

文章编号:1673-5005(2007)01-0118-04

两段提升管催化裂解多产丙烯研究

李春义, 袁起民, 陈小博, 杨朝合, 山红红, 张建芳

(中国石油大学 重质油国家重点实验室, 山东 东营 257061)

摘要:在分析两段提升管催化裂化特点的基础上,提出了重油两段催化裂解多产丙烯兼顾汽油和柴油生产的技术思路,以大庆常渣为原料,采用专门研制的 LTB-2 催化剂,在提升管反应装置上进行了实验。结果表明,在实验条件下,大庆常渣经两段提升管催化裂解反应,在丙烯收率达到 22% 的情况下,干气收率只有 5.37%,总液收率仍然可以超过 82%,并且汽油的烯烃含量低、芳烃含量高,为高辛烷值汽油调和组分;生成的柴油密度在 890 kg/m^3 左右,计算十六烷值在 30 左右,与通常的催化柴油性质相当。重油经两段提升管催化裂解,可在多产丙烯的同时,兼顾汽油和柴油的生产。

关键词: 两段提升管; 催化裂解; 丙烯

中图分类号: TE 624.41 **文献标识码:** A

Maximizing yield of propylene by two-stage riser catalytic pyrolysis of heavy oil

LI Chun-yi, YUAN Qi-min, CHEN Xiao-bo,
YANG Chao-he, SHAN Hong-hong, ZHANG Jian-fang

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

Abstract: The characteristics of the two-stage riser catalytic cracking that strengthen the catalysis to reduce the yield of dry gas are favorable for maximizing propylene yield of heavy oil pyrolysis. The experimental results show that using the special catalyst of LTB-2, the yield of propylene reaches 22%, the yield of the dry gas is only 5.37% and the total liquid yield is more than 82% when the first stage riser is fed with Daqing atmospheric residue and the second is fed with the mixture of the gasoline and the remaining heavy oil from the first-stage reaction. The gasoline from the second stage contains less than 24% olefins and more than 50% aromatics, and is high octane number component. The density and calculated cetane number of the diesel are 890 kg/m^3 and about 30 respectively. These properties are also acceptable. Thus, the technology of two-stage riser catalytic pyrolysis of heavy oil can maximize propylene yield without the cost of light oil quality.

Key words: two-stage riser; catalytic pyrolysis; propylene

两段提升管催化裂化是在理论分析计算和实际提升管采样分析的基础上,经过大量的室内实验而开发出的新型催化裂化工艺技术。该技术的核心思想是分段反应、催化剂接力、短反应时间和大剂油比^[1-3]。一段进新鲜原料,二段进回炼油和回炼油浆,实现分段反应。每段反应都要严格控制反应时间,在目的产物收率最大时,适时终止反应,因而每

段提升管的反应时间大为缩短。由于两段提升管每段进料都与高活性的再生剂接触并反应,且催化剂两路循环,从而实现了催化剂接力和剂油比的提高。目前两段提升管催化裂化催化剂已经在辽河石化、锦西石化、长庆石化、玉门石化等 9 家公司得到了成功应用,取得了良好的经济效益^[4]。丙烯是重要的基本有机化工原料,主要来源于石脑油蒸气裂解和

收稿日期:2006-10-09

基金项目:中国石油天然气股份有限公司重点资助项目(040401-02-04)

作者简介:李春义(1969-),男(汉族),吉林柳河人,教授,博士,从事石油加工工艺与催化剂方面的科研与教学工作。

催化裂化过程。以重油为原料,经催化裂化/裂解多产丙烯近年来受到广泛重视,但就目前的情况看,仍然存在着丙烯收率与轻油质量之间的矛盾,丙烯收率高,则轻油质量,尤其是柴油质量难以保证^[5-6]。在客观分析和研究丙烯生成规律以及两段提升管催化裂化工艺技术特点的基础上,笔者提出采用两段提升管催化裂解多产丙烯兼顾汽油和柴油生产的技术路线,并进行配套催化剂的研究。

1 实验

1.1 实验方法

催化裂解实验是在两段提升管装置上进行的,其流程示意图参见文献[3]。实验过程中将原料由预热炉加热到预定温度,由齿轮泵输入到提升管底部的喷嘴中,与高温水蒸气混合、雾化后被喷入提升管,与从再生器来的高温再生剂接触、混合并反应。在提升管顶部油气与催化剂分离,待生剂经过汽提后,由气升气经气升管送入再生器再生,油气经二级冷凝分离成裂化气和液体产物。将得到的液体产品进行实沸点蒸馏,低于 205 ℃ 的馏分为汽油馏分,205 ~ 250 ℃ 为柴油组分,剩余的为重油组分。将经实沸点蒸馏得到的汽油和重油馏分混合后作为二段提升管的进料。两段提升管总的反应结果根据一段产物分布、二段产物分布和进料量归一计算得到。

