

催化裂解法对油浆抽余油及其 掺炼油的应用研究

胡志诚, 杨基和*, 刘英杰

(常州大学江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室,
江苏常州 213164)

摘要:催化裂化油浆经胺类溶剂萃取分离后,对所得的抽余油及其掺炼油进行催化裂解,分别考察了反应温度、剂油比、空速对产品分布、目标产物产率和选择性的影响,确定最佳工艺操作条件。结果表明,抽余油具有良好的 DCC 性能,其最佳反应条件为剂油比 9.3,反应温度 570℃,空速 14.5 h⁻¹,在此条件下的产品分布为,重柴油 7.69%,轻柴油 8.24%,汽油 24.43%,液化气 34.12%,干气 15.17%,焦炭 10.35%。抽余油掺炼重油的比例应小于 20%。

关键词:抽余油;重油;掺炼;催化裂解

中图分类号:TE62

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0144-04

Application of deep catalytic cracking method in raffinate oil from slurry oil and blending crude oil

HU Zhi-cheng, YANG Ji-he*, LIU Ying-jie

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, Changzhou 213164, China)

Abstract: After the extraction separation of FCC slurry by amine, the deep catalytic cracking of raffinate oil from slurry oil and blending crude oil is performed. The influences of reaction temperature, ratio of solvent to oil and space velocity on the product distribution, the yield and selectivity of the targeted product are investigated. The obtained raffinate oil can achieve good DCC performance under the following conditions: 9.3 of catalyst to oil, 570℃ of reaction temperature and 14.5 h⁻¹ of space velocity. Under these conditions, the contents of heavy diesel oil, light diesel oil, gasoline, liquefied gas, dry gas and coke are 7.69%, 8.24%, 24.43%, 34.12%, 15.17% and 10.35%, respectively. The ratio of raffinate oil to crude oil should be less than 20%.

Key words: raffinate oil; heavy oil; blending; deep catalytic cracking

催化裂化油浆作为催化裂化装置分馏塔塔釜出来的含固体催化剂颗粒的重组分,主要作为锅炉燃料油使用,由于油浆中含有较多的芳烃组分,容易大量生焦,反应热负荷增加,处理量降低。采用胺类溶剂萃取抽提后,所得的抽余油含有大量饱和烃组分,可生产汽油、液化气等高附加值产品。唐治钊等^[1]采用糠醛溶剂抽提工艺,对所得的抽余油进行 FCC 反应,结果表明,液化气和汽油产率大大提高,催化裂化产品分布明显变好;旷俊杰等^[2]采用新型胺类复合溶剂对重质油进行萃取分离,可有效得到芳烃组分和可裂化组分;杜平安等^[3]考察脱沥青油(DAO)经一定的抽提条件处理后,萃取分离所得的抽余油具有良好的裂化性能,轻质油产率较高,焦炭产率较低,转化率有所提高。

催化裂解(deep catalytic cracking, DCC)是在酸性催化剂条件下,对石油产品进行高温裂解生产乙

烯、丙烯、丁二烯等低碳烯烃,并同时兼产轻质芳烃的过程。袁起民等^[4]考察大庆蜡油催化裂解反应的产品分布情况,并指出丙烯是由原料和汽油裂解共同作用的结果;陈新国等^[5]考察反应温度对大庆蜡油裂解产物的影响,指出随着反应温度的升高,乙烯的产率增加,丙烯和丁烯的产率先增加后减少,可以得出最佳反应温度;李丽等^[6]根据建立的集总动力学,预测原料产率、产品分布随操作条件的变化趋势,得到 DCC 宜采用高温、短油气停留时间的操作方式。

本文中采用课题组前期研制^[7]的胺类溶剂对油浆进行溶剂萃取分离,所得的抽余油饱和烃组分含量较高,在固定流化床(FFB)装置对其进行催化裂解,考察不同重时空速、剂油比和反应温度对产品分布的影响,并与掺炼油的产品分布进行对比,尤其是汽油、液化气产率的变化,确定最佳掺炼比。

