

苏丹高酸原油两段催化裂化初步研究

胡永庆^{1,3}, 刘熠斌¹, 蔡升², 陈玉林¹, 尤廷秀², 李春义¹, 贾少磊², 山红红¹

(1. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555; 2. 山东石大科技集团, 山东 东营 257061; 3. 中国石油天然气集团公司, 北京 100007)

摘要: 在小型提升管催化裂化实验装置上进行了苏丹高酸原油两段提升管催化裂化的实验研究, 考察了 LTB-2 催化剂和 ZC-7300 催化剂对苏丹高酸原油的催化裂化效果。结果表明苏丹高酸原油虽然性质较差, 但是很容易催化裂化。苏丹高酸原油在 ZC-7300 催化剂上的转化率很高, 但产物分布较差, 尤其是柴油的收率太低; 采用 LTB-2 催化剂时, 苏丹高酸原油的转化率较低, 但柴油和低碳烯烃的收率较高, 同时可以完全脱除其中的石油酸。在丙烯产率高达 20.18% 的情况下, 柴油收率可以达到 21.63%, 而且汽油的烯烃含量非常低。由于原料的残炭很高, 焦炭的产率非常高, 将增加烧焦负荷。

关键词: 高酸原油; 催化裂化; 脱酸; 柴油

中图分类号: TE624.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)07-0041-03

A preliminary study on catalytic cracking of Sudanese high TAN crude oil

HU Yong-qing^{1,3}, LIU Yi-bin¹, CAI Sheng², CHEN Yu-lin¹, YOU Ting-xiu²,
LI Chun-yi¹, JIA Shao-lei², SHAN Hong-hong¹

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;
2. Shtar Science and Technology Group, Dongying 257061, China; 3. China National Petroleum Corporation, Beijing 100007, China)

Abstract: A study on two-stage riser catalytic cracking of Sudanese high TAN crude oil is carried out in the mini-riser experimental unit. LTB-2 and ZC-7300 are used as the catalysts. The experimental results show that Sudanese high TAN crude oil is very easy to crack over the catalysts. The conversion of Sudanese high TAN crude oil is very high over ZC-7300 catalyst, but the distribution of products is not very good, with the yield of diesel very low. However, the yields of diesel and light olefins are higher over LTB-2 catalyst though the conversion of Sudanese high TAN crude oil is lower than that over ZC-7300 catalyst. Petroleum acids in Sudanese high TAN crude oil can react completely over this catalyst. The yield of diesel is 21.63% and of propylene reaches up to 20.18%, with olefins content in gasoline being very low. Because of the high carbon residue of the feedstock, the yield of coke is very high. This will increase the charge of burning coke.

Key words: high TAN crude oil; TSR FCC; decarboxylation; diesel

在近几年全球新增的原油产量中, 高酸、高硫、重质原油的比例不断提高。近几年我国从安哥拉、苏丹、委内瑞拉等国进口的高酸原油比例不断增大。环烷酸含量占原油中所有酸性物质的 85% 以上^[1], 高酸原油加工过程中的设备腐蚀主要是由环烷酸引起的。高酸原油高黏度、高残炭、高金属含量, 加工过程还会影响装置的长周期运行和产品质量问题^[2-4]。高酸原油价格较低, 只要解决加工过程中的问题, 将具有较高的经济效益和战略意义^[5]。我国当前原油加工的劣质化战略主要倾向于加工高硫和重质原油, 而高酸原油加工技术的开发被忽视。笔者在充分分析高酸原油特点的基础上, 考察了催化剂的类型对高酸原油直接催化裂化的影响, 提出采用两段提升管催化裂化装置直接加工高酸原油, 并在小型提升管实验装置上进行了实验研究。

