

文章编号:1673-5005(2006)03-0109-04

汽油在不同碳含量半再生催化剂上的降烯烃规律研究

袁裕霞, 杨朝合, 山红红, 张建芳, 韩忠祥

(中国石油大学 重质油国家重点实验室, 山东 东营 257061)

摘要:采用不同碳含量的半再生催化裂化催化剂,考察了催化裂化汽油在不同温度、剂油比等条件下的反应规律。结果表明,催化裂化汽油降烯烃较理想的条件为反应温度 400 ℃、催化剂上焦炭的质量分数小于 0.5%、尽量大的剂油比。

关键词:流化催化裂化; 汽油; 降烯烃; 收率

中图分类号:TE 624.4 **文献标识码:**A

Study on olefins reduction of gasoline on FCC semi-regenerated catalysts with different coke content

YUAN Yu-xia, YANG Chao-he, SHAN Hong-hong, ZHANG Jian-fang, HAN Zhong-xiang

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, China)

Abstract: The reactions of olefins in FCC gasoline on FCC semi-regenerated catalysts with different coke content after burning in oxygen, and the reactions under different reaction conditions such as temperature, the ratio of catalyst to oil and so on, were studied. The results show that using the catalyst with the temperature of 400 ℃, mass fraction of coke remaining less than 0.5%, the ratio of catalyst to oil as large as possible can effectively reduce the content of olefins, and keep high gasoline yield and the ideal composition of the upgraded gasoline.

Key words: FCC; gasoline; olefin reduction; yield

汽油中烯烃含量过高^[1-2]的负面影响主要表现在:(1)烯烃稳定性差,使汽油安定性变差,诱导期变短,易生成沉淀物堵塞喷嘴,影响汽油的充分燃烧;(2)烯烃的挥发性强,雷德蒸汽压(RVP)较高,光化学反应活性很高,易与NO_x混合,经太阳的紫外线照射形成有毒的光化学烟雾,对大气臭氧层起破坏作用。流化催化裂化(FCC)汽油降烯烃工艺技术包括MIP(maximizing iso-paraffins)工艺^[3]、灵活多效催化裂化工艺(FDFCC)^[4]、多产柴油和液化气(MGD)工艺^[5]、两段提升管催化裂化(TSRFCC)工艺^[6]、辅助提升管工艺(ARFCC)^[7]等。降烯烃的关键是促进氢转移、异构化、芳构化反应^[8]。笔者考察烯烃在含有一定焦炭的半再生催化剂上的反应规律,以指导降烯烃催化剂和降烯烃技术的开发。

1 实验

实验装置由一个微型固定床反应器和一台改造

后的Aglient 4890D色谱仪组成^[9]。反应器内径为1.5 mm,实验时采用微量注射器将原料脉冲注入,在恒定流速的载气流中进入反应器并与催化剂接触进行裂化反应,对反应产物进行气相色谱分析。

实验用的原料是取自胜华炼油厂催化裂化装置的催化裂化汽油,研究法辛烷值(RON)计算值为92.1,在气相色谱仪上,采用高效毛细管色谱柱分析其族组成,结果见表1。催化剂为周村催化剂厂生产的ZC-7300催化剂的平衡剂,也是从胜华炼油厂催化裂化装置取得。不同碳含量的半再生催化剂的制备如下:先进行固定流化床催化反应实验得到碳含量较高的待生催化剂(碳质量分数为2.5%),然后对该待生催化剂进行控制半再生实验,控制通入氧气量和烧碳时间,得到不同碳含量的催化剂(即半再生催化剂),由燃烧-气相色谱定碳仪测定催化剂上的碳含量,实验采用的催化剂上的碳含量分别为0,0.5%,0.9%,1.3%。催化剂的微反活性由MRCS-8010重

收稿日期:2005-09-13

作者简介:袁裕霞(1979-),女(汉族),山东临沂人,硕士,主要从事催化裂化方面的研究。

油微反装置测定,结果如表2所示。

表1 催化裂化汽油原料族组成 %

项目	正构烷烃	异构烷烃	环烷烃	烯烃	芳烃	总计
C ₄	0	0	0	0.20	0	0.20
C ₅	0.68	5.07	0	10.78	0	16.53
C ₆	0.58	5.94	1.4	10.48	0.32	18.72
C ₇	0.92	4.5	2.69	9.93	2.08	20.12
C ₈	1.25	3.71	2.16	6.00	6.05	19.17
C ₉	0.29	2.97	2.29	2.76	6.94	15.25
C ₁₀	0.28	2.57	0.31	0.40	3.7	7.26
C ₁₁	0.15	1.71	0.26	0	0.37	2.49
其他	-	0.26	-	-	-	0.26
总计	4.15	26.73	9.11	40.55	19.46	100

