

# 反应温度对汽油催化裂解 多产低碳烯烃的影响

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

**摘要:**利用自制的多产低碳烯烃催化剂在小型固定流化床装置上对催化裂化汽油、焦化汽油和直馏汽油的催化裂解性能进行了实验研究,考察了反应温度对催化裂解产物分布和低碳烃收率的影响。实验结果表明焦化汽油、催化汽油和直馏汽油最佳的催化裂解反应温度分别为 580、600℃ 和 680℃,随着反应物活性的降低而显著增加。乙烯的收率随着反应温度的升高呈抛物线增长;烯烃与正构烷烃有协同反应作用,烯烃能够加速正构链烷烃的反应速率;在烯烃存在下,芳烃会生成大量的焦炭;烯烃和链烷烃是生成低碳烯烃的主要来源,是催化裂解的理想组分;最佳催化裂解的反应物为催化汽油或者焦化汽油的轻馏分与直馏汽油的轻馏分的混合物。

**关键词:**催化裂解;汽油;反应温度;低碳烯烃

中图分类号:TE624.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)01-0074-04

## Effect of reaction temperature on the catalytic pyrolysis of gasoline for the favored production of light olefins

WU Yong-tao, YANG Guang-fu, WANG Gang, XU Chun-ming, SHEN Bao-jian, GAO Jin-sen  
(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** The catalytic pyrolysis of FCC gasoline, coker gasoline and straight gasoline for producing light olefins are investigated in a confined fluidized bed reactor with a self-made catalyst. The influence of reaction temperature on the pyrolytic product distribution and the yields of light hydrocarbon are studied. The results show that the optimal reaction temperature for coker gasoline, FCC gasoline and straight gasoline is 580 °C, 600 °C and 680 °C, respectively, which increases with the reduction of the reactant activity. The yield of ethene increases as parabolic curve with the increase of reaction temperature. Olefins and paraffins have a synergistic effect and the existence of olefins can accelerate the reaction rate of paraffins. With the existence of olefins, aromatics can form a great deal of coke. Olefins and paraffins are the main resource of light olefins, so the light distillation of FCC gasoline or coker gasoline mixing with the light distillation of straight gasoline is the ideal composition for producing light olefins.

**Key words:** catalytic pyrolysis; gasoline; reaction temperature; light olefins

乙烯和丙烯是石油化工下游产品的基础原料,其市场需求量逐年上升,尤其是对丙烯的需求,其增长量已经超过乙烯<sup>[1-3]</sup>。目前 90% 以上的乙烯和约 70% 的丙烯是以轻质烃类为原料,通过管式炉蒸汽热裂解生产的<sup>[4-5]</sup>。蒸汽裂解的反应温度高达 800℃,该过程能源消耗量非常大。催化裂解是在催化剂存在的条件下,通过热裂化反应与催化反应的协同作用将石油烃类转化为乙烯、丙烯等低碳烯烃,同时兼产轻质芳烃的过程,其反应温度较低,不仅可降低能耗,而且可灵活调整产品结构,因而引起了研究者的广泛关注<sup>[6-9]</sup>。近几年来,以重质油为原料,通过深度催化裂解制乙烯和丙烯的技术不断涌现,

如国内的重油接触裂解制乙烯(HCC)<sup>[10]</sup>、催化裂解技术(DCC)<sup>[11]</sup>、催化热裂解(CPP)<sup>[12]</sup>等工艺,国外的蒸汽重整(THR)、蒸汽裂解(TCSC)<sup>[6]</sup>等工艺研究表明,以重油为原料,采用上述工艺制得的乙烯和丙烯,大部分是由催化裂解的中间产物——汽油馏分通过择形裂解而得<sup>[13]</sup>,因此将以汽油进行选择裂化来制取低碳烯烃(文中的低碳烯烃指乙烯、丙烯和丁烯)是可以探索的。反应温度是影响热裂化反应与催化反应的主要因素,本文则就反应温度对汽油的催化裂解性能进行研究,考察了反应温度对其催化裂解性能和产物分布的影响。

收稿日期:2008-09-16

基金项目:教育部科学技术研究重大项目(307008)

