

# 催化裂化轻汽油碳五烯烃叠合工艺分析

余 华\*

(兰州三叶实业有限公司,甘肃 兰州 730060)

**摘要:**为满足国家推广使用乙醇汽油的要求,降低催化裂化轻汽油中烯烃含量,以强酸性阳离子树脂为催化剂,采用烯烃叠合工艺生产异构化烯烃,异构化烯烃的加氢产物作为汽油组分,生产出高辛烷值的叠合汽油。运行分析结果表明,叠合反应放热剧烈,控制反应温度是关键点,进而提高叠合的选择性;催化剂具有高的活性和稳定性;经叠合反应后,轻汽油的密度增加,饱和蒸汽压降低 118 kPa,轻汽油的 RON 辛烷值提高约 1.09 个单位,终馏点可控制在 195℃ 以内,生产出合格的叠合油满足车用汽油的需要。

**关键词:**轻汽油;碳五烯烃;叠合;工艺分析

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0222-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.05.045

## Process analysis on oligomerization of C<sub>5</sub> olefins in FCC light gasoline

YU Hua\*

(Lanzhou Sanye Industry Co., Ltd., Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** In order to meet China's requirements of popularizing the use of ethanol gasoline and to reduce the olefins content in FCC light gasoline, isomerized olefins are produced by olefins oligomerization process with strong acid cation resin as catalyst. The hydrogenation products of the isomerized olefins are used as gasoline components to produce high octane number gasoline. Analysis on operation results shows that the oligomerization reaction releases heat severely, therefore controlling the reaction temperature is the key point to improve the selectivity of the oligomerization. The catalyst shows a high activity and a good stability. After the oligomerization reaction, the density of light gasoline increases, the saturated vapor pressure decreases by 118 kPa, and RON octane number increases by about 1.09 units. Final boiling point can be controlled within 195℃. In a sum, qualified oligomerization oil can be produced to meet the needs of vehicle gasoline.

**Key words:** light gasoline; C<sub>5</sub> olefins; oligomerization; process analysis

我国商业汽油标准日益严格,汽油脱硫、降烯烃和降芳烃是大势所趋<sup>[1]</sup>。目前,降低催化裂化汽油中烯烃含量的方法通常包括催化裂化自身技术改进,以及催化裂化汽油醚化改质、芳构化改质等。通过优化催化裂化工艺条件来达到降烯烃的方法简单易行;轻汽油醚化和芳构化改质技术既可以降低汽油的烯烃含量,又可提高汽油的辛烷值<sup>[2]</sup>。通常通过催化重汽油选择性加氢脱硫工艺,有效脱除催化汽油中的含硫化合物,使汽油满足国 VI 汽油质量标准要求,但也不可避免地带来汽油辛烷值损失。为了降低催化汽油中的烯烃含量,提高汽油辛烷值,采用催化轻汽油醚化技术,达到降低催化汽油烯烃含量、饱和蒸汽压和提高汽油辛烷值的目的。但依据国家质监局联合标准化管理委员会发布并同步实施的 GB 18351—2017《车用乙醇汽油(E10)》与 GB 22030—2017《车用乙醇汽油调和组分油》2 个标准,要求乙醇汽油中除乙醇外的其他含氧化合物质量分数不得超过 0.5%,且不得人为添加含氧化合物,但 MTBE、TAME 等都是含氧的汽油清洁添加剂,这就

意味着 MTBE、醚后轻汽油(TAME)等醚化组分不能作为汽油高辛烷值调和组分使用,醚化汽油的发展将更加艰难,对 MTBE 的发展也影响重大,同时由于异丁烯和甲醇经过醚化反应生产醚化汽油<sup>[3]</sup>,从而对碳四组分中的异丁烯的出路造成影响。烯烃的叠合产物中主要是辛烷值较高的异构烯烃,这些异构烯烃的加氢产物辛烷值更高<sup>[1]</sup>,因此,通过烯烃叠合工艺可制备高辛烷值汽油,达到了降低烯烃的目的,又生产了高辛烷值的汽油。

