

# 碳四芳构化气相产物生成规律与利用研究

黄剑锋, 刘 飞, 王 玫, 马应海, 程亮亮

(中国石化兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

**摘要:** 在装填 ZSM-5 沸石分子筛 SHY-DL 催化剂的 500 mL 固定床装置上, 考察了反应温度对 C<sub>4</sub> 芳构化气相产物生成规律的影响, 采用美国 KBR 公司的实验室热裂解装置对气相产物中的 C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub> 组分 LPG 进行了裂解评价, 结果表明, 反应温度从 340℃ 升高到 360℃, 热裂化反应加剧, 干气和 LPG 产物收率分别增加 1.05% 和 3.11%, LPG 产物裂解的双烯收率可以达到 46.71%, 是优质的乙烯裂解原料。

**关键词:** C<sub>4</sub>; 芳构化; 干气; LPG; 双烯收率

**中图分类号:** TE624.47

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2011)09-0080-03

## Study on generating rules and utilization of gaseous phase product of C<sub>4</sub> aromatization

HUANG Jian-feng, LIU Fei, WANG Mei, MA Ying-hai, CHENG Liang-liang

(Lanzhou Research Center of Petrochina, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** The influence of reaction temperature on the generation rules of gaseous phase products of C<sub>4</sub> aromatization in the 500 mL static bed filled with ZSM-5 zeolite SHY-DL was studied. The component of C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> in LPG was evaluated by the pyrolysis equipment of KBR company of USA. The results show that when the reaction temperature increases from 320℃ to 400℃, the yields of dry gas and product LPG increase by 1.05% and 3.11%, respectively. The yields of two type olefin can reach 46.71%, which is the high quality of pyrolysis raw material.

**Key words:** C<sub>4</sub>; aromatization; dry gas; LPG; yield of two type olefin

混合 C<sub>4</sub> 是催化裂化装置和蒸汽裂解装置的副产物, 主要组成有正丁烯、异丁烯、正丁烷、异丁烷和丁二烯等, 是发展石油化工综合利用产业链中的重要资源。目前, 我国 C<sub>4</sub> 资源除小部分用来生产甲基叔丁基醚 (MTBE)、烷基化油和聚合单体外, 绝大部分仍作为民用液化气燃料, 这在一定程度上对石油资源造成了浪费<sup>[1]</sup>。特别是近年来我国“西气东输”计划的实施, 液化天然气在东南沿海上岸, 以及石油资源的日益枯竭和原油价格的节节攀升, 将 C<sub>4</sub> 资源变为高附加值的石化产品, 为企业创造效益, 成为炼化企业需要解决的问题之一。

国内比较成熟的利用 C<sub>4</sub> 技术有, 生产烷基化汽油或叠合汽油, 部分用于生产聚丁烯和聚异丁烯作润滑油添加剂, 利用异丁烯生产甲基叔丁基醚, 少量异丁烯用于生产烷基酚, 正丁烯用于生产仲丁醇等<sup>[2-3]</sup>。研究的新技术有芳构化制轻芳烃、芳构化生产高辛烷值汽油。

目前, 利用 C<sub>4</sub> 芳构化技术来生产轻质芳烃和高辛烷值汽油组分, 由于其工艺简单、反应条件温和、经济效益可观而备受关注。然而人们在开展 C<sub>4</sub> 芳构化技术研究过程中, 更多地关注了液相产物即轻质芳烃和高辛烷值汽油组分的生成规律及其利用价

值, 而忽略了占 40%~60% 的气相产物生成规律以及应用上的研究。开发利用好占 50% 左右的气相产物是提高 C<sub>4</sub> 资源利用率和提升 C<sub>4</sub> 资源利用技术的重要环节。

本文主要研究在混合 C<sub>4</sub> 芳构化生产高辛烷值汽油组分技术过程中, 气相产物随温度变化的反应规律以及气相产物中 LPG 馏分作为乙烯裂解料的性能评价。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

#### 1.1.1 混合 C<sub>4</sub>

混合 C<sub>4</sub> 取自某石化公司炼油厂气分装置, 为消除碱氮等酸性杂质对催化剂活性的影响<sup>[3]</sup>, 采用弱酸水溶液洗涤脱除碱性氮后, 其组成见表 1, 烯烃

表 1 混合 C<sub>4</sub> 的组成 %

组分	质量分数	组分	质量分数
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0.07	c-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	12.79
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	12.63	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	34.29
iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	12.45	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	10.38
t-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	17.33	iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.06