作者简介:吴永涛(1970-),男,博士生,从事催化裂化方面的研究,flsheep04@163.com;高金森(1964-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为石油加工工艺,010-89733993, jsgao@cup.edu.cn。

## 1 实验部分

实验在小型固定流化床实验装置上完成,详细流程见文献[8]。改质反应后的气体利用 HP6890 炼厂气分析仪进行分析,得到气体组成的体积分数,然后根据理想气体状态方程求得质量分数。利用带有 FID 检测器的 SP-3420 色谱分析催化裂解反应前后汽油的烃类组成。所采用色谱柱为 PONA 毛细管色谱柱。反应后的催化剂用快速精密定碳仪进行定碳分析。所用原料汽油分别为中国石油抚顺石化公司生产的催化裂化汽油、中国石化天津石化公司生产的焦化汽油和中国石油大港石化公司生产的直馏汽油(以下分别简称为催化汽油、焦化汽油和直馏汽油),其族组成见表 1。所用催化剂为中国石油大学开发的多产低碳烯烃催化剂,其主要性能参数见表 2。

表 1 3 种原料汽油馏分的族组成质量分数 %

组分	催化汽油	焦化汽油	直馏汽油
正构烷烃	5.7	27.0	24.8
异构烷烃	24.6	19.8	28.0
烯烃	39.3	33.0	0.1
环烷烃	8.0	7.0	32.1
芳烃	22.4	13.2	15.0

表 2 催化剂的主要参数

项目	数值
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	133.10
堆积密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.86
孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.22
筛分体积分数/%	
0 ~ 20 $\mu\text{m}$	6.07
20 ~ 40 $\mu\text{m}$	16.31
40 ~ 80 $\mu\text{m}$	46.29
80 ~ 120 $\mu\text{m}$	30.11
> 120 $\mu\text{m}$	1.22

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对催化裂解产物分布的影响

固定剂油比、水油比和重时空速分别在 6.0、0.4 和  $13.0 \text{ h}^{-1}$  左右,在反应温度 540 ~ 680  $^{\circ}\text{C}$  时进行裂解实验,较为全面地研究了反应温度对催化汽油、焦化汽油和直馏汽油的催化裂解产物分布的影响。汽油经过二次反应后生成了干气、液化气和焦炭,其中烯烃是目的产物,所以本文将反应的损失定义为干

气、液化气和焦炭产率的和扣除低碳烯烃的产率,总低碳烯烃选择性定义为总低碳烯烃产率与反应的损失的比值。表 3 至表 5 为催化汽油、焦化汽油和直馏汽油在不同的反应温度下产品分布、总低碳烯烃的产率、反应的损失以及总低碳烯烃选择性的实验结果,表 6 为反应温度 600  $^{\circ}\text{C}$  时,3 种汽油的催化裂解产物中的族组成。

表 3 反应温度对催化汽油的催化裂解产物分布的影响

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	540	560	580	600	620	640	660	680
干气质量分数/%	3.7	4.2	5.2	6.7	9.1	12.7	16.5	23.4
液化气质量分数/%	18.9	19.7	21.2	21.5	24.7	28.9	29.6	25.8
液体产物质量分数/%	74.5	73.2	70.3	68.3	62.5	54.5	50.5	46.1
焦炭质量分数/%	2.9	2.9	3.3	3.5	3.7	3.9	3.4	4.0
总低碳烯烃质量分数/%	19.6	21.0	23.0	24.4	28.2	34.1	36.4	36.0
损失质量分数/%	5.9	5.8	6.7	7.3	9.3	11.4	13.1	17.2
总低碳烯烃选择性/%	3.3	3.6	3.4	3.3	3.0	3.0	2.8	2.1

表 4 反应温度对焦化汽油的催化裂解产物分布的影响

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	540	560	580	600	620	640	660	680
干气质量分数/%	4	6.4	8.2	11.7	15.1	21.6	28.9	29
液化气质量分数/%	18.9	23.6	24.2	23.6	27.4	25.4	24.3	26.2
液体产物质量分数/%	76.3	68.7	66.7	63	56.4	51.5	44.8	42.4
焦炭质量分数/%	0.8	1.3	0.9	1.7	1.1	1.5	2.5	2.4
总低碳烯烃质量分数/%	19.2	24.3	25.9	26.4	32.2	34.1	35.5	36.7
损失质量分数/%	4.5	7.0	7.4	10.6	11.4	14.4	20.2	20.9
总低碳烯烃选择性/%	4.3	3.5	3.5	2.5	2.8	2.4	1.8	1.8