表2 半再生催化剂的碳含量及微反活性

催化剂名称	催化剂上碳质量分数 w/%	微反活性 φ/%
A	0	57.2
H	0.5	48.6
I	0.9	42.8
J	1.3	36.9

2 结果及其分析

在不同的条件(催化剂的碳含量、反应温度、剂油比)下考察了汽油在半再生催化剂上的反应。油气的停留时间约为15 ms。烷烃的反应较烯烃困难,为考察烷烃的反应情况,在在线脉冲反应色谱实验装置上,对500℃下正十二烷、正庚烷在不同积炭催化剂上的反应进行了研究。实验中催化剂的装量为14 mg,色谱载气流速为28 mL/min,脉冲进样量为1 μL。

(1) n -C₁₂在不同积炭量催化剂上的裂化反应。实验结果表明,脉冲的十二烷转化率很低,在平衡剂、半再生剂和待生剂上的转化率分别为17.2%,12.3%和7.80%(积炭量忽略不计),并且产物主要是C₃,C₄和C₅。C₃,C₄的收率之和分别为6.01%,2.54%和0.355%,C₅的收率分别为1.61%,0.628%和0.128%。其他产物品种多,但每种产物的量都很少。

(2) n -C₇在不同积炭量催化剂上的裂化反应。在相同条件下,对正庚烷在3种不同积炭量催化剂上的转化情况进行了研究,结果表明,正庚烷的转化率非常低,在3种催化剂上的转化率都在2%以下。裂化产物仍然以C₃,C₄为主,平衡剂、半再生剂和待生剂3种催化剂上C₃+C₄的收率分别为0.38%,0.29%和0.026%。

比较来看,正十二烷在这3种催化剂上裂化的转化率是正庚烷的5倍以上,说明正十二烷的裂化速率比正庚烷的裂化速率快得多。实际上,烃的链长度对其裂化反应的活化能是有影响的,链越长,中间C—C键的键能越小,也就越容易发生裂化反应。

对于汽油的催化裂化实验,汽油原料中大分子烷烃含量不高,且裂化反应在半再生催化剂上进行,催化剂上残留一定量的焦炭,所以汽油中的烷烃转化又会受到限制。因此,实验中认为汽油原料中的烷烃不发生反应。

2.1 反应温度及焦炭含量对汽油降烯烃的影响

2.1.1 汽油收率

表3给出了在不同碳含量的催化剂上、不同温度条件下汽油的收率情况。其中汽油收率以碳数大于5的烃化合物在总的产物中的比例来计算,计算公式如下:

$$\eta = \frac{\sum_{i=5-12} w(C_i)}{\sum_{j=1-12} w(C_j)} \quad (1)$$

其中,C表示烃类化合物; i,j 表示烃化合物的碳数。

表3 FCC汽油在不同温度和催化剂H改质后的收率

催化剂H上碳质量分数 w/%	汽油收率 η/%			
	500℃	450℃	400℃	300℃
0	86.7	93.0	95.2	98.0
0.5	93.4	93.9	96.8	98.6
0.9	93.0	94.8	97.2	98.9
1.3	93.6	95.7	97.6	98.7

由表3可以看出,在相同的催化剂上,汽油的收率随着温度的升高而降低。原因在于温度越高,汽油中的烯烃发生裂化反应越剧烈,烯烃裂化反应的产物主要是C₅以下的小分子烃类,以气体形式存在而降低汽油的收率;在相同的温度条件下,汽油收率随着催化剂上碳含量的增加而增加。催化剂上碳含量越高,催化剂的活性越低,越不利于烃类的各种反应,裂化反应也不例外。这对保持汽油的收率有利,但对降烯烃不利。

2.1.2 降烯烃效果

汽油降烯烃的效果以改质前后汽油中的烯烃含量的差值来表示。图1中给出了FCC汽油在不同碳含量的催化剂上、不同反应温度条件下经过反应改质后烯烃含量降低的情况。

由图1可以看出,温度相同时,随着催化剂上碳含量的增加,汽油改质后烯烃降低的幅度大大减小,催化剂上碳含量为0时,汽油经过改质后烯烃降低约20个百分点,当催化剂上碳含量增加到0.5%后,烯烃仅降低10个百分点左右。积炭覆盖在催化剂的活性中心上,使催化剂的活性和选择性下降,随着积炭的增加,催化剂的活性和选择性下降越大,对烯烃的各种反应都不利。因此,烯烃降低的幅度就越小。

对于相同碳含量的催化剂,改质汽油烯烃降低的程度随温度变化不是很明显,但是从图中仍然可

可以看出,在反应温度为 400 °C 左右时烯烃降低的幅度最大。这是综合考虑烯烃降低的绝对量和汽油收率的结果:温度高时,裂化反应较活跃,产生了较多的不属于汽油组分的 C₃ 和 C₄,大幅度转化烯烃的同时汽油收率也大大降低(表 3),所以,高温时改质后汽油中的烯烃的相对含量不一定是最小。

