

工艺与设备

重油催化裂化提高汽油辛烷值的措施探讨

高飞¹, 王秀绘², 崔俊峰¹, 王文清¹, 赫明成¹, 李庆文¹, 马俊¹, 张兵¹

(1. 中国石油大庆石化公司炼油厂, 黑龙江 大庆 163711;

2. 中国石油大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714)

摘要: 详细考察了催化剂种类、催化剂活性和原料性质及反应温度、反应时间、剂/油质量比等工艺条件对催化裂化(FCC)汽油辛烷值的影响, 对实际生产中提高汽油辛烷值具有指导意义。

关键词: FCC; 汽油; 辛烷值; CRMI-1 催化剂; 工艺条件

中图分类号: TE626. 21; TE624. 41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)02-0068-03

Discussion on measures for increasing octane number of heavy oil catalytic cracking

GAO Fei¹, WANG Xiu-hui², CUI Jun-feng¹, WANG Wen-qing¹, HE Ming-cheng¹,LI Qing-wen¹, MA Jun¹, ZHANG Bing¹

(1. Refinery of Daqing Petrochemical Company, CNPC, Daqing 163711, China;

2. Research Center of Chemical Engineering Daqing, CNPC, Daqing 163714, China)

Abstract: The influencing factors on gasoline octane value are investigated from various aspects such as the types and activity of catalyst, feedstock property, reaction temperature and reaction time, the mass ratio of catalyst to oil, etc. It can provide guiding significance for improving the octane value of gasoline in practical production.

Key words: fluid catalytic cracking; gasoline; octane value; catalyst CRMI-1; process conditions

1 概述

汽油辛烷值是评价汽油质量的主要指标之一。在环境保护要求日益严格的情况下, 迫使人们不能再依靠添加四乙基铅来提高汽油辛烷值。目前, 我国车用汽油主要是催化裂化汽油, 约占车用汽油总量的70%以上^[1], 由于低辛烷值的直馏汽油含量较高, 达到13.43%以上, 而重整汽油和其他优质高辛烷值汽油组分含量过低, 不足9%, 因此, FCC汽油辛烷值的高低对汽油辛烷值总量起着举足轻重的作用^[2-3]。同时, 鉴于环境保护对汽油尾气污染的限制, 推动了汽油无铅化的发展, 对高辛烷值汽油的需求逐年上升^[4-5]。

中国石油大庆石化公司产能1.0 Mt/h重油催化裂化装置使用的原料——大庆原油属石蜡基原油^[6-11], 具有密度低、重金属含量低、硫含量低、饱和烃含量高的特点, 无论是馏分油还是常压渣油都是很好的催化裂化原料, 然而生产出的汽油辛烷值低是这类原料的最大不足。大庆石化公司RFCC-I装置于2009年8月施行MIP工艺改造, 图1为改造后的反应-再生流程图, 改造后汽油烯烃含量较改造前相比大幅度降低, 因此, 如何提高装置汽油辛烷值成为了大庆石化公司RFCC-I需要解决的首

要关键问题。

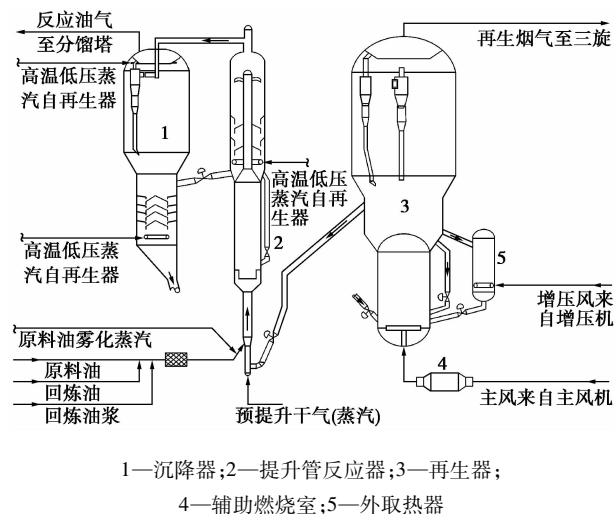


图1 FCC装置反应-再生系统流程图

2 提高汽油辛烷值措施及效果分析

2.1 催化剂种类对装置汽油辛烷值的影响

表1是不同催化剂对催化裂化汽油辛烷值的影响。

由表1可知, 装置使用CRMI-2(MIP专用催化剂)时, 在相同的操作条件下与前2个周期使用CODO-II和LBO-16催化剂相比, 总液收率提高了

表1 催化剂种类对汽油辛烷值的影响

	CODO-II	LBO-16	CRMI-2
反应温度/℃	500	500	500
反应压力/MPa	0.26	0.26	0.22
再生压力/MPa	0.25	0.25	0.25
再生温度/℃	695	693	698
主风量/ $\text{km}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	115	115	115
新鲜原料量/ $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	125	125	125
掺渣质量比/%	40	40	40
汽油收率/%	47.46	47.28	47.10
汽油烯烃体积分数/%	34.2	32.8	27.7
总液收率/%	82.76	83.58	84.63
汽油辛烷值(ROn)	88.1	87.9	88.2

