

工艺与设备

催化裂化干气与混合 C₄ 组合进料 制丙烯的研究

庞新迎¹, 李春义¹, 刘建伟¹, 高传成², 王泽荣²

(1. 中国石油大学(华东)化学化工学院 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555;
2. 山东恒源石化股份有限公司, 山东 德州 251500)

摘要: 基于提高烯烃利用率和增产丙烯的目的, 以催化裂化(FCC)干气和混合 C₄ 组合原料来制备丙烯, 考察了混合比例、空速、反应温度等因素对产物分布的影响。结果发现, 当以生产丙烯为目的时, 混合比例和空速分别为 3.3 和 118 min⁻¹ 时, 丙烯收率可获得最大值 33.2% (质量分数)。在 350 ~ 675℃ 内, 随温度升高, 裂解深度增加, 乙烯、丙烯等小分子烯烃含量增加, 丁烯含量则是先减小, 当温度高于 600℃ 时又有所回升, 推测高温下丁烷为烯烃的生成做了一部分贡献。

关键词: FCC 干气; 混合 C₄; 丙烯; 组合进料

中图分类号: 0643.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)04-0062-05

Study on propene production from combined feed of FCC dry gas and mixed C₄

PANG Xin-ying¹, LI Chun-yi¹, LIU Jian-wei¹, GAO Chuan-cheng², WANG Ze-rong²

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum(East China), Qingdao 266555, China; 2. Shandong Hengyuan Petrochemical Company Ltd., Dezhou 251500, China)

Abstract: To improve the utilization of olefins and maximize the yield of propene, propene is prepared with the combined feed of FCC dry gas and mixed C₄. The reaction conditions, including mixing ratio, space velocity and reaction temperature, are investigated. The yield of propene reaches a maximum of 33.2% when the mixing ratio and space velocity are 3.3 and 118 min⁻¹, respectively. Within the temperature range of 350 - 675℃, the content of ethene or propene increases with temperature, while the content of butene decreases first and goes up again above 600℃, and butane is supposed to contribute to the production of olefins at high temperature.

Key words: FCC dry gas; mixed C₄; propene; combined feed

基于目前国内丙烯供不应求而 C₄ 资源利用率有待提高的市场局面^[1], 积极开拓以 C₄ 烯烃为原料生产丙烯的技术, 主要有 C₄ 烯烃的直接裂解^[2-3] 和乙烯/丁烯歧化^[3-4] 等工艺。与此同时, 我国催化裂化装置的加工能力^[5] 已达 1 亿 t/a 左右, FCC 干气产量在 400 万 t/a 以上, 其中乙烯体积分数为 10% ~ 25%, 数量相当可观。倘若能将其中的低碳烯烃加以合理利用, 转化为高附加值产品, 将成为炼化行业提高资源利用率和自身竞争能力的重要课题。若将干气和混合 C₄ 组合进料, 一方面干气可代替水蒸气充当稀释气, 达到节能减排的目的; 另外, 干气中的乙烯除了自身低聚外^[6], 还可能与混合 C₄ 中的丁烯发生歧化反生成丙烯^[7], 如果采用高活性的催化剂体系和合适的操作条件, 必将大大提高丙烯的收率。

因此, 以干气和混合 C₄ 生产丙烯, 既能增加丙烯产量, 又可解决干气和 C₄ 的出路问题, 具有潜在的应用前景。但目前相关报道较少, 笔者就此进行了相关研究, 以探索一条以干气和混合 C₄ 生产丙烯的新途径。

1 实验部分

1.1 反应原料

原料气为 FCC 干气和混合 C₄ 以一定比例混合的混合气, 其中, FCC 干气和混合 C₄ 分别取自青岛石化公司和潍坊弘润石化公司, 二者组成分别见表 1 和表 2。

表 1 青岛石化公司 FCC 干气组成

组分	甲烷	乙烷	乙烯	N ₂	H ₂	其他
质量分数/%	13.93	16.74	14.55	39.24	8.02	7.52

收稿日期: 2010-10-27

作者简介: 庞新迎(1985-), 女, 硕士生, xy_007t@126.com; 李春义(1969-), 男, 教授, 博士生导师, 目前主要从事催化裂解催化剂和工艺方面的研究工作, 通讯联系人, chyli@upc.edu.cn。

