

催化裂化装置掺炼废甲醇的可行性探索

卢德庆*, 辛靖, 朱元宝, 任绪金, 苏梦军
(中海油炼化化工科学研究院, 山东 青岛 266500)

摘要: 某公司 POX 合成气甲醇洗装置外排废甲醇约 3 000 t/a, 定量分析其中含有杂质质量分数苯为 41.97%、甲醇为 57.88%。利用小型固定流化床装置进行废甲醇催化裂化实验, 在剂醇比为 9 和 525℃ 反应温度下, 气体产品中 C₃~C₄ 液化石油气收率为 3.86%, C₅~C₅⁺ 轻汽油收率为 4.76%; 液体收集系统的轻质油品收率为 13.99%。催化裂化装置掺炼废甲醇比例以 3%~4% 最佳, 液化石油气收率可提高 2.0%~2.5%, 其中烯烃收率可提高 1%~2%。

关键词: 废甲醇; 色谱分析; 苯; 催化裂化; 掺炼

中图分类号: TE624.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)05-0212-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.05.043

Feasibility study on blending waste methanol in FCC

LU De-qing*, XIN Jing, ZHU YUAN-bao, REN Xu-jin, SU Meng-jun
(CNOOC Research Institute of Refining and Petrochemicals, Qingdao 266500, China)

Abstract: A certain refinery company discharges 3,000 t/a waste methanol from its POX methanol wash unit. Through qualitative analysis by mass spectrometry, the mass fractions of benzene and methanol in waste methanol are 41.97 w% and 57.88 w%, respectively. The waste methanol is used as raw material for FCC reaction in a small fixed fluidized bed experimental device. The yields of C₃-C₄ and C₅-C₅⁺ in the gas products are 3.86% 4.76%, respectively at a reaction temperature of 525℃ when the ratio of catalyst to methanol is 9. The yield of light oil in liquid collection system is 13.99%. It is suggested that the best blending proportion of waste methanol in FCC is in the range of 3%~4%. Through blending, LPG yield can be increased by 2~2.5 percentage points and the yield of olefins in LPG can be increased by 1%~2%.

Key words: waste methanol; chromatographic analysis; benzene; FCC; blending

某公司 POX 煤制氢合成气中携带煤焦油, 导致下游低温甲醇洗系统含有苯等杂质, 需要频繁外排废甲醇约 3 000 t/a。废甲醇燃烧不利于环保, 也造成资源浪费。因此, 拟探索该公司 1.2 Mt/a 的催化裂化(FCC)装置掺炼废甲醇可行性。

甲醇催化裂化反应, 首先脱水为二甲醚, 然后转化为低碳烯烃和烷烃等。潘澍宇等^[1]采用脉冲微反-色谱装置和 FCC 催化剂(RGD), 在反应温度 550~600℃ 时, 烃产率可达 26.3%~28.1%。李森等^[2]采用小型固定流化床催化裂化装置, 在反应温度 510℃、剂醇质量比 10 的条件下, 利用不同 FCC 催化剂获得烃类收率为 11%~23%。肖志梅等^[3]采用小型固定流化床装置, 利用工业 FCC 的 GOR-II 催化剂, 在反应温度 500℃、剂醇质量比 16 条件下, 低碳烯烃产率提高为 19.78%。

本文中利用小型固定流化床催化裂化实验装置, 装入该公司 FCC 催化剂, 分别进行废甲醇催化裂化实验和掺炼比考察, 为废甲醇再利用提供基础数据。

1 实验

1.1 实验原料

废甲醇从该公司甲醇洗装置实取, 呈微黄色, 20℃ 密度为 0.819 1 kg/m³。

乙醇, HPLC 级, 质量分数 ≥ 99.8%; 正己烷, 色谱纯, 质量分数 ≥ 99.0%。均由上海麦克林生化科技有限公司生产。

催化剂为该公司 FCC 装置 MIP-CGP 专用催化平衡剂。

原料油从该公司 FCC 装置现场实取, 物理性质见表 1。

表 1 FCC 原料油性质

项目	设计值	实测值
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	0.933	0.931
族组成(质量分数)/%		
链烷烃		55.2
芳香烃		25.8
环烷烃		19.0

收稿日期: 2021-01-29; 修回日期: 2021-03-05

作者简介: 卢德庆(1973-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事加氢和催化裂化等石油炼制工艺方面的研究, 通讯联系人, ludq2@enooc.com.cn。