为满足国家推广使用乙醇汽油的标准要求,以强酸性阳离子树脂为催化剂,采用烯烃叠合工艺生产异构化烯烃,这些异构化烯烃的加氢产物作为汽油组分,生产出高辛烷值的汽油。装置采用 DCS 集散控制系统对各个生产工段进行集中控制,所有参数送 DCS 进行指示、记录、调节和报警操作。

## 1 原料和催化剂

### 1.1 原料

来自汽油加氢装置沸点 ≤ 70℃ 轻汽油原料,终

收稿日期:2021-01-11;修回日期:2021-03-13

作者简介:余华(1975-),女,硕士,工程师,从事技术攻关工作,通讯联系人,yuhua238@sohu.com。

馏点低于70℃轻汽油中富集了绝大部分的碳五叔碳烯烃。装置进料催化轻汽油的物性数据见表1。

表1 催化轻汽油的基本物性数据

项目	65℃前轻汽油 (加氢后轻汽油切割)	备注
密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	602.3	
平均分子质量	74	色谱法
氢质量分数/%	15.6	色谱法
碳质量分数/%	84.40	色谱法
总硫质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	23	荧光法
碱性氮含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	0	质检中心测定
二烯烃含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	0	色谱法
饱和蒸气压(40℃)/kPa	123	
研究法辛烷值(RON)	94.57	
族组成(质量分数)/%		
C <sub>4</sub>	17.923	
C <sub>5</sub>	73.296	
C <sub>6</sub>	8.292	
C <sub>7</sub>	0.489	
馏程/℃		ASTM D86
IBP	21.3	
10%	29.4	
30%	33.5	
50%	37.3	
70%	41.9	
90%	52.4	
EP	64.7	

## 1.2 催化剂

强酸型阳离子树脂催化剂是根据碳五叠合反应工艺特点生产的专用型树脂催化剂,性质见表2。

表2 叠合树脂催化剂理化性质指标

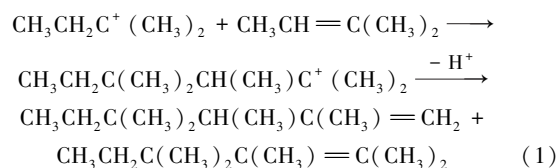
项目	指标
外观	深灰色或黑褐色不透明球状颗粒
含水质量分数/%	≤5.0
湿真密度/(g·mL <sup>-1</sup> )	1.18~1.28
湿视密度/(g·mL <sup>-1</sup> )	0.54~0.60
粒度(0.355~1.25 mm)/%	≥95
耐磨率/%	≥95
最高耐热温度/℃	120
出厂型式	氢型

该催化剂制备方法安全、简便,具有适宜比表面和比孔容,专用于轻汽油的碳五烯烃叠合催化反应中,体现了高的活性和稳定性,实现了轻汽油的碳五烯烃高效叠合催化反应<sup>[4]</sup>。

## 2 叠合反应

### 2.1 反应机理

烯烃叠合反应<sup>[5]</sup>是2个单烯烃在一定反应条件下叠合成1个大分子烯烃的过程,这个较大的烯烃分子含有1个或多个重复的构造单元,是在酸的催化作用下依据正碳离子机理进行的<sup>[6]</sup>。轻汽油组分中碳五烯烃在阳离子交换树脂催化剂作用下,进行二聚反应,同时,伴随有碳五活性烯烃水合生成叔戊醇、碳五活性烯烃与叔戊醇生成碳十醚等副反应发生。具体的反应过程是:酸性阳离子树脂催化剂(简化为A—H<sup>+</sup>)的质子在碳五烯烃双键处可逆加成上去,生成叔戊基正碳离子;叔戊基正碳离子与另一个碳五烯烃分子相互作用,生成碳十正碳离子;碳十正碳离子的质子再传递另一个烯烃或质子受体时,就形成了一个二聚物分子。脱离质子的位置不同,生成的二聚烯烃结构就不同。如果生成的二聚离子不稳定还可能发生质子迁移或碳骨架改变。再加上脱离质子的位置有多种,因此,就导致了二聚产物的多样性,因此存在十几种同分异构体。二聚烯烃与氢气加成即可生成不同结构的癸烷,其加氢饱和后的辛烷值满足汽油的辛烷值要求,可作为汽油组分。其中叠合生成一种二聚烯烃结构反应如式(1)所示<sup>[7]</sup>。