表 2 潍坊弘润石化公司混合 C₄ 组成

组分	丙烷	丁烷	反-2-丁烯	1-丁烯
质量分数/%	5.80	55.67	11.81	15.95
组分	异-丁烯	顺-2-丁烯	其他	
质量分数/%	0.42	7.00	3.35	

1.2 催化剂的制备

ZSM-5 分子筛催化剂的制备采用溶胶-凝胶法:将黏结剂、ZSM-5 分子筛(Si/Al₂ = 38)等混合打浆,搅拌均匀后干燥焙烧,研磨筛取 80 ~ 180 目颗粒备用。

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在固定床微反装置上进行,干气和混合 C₄ 混合均匀后通过反应器。其中,反应器内催化剂装填量为 1 g,其余空间用石英砂填充以减少返混。气体产物(液体产物和积炭很少,在此不予考虑)采用美国的 Varian 公司的 3800GC 型气相色谱仪分析其组成。其中,该仪器采用热导检测器(TCD)分析氢气和氮气含量,使用的色谱柱分别为 5A 分子筛和 13X 分子筛;采用氢焰离子检测器(FID)分析烃类的组成,使用的色谱柱为 Al₂O₃ PLOT 柱。

2 结果与讨论

2.1 组合进料的可行性分析

实验中反应原料为 FCC 干气和混合 C₄,主要反应物分别为乙烯和丁烯。在以 ZSM-5 分子筛为主的固体酸催化剂上,乙烯^[6]和丁烯^[8-11]均可通过聚合-裂解途径生成丙烯。组合进料反应时,对于丙烯的生成,两者之间是否存在某种相互作用——协同或抑制作用,抑或互不影响,文献中报道较少,故本文中就此进行了初步探索。

采用相同的催化剂和反应条件,对比 FCC 干气和混合 C₄ 组合进料与单独反应时对反应结果的影响。其中,为排除烃分压的影响,干气单独反应时混入与混合 C₄ 等体流量的惰性气(如氮气),以保证干气分压恒定;同理,混合 C₄ 单独反应时混入与干气等体流量的惰性气。分析产物组成,结合气体产物体积流量计算中各烃组分的产量,列于表 3 (反应条件:450℃,0.1 MPa)。

对比表 3 数据可以看出,组合进料时丙烯产量为 6.98 mg/min,干气和 C₄ 单独反应时丙烯产量之和为 6.44 mg/min。这表明,组合进料时反应网络发生了改变,如图 1 所示,除了聚合-裂解外,乙烯和

表 3 组合进料与单独进料反应结果比较 mg/min

	C ₁ ⁰ + C ₂ ⁰	C ₂ ⁼	C ₃ ⁰	C ₃ ⁼	C ₄ ⁰	C ₄ ⁼	其他
干气 + N ₂	14.47	5.08	1.38	0.97	1.23	0.47	0.11
C ₄ + N ₂	0.56	0.92	2.68	5.47	23.08	4.49	1.75
加和	15.03	6.00	4.06	6.44	24.31	4.96	1.86
组合进料	12.82	4.01	3.72	6.98	26.64	5.52	2.92

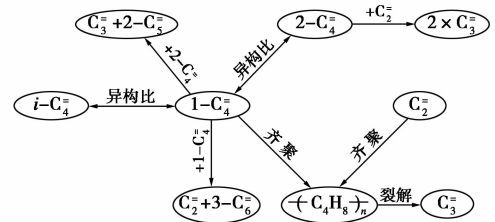
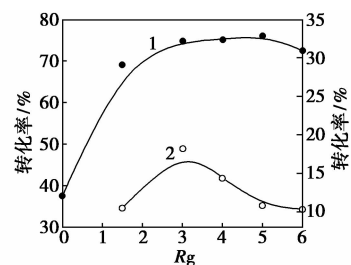