1 实验内容

1.1 实验方法

实验在 XTL-5 小型提升管催化裂化实验装置上进行, 其流程参见文献[6]。实验过程中将高酸原油由预热炉加热到 210℃, 由齿轮泵输送到提升管底部喷嘴中, 与高温水蒸气混合、雾化后喷入提升管, 与从再生器来的高温再生剂接触反应。油剂在提升管顶部分离, 待再生剂经过汽提后进入再生器再生, 油气经两级冷凝冷却器分离成裂化气和液体产物。液体产物进行实沸点蒸馏切割为汽油、柴油和重油, 得到的汽油和重油馏分混合后作为二段提升管的进料。两段提升管总的反应结果根据一段产物分布、二段产物分布和进料量归一计算得到。

1.2 原料和催化剂

实验过程中选用苏丹高酸原油作为原料, 选用

收稿日期: 2010-03-31

作者简介: 胡永庆(1968-), 男, 博士生; 李春义(1969-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为石油加工, 通讯联系人, statelab@upc.edu.cn; 山红红(1959-), 女, 博士, 教授, 研究方向为石油加工工艺与催化剂。

LTB-2 和 ZC-7300 平衡剂 2 种催化剂。原料和催化剂的性质见表 1、表 2。

表 1 苏丹高酸原油基本性质

项目	数值
密度(20℃)/g·cm ⁻³	0.9061
残炭质量分数/%	8.11
酸值/mg(KOH)·g ⁻¹	2.6
运动黏度(80℃)/ mm ² ·s ⁻¹	96.3
元素组成(质量分数)/%	C 86.29, H 12.42, S 0.27, N 0.42, O 0.60
金属质量含量/μg·g ⁻¹	Fe 12.2, Ni 66.8, Na 7.94, V 6.96, Ca 26.8
馏分组成(质量分数)/%	汽油 2.2, 柴油 16.8, 重油 81.0
四组分(质量分数)/%	饱和 34.52, 芳香 20.05, 胶质 45.22, 沥青质 0.21

表 2 催化剂主要性质

催化剂	堆密度/ g·cm ⁻³	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	孔体积/ cm ³ ·g ⁻¹	微反活性	金属含量/μg·g ⁻¹				
					V	Ni	Fe	Ca	Na
LTB-2	0.74	211	0.26	54					
ZC-7300	0.68	276	0.37	64					
LTB-2	28	1288	1810	575	2055				
ZC-7300	1336	2766	2300	1392	8270				

1.3 产物分析

高酸原油两段提升管催化裂化实验得到的产物主要有烟气、裂化气和液体产物。烟气采用 Varian GC-3800C 色谱进行分析,通过烟气的总量及其组成计算反应生成的焦炭量。裂化气在 HP5890 和 Varian GC-3800C 色谱上同时进行分析,其中 > C₅ 的组分归到汽油馏分中。液体产物在 Aglient 6890N 色谱仪上进行模拟蒸馏,确定其中汽油、柴油和重油的量。

2 结果与讨论

高酸原油加工过程中的最大问题是设备腐蚀,温度是环烷酸对设备腐蚀的重要影响因素^[7]。环烷酸的腐蚀温度为 220~400℃(高于 400℃环烷酸开始分解)。当温度达到 270~280℃以及 350~400℃时,环烷酸的腐蚀非常强。而避开环烷酸腐蚀较强的温度范围是常减压装置无法实现的,但在催化裂化装置上则完全可行。将高酸原油预热到 210℃通过喷嘴被水蒸气雾化直接进入提升管与高

温的再生催化剂接触反应,避开环烷酸的第一腐蚀温度范围。进入提升管内的高酸原油在 500℃以上的高温及催化剂的作用下,其中的环烷酸分解,从而可以避免后续的分馏和吸收稳定的设备腐蚀。

从表 1 的数据可知,苏丹高酸原油属于中质原油,与常规的催化裂化原料相比,其中的金属尤其是镍含量较高,酸值和残炭也比较高,饱和分的含量较低。苏丹高酸原油的四组分组成与减压渣油相似,但是沥青质含量更低;胶质含量虽然较高,但是胶质具有一定的可裂化性,而不是像沥青质几乎完全转化为焦炭。目前,国内的催化裂化装置大量掺炼减压渣油,因此高酸原油直接催化裂化从理论上是可行的。