续表

项目	设计值	实测值
残炭质量分数/%	3.48	4.19
金属/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
Ni	4.0	<1.0
V	2.6	<1.0
Ca	1.5	<1.0
Fe	1.9	<1.0
硫质量分数/%	0.315	0.431
氮质量含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	2927	1039
碳质量分数/%		86.72
氢质量分数/%		12.17
50%馏出温度/ $^{\circ}\text{C}$		473.5
350 $^{\circ}\text{C}$ 馏出体积分数/%		3.5
500 $^{\circ}\text{C}$ 馏出体积分数/%		70.5

1.2 实验装置和方法

在 Agilent 公司制造的 7890B-5977B 型气质联用仪上,定性分析废甲醇中的组成。在 Agilent 公司制造的 7890B 型芳烃组分气相色谱仪上,定量分析甲醇和苯质量分数。

在 AC 公司 HS RGA 型快速炼厂气分析仪上,分析气体产品组成。在 AC 公司 Simdis 2887 柴油模拟蒸馏仪上,分析液体产品馏程;在 LECO 公司 CS744-EHPC 型催化剂碳硫分析仪上,分析待生催化剂积碳。

在波露明(北京)科技有限公司制造的固定流化床催化裂化实验装置上进行 FCC 试验,工艺流程见图 1。

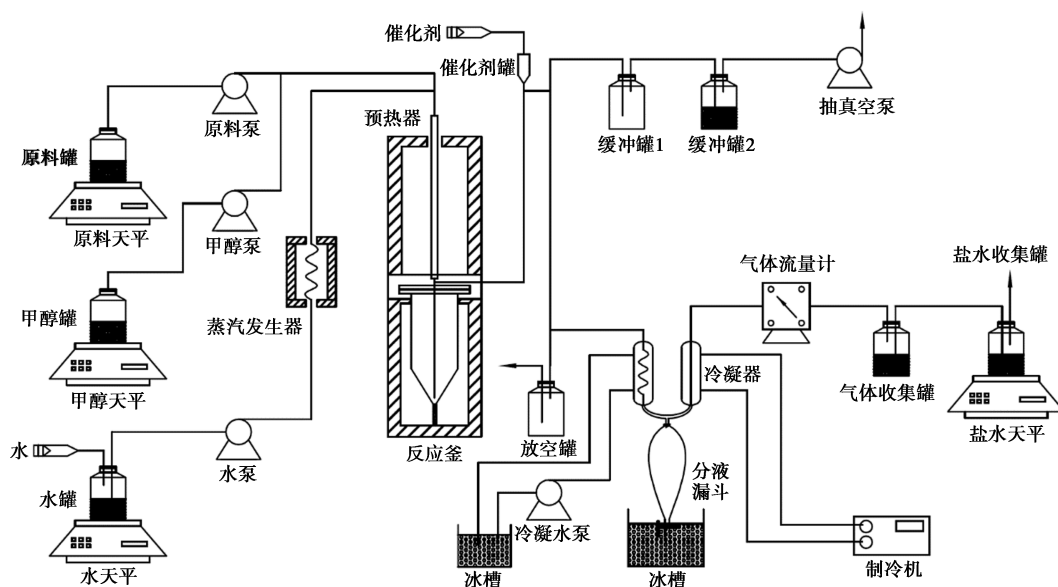


图1 固定流化床催化裂化实验工艺流程

将催化剂通过抽真空系统装入反应釜,原料油经计量后通过进料管线进入预热器。废甲醇通过计量泵在预热器前打入原料油管线混合,与水蒸汽发生器来的定量雾化/汽提蒸汽一起进入反应釜底部,与热的流化状态催化剂接触反应。进料终止后继续保持定量水蒸汽汽提 20 min 以上,直至不再有气体产生。反应产物经两级冷凝冷却,汽提水分和油品产物留于分液漏斗,分离出上层油品,称量后进行模拟蒸馏分析。大量气体产物从分液漏斗上方进入盐水收集系统,根据定量外排盐水进行气体产品体积定量,取样后进行炼厂气分析。反应完成后用氮气充分置换反应器内水分,取出待生剂分析积碳,计算积碳收率。

原料油空白实验总收率以 100% 计,少量损失计入液体产品中。炼厂气分析中的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ 等高价值液化石油气(LPG),其质量收率是废甲醇掺炼效果的主要评价依据;炼厂气分析中的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_5^+$,与液相 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下馏分一起计入汽油组分中。