图 1 反应网络示意图

丁烯还可能会通过歧化反应生成丙烯^[8],在生产丙烯上具有一定的协同作用,可见组合进料的优势所在。

2.2 混合比例的考察

反应温度为 450℃,固定混合 C₄ 的流量,同时改变干气流量以调节二者混合比例 R_g(mass flow-rate ratio of dry gas and mixed C₄, R_g)。由图 2 可以看出,未引入干气时,混合 C₄ 中丁烯转化率仅有 37.6%(质量分数,下同),引入干气后,丁烯转化率迅速提高,并在较大范围内维持较高水平,如图 2 中所示,当 3 < R_g < 5 时,丁烯转化率基本维持在 75% 上下,而继续增大干气掺入量,丁烯转化率又有所下降。乙烯转化率则是先增大后减小,在 R_g 为 3 时达到最大值。

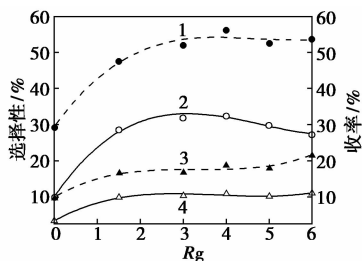


1—丁烯;2—丙烯

图 2 R_g 对转化率的影响

由图 3 可以看出,目的产物丙烯的选择性先随 R_g 的增大而提高,继而趋于稳定,其收率则是先随 R_g 的增大而提高,并在 R_g 为 3 ~ 4 时达到最大值,然后又随之减小,因为此时原料转化率已开始下降,纵使丙烯选择性未有浮动,也难以保证丙烯收率保持不变。引入干气后,一方面干气中的乙烯对混合

C₄ 中丁烯的转化具有促进作用;其次,干气中的乙烯对丁烯的生成也有一定的贡献;再次,干气的引入降低了混合 C₄ 中丁烯的烃分压,使得反应平衡向裂解的方向移动,利于目的产物丙烯生成。但由于干气中的乙烯含量有限,其中大部分仍是 N₂、H₂ 等惰性气体,因此干气引入量过大,会导致烃类的停留时间过短,使丁烯转化率下降,最终也不利于丙烯收率的提高。



1—丙烯选择性;2—丙烯收率;3—异丁烯选择性;4—异丁烯收率

图3 R_g 对产物收率和选择性的影响

异丁烯的收率则是先随 R_g 的增大而提高,继而维持在一个相对稳定的水平(约 10%)。即使在高空速下,异丁烯的生成也未受显著影响,虽然此时原料转化率有所下降,但与此同时异丁烯选择性却稍有提高,使得其收率得以维持。这也表明丙烯与异丁烯的生成机理是不同的,丙烯可能的生成途径主要有 2 种:一是乙烯或丁烯先聚成长链烯烃,然后在催化剂表面的酸性位上经 β 裂解生成丙烯等;二是乙烯和丁烯歧化生成 2 个丙烯分子。无论哪种途径,丙烯的生成都需要 2 个或多个烯烃分子参与反应,因此烃分子的浓度对丙烯的生成就会有较大的影响。而异丁烯主要来自正丁烯的异构化反应,是单分子反应,干气的引入量对该反应的影响较小。

综上所述,当以生成丙烯为目的时,干气的引入量存在 1 个最佳值,当 R_g 为 3~4 时,反应效果较理想。

2.3 原料气体积空速(GHSV)的考察

为考察原料气体积空速对反应规律的影响,令混合气中 FCC 干气和混合 C₄ 比例恒定,并控制反应时间使通过催化剂床层的气体总流量一定,在 450℃ 下考察了空速对反应结果的影响。

从图 4 可以看出,当原料气气体体积空速由 78.7 min⁻¹ 提高到 472.5 min⁻¹ 时,反应物乙烯和丁烯的转化率具有类似的变化趋势,均是随空速的增大而减小。其中,在考察范围内,丁烯的转化率由 82.0% 降至 72.7%,乙烯的转化率由 14.1% 降至 3.9%。空速对转化率的影响主要是通过改变原料