2.1 催化剂类型对苏丹高酸原油催化裂化的影响

常规催化裂化原料本身没有轻油(汽柴油)馏分,但是苏丹高酸原油本身含有 19.0% 的轻油。原油中的直馏汽柴油馏分基本都是碳数较少的烷烃,在催化裂化条件下的反应较少,故定义高酸原油催化裂化反应的转化率为:

$$x = \frac{100 - \text{原始轻油}(< 350^\circ\text{C}) - \text{重油}}{100 - \text{原始轻油}(< 350^\circ\text{C})} \times 100\%$$

工业应用的催化剂主要包括 USY 型和 ZSM-5 型两大类。首先考察苏丹高酸原油在 ZC-7300 催化剂和 LTB-2 催化剂上的催化裂化实验结果,操作条件和实验结果见表 3。

表 3 苏丹高酸原油在不同催化剂上催化裂化实验结果

项目	LTB-2	ZC-7300
产物分布/%		
干气	5.66	2.91
液化气	31.20	28.07
汽油	16.80	44.84
柴油	18.03	8.79
重油	15.69	1.03
焦炭	12.64	14.48
汽油族组成/%		
烷烃	25.01	30.50
烯烃	54.66	38.78
环烷烃	6.75	5.68
芳烃	13.58	25.05
低碳烯烃产率/%		
乙烯	3.94	1.19
丙烯	16.18	9.67
丁烯	11.61	10.60
轻油收率/%	34.82	53.62
总液收率/%	66.02	81.70
转化率/%	80.63	98.73

注:操作条件为反应温度 520℃,LTB-2 剂油比 14.98,停留时间 1.52 s;ZC-7300 剂油比 14.99,停留时间 1.60 s。产物分布和汽油族组成结果均为质量分数。

从表3可知,采用LTB-2催化剂时苏丹高酸原油中的重油单段转化率只有80%多。由于LTB-2催化剂是以生产低碳烯烃为主的催化剂,微反活性只有54,重油裂化能力相对较弱,而苏丹高酸原油中易于裂化的饱和分含量只有34.52%,大部分还是不易裂化的汽柴油馏分,因此转化率相对低一些。当采用ZC-7300平衡剂时,苏丹高酸原油的转化率将近99%。原料中难以裂化的沥青质含量非常少,同时还含有有机酸,而ZC-7300平衡剂的活性也比较高,这些导致了苏丹高酸原油的高转化率。

活性高的催化剂可以提高苏丹高酸原油的转化率,但是并不是转化率越高越好。分析采用不同催化剂时的产物分布可以看出,干气、汽油、柴油和焦炭的产率有很大的差异。采用LTB-2催化剂时,柴油的产率可以达到18.03%。苏丹高酸原油本身含有大约17%的直馏柴油馏分,因此由催化裂化增加的柴油产率并不多。虽然直馏柴油馏分不容易裂化,但是在这一馏程范围含有一定量环烷酸,使其裂化性能增强,当采用活性更高的ZC-7300平衡剂时,原料含有的直馏柴油馏分也发生裂化反应,生成了更轻的汽油馏分,从而使柴油的产率明显降低,汽油的产率明显升高。从结果看出,采用ZC-7300平衡剂,汽油产率是采用LTB-2催化剂时的2倍多,柴油则降低了近10个百分点。由于原料残炭非常高,焦炭产率很高,采用LTB-2催化剂就已达12.64%,采用ZC-7300平衡剂时高达14.48%,甚至比重油催化裂化装置的焦炭产率还要高。高的焦炭产率势必引起装置烧焦负荷的增加。

LTB-2是多产气体的催化剂,干气和液化气的产率比使用ZC-7300平衡剂时高,乙烯、丙烯和丁烯的产率都比采用ZC-7300平衡剂时要高,尤其是乙烯和丙烯。在LTB-2催化剂上干气产率是采用ZC-7300平衡剂时的2倍,但是其中的乙烯大约占70%,而采用ZC-7300平衡剂时干气中乙烯只有40%。同样,采用LTB-2催化剂时液化气中的丙烯约占52%,而采用ZC-7300平衡剂时这一比例只有38.5%。汽油的族组成也有很大的不同,采用LTB-2催化剂时汽油的烯烃含量为54.66%。汽油馏分中的烯烃很容易选择性裂化生成丙烯等低碳烯烃,是增产低碳烯烃很好的原料。

