

多产异构烷烃的催化裂化工艺技术 开发与工业应用

许友好¹, 张久顺¹, 龙 军¹, 何鸣元¹, 徐 惠², 郝希仁³

(1. 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083;

2. 中国石油化工股份有限公司高桥分公司炼油厂, 上海 200137;

3. 中国石油化工集团公司洛阳石化工程公司, 洛阳 471003)

[摘要] 从催化裂化反应机理出发, 提出了两个反应区的概念, 设计了具有两个反应区的串联提升管反应器并形成相应的工程技术, 在此基础上进行了中小型探索试验和工业试验。1.4 Mt/a 多产异构烷烃的催化裂化装置试验标定结果表明: 与现有的催化裂化工艺相比, 该工艺不仅优化了产物分布, 干气和油浆产率分别下降了 0.41% 和 0.99%, 液体收率增加了 1.17%, 而且所生产的汽油烯烃含量下降约 14.1%, 异构烷烃增加约为 12.9%, 硫的质量分数 $w(S)$ 下降 26.5%, 诱导期增加, 汽油的 RON 下降而 MON 增加, 总的抗爆指数略有下降。

[关键词] 催化裂化; 汽油; 烯烃; 异构烷烃; 芳烃

[中图分类号] TE626.21 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2003)05-0055-04

1 前言

随着汽车工业的发展, 车用燃料的消耗量与日俱增。汽车尾气中污染物的排放量越来越大, 造成的大气污染问题也越来越严重, 引起了世界各国的普遍关注。近 20 年来, 虽然在改进发动机中油品燃烧过程、汽车尾气净化等方面都取得了较大的改进, 但仍不能满足环境保护的要求。为了实施可持续发展战略和保护环境, 必须提出从源头解决汽车尾气污染问题的措施, 即为汽车提供低烯烃、低芳烃、低苯和低硫汽油。

为此, 国家环保总局颁布了《车用汽油有毒物质控制标准》。该标准规定了车用汽油中烯烃体积分数, $\varphi_{\text{烯烃}}$ 不大于 35%, 芳烃体积分数, $\varphi_{\text{芳烃}}$ 不大于 40%, 苯体积分数, $\varphi_{\text{苯}}$ 不大于 2.5%, $w(S)$ 不大于 0.08%。而我国车用汽油中催化裂化汽油的质量分数占 80% 以上, 催化裂化汽油中 $\varphi_{\text{烯烃}}$ 为 40%~65%, 使得车用汽油中的烯烃含量明显高于汽油新规格指标。因此, 降低催化裂化汽油中的烯烃含量是催化裂化工艺面临的紧迫而艰巨的研究课

题。

通过对催化裂化反应机理的分析和中小型试验, 笔者提出了多产异构烷烃的催化裂化工艺^[1] (以下简称 MIP - Maximizing Iso-Paraffins)。MIP 工艺技术于 2002 年 2 月在中国石油化工股份有限公司 (以下简称中石化) 高桥分公司炼油厂 1.4 Mt/a 的 FCC 装置上进行了工业试验。结果表明: MIP 工艺技术不仅改善了汽油的质量, 而且还优化了产物分布, 产生了显著的经济效益和社会效益。因此, 中石化安庆分公司炼油厂 1.2 Mt/a FCC 装置改造也采用了 MIP 工艺技术, 计划于 2003 年初开工, 其他一些厂家的 FCC 装置改造正在进行可行性研究。

2 MIP 工艺技术及其特点

2.1 MIP 工艺概况

MIP 工艺包括反应再生系统、分馏系统和稳定与吸收系统, 反应再生原则流程如图 1 所示, 其创新点在于独特的反应系统。热原料油与热再生催化剂在提升管底部接触进入第一反应区, 经高温和

[收稿日期] 2002-10-21

[基金项目] 国家重点基础研究基金资助项目 (G2000048001)

[作者简介] 许友好 (1965-), 男, 安徽铜陵市人, 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院教授级高级工程师

短油剂接触后进入第二反应区（一扩径的提升管反应器），在较低的温度和较长的油气停留时间下油气继续反应，随后的物流进入粗旋，分离油气和催化剂，油气进入后部分离系统，待生催化剂经汽提、再生，进入提升管底部，再与热原料接触反应。