气与催化剂的接触时间实现的,提高空速以后缩短了原料气与催化剂床层的接触时间,不利于原料气与催化剂表面活性位的充分接触,影响了原料气的转化。

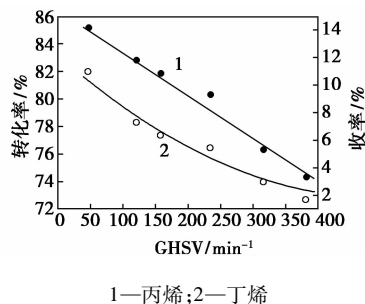
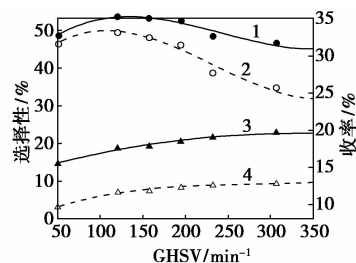


图4 乙烯和丁烯转化率随空速变化曲线

由图 5 中可以看出,随原料气体积空速的提高,丙烯收率先随之增大,并在 118 min⁻¹ 左右达到最大值 33.2%,继续提高空速,丙烯收率又随之迅速减小。这是由于提高空速在一定程度上抑制了二次反应的发生,使得生成的丙烯在最大程度上得到了保留。但空速过大也缩短了原料与催化剂床层的接触时间,使原料气的转化率有所下降,最终也不利于丙烯收率的提高。



1—丙烯选择性;2—丙烯收率;3—异丁烯选择性;4—异丁烯收率

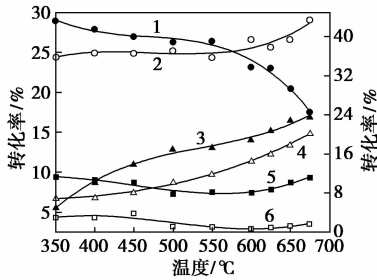
图5 空速对反应结果的影响

低空速下,异丁烯的选择性较低,这可能与二次反应的发生有关;提高空速意味着原料气与催化剂的接触时间缩短,在一定程度上抑制了二次反应的发生,因此,异丁烯的选择性随空速增大单调增加。但是由于原料的转化率随空速增大而下降,异丁烯的收率表现为先增加继而趋于稳定。

2.4 反应温度的考察

反应温度对 ZSM-5 分子筛催化剂上组合进料反应结果的影响见图 6。由图 6 中可以看出产物分布随温度的变化趋势。

由于反应原料是一个复杂的混合物体系,各种组分不可避免存在相互影响,使得产物分布随温度的变化规律有别于单体烃的情况。在该体系中,主要的反应包括烯烃低聚、催化裂解、热裂解、异构化

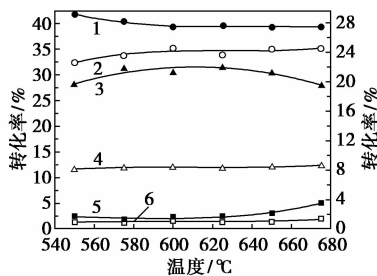


1—C₄⁰; 2—C₁⁰ + C₂⁰; 3—C₃⁼; 4—C₂⁼; 5—C₄⁼; 6—i-C₄⁼

图 6 温度对产物分布的影响

以及氢转移等,乙烯和丁烯既是反应物同时也是生成物。从热力学上讲,催化裂解和热裂解是吸热反应,高温对反应有利,而氢转移和烯烃低聚等为放热反应,低温对反应有利^[10-11]。随温度升高,通过裂解反应生成的乙烯和丙烯增多,而氢转移或低聚反应消耗的乙烯和丙烯减少,因此,二者含量增加。对于丁烯而言,600℃以前其含量先随温度升高而缓慢减小,这是由于丁烯裂解反应的平衡常数随温度升高而增加,升温促进了该反应的进行;但当温度高于600℃后,丁烯含量又开始回升(如图7所示),当温度由600℃升至675℃,相应的丁烯质量分数由7.4%提高至9.3%。推测高温下丁烷为烯烃的生成作了一定的贡献。由图6也可以看出,高温段(≥600℃)丁烷质量分数显著下降,由550℃的39.1%降至675℃的24.5%,减少了近15个百分点。

