化点。

20 17. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中步骤 5) 的所述第三分离包括将所述加氢改质油切割分离为加氢改质轻油和加氢改质重油，所述加氢改质轻油与加氢改质重油之间的切割点为约 340-360℃，优选为约 345-355℃，更优选为约 350℃。

25 18. 一种由劣质油生产低碳烯烃的系统，包括热转化反应单元、第一分离单元、第二分离单元、加氢改质单元、第三分离单元和催化裂解单元，其中：

所述热转化反应单元设置为使劣质油原料在氢气存在下在其中进行热转化反应，得到转化产物；

所述第一分离单元设置为使所述转化产物在其中分离得到第一分离产物，其中所述第一分离产物中沸点在 350℃ 以下的组分的含量为不大于约 5 重量%，优选小于约 3 重量%，沸点在 350-524℃ 之间的组分的含量为约 20-60 重量%，优选约 25-55 重量%；

所述第二分离单元设置为使所述第一分离产物在其中分离得到改质油和残渣，所述第二分离单元选自减压蒸馏单元、溶剂萃取单元或它们的组合；

所述加氢改质单元设置为使所述改质油在其中进行加氢改质反应，
5 得到加氢改质油；

所述第三分离单元设置为使所述加氢改质油在其中分离得到加氢改质重油；以及

所述催化裂解单元设置为使所述加氢改质重油在其中进行催化裂解反应，得到包含低碳烯烃的催化裂解产物。

10 19. 根据权利要求 18 所述的系统，其中所述热转化反应单元包括浆态床反应器。

20. 根据权利要求 18 或 19 所述的系统，其中所述催化裂解单元包括变径稀相输送床反应器和/或由提升管反应器与流化床反应器组成的组合催化裂解反应器。

15