收稿日期:2014-10-17

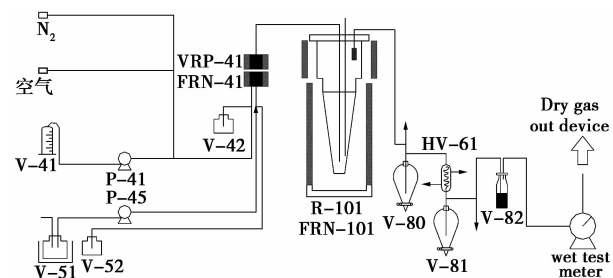
基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(BM2012110)

作者简介:胡志诚(1990-),男,硕士生;杨基和(1955-),女,教授,主要从事石油加工方面的研究,通讯联系人,yangjihe@cczu.edu.cn。

1 实验

1.1 实验装置

采用固定流化床(fixed fluid bed, FFB)装置进行 DCC 实验,其工艺流程如图 1 所示。



V-41—水计量槽;V-42—储水槽;V-51—原料油计量槽;

P41—水泵;P-51—油泵;VRP-41—水蒸气盘管;

FRN-41—预热器;FRN-101—反应加热器;V-80—重油接收瓶;

V-81—轻油接收瓶;HV-61—冷却器;V-82—液化气吸收瓶

图 1 FFB 装置工艺流程示意图

1.2 原料

本实验所用油浆为镇海炼化公司提供,采用自行设计的油浆综合利用装置,油浆和溶剂经抽提温度 80℃,溶剂与油浆质量比 2:1,萃取分层所得的抽余油收率 20.58%,抽提油收率 79.42%。油浆、抽余油、抽提油及石蜡基重油基本性质见表 1。

由表 1 可知,催化裂化油浆闪点、残炭值高,且密度、动力黏度较大,芳香分含量高,化学反应速率较慢且容易生焦,不易裂解;其抽提分离所得的抽余油与油浆相比,密度、动力黏度、残炭值减小,芳烃组分质量分数减小至 30.35%,饱和组分有所增加,原料裂解性能有所提高,而油浆中的催化剂颗粒可以转移到芳烃组分中,省去昂贵的固体分离设备及苛

(上接第 143 页)

改造,已经成为当前解决 PX 供需矛盾的重要方法。PX 结晶分离技术由于其能耗低、投资省的特点,特别适合对现有 PX 吸附生产装置进行扩能改造。另外,装置扩能方式也十分灵活,结晶分离法工艺流程简单,无需使用吸附剂解析剂,全部采用成熟的定型设备,扩能幅度主要取决于增加的结晶器个数。

参考文献

- [1] Kirk-Othmer. Encyclopedia of chemical technology [M/OL]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001. [2008-02-18]. <http://www.mrw.interscience.wiley.com/kirk>.
- [2] BP Corporation North America Inc. Energy efficient process for pro-

表 1 油浆、抽余油、抽提油、重油性质

项目	油浆	抽余油	抽提油	重油	试验方法
密度(20℃)/ (g·cm ⁻³)	0.9978	0.9743	1.0614	0.8367	GB 261—1991
动力黏度(80℃)/ (mPa·s ⁻¹)	56.23	31.97	225.53	15.55	GB 11137—89
开口闪点/℃	268	218	279	207	GB 267—1988
凝点/℃	17	28	32	39	GB 510—1991
残炭/%	8.57	5.44	32.83	3.23	SH/T 0170—92
四组分质量分数/%					SH/T 0509—92
饱和分	36.85	58.52	8.68	66.14	
芳香分	58.83	30.35	84.37	17.52	
胶质+沥青质	4.32	11.13	6.95	16.34	

刻的分离操作条件;重油为大庆减压瓦斯油,是石蜡基质原油,其特点是密度较小、含蜡量较高,凝点高,含硫、含胶质量低,具有很好的 DCC 性能。抽余油 DCC 性能介于油浆和重油之间,抽提油富含芳烃组分,可考虑通过催化加氢制备环保芳烃油。

1.3 实验条件

FFB 装置实验条件如下:油预热器温度 440℃,保温控温 80℃,催化剂再生温度 650℃,雾化水速 6 g/min,汽提水速 12 g/min,反应压力为 2 MPa,反应温度、进油量、进油时间视具体情况而定。催化剂为 CIP-2 型,装填量 100 g。平衡剂与新鲜剂按质量比 2:1 配比,基本性质见表 2,测试标准为 GB/T 19587—2004。

表 2 催化剂基本性质

比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	微孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
147.9581	0.048327	3.45227

ducing high purity paraxylene;US,6565653[P].2003-05-20.