表 5 反应温度对直馏汽油的催化裂解产物分布的影响

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	540	560	580	600	620	640	660	680
干气质量分数/%	1.5	2.3	3.1	4.3	5.5	9.6	16.5	19.1
液化气质量分数/%	2.8	4.5	3	6.3	7.9	10.4	15.9	19.6
液体产物质量分数/%	95	91.9	92.6	87.9	87	78.6	67.2	60.1
焦炭质量分数/%	0.7	1.3	1.3	1.5	1.6	1.4	1.4	1.2
总低碳烯烃质量分数/%	3.7	5.7	4.1	7.5	9.9	14.3	23.2	27.5
损失质量分数/%	1.3	2.4	3.3	4.6	5.1	7.1	10.7	12.4
总低碳烯烃选择性/%	2.8	2.4	1.2	1.6	2.0	2.0	2.2	2.2

表 6 反应产物的族组成 质量分数/%

族组成	催化汽油	焦化汽油	直馏汽油
正构烷烃	3.6	15.7	18.8
异构烷烃	14.5	10.3	23.3
烯烃	18.1	9.6	2.9
环烷烃	5.6	9.1	28.5
芳烃	26.5	18.2	15.3

在相同的反应温度下,直馏汽油的裂解深度远

低于催化汽油和焦化汽油,直馏汽油的气体产物和焦炭产率在较低温度时较小,但在较高温度时与催化汽油相差不大,直馏汽油催化裂解转化率随反应温度的升高增加速度最快,这是因为直馏汽油主要通过自由基机理和五配位的正碳离子机理反应,其活化能远高于催化汽油和焦化汽油通过三配位的正碳离子机理反应所需的活化能。

随着反应温度的增加,3种汽油的干气产率都呈抛物线增加,焦化汽油的干气收率远高于催化汽油和直馏汽油的干气收率,而催化汽油的干气收率又明显地高于直馏汽油的干气收率,结合表1和表3可知,反应后焦化汽油中正构烷烃大幅降低,而催化汽油中的正构烷烃含量很低,不会对产品分布造成较大的影响,同时焦化汽油中的烯烃含量小于催化汽油的烯烃含量,但焦化汽油的干气产率远大于催化汽油的干气产率,而直馏汽油中几乎不含烯烃,其干气产率要小的多,并且正构烷烃的反应程度较小,这说明烯烃和正构烷烃具有协同反应作用,烯烃能够加速正构烷烃的反应速率,生成了大量的干气。直馏汽油中几乎不含烯烃,芳烃含量很高,但其焦炭收率远低于另外2种原料油;而催化汽油中的芳烃含量高于焦化汽油,但焦炭收率也远高于焦化汽油

的焦炭产率,这说明在有烯烃存在时,芳烃也是产生焦炭的主要来源。

从低碳烯烃的选择性来看,焦化汽油的低碳烯烃选择性催化汽油相当,要明显高于直馏汽油。催化汽油低碳烯烃选择性在600℃以后有比较显著的下降,因此其最佳反应温度为600℃;对于焦化汽油的最佳反应温度则为580℃;而直馏汽油由于反应活性不高,在实验条件下最佳反应温度为680℃,这主要是由反应物的活性特点所决定的。焦化汽油含有大量的烯烃和正构烷烃,又由于烯烃能够加速正构烷烃的反应速率,所以焦化汽油所需的反应温度最低;而直馏汽油不含烯烃,其反应物的活性最低,所需要的反应温度也最高。所以在催化裂解反应中,烯烃不仅起着反应物的作用,并且有加速其他反应的作用。