近1个单位,汽油烯烃体积分数降低6%,但汽油辛烷值略有增加,说明MIP专用催化剂较原来的常规催化剂更适合该装置使用,也有利于催化汽油辛烷值的提高。

图2和图3分别是CRMI-2催化裂化平衡催化剂和Y型分子筛的XRD谱图。

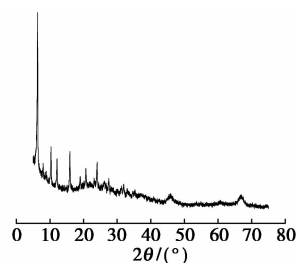


图2 平衡催化剂的XRD谱图

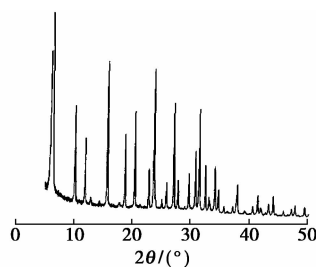


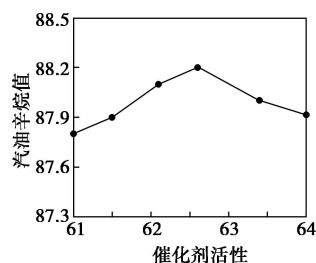
图3 Y型分子筛的XRD谱图

从图2、图3可以看出,CRMI-2催化剂呈现强而尖锐的Y沸石特征峰,在 2θ 约 30° 处又新出现1个弱峰,分析认为可能是由于CRMI-2催化剂在制备过程中发生脱铝现象,同时形成无定形 SiO_2 的缘故。结果表明,CRMI-2催化裂化平衡催化剂仍保持Y沸石的晶体结构。高温化学脱铝工艺可以降低FCC催化剂的沸石缺陷指数,使沸石形成中等孔

的网状结构,并能除掉绝大多数阻塞微孔的铝,从而减小FCC催化剂的新鲜沸石的晶胞常数,改善了沸石微孔的可进入性,因而由沸石晶胞内部促进的再裂化反应减少到最小。汽油再裂化的经验公式为:汽油烯烃+汽油芳烃 \rightarrow 焦炭+液化气饱和烃,尽量减少这种再裂化,高辛烷值汽油产率增加,汽油辛烷值增大,这也可能是CRMI-2催化剂降低汽油烯烃含量后,汽油辛烷值仍有增加的原因。

2.2 再生催化剂活性对汽油辛烷值的影响

图4为大庆石化公司RFFC-I装置再生催化剂活性对汽油辛烷值影响的变化数据。由图4可知,汽油辛烷值随着催化剂活性的增加先增大后减小。这可能是由于随着再生催化剂活性的增加,氢转移活性也相应增加,汽油中的烯烃含量相对减少,致使汽油辛烷值下降;但是再生催化剂活性过低时,催化裂化程度降低,汽油中的催化裂化汽油含量减少,热裂化汽油含量增加,导致汽油辛烷值降低。因此,再生催化剂活性有1个最佳范围,该装置催化剂活性一般控制在62.0~63.5附近时更有利于汽油辛烷值的提高。



处理量:125 t/h;反应温度:500℃;掺渣比:40%

图4 再生剂活性对汽油辛烷值的影响

2.3 原料油性质对汽油辛烷值的影响

石蜡基原料掺炼渣油后可使催化裂化原料由石蜡基向芳香基转换,转换后的芳香基原料裂化后生成较多烯烃及芳烃,因此在催化裂化装置操作允许的条件下,尽可能提高掺炼渣油量,可以提高混合原料中的芳香烃含量,有利于汽油中烯烃和芳烃含量的增加,汽油辛烷值升高。图5是该装置在其他工艺条件不变的情况下,改变掺渣比对汽油辛烷值的影响。从图5可以看出随着掺渣比的提高,原料中的芳烃含量增加,汽油辛烷值增加,由88.2增加到89.7;当掺渣比提高到45%后,汽油辛烷值变化不大,但是焦炭产率增加,轻质油收率降低。因此,综合考虑装置的效益、能耗及系统热平衡,该装置比较合适的掺渣比在45%左右。

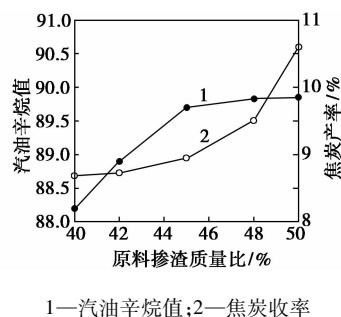


图 5 掺渣比对汽油辛烷值、焦炭收率的影响

2.4 反应温度对汽油辛烷值的影响

反应温度是影响 FCC 汽油辛烷值的重要因素之一,提高反应温度将使催化裂化各类反应速度加快,其中,裂化反应和芳构化反应是吸热反应,氢转移反应和异构化反应是放热反应,因此,随着反应温度的提高,裂化反应、芳构化反应的速度比氢转移和异构化反应的速度快,汽油中的芳烃含量和烯烃含量增加。一般说,转化率一定,辛烷值随反应温度升高而升高。