- [3] Standard Oil Company. Process for the recovery of paraxylene;US,3177265[P].1965-04-06.
- [4] Chevron Research Company. *p*-xylene process;US,3467724[P].1969-09-16.
- [5] Krupp Koppers GmbH. Process for making *p*-xylene with a purity of more than 99.8% by weight;US,5055630[P].1991-10-08.
- [6] Maruzen Sekiyu Kabushiki Kaish. A process and apparatus for manufacturing high purity *p*-xylene;GB,949161[P].1964-02-12.
- [7] Befs Prokem S A. Process for the purification of organic products by fractionated crystallization at a variable circulation rate;US,6454853[P].2002-09-24.
- [8] Technology G T C Corporation. Paraxylene production [R/OL]. Houston, Texas;GTC Technology Corporation,2001. [2008-02-18]. [http://www.gtchouston.com/articles/Paraxylene Production.pdf](http://www.gtchouston.com/articles/Paraxylene%20Production.pdf). ■

1.4 实验处理

将重油和轻油产品按照沸点不同进行常减压蒸馏,初馏点至 205℃ 为汽油馏分;205 ~ 350℃ 为轻柴油馏分;350℃ 以上为重柴油馏分;干气计算通过理想气体状态方程,将体积换算成质量;焦炭采用 GQ-2C 定碳仪分析^[8]。

2 结果与讨论

2.1 抽余油 DCC 反应条件考察

2.1.1 反应温度的影响

反应条件如下:剂油比 9.0,重时空速 14.0 h⁻¹,反应温度 530 ~ 590℃,考察不同反应温度对产品分布、目标产物产率和选择性的影响见图 2。随着反应温度的上升,干气、焦炭的产率上升,汽油、轻柴油和重柴油的产率降低,液化气的产率先上升后降低,在 570℃ 时,达到最大值 33.96%,但当温度过高时,液化气发生二次反应,发生深度裂解,目标产物产率下降,总转化率上升,目标产物产率(轻柴油+液化气+汽油)在 570℃ 时为最大值 66.43%,目标产物选择性在 570℃ 后迅速下降,因此选择最佳反应温度为 570℃。

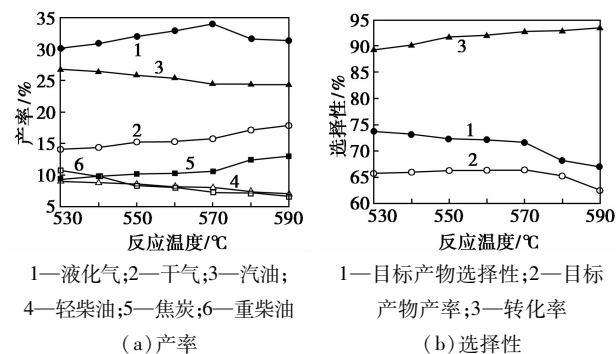


图 2 反应温度的影响

2.1.2 剂油比的影响

反应条件如下:反应温度 570℃,重时空速 14.0 h⁻¹,剂油比 7.0 ~ 13.0,考察不同剂油比对产品分布、目标产物产率和选择性的影响,见图 3。随着剂油比的增加,重柴油、轻柴油和汽油的产率降低,干气、焦炭的产率增加,液化气的产率先上升后降低,这是由于剂油比增加,有利于增加反应活性和深度,提高反应的转化率,但若剂油比过大,反应易发生深度裂解,生成的干气和焦炭的量偏多。转化率降低,目标产物产率先上升后降低,在剂油比为 9.3 处达到最大值 66.76%,选择性在 9.3 后呈迅速下降趋势,综上,最佳剂油比为 9.3。