质量分数为 55.27%。

### 1.1.2 催化剂

催化剂采用大连理工大学与中国石油石油化工研究院共同研制开发的 ZSM-5 沸石分子筛 SHY-DL 催化剂,其性质见表 2。

表 2 SHY-DL 催化剂性质

基本组成	颗粒外形/ mm	侧压	堆密度/ g·cm <sup>-3</sup>	比表 面积/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	比孔 容积/ mL·g <sup>-1</sup>
		强度/ N·mm <sup>-1</sup>			
纳米 ZSM-5 + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	圆柱条, φ1.5~3.0	>15	0.6~ 0.7	330~ 340	0.25~ 0.28

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 试验装置

芳构化实验装置采用催化剂装填量为 500 mL 管式绝热固定床。

裂解装置采用美国 KBR 公司设计制造的实验室热裂解装置。

### 1.2.2 气相产物的组成分析

C<sub>4</sub> 芳构化反应气相产物使用 6890N 炼厂气,气相色谱仪分析,色谱柱为四阀五柱系统,氢气、氮气为载气,分析结果采用归一化的分析测定。

## 2 实验结果与讨论

在 C<sub>4</sub> 芳构化生产高辛烷值汽油组分产物反应过程中,除生成质量分数约为 45% 汽油组分外,还副产 1% 左右的干气、50% 左右的液化气以及 4% 左右的柴油组分。汽油组分芳烃质量分数约 45%,苯质量分数小于 1%,烯烃质量分数小于 1%,几乎不含硫,辛烷值大于 100,是优质的汽油调和组分。

C<sub>4</sub> 芳构化生产高辛烷值汽油组分气相产物由干气(C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>)和液化气(C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>)(以下称 LPG 产物)2 部分组成,在此次讨论中,选用 C<sub>4</sub> 烯烃转化率均在 99.6% 以上的 340、360、380、400℃ 4 个温度点的实验结果进行分析讨论。

### 2.1 温度对干气与 LPG 产物收率的影响

在适当的反应压力、氢油体积比和液体进料空速条件下,考察了干气、LPG 产物随着温度升高的变化规律,实验结果见表 3。由表 3 可见,随着温度由 340℃ 升高到 400℃,干气的收率增加 1.05%,LPG 产物收率增加了 3.11%。这是由于 C<sub>4</sub> 芳构化反应非常复杂,烯烃齐聚、氢转移等为放热反应,低温有

利于此类反应的进行;环化、脱氢、裂解等反应为吸热反应,高温时有利于此类反应进行。随着反应温度升高,脱氢、热裂解等反应加剧,生成大量的干气和 LPG 产物。

表 3 温度对干气与 LPG 产物收率的影响

产物	反应温度/℃			
	340	360	380	400
干气	0.53	0.58	0.91	1.58
LPG	52.46	53.43	53.96	55.57

### 2.2 温度对干气质量分数的影响

反应温度对干气组成的影响如表 4 所示。由表 4 可以看出,干气中大部分是乙烷,其次是甲烷、乙烯。随着温度的升高,甲烷收率增加,乙烯和乙烷收率减少。乙烷也是裂解性能较好的裂解原料,双烯收率可达 51.5%<sup>[4]</sup>,可将干气并入燃气管网,也是热值较高的燃料。

表 4 温度对干气质量分数的影响

干气质量 分数/%	反应温度/℃			
	340	360	380	400
CH <sub>4</sub>	16.78	21.51	22.73	23.95
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.54	0.29	0.25	0.11
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	82.68	78.20	77.02	75.93

### 2.3 温度对 LPG 产物质量分数的影响

反应温度对 LPG 产物组成的影响如表 5 所示。由表 5 可见,随着温度由 340℃ 升高到 400℃,LPG 产物中丙烷质量分数增加、异丁烷的质量分数逐渐减少,当反应温度从 340℃ 升高到 400℃ 时,丙烷收率增加 17.11%、异丁烷收率减少 15.53%。反应温度对 LPG 产物中正丁烷的质量分数影响较小,当反应温度从 340℃ 升高到 400℃ 时,正丁烷质量分数仅减少了 1.70%。丙烷与异丁烷相比较,丙烷是优质

表 5 温度对 LPG 产物质量分数的影响

产物质量 分数/%	反应温度/℃			
	340	360	380	400
丙烷	17.13	20.44	27.20	34.24
丙烯	0.01	0.02	0.02	0.03
正丁烷	26.93	25.74	25.57	25.23
异丁烷	55.84	53.68	47.04	40.32
丁烯	0.10	0.12	0.16	0.17

的乙烯裂解料,因此升高芳构化反应温度,可以提升 LPG 产物作为乙烯裂解原料的品质。

## 2.4 LPG 产物裂解性能评价

采用实验室蒸汽热裂解装置,以反应温度 380℃ 的条件下的芳构化 LPG 产物为原料,在水油质量比 0.45、停留时间 0.1 s、裂解温度 890 ~ 920℃ 的条件下进行了裂解性能评价试验,裂解评价结果与库西石脑油在 KBR 炉裂解结果裂解评价<sup>[5]</sup>对比如表 6 所示。