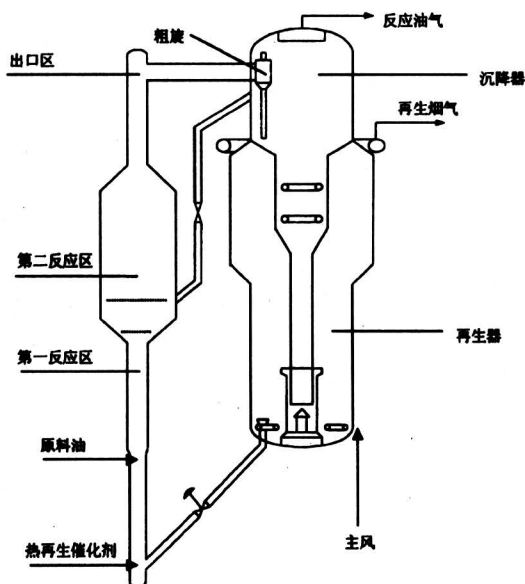


图 1 MIP 工艺反应和再生原则流程及反应器示意图

Fig.1 Flow scheme of MIP reaction-regeneration system and schematic diagram of MIP reactor

2.2 MIP 工艺技术特点

次裂化，从而保留了较大的分子。同时高反应苛刻度可以减少汽油组成中的低辛烷值组分——正构烷烃和环烷烃，对提高汽油的辛烷值非常有利；快速流化床构成第二反应区，该区操作方式不同于目前催化裂化，采用较低的反应温度和较长的接触时间，将烯烃转化为异构烷烃或异构烷烃和芳烃。该新型反应系统，既保留了现有的反应系统所具有的较高的裂化反应强度，又能够进行催化转化反应，

MIP 工艺采用新型串联提升管反应器及相应的工艺条件，突破了现有的催化裂化工艺对二次反应的限制，使裂化反应、氢转移反应和异构化反应具有可控性和选择性，从而改善了产物的分布和产品的性质。MIP 工艺技术特点如下：

1) 提出了裂化和转化（氢转移和异构化）两个反应区的概念

催化裂化过程的化学反应主要包括裂化、氢转移和异构化。裂化反应是吸热反应，而氢转移、异构化和烷基化反应是放热反应。因此，降低反应温度有利于氢转移反应和异构化反应，即有利于烯烃转化为异构烷烃，但生成烯烃的裂化反应则需要高温，这两者是矛盾的。化解这一矛盾是该工艺的关键。由于生成异构烷烃的前身——烯烃是串联反应的中间体，故可以将此串联反应分成烯烃的生成和转化 2 个部分，如图 2 所示。以烯烃为界，烃类裂化生成烯烃为第一反应区，烯烃转化异构烷烃和芳烃为第二反应区。

2) 设计了具有 2 个反应区的新型串联提升管的反应系统

串联提升管反应器是高速流化床和快速流化床的组合，正好满足了 MIP 工艺过程反应化学的要求。高速流化床构成第一反应区，该区操作方式类似目前催化裂化工艺，即高温、短接触时间和高剂油比，反应苛刻度较高。这样可使较重的原料油裂化生成烯烃，但又没有足够的时间进一步发生二

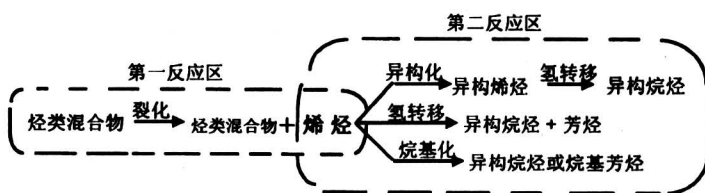


图 2 烃类催化裂化与转化生成异构烷烃和芳烃反应途径

Fig.2 Routes of catalytic cracking and conversion of hydrocarbon towards formation of iso-paraffins and aromatics

同时减少非催化反应，从而减少干气和焦炭的生成。

3) 不同类型氢转移反应环境的确定^[2]

烯烃通过双分子氢转移反应可分为 2 类：一类是烯烃转化为异构烷烃和芳烃，另一类是烯烃转化为异构烷烃和焦炭。较高的分子筛催化剂硅铝比、较高的反应温度及较低的空速有利于烯烃向异构烷烃和芳烃转化，反之则有利于转化为异构烷烃和

焦炭。

2.3 MIP 工艺技术探索试验结果

MIP 工艺技术是从反应器型式和工艺条件的差异来构造 2 个不同的反应区。在试验探索过程中，考察了不同类型的原料油、催化剂以及在第一反应区和第二反应区的不同的工艺条件下，烃类在串联提升管反应器上反应。结果表明 MIP 技术构思合理、工艺灵活、适应多样的生产方案。表 1 是 MIP 和 FCC 工艺典型试验结果对比。数据显示 MIP 工艺不仅优化了产物分布，而且还改善了汽油组成。对于相同的原料油，MIP 工艺的转化率较 FCC 工艺提高约 10%，干气和焦炭产率之和降低约 1%；汽油中 $w_{\text{烯烃}}$ 降低了 14.41%， $w_{\text{异构烷烃}}$ 增加了 8.35%， $w_{\text{芳烃}}$ 增加了 5.21%。