对反应后的重油进行元素分析得到催化裂化加工高酸原油时的脱酸效果,结果见表4。采用LTB-2催化剂时,反应后的重油检测不到氧元素,脱酸率基本达到100%。采用ZC-7300平衡剂时,反应后

的重油氧含量也非常低。由此判断高酸原油经过催化裂化加工后环烷酸含量大大降低。高酸原油催化裂化加工脱金属的效果非常明显,与原料中的金属含量相比,反应后重油的金属含量有明显下降。脱除的金属主要沉积在催化剂上,容易造成催化剂永久失活,增加催化剂的损耗。

表4 重油的元素和重金属含量

项目	使用LTB-2	使用ZC-7300
重元素质量分数/%		
C	88.88	90.26
H	10.66	8.42
S	0.25	0.57
N	0.21	0.43
O	—	0.32
重金属质量含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		
Fe	6.18	9.20
Ni	0.098	0.098
Na	6.48	1.84
V	—	0.11
Ca	0.075	230

2.2 苏丹高酸原油两段催化裂化初步研究

苏丹高酸原油在ZC-7300催化剂上的转化率非常高,但高转化率导致柴油收率太低。采用两段提升管催化裂化技术加工高酸原油的初衷是保证脱酸效果的同时确保柴油的收率,在进行两段反应的研究时可选用LTB-2催化剂。根据LTB-2催化剂上的单段实验可知,反应后的汽油馏分烯烃含量非常高,可以用来选择性裂解增产丙烯。单段催化裂化的重油收率比较高,质量也不差,重金属含量非常低,因此可以通过两段提升管催化裂化技术来处理高酸原油,既可以提高原料的转化率,还能降低汽油烯烃含量、增产低碳烯烃。

将单段反应后的液体产物进行实沸点蒸馏切割,得到的汽油和重油混合后进入二段提升管继续反应,模拟两段提升管催化裂化的操作。二段反应温度为540℃,其他条件与单段反应条件一致,结果见表5。

表5 苏丹高酸原油两段催化裂化实验结果

转化 率/%	产物分布/%				低碳烯烃产率/%				
	干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭	乙烯	丙烯	丁烯
92.38	7.47	38.24	11.84	21.63	6.17	14.47	5.24	20.18	14.16

(下转第45页)

2-羟基-3-氯丙酸钠(Ⅲ)的合成:将一定量的磷酸二氢钠溶解于蒸馏水中,保持体系 pH 不大于 4 以及温度为 50℃,向其中缓慢滴加一定量环氧氯丙烷,滴加完毕,升至 85℃ 反应至溶液成一相,得到 2-羟基-3-氯丙酸钠溶液。

N-(3-去氢枞酰氧基-2-羟基)丙基-*N,N*-二甲基(2-羟基)磷酸酯甜菜碱(Ⅳ)的合成:取Ⅲ所制备的 2-羟基-3-氯丙酸钠部分溶液加入用无水乙醇溶解的Ⅱ中,控制温度在 80~85℃ 下反应 8 h,石油醚萃取除去未反应的Ⅱ,蒸馏出乙醇和水,用无水乙醇溶解所得物质,抽滤除去不溶物,溶液蒸出乙醇,鼓风干燥得到棕黄色黏稠状液体。此产物溶于乙醇、正丁醇、氯仿和二甲基亚砷等,且在任意 pH 的水溶液中都具有很好的水溶性。

1.3 结构及性能表征

两性离子鉴定参照文献[8]。酸性溴酚蓝法中氯仿层呈现黄色,上层为无色透明溶液,这表明该产品具有季铵盐结构;碱性亚甲基蓝实验中氯仿层呈现蓝紫色,上层为蓝色,这表明该产品具有阴离子结构。这证明该产品为两性表面活性剂。

样品在天津港东公司 FT-IR-560 型红外光谱仪上,采用 KBr 压片进行红外测试(FT-IR)。产物

(上接第 43 页)