### 2.2 工艺流程

碳五烯烃叠合装置主要包括原料预处理、叠合反应2大部分。自催化汽油加氢脱硫装置来的轻汽油先经过滤和聚结脱水处理,再进入轻汽油进料缓冲罐(D-1),然后从D-1底部经进料泵升压后去叠合反应预热器(E-1),经预热器加热至50℃后从顶部进入第一叠合反应器(R-1)进行叠合反应。2个叠合反应器都设有外循环取热,即混合物料经过第一外循环冷却器(E-2)取出热量后,用循环泵送回第一叠合反应器中,反应产物从R-1底部流出后经第二叠合反应进料冷却器(E-3)冷却至50℃)并过滤,经过第二外循环冷却器(E-4)取出

热量后,用循环泵送回第二叠合反应器(R-2)中进一步叠合反应,叠合产品经过滤冷却后出装置,

进行加氢生产出加氢产物作为汽油组分。流程图示意图见图 1。

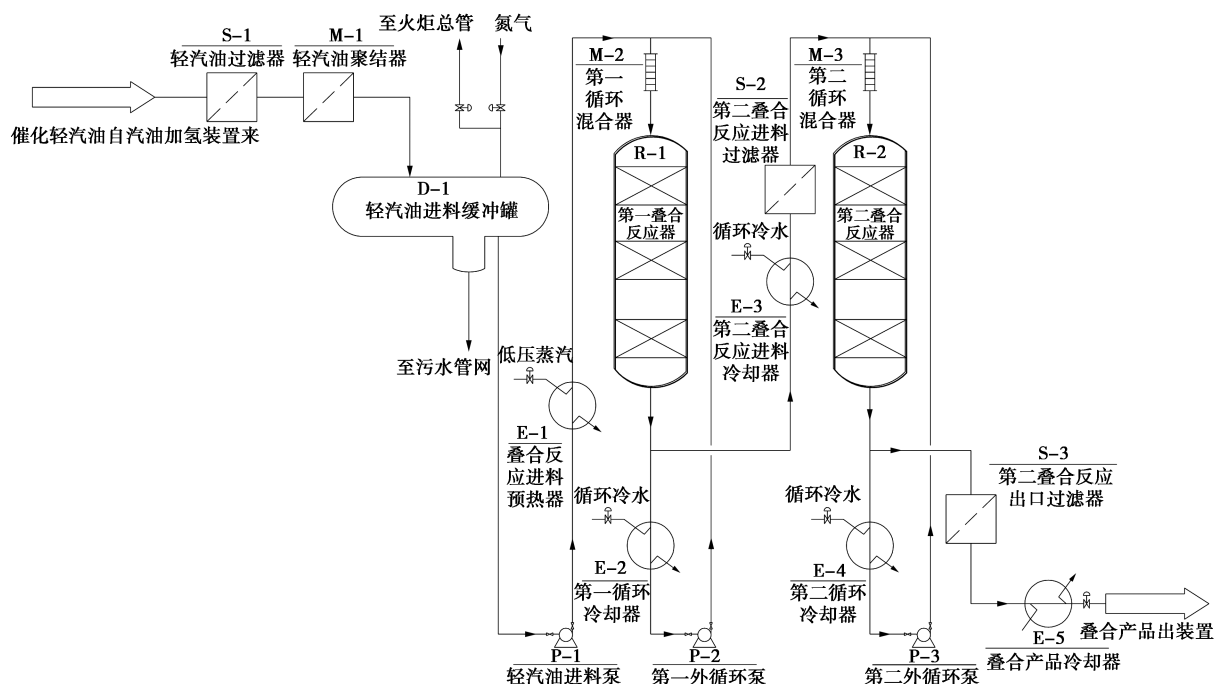


图 1 碳五烯烃叠合工艺流程

采用固定床、2 台叠合反应器串联、中间冷却、每台反应器各设置 1 套外循环取热的技术方案。在反应器中间取热,取出多余热量,降低了第二叠合反应器的进料温度,保证催化剂活性以及叠合反应稳定进行,提高烯烃转化率。同时还可并联操作,提高了装置生产能力,增加了工艺的灵活性。反应原料从反应器顶部进入,经分配器分布均匀后自上而下通过催化剂床层,床层径向温度分布均匀,不存在局部热点,有利于控制反应器超温及抑制副反应的发生。

### 3 装置设计及运行分析

装置按照 100% 负荷进行设计,叠合反应器 R-1 和 R-2 的主要操作条件见表 3。

表 3 叠合反应器操作条件

项目	第一叠合反应器		第二叠合反应器	
	初期	末期	初期	末期
反应器入口温度/℃	50	55	50	55
反应器出口温度/℃	70	75	70	75
压力(入口)/MPa	1.1		1.1	
压力(出口)/MPa	1.0		1.0	
液时体积空速/h <sup>-1</sup>	1.5		1.5	
循环冷却器温度/℃	50		50	

在烯烃叠合反应中,不同的反应条件导致不同的叠合效果,分别通过热力学和动力学 2 个方面影响叠合反应<sup>[8]</sup>。