表 1 MIP 与 FCC 工艺的产率分布和汽油组成的比较

Table 1 Comparison of product slate and cracked naphtha composition between MIP and FCC

工艺类型	MIP	FCC
原料油 (大庆, $w_{\text{VGO}} = 70\%$, $w_{\text{VR}} = 30\%$)		
$\rho_{20^\circ\text{C}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.888 1	
$w_{\text{焦炭}} / \%$	2.70	
$w(\text{H}) / \%$	13.01	
产品分布 / %		
$w_{\text{干气}}$	1.60	2.10
$w_{\text{液化气}}$	19.25	16.35
$w_{\text{汽油}}$	56.16	47.11
$w_{\text{轻柴油}}$	12.11	18.32
$w_{\text{重油}}$	6.13	10.99
$w_{\text{焦炭}}$	4.75	5.13
$w_{\text{转化率}} / \%$	81.76	70.69
$w_{\text{汽油+柴油}} / \%$	68.27	65.43
$w_{\text{总液收}} / \%$	87.52	81.78
汽油组成 (色谱法)		
$w_{\text{正构烷烃}} / \%$	4.14	4.64
$w_{\text{异构烷烃}} / \%$	31.10	22.75
$w_{\text{环烷烃}} / \%$	9.06	7.71
$w_{\text{烯烃}} / \%$	31.22	45.63
$w_{\text{芳烃}} / \%$	24.48	19.27

3 MIP 工艺技术的工业试验

中石化高桥分公司炼油厂 1.4 Mt/a 催化裂化装置采用 MIP 工艺技术进行了改造，自 2002 年 2 月 4 日开工以来，运转平稳。经多次考核与标定，基本达到 MIP 工艺目标。

表 2 为 MIP 工艺和 FCC 工艺按柴油生产方案时的标定结果。标定中均使用 MLC-500 催化剂，但 MIP 工艺标定用原料油性质劣于 FCC 工艺，如

密度、残炭较高而饱和烃含量较低。虽然 MIP 工艺反应温度较 FCC 工艺低 15℃，提升管出口温度只有 499℃，但回炼油和回炼油浆量明显地低于 FCC 工艺，说明 MIP 工艺重油转化能力优于 FCC。产品分布方面：汽油、液化气产率有所增加，总液收明显增加，焦炭产率略有上升，干气和油浆产率减少。汽油的组成也得到改善：烯烃含量降低，芳烃含量增加，烷烃（主要是异构烷烃）含量增加，硫含量大幅度下降。汽油的 MON 有所增

表 2 MIP 与 FCC 工艺产率分布和汽油性质对比
Table 2 Comparison of product slate and cracked naphtha between MIP and FCC

工艺类型	MIP	FCC
标定日期	2002-04-28	2001-02-20
催化剂	MLC-500	
原料油性质		
$\rho_{20^\circ\text{C}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.901 9	0.900 3
$w_{\text{残炭}} / \%$	4.1	3.1
$w(\text{S}) / \%$	0.22	0.22
$w_{\text{饱和烃}} / \%$	57.2	64.4
操作条件		
提升管出口温度 / °C	499	514
回炼油量 / $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	6.5	8.9
回炼油浆量 / $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	1.2	7.9
产品分布		
$w_{\text{干气}} / \%$	3.21	3.62
$w_{\text{液化气}} / \%$	13.41	13.13
$w_{\text{汽油}} / \%$	45.45	43.31
$w_{\text{轻柴油}} / \%$	25.66	26.89
$w_{\text{油浆}} / \%$	3.02	4.01
$w_{\text{焦炭}} / \%$	8.75	8.60
$w_{\text{损失}} / \%$	0.50	0.44
$w_{\text{转化率}} / \%$	71.32	69.10
$w_{\text{汽油+柴油}} / \%$	71.11	70.20
$w_{\text{总液收}} / \%$	84.52	83.35
汽油性质		
$\rho_{20^\circ\text{C}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	0.711 5	0.719 0
$w(\text{S}) / 10^{-6}$	95.6	130
$w(\text{N}) / 10^{-6}$	33.7	40
$w(\text{C}) / 10^{-6}$	86.17	
$w(\text{H}) / 10^{-6}$	14.33	
$t_{\text{诱导期}} / \text{min}$	781	609
辛烷值		
MON	80.0/79.9*	79.8/79.5**
RON	89.1/89.1*	90.1/89.6**
汽油组成 (荧光法)		
$\varphi_{\text{烯烃}} / \%$	33.6/34.9*	47.7/48.8**
$\varphi_{\text{芳烃}} / \%$	14.0/13.0*	12.8/12.3**