1.3 实验条件

该公司 FCC 生产装置剂油比为 6,反应温度为 510 $^{\circ}\text{C}$ 。由于该温度为提升管末端表观显示值,实际接触温度通常高出很多,所以实验一在 510~560 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,考察废甲醇单独催化裂化反应性能。实验二以空白实验原料油为基准,考察不同掺炼比对 LPG 等收率分布的影响。剂醇比、剂油比和掺炼比均为质量比,具体条件见表 2。

表 2 废甲醇及催化裂化掺炼反应条件

反应条件	废甲醇	掺炼废甲醇
反应温度/℃	510~560	525
反应压力/MPa	0.1	0.1
催化剂/g	180	180
剂醇比	6~12	
剂油比		6
掺炼比/%		0.25~6
冷凝温度/℃	5	5
汽提用时/min	20	30
汽提水蒸汽/(g·min ⁻¹)	7.7	7.7

2 结果与讨论

2.1 废甲醇分析

2.1.1 定性分析

定性分析废甲醇,由图 2 可知,主要为停留时间 1.267、1.757 min 的 2 个色谱峰。通过质谱分析,这 2 种物质依次为甲醇和苯。其余微量杂质包括 1,1-二甲氧基乙烷、环己烯和甲苯等,质谱图略。

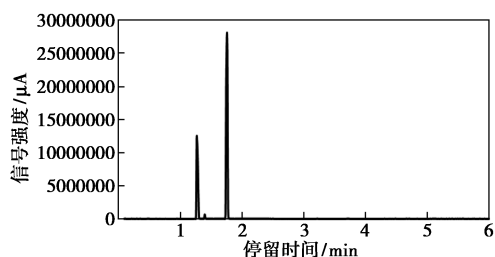


图 2 废甲醇溶液色谱图

2.1.2 内标定量分析

按一定比例配制苯-甲醇标准溶液,加入甲醇同系物乙醇作为内标物,对配制的乙醇标准液进行色谱分析,计算各组分间的相对校正因子。并用非极性内标物正己烷作为辅助对比标定,以考察内标物的极性对标定精度影响。结果见表 3。

表 3 相对校正因子的测定结果

相对校正因子	乙醇内标液	正己烷内标液
$f_{\text{苯}/\text{乙醇}}$	0.430	
$f_{\text{甲醇}/\text{乙醇}}$	1.437	
$f_{\text{苯}/\text{正己烷}}$		0.889
$f_{\text{甲醇}/\text{正己烷}}$		2.978

随后分别配制 2 组对应浓度的废甲醇-乙醇以及废甲醇-正己烷待测溶液,在相同条件下进行平

行分析,根据相对校正因子测定各组分含量,结果见表 4。以乙醇为内标物两次测定废甲醇组分,质量分数均值为:甲醇 57.88%,苯 41.97%;正己烷为内标物 2 次测定均值为:甲醇 58.05%,苯 41.82%,与乙醇标定结果基本一致。

表 4 内标法定废甲醇组分

项目	2 种内标物平行分析结果			
	乙醇 1	乙醇 2	正己烷 2	正己烷 2
待测溶液配制				
内标物添加量/g	0.4067	0.3739	0.3203	0.3048
废甲醇原液/g	0.3750	0.3820	0.3788	0.3370
内标物质量分数/%	52.03	49.46	45.82	47.49
峰面积				
甲醇	2843	2460	5300	4967
苯	6871	6017	12692	12077
内标物	7658	6001	22962	23069
待测液组分质量分数/%				
甲醇	27.76	29.14	31.50	30.45
苯	20.07	21.32	22.52	22.10
废甲醇原液质量分数/%				
甲醇	57.98	57.78	58.12	57.99
苯	41.84	42.10	41.55	42.09

2.2 废甲醇催化裂化适应性考察

2.2.1 剂醇比对气体产品收率的影响

废甲醇单独进行催化裂化,炼厂气分析中的 C₅~C₅⁺ 产品,由于部分冷凝于液相中,其在收集气体中的收率波动较大。所以本实验在 510℃ 下,重点考察剂醇比对 C₃~C₄ 等 LPG 收率的影响,结果见表 5。当剂醇比从 6 升到 9, LPG 收率提高 0.66%,其中烯烃增加 0.35%;继续升高到 12,收率变化已不明显,所以后续实验选取剂醇比为 9。

