

降低催化汽油烯烃含量的 灵活多效催化裂化工艺

孟凡东 王龙延 郝希仁

(洛阳石油化工工程公司工程研究院, 河南 洛阳 471003)

摘要:在对催化裂化反应机理分析的基础上,提出了一种新的催化剂并联流动的双提升管催化裂化反应体系——灵活多效催化裂化(FDFCC)工艺。该工艺能显著降低催化裂化汽油的烯烃含量,中试及工业应用结果表明,烯烃含量可降低 20%~30%,硫含量下降 15%左右,改质汽油诱导期增加,马达法辛烷值(MON)和研究法辛烷值(ROK)略有增加,苯含量基本维持不变,芳烃含量远小于规定指标。

关键词:催化裂化工艺;烯烃含量;反应机理;工业应用

中图分类号:TE624.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)01-0047-03

Flexible dual-riser fluid catalytic cracking process for reduction of olefin content in catalytic gasoline

MENG Fan-dong, WANG long-yan, HAO Xi-ren

(Research Institute of Petrochemical Engineering Technology, Luoyang Petrochemical Engineering Corporation,
Luoyang 471027, China)

Abstract: Based on the analysis of the flexible dual-riser fluid catalytic cracking (FCC) reaction mechanism, a novel reaction process with dual-riser reactors in which catalysts flow in parallel (FDFCC process) was proposed, which can effectively decrease the olefin content in catalytic gasoline. The results of pilot-plant tests and industrial applications show that the olefin content in catalytic gasoline dropped by 20-30 percentage points, sulfur content reduced by about 15%, motor octane number (MON) and research octane number (RON) increased slightly while maintaining its benzene content nearly unchanged and its aromatics content being below the specification greatly.

Key words: flexible dual-riser fluid catalytic cracking process; olefin content; reaction mechanism; industrial application

为了适应我国加入 WTO 后车用汽油质量与国际接轨的形势要求,我国在 2003 年 1 月 1 日起执行新的汽油质量标准。新标准规定了汽油中的各组分体积分数:烯烃含量不大于 35%,芳烃含量不大于 40%,硫含量不大于 0.08%,苯含量不大于 2.5%。与原标准比较,汽油新标准主要增加了汽油的族组成指标,尤其是烯烃含量必须低于 35%。由于我国车用汽油中有 80% 以上来自催化裂化工艺,而现有催化裂化工艺生产的汽油中烯烃含量普遍较高,一般体积分数达 45%~65%。因此,降低催化裂化汽油烯烃含量是实现车用汽油烯烃体积分数不超过规格指标的重要因素。

降低催化裂化汽油烯烃含量的一个理想方法就是把其中的烯烃转化为芳烃和异构烃。笔者在对催化裂化反应机理进行分析的基础上,提出了一个新

的催化裂化反应工艺——灵活多效催化裂化(Flexible Dual-riser Fluid Catalytic Cracking, FDFCC)工艺^[1-2]。该工艺采用并联双提升管催化裂化技术,将催化裂化的反应机理、重油裂化的反应特点、汽油裂化的反应规律、组分选择性裂化机理以及反应深度控制原理等多项技术原理进行有机结合,实现对催化裂化反应进行有效控制(促进或抑制),从而达到降低催化裂化汽油烯烃含量的目的。

1 反应机理分析

烃类分子在分子筛催化剂上的催化裂化反应是一个以正碳离子机理为主的复杂平行顺序反应,它包括一次反应和二次反应^[3]。一次反应主要涉及催化裂化原料中烷烃、环烷烃和芳烃的 C—C 的断裂。从理论上讲,烷烃、环烷烃和芳环上的烷基基团一次

反应裂化产物除了生成少量的烷烃、环烷烃和芳烃外,其余全部是烯烃分子。原料油分子质量越大(渣油掺炼比例越高),产物的烯烃含量就越高,从而导致了一系列二次反应。重要的二次反应包括裂化、氢转移、环化、异构化、环烷烃的脱氢和缩合、芳烃的烷基转移和烷基化等。除了少数反应如环烷烃的脱氢、芳烃的烷基转移和缩合外,上述所有二次反应的发生均与烯烃有关。因此可以说,像正碳离子是一次催化裂化反应的中间体一样,一次反应生成的烯烃是二次反应的中间体。与生成芳烃和异构烃有关的二次反应包括氢转移、异构化和烷基化,所有这些反应都与烯烃有关,或者说烯烃是生成芳烃和异构烃的前身物。