* MIP 工艺生产统计数据

** FCC 工艺生产统计数据

加, RON 下降, 总的抗爆指数与 FCC 工艺生产的汽油基本相当。诱导期大幅增加。

表 1 和表 2 数据说明, 工业标定和探索试验的结果是一致的。

4 MIP 工艺技术的发展

上述高桥分公司炼油厂的试验结果, 基本上验证和体现了 MIP 工艺技术理念 (即催化裂化中的不同化学反应在有利于各自反应的区域进行), 但尚不能等同于 MIP 工艺的全部技术特征与最终效果。MIP 工艺技术理念的实现包含多种形式, 如不同类型的反应器, 不同的工艺条件及生产方案和不同的汽油烯烃下降幅度等尚需要进一步开发。目前, MIP 工艺技术是基于在经济效益与 FCC 工艺相当的情况下, 将石蜡基原料油所生产的汽油 (干点在 180 ℃) 中的 $\varphi_{\text{烯烃}}$ 降到 30% 以下, 将中间基原料油所生产的汽油 (干点在 180 ℃) 中的 $\varphi_{\text{烯烃}}$ 降到 25% 以下。如果要将汽油中的 $\varphi_{\text{烯烃}}$ 降到 20% 以下, 那么就存在产品质量和经济效益之间权衡, 需要对不同形式的 MIP 工艺进行比较, 如第一反应区和第二反应区串联还是并联, 油气混合物还是汽油馏分接触冷却的再生催化剂等等, 以达到最佳效果。当然上述装置也需要进一步优化, 以能够充分发挥 MIP 工艺技术的潜力。

多种形式具体实施方式已在国内外申请了 20 多篇发明专利。其中包括 3 篇美国发明专利、2 篇

欧洲发明专利和 2 篇日本专利。

综上所述, MIP 工艺技术是具有我国自主知识产权的生产清洁汽油组分的技术, 突破了现有的催化裂化工艺对二次反应的限制, 实现裂化反应、氢转移反应和异构化反应的可控性和选择性; 明显地降低汽油烯烃含量并增加异丁烷产率; 具有灵活多样的操作方式; 现有的 FCC 装置可以较容易地改造为 MIP 装置; MIP 工艺可以和其他工艺耦合, 为其它装置提供原料。

5 结论

MIP 工艺技术的小型探索、中型试验和工业装置运转结果均表明: 将催化裂化中不同的化学反应控制在不同的区域内进行是合理的, 这可使催化裂化反应具有可控性和选择性, 不仅产品性质得到提高, 产物分布也得到了改善, 由此产生了显著的经济效益和社会效益。MIP 工艺技术为生产清洁汽油组分提供了一条经济的途径, 为催化裂化技术的进一步发展提供了广阔的空间。

参考文献

- [1] 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
- [2] 许友好. 氢转移反应在烯烃转化中的作用探讨 [J]. 石油炼制与化工, 2002, 33 (1): 38

Development and Commercial Application of FCC Process for Maximizing Iso-Paraffins(MIP) in Cracked Naphtha

Xu Youhao¹, Zhang Jiushun¹, Long Jun¹, He Mingyuan¹, Xu hui², Hao Xiren³

(1. Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China; 2 Refinery of Gaoqiao Petrochemical Corp., Shanghai 200137, China; 3 Luoyang Engineering Corp., Luoyang, Henan 471003, China)

[Abstract] A concept of two different reaction zones was proposed based on the FCC reaction mechanism. The concept was used to design a novel reactor with corresponding engineering measures. Experiments were conducted on the newly developed reaction system. The test run results of the 1.4 Mt/a MIP commercial unit showed that mass yield of dry gas was reduced by 0.41% and mass yield of slurry was reduced by 0.99%, while mass yield of light ends was increased by 1.17%. The volume fraction of olefin in the cracked naphtha dropped by 14.1% while the volume fraction of isoparaffin increased by 12.9% and the mass fraction of sulfur was reduced by 26.5% with maintaining the octane rating index unchanged and a significant extension of the induction period compared with the conventional FCC process.

[Key words] catalytic cracking; cracked naphtha; olefin; isoparaffin; aromatic