从热力学方面考虑,烯烃叠合是一个放热过程,较低的反应温度对叠合反应有利,但需要一定的反应温度来保证催化剂活性<sup>[1]</sup>。开车初期,可能由于一些特殊原因,造成催化剂床层有短期超温现象,应尽快采取措施使装置恢复正常,避免高温操作。叠合反应放热剧烈,易出现热点,导致副反应较多,选择性较难提高,因此要很好地把控反应温度。如果控制不好,可能会导致反应温度过快升高,导致反应器超温。本装置采用精确控制反应器入口温度的方法来防止反应器超温。第一反应器入口温度由预热器调节,第二反应器入口温度由冷却水量调节,确保反应器入口温度在装置运行初期及反应器温度较高的情况下能够迅速降低。当反应器床层温度超过 110℃ 时,紧急停止轻汽油进料泵,并打开反应器出口管线至火炬系统的速断阀,将反应器中的物料泄放至火炬系统,可避免催化剂因高温反应而失活。严格控制反应温度,在保证转化率的前提下,应选用较低的反应温度,也有利于降低能耗。严格控制原料的水分含量,以免高温下造成磺酸基团的脱离。从动力学方面考虑,低温能使反应速率降低,高温增

大了叠合的反应速率,提高了转化率。但高温使焦炭收率增加,高碳烯烃的选择性降低。因此,为了获得良好的产物分布,应该采用适宜的反应温度<sup>[1]</sup>。

本装置产品为叠合油,可用作高辛烷值无铅车用汽油的添加组分,叠合产品性质见表4。

表4 产品性质

项目	指标	备注
密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	653	
平均分子量	76.8	
饱和蒸汽压(40℃)/kPa	5	
研究法辛烷值( RON)	95.66	增加 1.09
硫质量含量/(mg·m <sup>-3</sup> )		同原料
氧质量分数/%	—	
苯质量分数/%	0.26	
烯烃质量分数/%	50.89	
馏程( ASTM D86)/℃	25~195	

从表1和表4可以看出,经叠合反应后,轻汽油的密度增加,饱和蒸汽压降低 118 kPa。轻汽油的 RON 辛烷值提高约 1.09 个单位,终馏点可控制在 195℃ 以内。