1.2 原料性质

实验所用原料的饱和分和氢含量高,胶质、沥青质、残炭、硫、氮、镍和钒含量低(表 1)。对于催化裂解多产丙烯而言,要求气体的收率高,而且气体的氢含量高,因而,高氢含量的原料是多产丙烯的物质保障。另外,要多产丙烯,操作条件比普通催化裂化苛刻,原料的重金属含量低,有利于保持催化剂的活性、稳定性和选择性。实验所选择的大庆常压渣油,应该说是非常理想的催化裂解多产丙烯的原料。

表 1 大庆催化原料的性质

元素质量分数 $w_1/\%$				金属元素含量 $c/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		
C	H	S	N	V	Ni	
86.54	13.00	0.13	0.26	0.09	5.14	
康氏残炭		密度(20℃)		四组分 $w_2/\%$		
$w_c/\%$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$		饱和分	芳香分	胶质	沥青质
1.07	0.8954		58.98	24.57	16.33	0.12

1.3 催化剂的性质

专门制备了用于两段提升管催化裂解多产丙烯或生产乙烯和丙烯的催化剂 LTB-2,其主要物性指标如表 2 所示。该催化剂具有适宜的重油转化率

力,丙烯选择性高。

表 2 LTB-2 新鲜催化剂主要物性指标

质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	磨损指 数 $f/\%$	堆密度 $\rho_s/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	粒度分布 $\varphi/\%$		平均粒径 $d/\mu\text{m}$
37.5	2.9	730	0 ~ 40 μm	0 ~ 149 μm	71.0

1.4 产物分析

反应产物有 3 种,分别是烟气、裂化气及液体产物。烟气采用 Varian GC-3800C 色谱进行分析,通过烟气的总量及其组成可以计算出反应生成焦炭的量。裂化气中除含小分子的烃外,还含有氢气和氮气。为了确定裂化气的组成,采用 HP5890 和 Varian GC-3800C 色谱同时进行分析。液体产物在 Agilent 6890N 色谱上进行模拟蒸馏,确定其中的汽油、柴油和重油馏分的含量。

2 结果分析

2.1 两段提升管催化裂解多产丙烯技术思路

重油经催化转化多产丙烯技术基本可以分为两类:一类是在普通催化裂化过程中,通过添加增产丙烯助剂,来提高丙烯的收率;另一类是采用多产丙烯催化剂,在较为苛刻的操作条件下经催化裂解多产丙烯。对于普通催化裂化,丙烯收率一般在 3% ~ 4%,添加增产丙烯助剂后,丙烯收率一般可以增加 1 ~ 2 个百分点,干气收率会略微升高,汽、柴油质量不会受到影响。重油催化裂解多产丙烯,一般是通过采用多产丙烯催化剂,在相对苛刻的条件下操作,原料、技术不同,丙烯收率的差别也较大,如 ARGG 技术^[7],丙烯收率一般在 7% ~ 10%,而 DCC 技术,采用品质很好的石蜡基原料丙烯收率最高可以达到 23%,但此时干气收率在 8% 以上,基本上不能出柴油^[5-6]。

两段提升管催化裂解多产丙烯,开发的目标是以石蜡基原油的常渣为原料,丙烯的收率可以超过 20%,同时可以兼顾汽油和柴油的生产。要想实现这一目标,需要解决的最为突出的矛盾就是氢的分配问题。不管是催化裂化,还是催化裂解,总体上看都是贫氢的重油原料通过脱碳过程生产富氢的产物,产物越轻,氢含量越高。在干气、液化石油气(LPG)、汽油、柴油和焦炭这些产物中,干气的氢含量是最高的,超过 20%,LPG 的氢含量超过 14%,汽油的氢含量一般超过 12%,柴油的则在 12% 左右,焦炭则低于 10%。由此可见,要想大幅度提高丙烯的收率,也必然大幅度提高 LPG 的收率。LPG 收率大幅度提高的同时汽油和柴油的质量又不能明显下

降,所需要的氢只有从干气来。因而,减少高氢含量的干气的生成,是该技术能否开发成功的关键。

此外,重油催化裂解还需要解决重油转化率与丙烯选择性的矛盾,重油转化能力强的催化剂,往往氢转移活性高,丙烯选择性低,而丙烯选择性高的催化剂,重油转化能力差。要解决这一问题,需要从催化剂和工艺两方面入手开展工作。