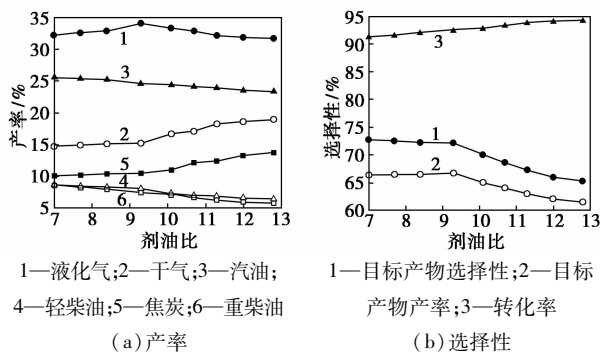


图 3 剂油比的影响

2.1.3 重时空速的影响

反应条件如下:剂油比 9.3,反应温度 570℃,空速 12.5 ~ 17.5 h⁻¹,考察空速对产品分布、目标产物产率和选择性的影响,见图 4。由图 4 可知,目标产物产率在 14.5 h⁻¹ 处达到最大值 66.79%。随着空速的增加,液化气产率先增加后减小,当空速小于 14.5 h⁻¹,反应时间增加可以促进反应的进行,提高反应的转化率,重时空速的大小表示反应时间的长短,空速越大,停留时间越短,反应深度降低;当空速大于 14.5 h⁻¹,导致过度裂解的发生,液化气转变成干气和焦炭的量增加,目标产物产率下降,干气和焦炭产率大大增加,产品分布变差,选择最佳空速为 14.5 h⁻¹。

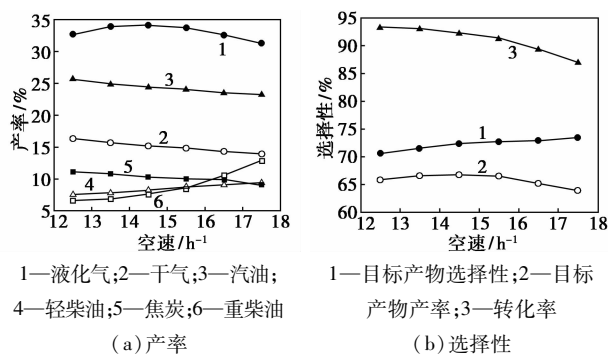


图 4 空速的影响

综上所述,油浆抽余油 DCC 反应的最佳操作条件为反应温度 570℃,剂油比 9.3,重时空速 14.5 h⁻¹,产品分布如表 3。

表 3 抽余油最佳反应条件下的产品分布 %

项目	重柴油产率	轻柴油产率	汽油产率	液化气产率	干气产率	焦炭产率	目标产物产率	转化率
抽余油	7.69	8.24	24.43	34.12	15.17	10.35	66.79	92.31

2.3 重油掺炼抽余油裂解性能考察

工业上渣油以一定的比例掺入到减压馏分油中

进行 DCC 反应,由表 1 可知,由于油浆抽余油和重油密度、闪点、饱和烃含量等主要性质基本接近,故考察抽余油掺炼重油作为 DCC 原料的产品分布情况。在石蜡基重油催化裂解的最佳操作条件下,考察产品分布及目标产物与掺炼比的关系如图 5。由图 5 可知,抽余油掺入比例对催化裂解有显著的影响,随着掺炼比的增加,液化气和干气的产率降低,汽油、轻柴油、重柴油和焦炭的产率增加,目标产物产率呈下降趋势,在掺炼比为 20% 处,液化气产率下降幅度较大。这是由于随着抽余油掺入量的增加,掺炼油的芳烃组分不断增加,芳烃首先覆盖催化剂表面,反应速率很慢,不易脱附,容易生成焦炭阻碍其他烃类裂解反应的发生,使汽油裂解成液化气和干气的量明显减少^[9],因此选择 20% 为最佳掺炼比。重油、掺炼油、抽余油在此条件下的产品分布如表 4。