为考察热裂解反应的影响,采用惰性氧化硅代替 ZSM-5 分子筛催化剂,此时该反应体系是以热裂解反应为主,550~675℃时产物分布如图7所示。



1—C₄⁰; 2—C₁⁰ + C₂⁰; 3—C₄⁼; 4—C₂⁼; 5—C₃⁼; 6—i-C₄⁼

图 7 温度对热裂解产物分布的影响

当反应温度由550℃升至575℃,丁烷质量分数仅下降了2.5个百分点,与催化剂存在时丁烷含量的变化幅度(下降了近15个百分点)相去甚远。丁烯含量则是先升高并在625℃时达到最大值,然后又随温度继续升高而减小,但前后变化幅度不超过

3个百分点,丙烯质量分数在625℃前几乎不变,维持在1.7%左右,当温度高于625℃时才稍有增加,可能是由于高温下丁烯裂解深度增加的结果。此外,甲烷和乙烷总含量随温度升高稍有增加,乙烯含量变化不显著。

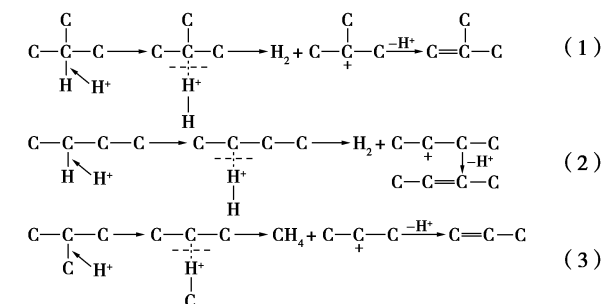
上述结果显示,与催化裂解相比,热裂解对反应结果的影响要小得多,只有当温度高于650℃时才有增强的趋势。这也表明,烷烃裂解需要较高的活化能,而催化剂的存在显著降低了其反应活化能,使得只有在高温下进行的反应在较低的温度下也得以发生,选择合适的催化剂对于降低能耗和提高目的产物选择性有重要意义。

至于烷烃在固体酸催化剂上的反应路径,目前还存在争议,主要的观点有以下几种^[12]:

一种是热裂解机理,烷烃分子经脱氢反应或断链反应生成小分子烯烃以及 H₂、甲烷等,该过程遵循的是自由基机理;另一种是经典的催化裂解机理,该过程遵循的是正碳离子机理或双分子催化裂解机理,烷烃分子首先与1个正碳离子通过氢转移反应生成1个新的正碳离子,再经β断裂生成烯烃,但对于该循环反应的引发——第1个正碳离子是如何形成的,该机理没有给出满意的解释;1984年,Haag和Dessau提出了一个新的观点^[12-13],即质子化裂解机理。

Haag-Dessau 机理对烷烃的引发步骤的描述是:在酸性催化剂上,烷烃分子得到1个氢质子形成1个五配位的正碳离子。龙军等^[14]提出该五配位正碳离子以桥式结构为主,该桥式结构的五配位正碳离子更易发生α位异裂生成氢气、甲烷及烯烃等。

根据该机理,丁烷的质子化裂解过程可以用式(1)至式(3)表示:



同理,也可以解释乙烯和乙烷的形成。在该反应体系中,丁烯和丁烷可发生烷基化反应生成具有乙基侧链的异辛烷,当氢质子进攻主链叔碳原子与乙基碳原子间的C—C键时,也会形成五配位正碳

离子,然后经异裂生成乙烯和乙烷。因此,如图 6 所示,600℃以上,伴随着丁烷含量的显著下降,甲烷、乙烷以及烯烃(乙烯、丙烯、丁烯)含量逐渐增加。

3 结论

将 FCC 干气和混合 C₄ 组合进料,采用 ZSM-5 分子筛催化剂,450℃时微反结果表明二者在生产丙烯上具有一定的协同作用。

考察了混合比例 R_g、进料空速 GHSV 以及反应温度等因素对反应结果的影响。当以生产丙烯为目的时,混合比例 R_g、进料空速 GHSV 均存在一最佳值,实验考察 R_g 为 3.3、GHSV 为 118 min⁻¹时,丙烯收率可达 33.2%。随温度升高,丙烯收率单调增加,而丁烯含量先随温度升高而减小,当温度高于 600℃以后又有所回升,推测高温下丁烷为丁烯的生成作了一定的贡献。