两段提升管催化裂化技术,可以强化催化反应,减少干气的生成,减少柴油的过裂化。这些已经得到工业应用结果的证明。干气主要是热裂化的产物,高温和长停留时间有利于热裂化反应的进行。两段提升管催化裂解要想在大幅度提高 LPG 收率的同时减少干气的生成,可以通过分段反应、催化剂接力和大剂油比来强化催化反应,促进易于反应的反应物通过选择性的催化转化生成不易于进一步发生热反应的小分子,这样也就避免了通过大幅度提高反应温度的方式来提高转化深度。可以在适当的停留时间条件下操作,既要保证原料的充分转化,又要控制干气的生成。此外,由于采用分段反应,原料与再生剂可以两次接触反应,为采用高丙烯选择性的、具有适宜重油转化能力的催化剂创造了条件。LTB-2 型催化剂就是为了满足这种要求而专门开发

的。

在室内实验中,新鲜原料进一段提升管,在与普通催化裂化相近或略高的温度、停留时间在 1.5 s 左右的条件下操作,尽量多产 LPG 和高烯烃含量的汽油;将一段提升管生成的液体产物,经实沸点蒸馏分离出柴油馏分,然后将汽油馏分和重油混合在一起,进二段提升管再次反应,将汽油中的烯烃选择性转化成 LPG,同时进一步提高重油转化率。二段进料中的重油原料由于已经进行过一次反应,相对较难转化,因而,二段提升管的反应温度和停留时间都要适当提高或延长。

2.2 两段提升管催化裂解多产丙烯实验结果

以大庆常渣为原料,采用 LTB-2 催化剂,在提升管催化裂化装置上的实验结果如表 3 所示。一段反应温度和剂油比相对较低,油气在提升管内的停留时间较短,新鲜原料经过一次转化,重油转化率接近 85%,而丙烯收率达到了 16.44%,丙烯在 LPG 中的含量为 45.69%,说明 LTB-2 具有较为理想的重油转化能力和丙烯选择性。一段反应汽油收率为 25.04%,其中一半以上为烯烃,烯烃较容易发生选择性裂化反应生成丙烯,因而一段为二段制造了很好的原料。

表 3 两段提升管催化裂解多产丙烯产物分布与汽油组成

反应段	操作条件			低碳烯烃 $y_{\text{烯}}/\%$			产物分布 $y/\%$					
	出口温度 $T/^{\circ}\text{C}$	剂油比 β	停留时间 t/s	乙烯	丙烯	丁烯	干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭
第一段	510	6.71	1.38	2.65	16.44	16.26	3.71	35.98	25.04	14.40	15.03	5.85
第二段	530	8.59	1.85	2.99	13.87	9.93	4.14	26.14	43.24	10.44	12.52	3.52
两段综合				3.85	22.00	20.24	5.37	46.45	17.33	18.58	5.02	7.26
轻油收率 $y_L/\%$	总液收率 $y_{\text{SL}}/\%$	转化率 $\alpha/\%$	汽油 $y_{\text{汽油}}/\%$									
			正构烷烃	异构烷烃	环烷烃	芳烃	烯烃					
39.44	75.41	84.97	6.48	12.11	5.69	21.52	54.20					
51.68	79.82	87.48	7.09	10.85	7.51	50.58	23.97					
35.91	82.36	94.99										

将一段液体产物经实沸点蒸馏切出柴油馏分,将汽油与重油混合后,作为二段的原料,在较为苛刻的条件下再次反应后,其产物与新鲜原料反应产物相比,干气收率相对较高,焦炭收率相对较低,LPG 收率明显减少,丙烯收率虽然只有 13.87%,但丙烯在 LPG 中的含量却达到了 53%。

重油单独反应,尽管随着反应温度的提高,丙烯的选择性会明显升高,但要使丙烯在 LPG 中的含量超过 50%,需要在非常苛刻的操作条件下才能实现。而这里二段反应温度并不太高,LPG 中丙烯含量就已经超过 50%,主要是二段反应原料中汽油烯

烃选择性转化的贡献。可以说,汽油馏分的烯烃是催化转化制丙烯的理想原料。从二段反应后汽油组成来看,烯烃含量大幅度下降到 24% 以下,芳烃含量升高到 50% 以上,由于芳烃含量非常高,该汽油馏分的辛烷值必然很高。这样,就将汽油降烯烃、提高辛烷值与多产高附加值的丙烯有机结合在一起。

