

催化裂化汽油改质降烯烃并 多产丙烯技术的工业化应用

魏 强, 杨光福, 王 刚, 徐春明, 高金森
(中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 在中国石油大庆炼化公司 100 万 t/a 重油催化裂化装置上进行了催化裂化汽油提升管改质降烯烃并多产丙烯技术的工业化应用试验。结果表明, 改质后的汽油烯烃体积分数降低到 35.0% 以下, 且辛烷值保持不变。与没有催化裂化汽油回炼的方案相比, 当汽油改质的反应温度为 425℃ 时, 催化裂化汽油降烯烃过程的干气和焦炭很少, 对整体产品分布影响不大; 当汽油改质的反应温度在 450℃ 以上时, 总损失增加 0.6% ~ 1.3%, 对整体产品分布有一定影响。随着汽油改质的反应温度的升高, 液化气中丙烯含量大幅增加, 质量分数最多增加 14.96%, 整个装置能耗增加了 1.0 ~ 15.8 kg/t。

关键词: 催化裂化汽油; 烯烃; 改质; 工业化

中图分类号: TE624.4

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2007)11 - 0055 - 04

Commercial application of FCC naphtha reformulation for olefin reduction and more propylene production

WEI Qiang, YANG Guang-fu, WANG Gang, XU Chun-ming, GAO Jin-sen

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: The FCC naphtha reformulation technique for olefin reduction and more propylene production is applied in the 1.0 Mt/a RFCC unit of Daqing Petrochemical Company. The result show that olefin content of the reformulated naphtha is below 35.0 v% and its RON is maintained. Compared with the scheme without the naphtha recycle, when the reaction temperature of naphtha reformulation is 425 °C, the loss of dry gas and coke yield is a little and has little effect on the product slate of the unit. When the reaction temperature is above 450°C, the loss of dry gas and coke yield is about 0.6 wt% - 1.3 wt% and has a negative effect on the product slate. With the increase of reaction temperature, the propylene content in LPG increased by 14.96% and the energy consumption also increased by 1.0 - 15.8 kg/t.

Key words: FCC naphtha; olefins; reformulation; commercial application

目前, 市场对丙烯需求的增长速度远高于乙烯, 如何提高炼油厂催化裂化装置的丙烯收率是一个迫切的问题^[1]。同时, 我国车用汽油中催化裂化汽油所占比例高达 80% 左右, 汽油作为主要的发动机燃料, 随着环保法规排放标准的提高, 烯烃含量受到严格限制。因此, 催化裂化汽油降烯烃并同时多产丙烯已经成为催化裂化技术急需解决的问题。许多针对汽油降烯烃并多产丙烯的催化裂化技术竞相出现并得到广泛应用, 如 MIP-CGP^[2-3]、FDFCC^[4]、两段提升管催化裂化新技术^[5-6]和催化裂化汽油辅助反应器改质降烯烃技术等^[7-8]。笔者在中国石油大庆炼化公司 100 万 t/a 重油催化裂化装置上进行催化裂化汽油提升管改质降烯烃并多产丙烯技术工业化

应用试验, 考察了汽油提升管反应器的反应温度对整个装置产品分布、产品性质及装置能耗状况的影响, 为该技术的进一步改进提供了指导。

1 试验方案和标定过程

该次工业化试验的 100 万 t/a 重油催化裂化装置采用单独的提升管反应器, 对 180 万 t/a 重油催化裂化装置的部分汽油进行改质降烯烃处理并多产丙烯, 以满足汽油新标准的要求。操作方案及流程图如图 1 所示。

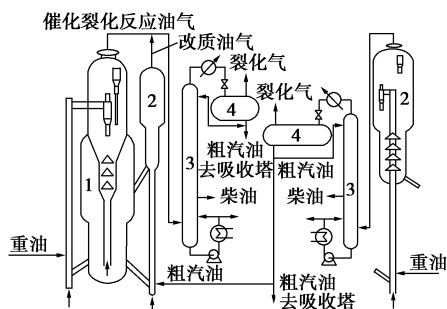
在整个工业试验过程中, 保持常压重油处理能力为 150 t/h, 重油提升管反应温度为 505℃, 催化裂化汽油提升管反应器进料全部为来自 180 万 t/a 催