参考文献

- [1] 张建国,宋昭峰,丁宏霞,等.增产丙烯的技术进展与我国发展对策[J].现代化工,2006,26(S2):5-9.
- [2] 刘俊涛,谢在库,徐春明,等.碳四烯烃催化裂解制丙烯的研究[J].化学反应工程与工艺,2005,21(2):158-161.
- [3] 戴伟,罗晴,王定博.烯烃转化生产丙烯的研究进展[J].石油化工,2008,37(5):425-432.
- [4] 瞿勇,唐华荣,白尔铮,等.C₄烯烃歧化制丙烯技术[J].石油化工,2002,21(12):1017-1021.
- [5] 张婷婷,李涛江,田原宇,等.催化裂化干气中乙烯的回收工艺研究进展[J].广州化工,2009,37(4):46-48.
- [6] 丁雪,耿珊,刘富余,等.乙烯在 ZSM-5 催化剂上低聚反应规律的研究[J].燃料化学学报,2009,37(5):560-566.
- [7] Liu Huijuan, Zhang Ling, Li Xiujie, et al. Production of propene from 1-butene metathesis reaction on tungsten based heterogeneous catalysts[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2009, 18: 331-336.
- [8] 于海明.混合碳 4 裂解制乙烯和丙烯的研究[J].中国石油大学学报:自然科学版,2006,30(3):106-118.
- [9] 费翔,梁泽涛,李春义,等.混合 C₄ 催化裂化规律研究[J].石化技术与应用,2008,26(2):111-114.
- [10] 李晓红,王洪涛,齐国祯,等.SAPO-34 分子筛上丁烯催化裂解制乙烯和丙烯[J].石油化工,2009,38:1174-1179.
- [11] YAN Ping-xiang, MENG Xiang-hai, XU Chun-ming, et al. Catalytic reation of C₄ hydrocarbons on the fluid catalytic cracking catalyst [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(6): 726-731.
- [12] Corma A, Orchillés A V. Current views on the mechanism of catalytic cracking[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000(35/36):21-30.
- [13] Kotrel S, Knözinger H, Gates B C. The Haag-Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 35-36:11-20.
- [14] 龙军,魏晓丽.催化裂化生成干气的反应机理研究[J].石油学报:石油加工,2007,23(1):1-7. ■

罗杰斯公司用 VICTREX APTIV[®] 薄膜制造出柔性无胶层压板

商罗杰斯公司研发出一种专利技术,将具有耐高温性能的 Victrex APTIV[®] 薄膜加热后直接层压于金属箔或其他材料,该技术可用于卷材及平板层压结构,且无需使用任何胶粘剂。

不必使用胶粘剂会带来许多益处,例如,可以在生产过程中减少挥发性有机化合物(VOC)的使用,从而使得层压结构材料更环保;可以减少原材料用量,与使用胶粘剂的系统相比,可降低整体成本;减少了绝热的胶粘层,可以提高层压板的导热率;以及可以减少层压板厚度,使其可以应用在更小更薄的设备中——使用胶粘剂会使层压结构增加多达 50% 的整体厚度和质量。

罗杰斯公司在其比利时工厂部署了一条新的生产线,能够生产最大规格为长 400 m,厚 0.25 mm 的卷材层压结

构产品。卷材展平后,可制造最大规格为宽 0.61 m 和长 1.22 m 的板材。此外,罗杰斯公司还可以生产 2 种规格的平压板:宽 0.61 m,长 0.46 m 或宽 0.46 m,长 1.22 m,其最大层压厚度 1.5 mm。两种专利工艺都可使 APTIV 薄膜与铜、黄铜、铝等金属箔或芳纶和玻纤织物等其他材料实现无胶粘接。

APTIV 薄膜具备的高性能特性助力罗杰斯公司将其市场扩大到高频雷达和电信电路应用之外的领域。APTIV 薄膜耐高温性和耐化学腐蚀性、低吸湿性和卓越的机械及电气绝缘性能,使得其无胶层压板能够适用于各种恶劣环境,如各种汽车引擎盖下应用中,要求长使用寿命和高可靠性;在石油天然气钻井应用中,可靠性和避免停工至为关键;在航空应用中,无胶层压板能够改善性能和减轻质量。(杨帆)