根据一段汽油、重油的收率和二段的产物分布,通过归一法计算得到两段总的产物分布如表 3 所示。重油通过两段提升管催化裂解反应,丙烯收率达到了 22%,丁烯收率也超过了 20%,汽油和柴油收率均在 18% 左右,总液收(汽油 + 柴油 + LPG)为

82.36%。丙烯是宝贵的化工原料,丁烯亦然。在生成的20%多的丁烯中,近一半为异丁烯,可与甲醇醚化生产高辛烷值汽油调和组分 MTBE;丁烯-1 和顺、反丁烯-2 也是很好的化工原料,即使不直接作为化工原料加以利用,也可以通过回炼进一步增产丙烯^[8]。重油两段提升管催化裂解除生成的汽油为低烯烃含量的高辛烷值汽油调和组分外,生成的柴油的性质也是可以接受的。将一段和二段生成的柴油混合到一起,测得的密度在 890 kg/m^3 左右,计算十六烷值在 30 左右,与一般的催化柴油相当。在丙烯收率超过 20% 的情况下,总液收仍然能够超过 82%,并且可以兼顾汽油和柴油的质量,对于常渣原料来讲,是非常难得的。这得益于两段提升管催化裂解对高氢含量的干气收率的有效控制,以及工艺与催化剂的密切配合。

3 结束语

两段提升管催化裂化可以强化催化反应、减少干气生成,同样适用于重油催化裂解多产丙烯。采用专门开发的催化剂 LTB-2,在实验条件下,大庆常渣经两段提升管催化裂解反应,在丙烯收率达到 22% 的情况下,干气收率只有 5.37%,总液收仍然可以超过 82%,并且生成的汽油烯烃含量在 24% 以下,芳烃含量在 50% 以上,为高辛烷值汽油调和组分;生成的柴油密度在 890 kg/m^3 左右,计算十六烷值在 30 左右,与通常的催化柴油性质相当。

参考文献:

- [1] SHAN Hong-hong, DONG Hui-jie, ZHANG Jian-fang, et al. Experimental study of two-stage riser FCC reactions [J]. Fuel, 2001, 80(8): 1179-1185.
- [2] 山红红,张建芳,段爱军,等. 两段提升管催化裂化技术研究[J]. 石油大学学报:自然科学版, 1997, 21(4): 55-57.
SHAN Hong-hong, ZHANG Jian-fang, DUAN Ai-jun, et al. Study on two-staged riser catalytic cracking technology [J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 1997, 21(4): 55-57.
- [3] 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-staged riser FCC technology II: increase of the light fraction yield and decrease of the olefin content in gasoline [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2001, 17(5): 26-30.
- [4] 相养冬,张继林,单吉文,等. 两段提升管催化裂化装置生产的调整优化[J]. 石油炼制与化工, 2006, 37(2): 16-19.
XIANG Yang-dong, ZHANG Ji-lin, SHAN Ji-wen, et al. Optimizing the production of two-stage riser fluid catalytic cracking [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2006, 37(2): 16-19.
- [5] 余本德,施至诚,许友好. CRP-1 裂解催化剂工业应用及 15 万 t/a 催化裂解装置开工运转[J]. 石油炼制与化工, 1995, 26(5): 7-13.
YU Ben-de, SHI Zhi-cheng, XU You-hao. Commercial application of CRP-1 catalyst and the start-up of the 150 kt/a DCC unit [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1995, 26(5): 7-13.
- [6] 祝良富,石啸涛,李继炳. 40 万 t/a 催化裂解装置的试运行及标定[J]. 石油炼制与化工, 1996, 27(9): 7-12.
ZHU Liang-fu, SHI Xiao-tao, LI Ji-bing. Start up and product yield structure of a grassroots 400 kt/a DCC unit [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1996, 27(9): 7-12.
- [7] 钟乐巢,霍永清,王均华,等. 常压渣油多产液化气和汽油(ARGG)工艺技术[J]. 石油炼制与化工, 1996, 26(6): 15-19.
ZHONG Le-shen, HUO Yong-qing, WANG Jun-hua, et al. ARGG processs for maximum gas plus gasoline production from atmospheric residue [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1996, 26(6): 15-19.
- [8] 白尔铮,胡云光. 四种增产丙烯催化工艺的技术经济比较[J]. 工业催化, 2003, 11(5): 7-12.
BAI Er-zheng, HU Yun-guang. Techno-economics of four types of propylene promotion catalytic processes [J]. Industrial Catalysis, 2003, 11(5): 7-12.

(编辑 刘为清)