收稿日期: 2007 - 08 - 02; 修回日期: 2007 - 09 - 25

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET - 04 - 0107)

作者简介: 魏强(1964 -), 男, 博士生; 高金森(1964 -), 男, 博士, 教授, 从事石油加工领域的研究, 通讯联系人, 010 - 89733993, jsgao@cup.edu.cn。

催化裂化装置的稳定汽油,其烯烃体积分数约为 45%,改变催化裂化汽油改质用提升管反应器出口温度,考察反应温度对催化裂化汽油烯烃含量降低幅度及液化气丙烯含量的影响,具体方案见表 1。在整个工业试验期间,原料油的性质比较稳定,保证了工业试验期间不同操作条件下的数据具有可比性。方案 1 为回炼的催化裂化汽油全部切除,回炼量为零,作为其他催化裂化汽油改质方案的比较基础。工业试验期间,使用的催化剂为 CC-20D。



1—重油提升管反应器;2—汽油改质辅助反应器;3—主分馏塔;
4—冷凝罐

图 1 催化裂化汽油改质并多产丙烯的重油催化裂化装置流程图

表 1 催化裂化汽油反应器主要反应条件

方案	汽油进料/ $t \cdot h^{-1}$	反应温度/ $^{\circ}C$	剂/油摩尔比	反应时间/s
1	0	0	0.0	0.00
2	50	423	5.3	2.54
3	50	445	6.2	2.49
4	50	468	6.5	2.52
5	50	493	6.8	2.26

2 标定结果与讨论

2.1 产品分布

由于方案 2~5 计算产品分布的基数为常压重油和回炼的催化裂化汽油进料量之和,所以它们和

方案 1 的基准不一样,无法比较。为了能够与方案 1 这一没有催化裂化汽油回炼的方案相比较,考察采用催化裂化汽油提升管反应器改质降烯烃技术后,整个重油催化裂化装置产物分布的变化情况,将回炼的催化裂化汽油量从汽油馏分产量中全部扣除,假设没有干气+焦炭+液化气的生成,以常压重油进料量为基准重新计算工业试验期间的物料平衡,由此得到的产物分布与方案 1 的产物分布会有较大的变化,此变化主要由催化裂化汽油回炼后实际上会存在质量分数 10%~15%的干气、焦炭和液化气,但在重新计算时并没有计算在所内引起的。这一变化也就反映了采用催化裂化汽油提升管反应器改质降烯烃技术后,重油催化裂化装置产物分布的变化情况。

重新折算后的物料平衡见表 2,由表 2 可以看出,与方案 1 这一没有催化裂化汽油回炼的方案相比较,采用催化裂化汽油提升管反应器改质降烯烃技术后,在提升管反应温度为 425 $^{\circ}C$ 时,干气产率、焦炭产率以及轻质油收率都没有大的变化,只有汽油收率降低了 2.46%,而轻柴油收率增加了 2.40%。这说明在提升管出口温度较低的情况下,催化裂化汽油改质降烯烃过程产生的干气和焦炭是很少的,采用催化裂化汽油提升管改质降烯烃技术后,对整体产品分布的影响不大。

与方案 1 相比较,采用催化裂化汽油提升管反应器改质降烯烃技术后的方案 3、方案 4 和方案 5,即提升管反应温度在 450 $^{\circ}C$ 以上时,液化气收率增加了 2.2%~3.4%,汽油收率下降了 3.0%~5.5%,轻质油收率下降了 2.2%~4.2%,干气+焦炭+损失增加了 0.6%~1.3%,轻柴油收率有所增加,说明在提升管出口温度较高的情况下,催化裂化汽油改质降烯烃过程产生的干气和焦炭变得较为显著,汽油损失在增加,采用提升管改质降烯烃技术后,对整体产品分布有一定影响。