综上所述,烯烃和链烷烃是生成低碳烯烃的主要来源,是催化裂解的理想组分,因此最佳催化裂解的反应物为催化汽油或者焦化汽油的轻馏分与直馏汽油的轻馏分的混合物。

## 2.2 反应温度对低碳烯烃产率的影响

图1(a)、(b)和图1(c)分别为反应温度对3种汽油的乙烯、丙烯和丁烯的产率的影响。

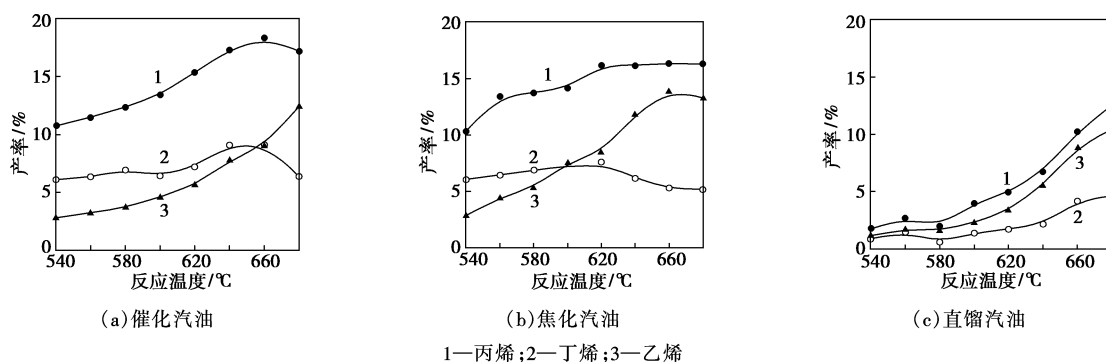


图 1 反应温度对低碳烯烃产率影响

由图1可知,乙烯产率随着反应温度的升高呈抛物线增长,随着反应温度的增加,焦化汽油和催化汽油的乙烯产率和增长速率高于直馏汽油,这说明烯烃也是乙烯的一个重要来源。焦化汽油的乙烯产率和增长速率高于催化汽油,这主要是由焦化汽油中的正构烷烃通过五配位的正碳离子机理进行反应,增加了乙烯的产率。

丙烯主要是由烯烃通过三配位的正碳离子机理生成,催化汽油和焦化汽油中的烯烃含量很高,而三配位的正碳离子反应所需要的活化能较小,所以在反应温度较低条件下,其丙烯收率远高于直馏汽

油的丙烯收率。焦化汽油中的烯烃含量要低于催化汽油,但其丙烯产率和增长速率高于催化汽油,这说明正构烷烃通过五配位的正碳离子机理生成大量的丙烯。直馏汽油中的丙烯主要是由烷烃先通过五配位的正碳离子机理或热裂化生成烯烃后,再由烯烃经反应生成,所以其反应收率受烷烃反应速率的限制。由于自由基反应和五配位的正碳离子反应所需要的活化能很高,提高反应温度,其反应速率迅速增加,所以直馏汽油的丙烯收率随着反应温度的增加速率要高于催化汽油和焦化汽油。