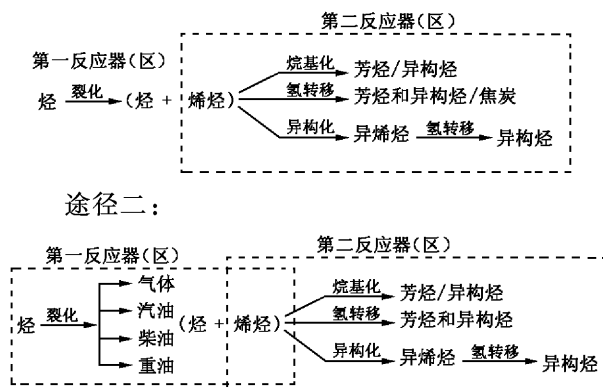
裂化、氢转移、异构化和烷基化反应的热力学数据见表1,这些数据可以预测这些反应可能发生的程度以及为了促进或抑制某些反应应采用的适宜的操作条件^[4-5]。

表1 催化裂化过程中一些重要反应的热力学数据

反应类型	反应式	反应平衡常数			反应热 (510℃)/ J·mol ⁻¹
		lgk _p	450℃	500℃	
裂化	$n-C_{10}H_{22} \rightarrow n-C_7H_6 + C_3H_6$	2.04	2.41	2.59	33812
	$i-C_8H_{16} \rightarrow 2i-C_4H_8$	1.68	2.07	2.42	35514
氢转移	$4C_6H_{12} \rightarrow 3C_6H_{14} + C_6H_6$	12.44	11.19	10.71	-115713
	$C_6H_{12} + 3\ 1-C_5H_{10} \rightarrow 3C_5H_{12} + C_6H_6$	11.22	10.45	9.97	-77278
异构化	$1-C_4H_8 \rightarrow \text{反}-2-C_4H_8$	0.32	0.25	0.23	-5142
烷基化	$1-C_4H_8 + i-C_4H_{10} \rightarrow i-C_8H_{18}$				-3.44

从表1可以看出,裂化反应是吸热反应,而氢转移、异构化和烷基化等反应为放热反应。因此,提高反应温度将有利于裂化反应的进行,而不利于氢转移、异构化和烷基化反应的进行。反应平衡常数的变化趋势也说明随着反应温度的升高,裂化反应的竞争力增强,其他反应的反应趋势下降,因此低温条件有利于生成芳烃和异构烃。即,如果要降低催化裂化产品的烯烃含量,应采用较低的反应温度和较长的反应时间,但这与目前催化裂化装置普遍采用的操作方式——高温、短接触相矛盾。为了解决这一矛盾,可以有下面2种途径。

途径一:



途径一是在第一反应器(区)采用高温、短接触操作模式催化裂化原料,在第二反应器(区)采用低温、长停留时间把第一反应器(区)生成物中的全部烯烃进行氢转移、异构化和烷基化等反应。此操作一方面使汽油的烯烃含量降低、芳烃和异构烃含量增加;另一方面也使柴油的芳烃和异构烃含量增加,柴油的十六烷值显著下降(试验证明可下降10个单位以上),同时柴油、重油的氢转移反应使焦炭产率明显增加。

途径二的第一反应器(区)与第二反应器(区)采用的操作模式与途径一的类似,不同的是第二反应器(区)仅以催化裂化汽油为原料,只使汽油中的烯烃进行氢转移、异构化和烷基化等反应,从而实现降低汽油烯烃含量的目的。

显然途径二比途径一优越,它不仅在反应深度控制方面更灵活,也不会使催化柴油的十六烷值下降。并且,2个反应器(区)采用催化剂并联流动方式比串联流动方式更先进,它可以满足氢转移、异构化和烷基化等反应所需要的催化剂高活性。

2 新型反应器设计

根据上述反应机理分析,笔者设计了一种新的提升管反应器。这种新型反应器是以常规裂化催化剂和常规催化裂化工艺为基础,在原有催化裂化装置上增设了1个与重油提升管反应器(第一反应器)并联的汽油改质提升管反应器(第二反应器)。重油提升管反应器采用高温、短接触、大剂油比等常规催化裂化操作条件。反应产物经分馏塔分离,得到的高烯烃含量的粗汽油进入汽油改质提升管反应器,在此反应器内采用低温、长反应时间、高催化剂活性的操作条件对汽油进行改质,反应所需热量由重油提升管反应器生成的焦炭燃烧热提供。通过实现反应体系热平衡原理、催化汽油反应规律、组分选择性裂化机理以及反应深度控制原理的有机结合,促进