图 6 为该装置反应温度在 480 ~ 515℃ 变化过程中,反应温度对汽油辛烷值的影响。从图 6 可知,当反应温度小于 510℃ 时,汽油辛烷值先随着反应温度的升高而快速增加,最大值为 89.7;当反应温度再升高时,汽油辛烷值变化不大,甚至略有下降。分析汽油辛烷值下降的原因,可能是因为当反应温度升高到一定程度时,汽油裂化程度加快,汽油中的烯烃裂解生成气体,汽油中的烯烃含量降低,导致汽油辛烷值降低。因此,该装置对提高辛烷值比较合适的反应温度为 505 ~ 515℃。

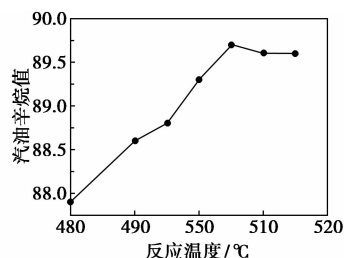


图 6 反应温度对汽油辛烷值的影响

2.5 反应时间对汽油辛烷值的影响

反应时间是指反应油气在提升管中的停留时间,在其他条件相同的情况下,油气的停留时间越长,转化率越高。高温低反应时间是 RFCC 反应的主要特点之一,也是获得理想产品分布的操作手段之一。高温是为了加快催化裂化的速度,低反应时间是为了减少二次裂化,从而提高轻质油收率。在工程设计上,为了减少二次反应,缩短反应时间,通

常采用在提升管反应器出口使用快速分离设施,或在提升管反应器出口使用终止剂技术。该装置在提升管反应器出口设计使用了 VQS 旋流快分,得到了较为理想的效果。

2.6 剂/油质量比对汽油辛烷值的影响

提高剂/油质量比可以增加催化剂活性中心,裂化反应、异构化反应、芳构化反应等各种反应都会加快,使催化裂化反应转化率增加。虽然氢转移反应会使汽油中的烯烃含量降低,但是,其他反应会使汽油中的小分子烃、异构烷烃及芳烃含量增加,总的结果是使汽油中的汽油辛烷值增加。本装置在实际生产中,转化率在 65% ~ 82% 时,转化率每增加 10%,汽油 RON 约增加 0.8 个单位。

3 结语

(1) 催化剂种类及催化剂活性对汽油辛烷值有影响,其中使用 CRMI-2,活性控制在 62.0 ~ 63.5 时,对提高装置汽油辛烷值更有利。

(2) 在装置热平衡及烧焦能力允许的条件下,适当提高装置掺渣比改变原料油性质,有利于提高催化裂化汽油辛烷值。

(3) 优化反应温度、反应时间、剂油比等工艺条件有利于提高催化裂化汽油辛烷值。

参考文献

- [1] 赵长斌,张晶. 中心型炼油厂提高汽油辛烷值的可行性途径探讨[J]. 天然气与石油,2001,19(2):25-28.
- [2] 陈焕章,李永丹. 提高 FCC 汽油辛烷值的技术进展[J]. 研究与进展,2005(1):22-29.
- [3] 陆信兮,徐绥瑜. 催化裂化轻馏分醚化提高汽油辛烷值[J]. 石油炼制,1989,10(9):20-23.
- [4] 李永杰. FCC 汽油辛烷值的影响因素及改进方法[J]. 催化裂化,1997,16(1):42-44.
- [5] 郑嘉惠. 提高车用汽油质量加速无铅化进程[J]. 催化裂化,1997,16(1):15-16.
- [6] 崔文广,周二鹏. 改进催化裂化汽油辛烷值技术进展[J]. 河北化工,2003(6):1-4.
- [7] 姚爱智. 催化裂化汽油降烯烃技术进展[J]. 石油化工设计,2008,25(3):62-64.
- [8] 梁先耀,李志军. ROCC-IV 型渣油催化裂化装置的运行及其改进[J]. 炼油设计,2000,30(11):15-19.
- [9] 王斌,田辉平,徐志成. GOR-Q 降低汽油烯烃含量催化裂化催化剂的工业应用[J]. 石油炼制与化工,2002,33(7):5-9.
- [10] Qian Bozhang. Propylene demand and the progress of the increase of propylene production technology[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas,1998,27(2):92-95.
- [11] 杨宝康,梁凤印. 提高催化裂化汽油辛烷值措施讨论[J]. 石化技术,1999,6(4):203-206. ■