表 5 不同剂醇比对气体产品收率的影响 %

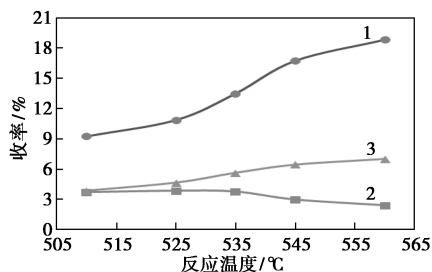
产品组分	剂醇比		
	6	9	12
干气	10.15	9.27	9.13
CO ₂	0.58	0.44	0.24
氢气	0.73	0.70	0.77
甲烷	6.79	5.88	5.83
乙烷	0.54	0.40	0.33
乙烯	1.51	1.84	1.95

续表

产品组分	剂醇比		
	6	9	12
液化石油气	3.06	3.72	3.91
丙烷	0.36	0.40	0.46
丙烯	1.34	1.53	1.67
异丁烷	0.70	0.94	0.99
正丁烷	0.12	0.15	0.18
反-2-丁烯	0.15	0.20	0.19
1-丁烯	0.10	0.13	0.09
异丁烯	0.20	0.23	0.21
顺-2-丁烯	0.10	0.14	0.13
其中烯烃 C ₃ ⁼ -C ₄ ⁼	1.88	2.23	2.28
合计	13.21	12.99	13.04

2.2.2 反应温度对产品收率的影响

在剂醇比 9 的条件下进行不同反应温度的考察,结果见图 3。在 510~535℃ 下的 LPG 收率基本稳定在 3.8%,继续升高温度,收率却明显下降,干气和积碳则对应升高。



1—干气;2—液化石油气;3—积碳

图 3 不同反应温度下的气体收率分布

2.2.3 废甲醇与纯甲醇催化裂化反应的比较

上述废甲醇催化裂化产生的 LPG,较文献中纯甲醇在系列 FCC 催化剂作用下的对应收率明显偏低。所以本实验在剂醇比 9 以及 525℃ 下,对比考察纯甲醇和废甲醇的催化裂化反应性能,结果见表 6。由于废甲醇中含有 41.97% 的苯,所以反应性能不如纯甲醇,LPG 收率比纯甲醇降低 1.37%,其中烯烃收率降低 1.10%。但纯甲醇的液相几乎没有油品产生,而废甲醇液相产品中则可以得到收率 13.99% 的轻质油品(包括部分未反应苯),所以废甲醇催化裂化反应产生的 LPG 和轻质油品总收率反而较高,可以作为 FCC 生产装置的掺炼原料。

表 6 废甲醇 FCC 反应收率分布

产品组分	纯甲醇	废甲醇
干气	15.10	10.88
CO ₂	1.10	0.52
氢气	0.78	0.42
甲烷	10.09	7.61
乙烷	0.62	0.47
乙烯	2.51	1.86
液化石油气	5.23	3.86
丙烷	0.47	0.37
丙烯	2.71	1.90
异丁烷	0.82	0.66
正丁烷	0.14	0.12
反-2-丁烯	0.29	0.21
1-丁烯	0.22	0.16
异丁烯	0.38	0.29
顺-2-丁烯	0.21	0.14
其中烯烃 C ₃ ⁼ -C ₄ ⁼	3.80	2.70
轻汽油(气体中)	4.73	4.76
C ₅	0.57	0.42
C ₅ ⁺	4.16	4.34
液体油品	—	13.99
积碳	5.62	4.66
合计	30.68	38.15

2.3 FCC 掺炼废甲醇的考察

2.3.1 掺炼比的设定

根据 FCC 装置生产能力和废甲醇排放量,按照掺炼时间设定掺炼比,见表 7。

表 7 掺炼比的设定

掺炼时间	年度	半年	季度	月度	半月
掺炼比	0.25	0.5	1	3	6

2.3.2 最佳掺炼比的考察

在 0.25%~1% 低掺炼比实验中,由于掺入的废甲醇绝对量较少,LPG 等高价组分提高幅度并不明显。升高掺炼比至 3%~4% 时,结果较为理想,见表 8,LPG 收率可提高 2.0%~2.5%,其中烯烃收率可提高 1%~2%。