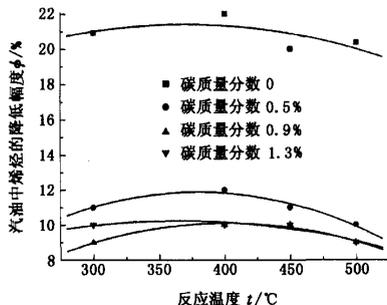


图1 在不同催化剂下 FCC 汽油烯烃含量随温度的变化

在本实验条件下,温度为 400 °C 左右时,既能保证较高的汽油收率,又能最大程度地降低汽油中的烯烃含量,使改质后的汽油烯烃含量达到最低,是较理想的温度条件。在工业装置上,虽然温度不一定与该温度符合,但是降烯烃的变化趋势应该是一致的。

2.1.3 氢转移反应与裂化反应

烯烃在催化裂化条件下,主要发生分解(裂化)反应、异构化反应、氢转移反应以及芳构化反应等。各反应都能不同程度地降低汽油中的烯烃含量,但是对汽油的质量、收率等方面的影响又不相同。裂化反应影响汽油收率,单纯的异构化反应不能降烯烃,直接从烯烃进行的氢转移反应会降低汽油的辛烷值。烷烃不参加反应,芳烃的稳定性也很高,可以认为所有的转化都是烯烃参与的结果。

反应条件对于烯烃发生的各种反应的影响程度可采用各种反应的选择性来分析。定义 C₁~C₄ 烃化合物的产量与转化掉的烯烃量的比值为裂化反应的选择性(S_C);烷烃的增加量与转化掉的烯烃量的比值为氢转移反应的选择性(S_H)。

图 2 和图 3 示出了裂化反应选择性与氢转移反应选择性随温度和催化剂上焦炭含量的变化情况。

从图 2 可以看出,在烯烃转化的过程中,裂化反应的选择性随着温度的升高而升高。在催化裂化过程中,裂化反应的反应速度非常快,可以看作是不可逆反应,因此裂化反应只受动力学(反应速度)的影响,温度升高,反应速度加快,所以裂化反应的选择性升高。

在相同的温度下,裂化反应的选择性整体上随着碳含量的升高呈先升高后降低的趋势。在不含焦炭的催化剂上 C₁~C₄ 的产量较大,但同时高的催化剂活性也促进其他的氢转移、异构化等反应,且烯烃的降低程度也很大,因此,相对来说,裂化反应的选择性不是最高。当催化剂上碳含量达到一定值时,各反应都受到抑制,裂化反应属于单分子反应,酸性中心的数目与裂化反应有着直接的关系^[10]。总体上来看,高温和催化剂上有少量的积炭可使裂化反应的选择性达到最大。

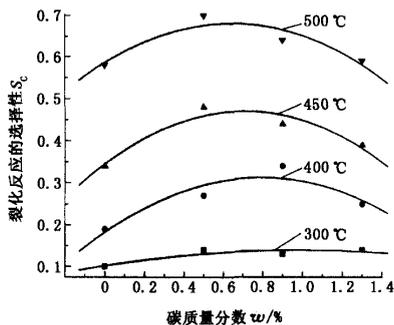


图2 裂化反应的选择性随温度和催化剂上碳含量的变化

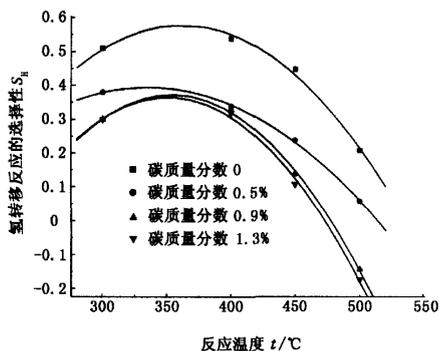


图3 氢转移反应的选择性随温度和催化剂上碳含量的变化

对于氢转移反应,其选择性随着温度的升高先略有升高后急剧下降(图 3)。在相同的反应温度下,随着催化剂上碳含量的增加,氢转移反应的选择性先是急剧减小,当碳含量在 0.5% 以上时,变化不大。

从热力学方面来看,氢转移反应是放热反应。温度越高,越是抑制放热反应的进行,氢转移反应的选择性相应地降低。但是从动力学方面来看,温度越高,反应速度越大,转化的也就越多。因此,在温度不太高(350~400 °C)时,氢转移反应的选择性达到最大值。因此,单纯的从促进氢转移反应来讲,较低的