表 2 产品分布

方案	质量分数/%							轻油收率/%	液收率/%	总损失/%
	干气	液化气	汽油	柴油	油浆	焦炭	损失			
1	3.80	14.33	41.87	26.84	4.01	8.76	0.39	68.71	83.04	12.95
2	3.62	14.99	39.41	29.24	3.42	8.79	0.53	68.65	83.64	12.94
3	4.00	16.88	36.44	28.91	3.56	9.66	0.55	65.35	82.23	14.21
4	3.97	16.67	38.18	28.37	3.33	8.94	0.54	66.55	83.22	13.44
5	3.96	17.77	38.89	25.6	4.22	9.03	0.53	64.49	82.26	13.52

2.2 产品性质和组成分析

表3为工业试验期间不同方案的回炼汽油、粗汽油及稳定汽油族组成分布。

表3 产品分布

方案	汽油馏分	体积分数/%		
		饱和烃	烯烃	芳香烃
1	回炼汽油	45.4	43.8	10.8
	粗汽油	40.8	48.0	11.2
	稳定汽油	40.5	48.7	10.8
2	回炼汽油	41.9	45.7	12.4
	粗汽油	53.4	34.2	12.4
	稳定汽油	53.2	35.8	11.0
3	回炼汽油	45.2	44.7	10.1
	粗汽油	53.7	34.3	12.0
	稳定汽油	54.8	33.8	11.4
4	回炼汽油	43.3	43.3	13.4
	粗汽油	54.9	31.7	13.4
	稳定汽油	56.3	31.6	12.1
5	回炼汽油	43.7	46.6	9.7
	粗汽油	55.9	29.5	14.6
	稳定汽油	57.5	30.3	12.2

可以看出,在主要工艺操作条件、催化剂活性等

其他条件基本保持不变的情况下,与方案1相比,采用提升管对催化裂化汽油进行回炼改质后,汽油烯烃体积分数降低到35%以下,达到了汽油新标准的要求。另外,随着催化裂化汽油提升管反应温度的升高,粗汽油及稳定汽油中烯烃含量逐渐降低,而饱和烃、芳香烃的含量则呈现逐渐升高的趋势。当提升管反应温度从425℃升高到500℃时,稳定汽油中的烯烃体积分数由35.8%下降到30.3%,下降了5.5%,而其中的芳烃体积分数则由11.0%升高到12.2%,上升了1.2%,这在一定程度上弥补了由于烯烃含量降低带来的汽油辛烷值下降的问题。

表4和表5分别列出了工业试验期间不同方案标定所得稳定汽油和轻柴油常规性质的对比情况。从表中数据可以看出,使用提升管对催化裂化汽油进行回炼改质与方案1这一没有催化裂化汽油回炼的情况相比,汽油、柴油产品的性质变化不大。另外,当汽油提升管反应温度从425℃升高到500℃时,稳定汽油辛烷值几乎没有变化,对应于各个温度下的RON/MON(研究法/马达法辛烷值)分别为89.3/84.2、89.5/84.3、89.4/84.3、89.4/84.4,这主要是由于反应温度的升高汽油组分中芳香烃含量的增加弥补了烯烃含量降低所带来的辛烷值的损失。

表4 稳定汽油性质

方案	密度/ kg·m ⁻³	馏程/℃			胶质/ mg·L ⁻¹	酸度 ^① / mg·L ⁻¹	硫醇硫含量/ μg·g ⁻¹	硫质量 分数/%	RON/MON	诱导期/ min
		10%	50%	90%						
1	706.4	49.5	83.5	149.0	20	2.2	27	0.01	89.6/84.5	571
2	702.6	48.0	83.0	146.0	30	3.8	30	0.01	89.3/84.2	712
3	702.3	50.5	83.0	147.0	20	3.8	24	0.01	89.5/84.3	771
4	701.6	50.0	81.5	148.5	30	3.2	21	0.01	89.4/84.3	735
5	703.4	48.5	81.0	147.5	20	3.9	24	0.01	89.4/84.4	1044