表 8 FCC 掺炼废甲醇收率分布 %

产品组分	掺炼比		
	空白	3%	4%
干气	1.79	2.16	2.22
CO ₂	0.04		0.08
氢气	0.04	0.08	0.07
甲烷	0.51	0.73	0.74
乙烷	0.39	0.44	0.42
乙烯	0.81	0.91	0.90
液化石油气	19.87	21.85	22.38
丙烷	1.00	1.27	1.05
丙烯	8.00	8.70	9.03
异丁烷	4.61	5.25	5.13
正丁烷	0.48	0.47	0.52
反-2-丁烯	1.52	1.61	1.75
1-丁烯	1.20	1.30	1.37
异丁烯	2.01	2.15	2.33
顺-2-丁烯	1.05	1.10	1.21
其中烯烃 C ₃ ⁼ ~C ₄ ⁼	13.78	14.87	15.68
油品	75.19	75.66	75.67
汽油(<200℃)	41.46	42.06	42.29
柴油(200~360℃)	27.41	27.27	26.75
蜡油(360~440℃)	6.32	6.34	6.62
积碳	3.15	3.17	3.19
合计	100.00	102.85	103.46

继续提高掺炼比至 5%, 炼厂气分析中的正丁烷和 1-丁烯之间出现收率 6.04% 的未知物色谱峰; 在最高掺炼比 6% 时, 炼厂气分析中的丙烯和反-2-

(上接第 211 页)

3 结论

以中海油某炼厂加氢裂化尾油为原料, 采用该炼厂石蜡基润滑油加氢装置现用的异构脱蜡-补充精制催化剂及装填方案, 经两段加氢试验, 无法制备出高黏度指数(>100)且倾点合格的润滑油基础油; 在反应压力 15 MPa、空速 1.0 h⁻¹、氢油比 800:1, 异构脱蜡、补充精制段反应温度为 330、240℃ 条件下, 加氢生成油 300~380℃ 馏分段(收率为 18.48%)和 ≥380℃ 馏分段(收率为 36.79%) 分别可以达到 1 号食品级白油、26 号化妆品级白油产品指标要求,

丁烯之间出现收率高达 16.07% 的未知物色谱峰, 造成 C₁~C₄ 色谱峰之间物质总收率高达 33.07%, 相对 FCC 生产装置原收率, 气相负荷过大。

因此, 针对该公司 FCC 装置, 掺炼比不宜超过 5%, 避免 LPG 中产生未知物对气相负荷带来不确定影响。最佳掺炼比为 3%~4%, 具体实施时可从最低掺炼比 0.25% 逐渐提高至 3% 以上, 对应的 FCC 生产装置掺炼时间为 1 个月之内。

3 结论

(1) 用乙醇内标物标定 POX 外排废甲醇, 主要含有质量分数 57.88% 的甲醇和 41.97% 的苯, 其余微量杂质包括 1,1-二甲氧基乙烷、环己烯和甲苯等。

(2) 在剂醇比 9 和 525℃ 反应温度下, 废甲醇催化裂化反应性能不如纯甲醇, 但液相产品中可以得到收率 13.99% 的轻质油品, LPG 和轻质油品总收率反而较高, 可以作为 FCC 生产装置的掺炼原料。

(3) 催化裂化掺炼废甲醇比例以 3%~4% 最佳, 此时 LPG 收率可提高 2.0%~2.5%, 其中烯烃收率可提高 1%~2%, 对应的 FCC 生产装置掺炼时间为 1 个月之内。

参考文献

- [1] 潘澍宇, 江洪波, 翁惠新. 甲醇作为催化裂化部分进料的反应过程[J]. 化工学报, 2006, 57(4): 785-790.
- [2] 李森, 江洪波, 翁惠新. 不同 FCC 催化剂上甲醇制烯烃反应规律的研究[J]. 炼油技术与工程, 2007, 37(9): 7-11.
- [3] 肖志梅, 王兵水, 潘澍宇, 等. 催化裂化条件下的甲醇转化反应过程[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2007, 33(1): 19-22. ■

可以作为高附加值的食品级白油、化妆品级白油产品出售。

参考文献

- [1] 庄才宝. 用加氢裂化尾油生产润滑油基础油的探讨[J]. 石油化工技术经济, 1994, (1): 19-25.
- [2] 王安, 潘丽桢, 孙保东. 利用加氢尾油生产特种油经济效益分析[J]. 润滑油, 2006, 26(1): 21-25.
- [3] 韩崇仁. 加氢裂化工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001.
- [4] 柳云骥, 田志坚, 徐竹生, 等. 正构烷烃在双功能催化剂上异构化反应研究进展[J]. 石油大学学报, 2002, 26(1): 123-128.
- [5] 梁文杰. 石油化学[M]. 2 版. 东营: 中国石油大学出版社, 1996: 313-321. ■