反应温度(400 ℃左右)、碳含量较少的催化剂有利于提高氢转移反应的选择性。

2.2 剂油比对汽油降烯烃的影响

在其他条件不变的情况下,改变催化剂的装填量来改变反应的剂油比,得到改质后汽油中的烯烃含量随催化剂装填量的变化,如图4所示。

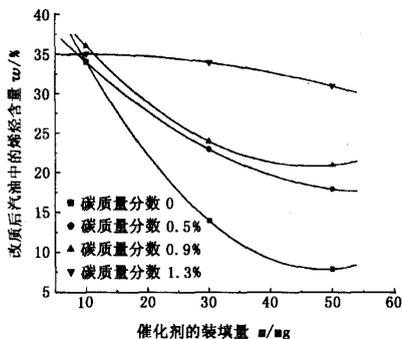


图4 剂油比对改质后汽油中的烯烃含量的影响

由图4可以看出,改质后的汽油中烯烃量都是随着催化剂的装填量增加而降低,而且降低幅度很大,最后趋于平缓。

催化剂装填量增加,在进料量不变的前提下,该反应的剂油比就会增加。这就会为裂化反应提供了更多的活性中心,原料分子有更多的机会与催化剂的活性中心接触并发生反应,在这一点上,裂化反应和氢转移、异构化等反应的机会应该是均等的。但另一方面,在本实验条件下,反应的进料属于脉冲式进料,汽油进料量固定在1 μL ,反应器内催化剂的装填量增加,相当于油气在反应器内的停留时间延长,这又为氢转移、异构化等较裂化反应慢的各类反应提供了有利条件。实验结果中 C_3 和 C_4 的产率增加幅度并没有烯烃降低的幅度大,这也说明了大剂油比有利于更大程度地促进氢转移、异构化等反应。

3 结论

(1)催化剂上的碳质量分数越小,剂油比越大,降烯烃的幅度越大。

(2)反应温度在400 ℃左右,催化剂上含有少许焦炭(不超过0.5%)时,降烯烃反应以氢转移方式为主,裂化为小分子的比率不大。

参考文献:

[1] 乔莉. 我国汽、柴油清洁化进程的探讨[J]. 石油化工高等学校学报, 2001, 14(3): 40-44.

QIAO Li. Discussion on the improvement of cleaning gasoline and diesel in china[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2001, 14(3): 40-44.

[2] 王德盛. 新标准汽油的挑战及对策[J]. 天然气与石油, 2000(3): 56-59.

WANG De-sheng. The challenge and countermeasure of new standard gasoline[J]. Natural Gas and Oil, 2000(3): 56-59.

[3] 许友好, 张久顺, 龙军. 生产清洁汽油组分的催化裂化新工艺 MIP[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(8): 1-5.

XU You-hao, ZHANG Jiu-shun, LONG Jun. A modified FCC process MIP for maximizing iso-paraffins in cracked naphtha[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2001, 32(8): 1-5.

[4] 刘显. 灵活双效催化裂化(FDFCC)工艺的工程设计及工业应用[J]. 炼油设计, 2002, 32(8): 24-28.

LIU Yu. Engineering design and commercial application of flexible dual-function catalytic cracking process[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2002, 32(8): 24-28.

[5] 钟孝湘, 张执刚, 黎仕克, 等. 催化裂化多产液化气 and 柴油工艺技术的开发与应用[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(11): 1-5.

ZHONG Xiao-xiang, ZHANG Zhi-gang, LI Shi-ke, et al. Development and application of MGD technology for producing more LPG and LCO[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2001, 32(11): 1-5.

[6] 李正, 张建芳, 山红红, 等. 两段提升管催化裂化新技术的开发II: 提高轻质产品收率、降低催化汽油烯烃含量[J]. 石油学报(石油加工), 2001, 17(5): 26-30.

LI Zheng, ZHANG Jian-fang, SHAN Hong-hong, et al. Development of two-stage riser FCC technology II: increase of the light fraction yield and decrease of the olefin content in gasoline[J]. Acta Petroli Sinica (Petroleum Processing Section), 2001, 17(5): 26-30.

[7] 杨朝合, 郑俊生, 钮根林, 等. 重油催化裂化反应工艺研究进展[J]. 炼油技术与工程, 2003, 33(9): 1-5.

YANG Chao-he, ZHENG Jun-sheng, NIU Gen-lin, et al. Research progress on RFCC reaction process[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2003, 33(9): 1-5.

[8] 陈俊武, 曹汉昌. 催化裂化工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 1995: 112-133.

[9] YUAN Yu-xia, YANG Chao-he, SHAN Hong-hong, et al. The influence of FCC catalyst with different coke deposition on the reaction mechanism of olefins in gasoline[J]. Prepr Pap -ACS, Div Fuel Chem, 2004, 49(2): 557-559.

[10] BUCHANAN J S, SANTIESTEBAN J G. Mechanistic considerations in acid-catalyzed cracking of olefins[J]. Journal of Catalysis, 1996, 158: 279-287.

(编辑 刘为清)