采用两段提升管催化裂化技术对苏丹高酸原油进行加工时,可以大幅度提高其转化率。环烷酸经过催化反应脱掉羧基生成 CO 和 CO₂,因此干气的产率较大。一般来说,二段提升管采用的条件较为苛刻,干气产率要比一段高,但是由于环烷酸在一段就基本反应完全,使得一段的干气产率反而比二段高。采用两段技术后,汽油的产率明显下降,柴油的产率增加了 3.6 个百分点。二段反应后的汽油族组成为:烷烃 29.16%,烯烃 14.89%,环烷烃 6.55%,芳烃 49.26%。从汽油的族组成看,烯烃含量大幅降低,芳烃明显增加,这样并不会使汽油的辛烷值有明显的降低。产物中的烯烃尤其是丙烯的产率达到 20.18%,这归功于两段提升管催化裂化技术和催化剂的优势。

3 结语

苏丹高酸原油虽然品质较差,但是催化转化性能较好,特别是在活性较高的 ZC-7300 平衡剂上,其转化率高达 98% 以上。但残炭太高,焦炭产率很高。不同的催化剂对苏丹高酸原油催化转化的产物分布有很大影响,LTB-2 有利于多产液化气 and 柴

油,用氘代二甲亚砷溶解,用四甲基硅烷作为内标物在 Bruker AV600-600 MHz 光谱仪上进行核磁分析(¹H-NMR)。

采用凯氏定氮法测定氮含量,结果显示实际含氮量为 2.52% (理论含氮量为 2.53%)。

利用环法(GB 5549-1985)在上海中晨 JK99B 全自动表面张力仪上测定脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂及其与十二烷基硫酸钠复配体系不同浓度时水溶液的表面张力,测定温度为 20℃。泡沫性能的测定参照标准 GB/T 7462-1994。乳化力的测定参考文献[9]。计算复配体系相互作用参数(β_m)^[10]。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

红外谱图 1 表明了脱氢松香酸和其衍生物的结构有着明显的差异。3 417.24 cm⁻¹ 为羟基伸缩振动、1 720.19 cm⁻¹ 为酯基的 C=O 的伸缩振动,说明了脱氢松香酸的羧基已经和环氧氯丙烷反应生成酯。1 241.93 cm⁻¹ 为 P=O 的伸缩振动、1 118.51 cm⁻¹ 为 P-O-C 的伸缩振动、1 048.09 cm⁻¹ 为 C-N 的伸缩振动吸收峰。由此可以推断出季铵盐

油,ZC-7300 平衡剂有利于多产汽油,需要根据生产目的选择催化剂。苏丹高酸原油在 LTB-2 催化剂上的脱酸效果更好,生成的汽油中含有一半以上的烯烃,具有较高的增产低碳烯烃潜力。采用两段催化裂化技术加工苏丹高酸原油,可以明显提高转化率和低碳烯烃的产率,同时降低汽油的烯烃含量,增加柴油收率。

参考文献

- [1] Hsu C S, Dechert G J, Robbins W K, et al. Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2000, 14: 217-233.
- [2] 刘香兰,王颖,王世颖,等.常减压蒸馏装置的腐蚀分析及防护措施[J].腐蚀与防护,2009,30(2):142-144.
- [3] 安辉,赵岩.加工高酸原油及带炼高硫油蒸馏装置的腐蚀[J].石油化工腐蚀与防护,2001,18(5):16-19.
- [4] 李海良.炼制高酸原油工艺设备的腐蚀与防护[J].石油加工设备技术,2008,29(2):44-49.
- [5] 徐涛,王鹏.高油价下加工高酸原油可行性探讨[J].石油化工管理干部学院学报,2006,6(2):27-31.
- [6] 杨朝合,山红红,张建芳.两段提升管催化裂化系列技术[J].炼油技术与工程,2005,35(3):28-33.
- [7] Slavcheva E, Shone B, Tumbull A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining[J]. British Corrosion Journal, 1999, 34(2): 125-131. ■