表 6 LPG 产物裂解制乙烯性能实验结果

产物收率/ %	LPG 产物裂解温度/℃				库西石脑油裂解温度/℃		
	890	900	910	920	870	880	890
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	24.25	25.88	27.77	30.22	27.26	28.73	31.90
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	19.35	18.60	17.66	16.49	15.56	14.21	12.49
1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	2.31	2.51	2.71	2.94	5.13	5.17	4.87
双烯	43.61	44.49	45.44	46.71	42.82	42.94	44.39

由表 6 可以看出,在实验的裂解温度范围内,920℃ 时双烯收率达到最高(46.71%),其中乙烯收率为 30.22%、丙烯收率为 16.49%,较库西石脑油在 KBR 蒸汽热裂解实验装置上 890℃ 时双烯裂解

收率高 2.32%。由此可见 C<sub>4</sub> 芳构化生产高辛烷值汽油组分副产的 LPG 产物是优质的裂解制乙烯原料。

## 3 结论

(1) C<sub>4</sub> 芳构化生产高辛烷值汽油反应随着温度升高,干气与 LPG 产物收率分别增大,LPG 产物中丙烷质量分数增大,异丁烷的质量分数减少,有利于提升 LPG 作为乙烯裂解原料的品质。

(2) 在 KBR 炉上的裂解结果说明,LPG 产物是优质的裂解制乙烯原料。

## 参考文献

- [1] 邓茂端. 炼化企业碳四资源的综合利用[J]. 乙烯工业, 2008, 20(3): 8-12.
- [2] 刘金玉, 李东, 李吉春, 等. C<sub>4</sub> 馏分工业应用技术研究进展[J]. 石化技术与应用, 2007, 25(2): 176-180.
- [3] 叶娜, 孙琳, 王刃, 等. 纳米 ZSM-5 沸石上丁烯的芳构化反应[J]. 化工学报, 2007, 58(4): 913-918.
- [4] 田亮, 孙丽琳, 杨利斌, 等. 对炼油厂副产低碳烃及低辛烷值油品的裂解性能评价[J]. 石化技术与应用, 2008, 26(3): 218-223.
- [5] 唐未庆. 液化气做裂解料的技术经济评估[J]. 石油炼制与化工, 2005, 36(2): 63-67. ■

## PPG 将收购哥伦比亚涂料公司 Colpisa

PPG 工业公司 2011 年 8 月 11 日宣布 PPG 总部及其哥伦比亚分公司已就收购 Colpisa Colombiana de Pinturas 公司及其附属企业(包括 Colpisa 厄瓜多尔分公司)的涂料业务事宜达成协议。Colpisa 是位于哥伦比亚的一家私营涂料公司。预计该笔交易将于 2012 年第一季度前完成。

Colpisa 公司成立于 1973 年,总部位于哥伦比亚麦德林市附近的伊塔圭,主要面向哥伦比亚与厄瓜多尔的客户生产和销售汽车原厂涂料、汽车修补漆、工业涂料以及建筑涂料等产品。Colpisa 在哥伦比亚拥有一个涂料生产基地,1996 年,该公司获得 PPG 汽车原厂涂料的专利技术使用许可。2004 年,Colpisa 成为 PPG 汽车修补漆产品的经销商。

“收购 Colpisa 后,PPG 将进一步巩固友好合作关系并赢得在哥伦比亚拓展涂料业务市场份额的宝贵机会,从而

直接为汽车制造商提供优质服务并为之共同成长。”PPG 美洲区汽车原厂涂料部门副总裁 Tim Knavish 说。“随着哥伦比亚经济的飞速发展,该地区的汽车生产量与销售量也呈现上升趋势。因此,PPG 希望能够充分利用 Colpisa 强大的生产能力以及营销实践经验。”

Knavish 表示,PPG 将成为哥伦比亚唯一一家设有汽车原厂涂料生产基地的大型跨国涂料供应商。目前,PPG 在哥伦比亚和厄瓜多尔均未设立生产基地。然而,除了指定 Colpisa 为专利技术使用人兼产品经销商,PPG 也向该地区供应工业防护及船舶涂料产品。

PPG 全球汽车修补漆副总裁 Oulcalt 表示,收购 Colpisa 之后,PPG 将成为在哥伦比亚拥有全系列汽车修补漆产品的领先供应商之一。凭借成熟的销售网络,PPG 仍将不断发展壮大,为当地客户提供更好的服务。