注:①酸度指中和1L物料需用的KOH质量(mg),下同。

表5 LCO性质

方案	密度(20℃)/kg·m ³	黏度比 ^①	凝点/℃	胶质/mg·L ⁻¹	酸度/mg·L ⁻¹	硫醇硫含量/μg·g ⁻¹	硫质量分数/%	十六烷值	氧化安定性/mg·L ⁻¹
1	895.0	4.830	14		12.1	16	0.10	36	96
2	888.4	3.917	2	2560	12.1	23	0.07	34	29
3	889.9	4.105	0	2350	13.4	24	0.08	33	44
4	890.9	3.825	-2	2170	13.4	14	0.10	35	29
5	894.6	3.979	-1	1090	15.1	24	0.09	34	41

注:①指温度为10℃和20℃时的黏度比。

表6为工业试验期间不同方案所得液化气的组成。可以看出,随着提升管反应温度的不断升高,液

化气中丙烯含量大幅增加,当反应温度从425℃升高到500℃时,丙烯质量分数从27.33%升高到了

42.29%,增加了 14.96%。表 6 所示的液化气组成为重油提升管反应器得到的液化气和催化裂化汽油提升管反应器得到的液化气混合后的组成,由于重油提升管反应器操作条件基本不变,可以说,上述液化气丙烯含量的增加就是提升管反应温度的提高引起的。而且,由于回炼的催化裂化汽油量只是常压重油进料量的 1/3,即使在 2 个提升管反应器的液化气收率相同的情况下,催化裂化汽油提升管反应器得到的液化气也只是重油提升管反应器得到的液化气的 1/3,由此推算,催化裂化汽油提升管反应器得到的液化气丙烯含量随着反应温度的提高,增加的幅度会更大。只是受装置现场条件限制,无法直接从提升管出口处取得样品,分析其中液化气丙烯含量。这同固定流化床上的实验结果一致,选择较高的反应温度有利于催化裂化汽油改质过程中多产丙烯。

表 6 LPG 组成

方案	质量分数/%				
	丙烷	丙烯	正丁烷	异丁烷	丁烯
1	9.58	40.02	3.99	20.57	25.84
2	6.55	27.33	6.14	22.35	37.63
3	6.99	33.13	5.33	21.82	32.73
4	7.51	33.46	5.03	22.07	31.93
5	9.54	42.29	3.90	19.02	25.25

另一方面,液化气丁烯含量随着提升管反应器出口温度的提高则有所下降,这主要是由于反应温度升高使部分丁烯分解成更稳定的丙烯所致。另外,有催化裂化汽油回炼的方案 5 与方案 1 相比,液化气中丙烯含量有所增加,虽然两者基准不同,但从侧面说明通过调整操作条件,采用提升管降烯烃技术可以达到增产丙烯的目的。有催化裂化汽油回炼的方案 2~4 与方案 1 相比,液化气中丙烯含量之所以较低,是因为其提升管反应温度较低,所产生的液化气丙烯含量低所致。

2.3 能耗分析

表 7 为工业试验期间装置能耗变化情况。从表 7 数据可以看出,没有催化裂化汽油回炼的情况下,装置能耗为 77.9 kg/t,当采用催化裂化汽油提升管改质降烯烃技术后,针对不同的方案,整个装置能耗都在增加,只是对改质反应温度较低的方案 2,能耗仅增加 1 个单位。在催化裂化汽油改质反应温度为 450~500℃时,装置能耗增加了 6.6~15.8 个单位,增加量较大,装置的总能耗达到了 85 kg/t。