#### 4 结论

以强酸型阳离子树脂为催化剂,进行了碳五烯烃叠合工艺的运行分析,结果如下。

(1)碳五烯烃叠合反应容易,但如何控制反应

是关键,叠合放热剧烈,易出现热点,副反应较多,选择性较难提高,要很好地把控反应温度。

(2)经叠合反应后,轻汽油的密度增加,饱和蒸汽压降低 118 kPa。轻汽油的 RON 辛烷值提高约 1.09 个单位,终馏点可控制在 195℃ 以内。

(3)碳五烯烃叠合技术的开发及成功应用,为轻汽油醚化生产装置的转产改造提供了技术支撑,并为乙醇汽油在全国推广应用后,碳五组分的资源利用提供了新的途径。

#### 参考文献

- [1] 孟昭国. 济南炼化 S-Zorb 装置混合碳四碳五应用方向的研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2019.
- [2] 陈文艺, 王海彦, 马骏, 等. 催化裂化汽油叠合反应降烯烃研究[J]. 炼油技术与工程, 2006, 36(3): 9-12.
- [3] 陆帅君. MTBE 市场分析及工艺进展[J]. 山东化工, 2016, 45(19): 47-49.
- [4] 丹东明珠特种树脂有限公司. 强酸性阳离子树脂催化剂及其轻汽油碳五/碳六烯烃叠合应用: CN, 108283938A[P]. 2018-07-17.
- [5] 宋瑞琦, 相宏伟, 李永旺, 等. 烯烃齐聚合成液体燃料[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(12): 79-89.
- [6] 徐泽辉, 房鼎业. 异丁烯二聚反应[J]. 化学进展, 2007, 19(9): 1413-1418.
- [7] 张祥剑, 王伟, 郝兴仁, 等. 混合碳四烯烃叠合利用工艺技术研究[J]. 齐鲁石油化工, 2004, 32(4): 255-258.
- [8] 王文科, 赵丽萍, 陶志平. 不同分子筛催化剂对烯烃齐聚合成中间馏分油的影响[J]. 现代化工, 2018, 38(2): 39-42, 44. ■
- [9] 李宇庆, 马楫, 余杰, 等. 高含盐有机废水处理与回用技术应用研究[J]. 工业水处理, 2014, 34(1): 80-82.
- [10] 聂莹莹. 电厂浓盐水的回用和减量化的工艺研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [11] 田晓媛. 纳滤-反渗透膜技术处理高盐废水及高浓度重金属废水的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2014.
- [12] 王鉴, 郭天娇, 丰铭, 等. 高含盐工业废水处理技术现状及研究进展[J]. 煤化工, 2015, 43(3): 18-20.
- [13] 刘研萍, 王宝贞. DTRO 技术在我国垃圾渗滤液处理中的应用[J]. 中国城市环境卫生, 2006, (1): 24-30.
- [14] 朱帅帅. DSA 电化学法处理氯醇法环氧丙烷生产废水的研究[D]. 太原: 中北大学, 2014.
- [15] 刘艳明, 高存荣, 魏江波, 等. 煤化工高含盐废水蒸发处理技术进展[J]. 环境工程, 2016, 34(S1): 432-436.
- [16] 王阳. 线路板蚀刻废液全回收、零排放的产业化处理工艺研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [17] 吴正雷, 袁文兵, 杜青青. 零排放技术在高盐有机废水处理中的应用与展望[J]. 水处理技术, 2016, 42(8): 1-4.
- [18] 崔黎黎, 梁睿, 罗霖, 等. 现代煤化工含盐废水处理技术进展及对策建议[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(6): 95-100.
- [19] 徐成燕, 俞彬, 王小军, 等. 催化废水零排放及分盐中试研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(5): 38-41.
- [20] 崔凤霞, 李荣, 陈玮娜. 工业废水零排放技术进展[J]. 环境科学导报, 2016, 35(S1): 135-138. ■

(上接第 221 页)