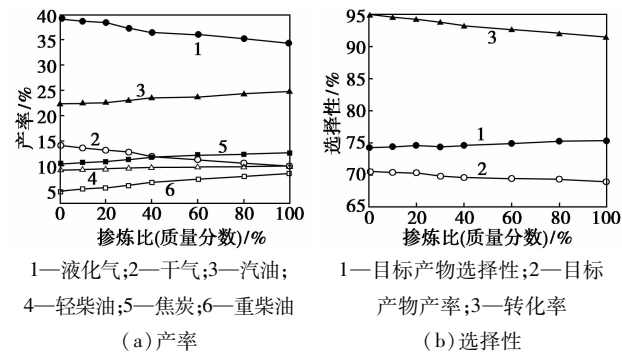


图 5 抽余油掺炼比对 DCC 产品分布的影响

表 4 重油、掺炼油、抽余油的产品分布 %

项目	重油	掺炼油	抽余油
液化气产率	39.16	38.44	35.26
汽油产率	22.34	22.55	23.24
轻柴油产率	9.12	9.37	9.76
干气产率	14.09	13.08	12.28
焦炭产率	10.37	10.84	12.65
重柴油产率	4.92	5.72	6.81
目标产物产率	70.62	70.36	68.26
转化率/%	95.07	94.28	93.19

2.4 产品性质

抽余油在最佳工艺条件和掺炼比为 20% 条件下,汽油产品的辛烷值和柴油产品的十六烷值见表 5。辛烷值是评定汽油抗爆性能的重要指标,通过研究法测定抽余油、掺炼油和石蜡基重油 DCC 反映汽油产品辛烷值接近 90,具有良好的抗爆性能。

十六烷值是指柴油抵抗爆震的能力的重要指标,抽余油十六烷值为 34,石蜡基重油 DCC 反应柴油的十六烷值提高 3.0,20% 掺炼油十六烷值指标接近于石蜡基重油。

表 5 DCC 汽油和柴油的主要性质

项目	汽油辛烷值 (RON)	柴油十六烷值
抽余油	90.0	34.0
掺炼油	89.8	36.2
石蜡基重油	89.8	37.0

3 结论

通过考察,可以得到以下结论。

(1) 油浆经胺类溶剂萃取分离后,所得的抽余油饱和烃质量分数增加,芳香烃质量分数降低,裂解性能有所改善。

(2) 研究得到的抽余油 DCC 工艺最佳操作条件为:剂油比 9.3,反应温度 570℃,重时空速 14.5 h⁻¹。在此条件下的产品分布为重柴油 7.69%,轻柴油 8.24%,汽油 24.43%,液化气 34.12%,干气 15.17%,焦炭 10.35%,目标产物产率 66.79%,转化率 92.31%。

(3) 抽余油掺炼重油的最佳比例为 20%,在重油 DCC 最佳操作条件下,汽油产品的辛烷值基本接近,柴油产品的十六烷值略低。

参考文献

- [1] 唐治飏,唐克,李晓欧,等. 润滑油糠醛精制—催化裂化回炼油抽提组合工艺(V)[J]. 润滑油,2003,18(3):9-13.
- [2] 旷俊杰,杨基和,刘英杰,等. 催化裂化回炼油溶剂精制新工艺的研究[J]. 精细石油化工,2011,28(6):52-54.
- [3] 杜平安,任满年,应卫勇,等. 脱沥青油及其糠醛抽余油的催化裂化性能研究[J]. 石油炼制与化工,2011,42(12):11-15.
- [4] 袁起民,龙军,谢朝钢,等. 重油催化裂解过程中丙烯和干气的生成历程[J]. 石油学报,2014,30(1):1-6.
- [5] 陈新国,徐春明,高金森,等. 大庆蜡油催化裂解反应动力学研究[J]. 石油大学学报:自然科学版,2002,26(3):81-83.
- [6] 李丽,高金森,徐春明,等. 重油催化裂解集总动力学模型研究[J]. 现代化工,2006,26(2):338-341.
- [7] 杨基和,徐鹤,华秋平,等. 催化裂化油浆综合利用途径新探[J]. 江苏工业学院学报,2004,16(4):20-23.
- [8] 徐鹤,杨基和. 化学工程与工艺专业实验[M]. 北京:中国石化出版社,2007:87-88.
- [9] 林世雄,徐春明,高金森. 石油炼制工程[M]. 北京:中国石化出版社,2009:240-241. ■