表 7 装置能耗

方 案	循环 水	低温 热水	除氧 水	低压 蒸汽	除盐 水	电	烧焦	kg/t	
								能耗 (重油)	能耗 (全部)
1	2.53	-12.43	4.88	-10.26	0.02	10.53	82.6	77.9	77.7
2	3.29	-12.08	6.24	-15.75	0.02	9.41	87.8	78.9	59.1
3	4.03	-12.31	6.24	-10.64	0.02	9.86	96.5	93.7	68.7
4	3.23	-11.34	6.16	-12.69	0.22	9.49	89.4	84.5	63.1
5	2.219	-12.09	5.75	-11.40	0.02	9.11	94.9	88.5	66.6

催化裂化汽油回炼改质后,装置能耗的增加主要是烧焦部分增加引起的,因为催化裂化汽油回炼改质时,必然产生焦炭。另一个主要的来源为回炼的催化裂化汽油要气化,需要大量的气化潜热,反应后又需要冷凝,增加了循环水和除氧水的用量,减少了低温热水的产生量。表 7 中最后一行是按照该装置总加工量即常压重油加稳定汽油来计算的装置的总能耗,与方案 1 相比,装置能耗降低了。由于催化裂化汽油改质过程的反应热、焦炭产率等比重油催化裂化过程低得多,故过程的能耗也低得多,总的算来,装置能耗降低了。但是,无论如何计算,催化裂化汽油回炼改质降烯烃并多产丙烯以后,总的能量消耗大幅度增加。因此,采用这类技术的同时,应注意采取有效措施,降低装置的能耗。

3 结语

(1)与没有催化裂化汽油回炼的方案相比,在提升管反应温度为 425℃时,催化裂化汽油降烯烃过程的干气和焦炭量很少,对整体产品分布影响不大。提升管反应温度在 450℃以上时,液化气收率增加了,汽油收率下降,轻质油收率下降,干气+焦炭+损失共增加了 0.6%~1.3%,在提升管出口温度较高的情况下,汽油损失在增加,采用提升管改质降烯烃技术后,对整体产品分布有一定影响。

(2)采用提升管降烯烃技术后,汽油烯烃体积分数降低到 35.0%以下,且辛烷值保持不变,达到了汽油新标准的要求。随着反应温度的升高,粗汽油及稳定汽油烯烃含量逐渐下降,饱和烃、芳烃含量则随之逐渐升高。工业试验期间不同方案标定所得稳定汽油和轻柴油常规性质无明显变化。随着提升管反应温度的升高,液化气中丙烯含量大幅增加,当反应温度从 425℃升高到 500℃时,丙烯质量分数从 27.33%升高到了 42.29%,说明选择较高的反应温度有利于催化裂化汽油改质过程中多产丙烯。

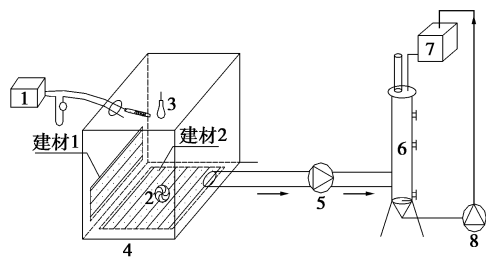
(下转第 60 页)

有毒气体直接排入大气会造成室外环境污染,在楼宇密集区又会形成交叉污染。因此该研究通过在烘烤排风的基础上,连接生物处理装置以达到简便高效地消除室内三苯气体污染,同时不造成污染室外环境的目的。

1 材料与方 法

1.1 试验装置

该研究用试验箱来模拟实际新装修房间烘烤排风试验。生物处理装置为内径 9 cm,高 100 cm 的生物滴滤池,滴滤池内装有填料。该研究选用陶粒作为生物滴滤池的填料,经滤液水箱流下来的营养液以 20 L/h 的流速进入滴滤池,为滴滤池内的微生物提供营养物质。滴滤池下部接有连通器,将流出的营养液收于储液桶,桶内安置循环泵,定时将营养液打回滤液水箱。整个反应过程用流量计调节气体和液体流量,试验装置见图 1。