催化汽油和焦化汽油的丁烯产率随着反应温度

的增加出现了最大值,这说明丁烯并不是最终产物,随着反应温度的增加它将进一步转化。直馏汽油的丁烯产率在 680℃ 左右达到最大值。

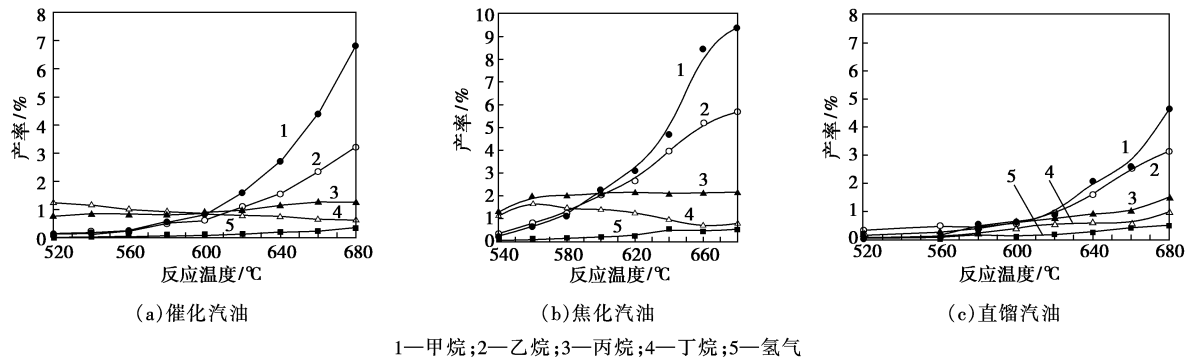


图2 反应温度对氢气和低碳烷烃产率的影响

由图2可知,甲烷和乙烷的产率随着反应温度的增加呈抛物线增长,焦化汽油和催化汽油的甲烷和乙烷的产率和增加速率要高于直馏汽油,说明烯烃也是甲烷和乙烷的主要来源,而焦化汽油大于催化汽油进一步说明了烯烃的存在加速了正构烷烃的反应速率。随着反应温度的增加,焦化汽油和催化汽油的丁烷产率随着反应温度的增加而降低,说明丁烷进一步裂化生成了小分子产物,同时也说明丁烯的最终产物并不是通过氢转移生成丁烷,而是进一步裂化生成小分子产物。直馏汽油和焦化汽油的氢气产率和增加速率要大于催化汽油,这主要是因为直馏汽油和焦化汽油的直链烷烃主要通过五配位的正碳离子反应进行,所以生成的氢气的量较大。

### 3 结论

(1) 烯烃和正构烷烃具有协同反应作用,烯烃能够加速正构烷烃的反应速率。在有烯烃存在时,芳烃也是产生焦炭的重要来源。烯烃和链烷烃是生成低碳烯烃的主要来源,是催化裂解的理想组分,最佳催化裂解的反应物为催化汽油或者焦化汽油的轻馏分与直馏汽油的轻馏分的混合物。

(2) 焦化汽油、催化汽油和直馏汽油最佳的催化裂解反应温度分别为 580、600℃ 和 680℃,随着反应物活性的降低而显著增加,在催化裂解反应中,烯烃起着至关重要的作用。

(3) 烯烃加速了正构烷烃通过五配位的正碳离子机理进行反应的反应速率,增加了乙烯和丙烯的

### 2.3 反应温度对低碳烷烃和氢气产率的影响

图2(a)、(b)和图2(c)分别为反应温度对3种汽油的甲烷、乙烷、丙烷和丁烷以及氢气的产率的影响。

产率。

### 参考文献

- [1] 钱伯章,龚永强.未来石化工业的技术发展热点: I. 炼油-化工一体化和增产烯烃技术[J].石化技术与应用,2003,21(4): 239-245.
- [2] 曹湘洪.增产丙烯,提高炼化企业盈利能力[J].化工进展,2003,22(9):911-919.
- [3] 邹劲松.世界乙烯工业现状及发展趋势分析[J].当代石油石化,2004,12(8):19-23.
- [4] 徐占武.催化裂化多产丙烯新技术[J].炼油技术与工程,2006,36(8):4-8.
- [5] 谢朝钢.催化热裂解生产乙烯技术的研究及反应机理的探讨[J].石油炼制与化工,2000,31(7):40-44.
- [6] 李小明,宋芙蓉.催化裂化制烯烃的技术进展[J].石油化工,2002,31(7):569-573.
- [7] Meng X H, Gao J S, Li L, *et al.* Advances in catalytic pyrolysis of hydrocarbons[J]. Petrol Sci Technol, 2004, 22(9/10): 1327-1341.
- [8] 闫祥瑞,孟祥海,高金森,等.流化催化裂化汽油改质和增产低碳烯烃的研究[J].化学反应工程与工艺,2006,22(6):532-537.
- [9] 杨连国,徐春明,高金森,等.焦化汽油催化裂解生产低碳烯烃研究[J].炼油工程与技术,2008,38(3):4-8.
- [10] 沙颖逊,崔中强,王明党,等.重质油裂解制烯烃的 HCC 工艺[J].石油化工,1999,28(9):618-621.
- [11] 周佩玲.深度催化裂解(DCC)技术[J].石油化工,1997,26(8):540-544.
- [12] Huo Dian-guo, Xie Chao-gang. Commercial application of CPP for producing ethylene and propylene from heavy oil feed[J]. China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2003(1): 19-22.
- [13] 卢捍卫.多产丙烯的催化裂化工艺技术探讨[J].炼油设计,2000,30(11):10-14. ■