了氢转移、异构化和烷基化等反应并抑制了裂化等反应,从而使汽油的烯烃含量降低,芳烃和异构烃含量增加。

3 中试结果及工业应用

3.1 中型试验

中型试验在原料油处理量为 2 kg/h 的提升管催化裂化中试装置上进行。FDFCC 工艺中试的主要操作条件、产品构成及汽油的主要性质分别见表 2、表 3、表 4。

表 2 FDFCC 工艺中试条件

	重油管反应器	汽油管反应器
提升管出口温度/℃	515	400
催化剂活性	65	65
反应时间/s	2.3	3.3
剂油比	7.8	4.1

表 3 FDFCC 工艺产品构成 体积分数/%

	重油管反应器	汽油管反应器
干气	3.67	0.76
液化气	11.47	4.09
汽油	44.48	90.51
柴油	27.11	3.81
重油	4.06	—
焦炭	9.21	0.83

注:催化原料为中原常渣,催化剂为 CC-20D。

表 4 FDFCC 工艺汽油性质

	重油管反应器	汽油管反应器
密度/kg·m ⁻³	722.3	722.8
诱导期/min	671	> 1000
辛烷值		
MON	90.7	91.1
RON	81.0	81.4
硫质量分数/%	0.0832	0.0709
烯烃体积分数/%	52.3	22.6
饱和烃体积分数/%	29.8	49.9
芳烃体积分数/%	17.9	27.5
苯体积分数/%	1.1	1.2

从表 4 可以看出,FDFCC 工艺对催化汽油的改质效果非常显著,烯烃含量下降 29.7%,烷烃含量(主要为异构烷烃)增加 20.1%,芳烃含量增加 9.6%,硫含量下降 14.7%,改质汽油诱导期显著增加,马达法辛烷值(MON)和研究法辛烷值(RON)稍有增加,并且改质汽油的苯含量基本维持不变,芳烃

含量远远小于规定指标(40%)。可见,FDFCC 工艺生产的汽油能够满足新标准规定的汽油指标。

3.2 工业应用

FDFCC 工艺的首次工业应用是 2002 年 4 月在清江石化公司 12 万 t/a 的双提升管催化裂化工业生产装置和 50 万 t/a 的重油催化裂化装置上进行的,FDFCC 装置加工 50 万 t/a 重油催化裂化装置生产的汽油。应用结果表明,FDFCC 工艺操作稳定可靠,工艺参数调节灵活,工业数据基本上重复了中试的结果;催化汽油经汽油提升管反应器反应后烯烃体积分数可降低 30%,烷烃增加 19%,芳烃增加 11%,硫体积分数下降 20%,改质汽油诱导期显著增加,MON 和 RON 分别增加 0.4 和 0.6 个单位,苯体积分数增加 0.1%,芳烃体积分数为 25% 左右。并且,汽油提升管反应器产生的液化气中丙烯体积分数超过 50%,因此 FDFCC 工艺可以根据市场变化灵活调整产品方案,生产低烯烃汽油或低烯烃汽油/丙烯。

4 结论

①降低催化汽油烯烃含量的反应有氢转移、异构化和烷基化等二次反应,低温、长反应时间、高催化剂活性有利于这些反应的发生。

②FDFCC 工艺为催化汽油降烯烃二次反应提供了充分的条件,它采用双提升管反应器,为汽油降烯烃反应提供了一个独立的反应空间。汽油的改质反应与重油的催化裂化反应互不影响,可以根据反应机理的不同分别对改质反应与裂化反应加以控制。并且,2 个反应器中的进料均与高活性的再生催化剂接触,实现了催化剂使用的最优化。

③FDFCC 工艺能显著降低催化汽油的烯烃含量,汽油烯烃体积分数降低幅度为 20% ~ 30%,硫体积分数下降 15% 左右,改质汽油诱导期增加,MON 和 RON 略有增加,并且改质汽油的苯含量基本不变,芳烃含量远远小于规定指标。

参考文献

- [1] 王龙延,杨伯伦,刘现峰,等.[J].现代化工,2003,23(2):11-14.
- [2] 耿凌云,居荣富,吴之仁,等.灵活多效烃类催化裂化方法[P].CN 92105596.X,1995.
- [3] 林世雄.石油炼制工程(下册)[M].北京:石油工业出版社,1988. 3-30.
- [4] Voge H H. Catalysis [M]. New York: Reinhold, 1958.
- [5] Venuto P B, Habib E T. [J]. Catal Rev - Sci Eng, 1978, 18(1): 1-8.