1—采样泵;2—搅拌扇;3—加热灯泡;4—试验模拟箱;
5—抽气泵;6—生物滤池;7—滤液水箱;8—循环泵

图 1 试验装置图

1.2 培养基

斜面保藏培养基的配制、普通培养基的配制、选择性无机盐培养基的配制参见文献[4]。

1.3 菌株的分离纯化及三苯气体降解率的测定

菌株的富集在含有 50 mL 选择性无机盐培养基

的 250 mL 三角瓶中进行,三苯气体的体积分数为 0.1%。培养条件为 28℃,转速为 200 r/min。在培养过程中,每 4~5 天从培养液中取出 0.5 mL 转入 50 mL 新鲜的同种培养基中。将最终的富集物梯度稀释、涂平板,28℃ 温箱培养 48 h 后分离含有不同污染物选择性无机盐培养基中的单菌。采用好氧振荡试管培养法(试管口径要小,以减少三苯气体的挥发),定时采样测定三苯气体的浓度,降解率 = (污染物减少量 - 污染物挥发量)/(污染物总量 - 污染物挥发量) × 100%。

1.4 16SrDNA 测序及同源性比较

采用 16S rDNA 基因的通用引物 BSF8/20,BSR1451/20^[5]扩增菌株基因组 DNA,取 3 μL 产物以质量分数 1% 琼脂糖凝胶电泳检测。产物回收后,克隆进 T-载体(宝生物),采用 M13 正反向通用引物进行测序。将测序结果用 BLAST 软件与 Genbank 中已登录的 16SrDNA 序列进行同源性比较。根据测序结果,笔者利用 NCBI 提供的 Blastn 工具和 Cluastx、PHyloDraw 等相关软件在 Gene Bank 数据库中找到了同源序列,并建立了系统发育树。

1.5 检测方法

三苯气体采样采用长 150 mm,内径为 3.5~4.0 mm 的活性炭吸附管,用 HP6890 进行气相色谱法分析。仪器运行条件为:HP-5 毛细柱,30 m × 0.32 mm × 0.25 μm;进样口温度 100℃,FID 温度 260℃,氢气 40 mL/min,空气 450 mL/min,载气氮气,衡压模式,柱前压 41.4 kPa,平均流速 24 cm/s,尾吹氮气气流 45 mL/min;自动进样,进样量 1 μL。样品分析时设定色谱峰保留时间为 10 min,升温程序起始温度 40℃(保持 2 min),然后以 5℃/min 升至 80℃,终温 100℃。外标法定量对系列浓度的三苯气体的 CS₂ 溶液进行加标回收率测定,回收率为 98%。

(上接第 58 页)

(3)使用提升管与未使用相比,整个装置能耗增加,并且随着汽油提升管反应温度的提高,整个装置能耗也会有所增加。

参考文献

[1] Corma A, Melo F V, Sauvanud L, et al. Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production[J]. Catalysis today, 2005, 107/108(7): 699 - 706.
[2] 许友好,张久顺,马建国,等.生产清洁汽油组分并增产丙烯的催化裂化工艺[J].石油炼制与化工,2004,35(9):1 - 4.

[3] 戴宝华,施俊林,许友好,等.增产丙烯和生产清洁汽油组分技术的工业试验[J].现代化工,2006,26(7):665 - 669.
[4] Wang Longyan, Yang Bolun, Wang Guoliang. New FCC process minimizes gasoline olefin, increase propylene[J]. Oil Gas J, 2003, 101(6): 52 - 58.
[5] 李春义,杨朝合,山红红,等.两段提升管催化裂解多产丙烯研究[J].中国石油大学学报:自然科学版,2007,31(1):118 - 122.
[6] 李春义,杨朝合,山红红,等.两段提升管催化裂化生产丙烯工艺[J].石油化工,2006,35(8):749 - 753.
[7] 白跃华,高金森,李盛昌.催化裂化汽油辅助提升管降烯烃技术的工业应用[J].石油炼制与化工,2004,35(10):17 - 21.
[8] 高金森,徐春明,卢春喜.滨州石化催化裂化汽油辅助提升管改质降烯烃技术工业化[J].炼油技术与工程,2005,35(6):8 - 10. ■