

催化柴油转化生产轻芳烃技术研究进展

黄 凯

中海油东方石化有限责任公司 海南省东方市 572633

摘要: 催化裂化装置在国内外炼油企业中占有重要地位。目前,催化裂化仍是炼油化工企业重油轻量化的主要途径之一。随着原油质量的恶化,催化裂化产品特别是催化柴油的质量逐渐恶化,难以满足车用柴油的质量要求。由于芳烃含量高、十六烷值低、稳定性差,催化柴油的加工难度越来越大。但柴油生产过剩已成为常态,催化裂化柴油占我国柴油总量的1/3以上,传统柴油加氢提高柴油质量将逐渐失去市场竞争力。

关键词: 催化柴油; 转化生产; 轻芳烃技术

一、催化柴油特点

在催化裂化反应中,烷烃主要进行分解反应,大烷烃反应生成分子较小的烷烃和烯烃,这些烷烃和烯烃又可进一步分解为分子较小的烷烃和烯烃^[1]。烯烃的主要反应也是分解,其中较大的烯烃被分解成两个较小的烯烃。此外,烯烃还进行氢转移反应、结构化反应和烯烃环化脱氢反应。环烷烃主要发生在开环反应中生成烯烃和氢转移反应。在氢转移反应中,环烷烃释放氢使烯烃饱和,环烷烃本身由于放出氢而逐渐成为芳香烃。芳香环组分在催化裂化反应中相对稳定,主要反应是芳香环上的烷基侧链断开键,生成小分子碳氢化合物,芳香环难开时发生裂化反应,主要是缩合反应,生成厚环芳香烃。根据催化裂化条件下各种碳氢化合物的反应情况,催化裂化生产的柴油中富含大量的多环芳烃,其中芳烃的质量分数超过70%,多环芳烃占芳烃总质量分数的75%^[2]。几种FCC柴油的烃组成如表1所示。

表1 几种催化裂化柴油的烃类组成

| 烃类组成 | 三家庄 炼化 | 高桥 石化 | 六州 石化 | 车用柴油 (VI)标准 |
|--------------|-----------|----------|----------|----------------|
| 链烷烃质量分数/% | 12.32 | 17.07 | 9.60 | - |
| 环烷烃质量分数/% | 5.16 | 10.67 | 8.83 | - |
| 总单环芳烃质量分数/% | 25.33 | 20.27 | 28.48 | - |
| 烷基苯质量分数/% | 11.04 | 9.31 | 11.02 | - |
| 萘蒽茚四氢萘质量分数/% | 11.43 | 8.58 | 13.99 | - |
| 萘类质量分数/% | 3.36 | 2.68 | 3.47 | - |
| 总双环芳烃质量分数/% | 50.90 | 46.65 | 48.16 | >7(多环芳 烃) |
| 蒽类质量分数/% | 29.92 | 27.46 | 26.83 | - |
| 萘类质量分数/% | 10.63 | 10.45 | 11.68 | - |
| 茚类质量分数/% | 3.55 | 3.85 | 3.64 | - |
| 三环芳烃质量分数/% | 5.79 | 5.39 | 4.93 | - |
| 总芳烃质量分数/% | 82.52 | 72.31 | 81.57 | - |
| 总和/% | 100.0 | 100.0 | 100.0 | - |

作者简介: 黄凯,出生年月:1974年8月,籍贯:安徽省安庆市,民族:汉,性别:男,毕业院校:安庆石化职工技术学校,研究方向:石油炼制。

催化柴油富含芳香烃,是造成十六烷值低、稳定性差的主要因素。芳香烃组分相对稳定,不易发生反应,车用柴油(VI)质量标准(GB19147-2016),对多环芳香烃质量分数有明确要求,要求质量分数使用7%。利用催化柴油生产清洁柴油,反应条件苛刻,耗氢量高,而且会损失大量芳香烃,因此不是炼油化工企业的最佳生产路线。

二、催化柴油转化技术

1.LTAG技术

LTAG技术是将多环芳烃在柴油组分中催化裂化,通过选择性加氢饱和和入单元,生成单环芳烃,再通过选择性催化裂化单元,采用两单元组合的方式,以达到最大程度生产高辛烷值汽油或轻芳烃。LTAG技术如图2所示。

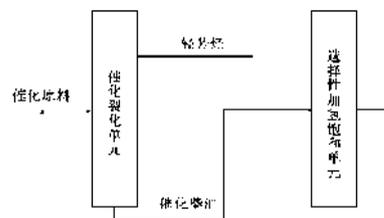


图2 LTAG技术示意图

在LTAG技术中,选择性加氢装置的目的不是去除硫、氮、氧等杂原子,而是选择性加氢油中的多环芳香烃生成环烷型芳香烃。以双环芳香烃为例,对一个芳香烃环进行选择性加氢饱和,得到四氢萘系列产品,作为目标单元产品。如果加氢持续饱和,生成十氢化萘系列产品,耗氢量增加,属于非目标单位产品。选择性加氢装置,目的是最大化多环芳烃的选择性高饱和率^[3],也就是说,在避免进一步的多环芳烃加氢饱和的前提下,最大化多环芳烃加氢饱和的多环芳烃,并保留多环芳烃在最大程度上的存在。双环芳烃理想加氢饱和路线如图3所示。

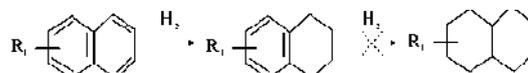


图3 双环芳烃理想加氢饱和路线

在传统的催化裂化反应中,环烷基芳香烃转化为多环芳香烃的转化率较高。这种向多环芳烃的氢转移反应

会导致多环芳烃的无效循环, 而环烷芳烃向开环裂化的转化率较低, 目标产品的产率较低。在LTAG技术中, 选择性催化裂化装置的目标是大幅度提高环烷芳烃开环裂化反应转化率, 显著降低氢转移反应, 最大限度地实现环烷芳烃向单环芳烃的转化, 避免环烷芳烃催化裂化的空循环。双环芳烃的理想反应路线如图4所示。

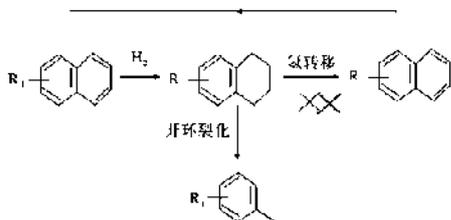


图4 双环芳烃理想反应路线

采用LTAG技术通过优化匹配加氢单元和催化裂化单元的工艺参数, 可以实现最大化生产高辛烷值汽油。该技术已经在国内多家炼厂实现了工业应用。燕山石化利用原有润滑油加氢装置, 对 $2\text{Mt}\cdot\text{a}^{-1}$ 重油催化裂化装置进行改造, 在采用LTAG技术后, 汽油收率由43.2%上升到51.8%, 柴油收率由20.5%降至5.9%, 液化气收率由17.5%上升至21.5%。

2.FD2G技术

催化裂化柴油含有丰富的芳香烃, 对柴油成分不利。与石蜡相比, 芳烃的十六烷值较低, 导致FCC柴油十六烷值较低, 燃烧性能较差。但它富含芳香烃, 为芳香烃的综合利用提供了思路。

中国石化抚顺石化研究院根据FCC柴油富含大量芳烃的特点, 开发了FD2G技术。劣质FCC柴油通过加氢裂化可生产高辛烷值汽油混合组分或轻芳烃^[1]。

利用催化剂与工艺条件的最佳组合来控制反应方向和反应深度是加氢裂化技术的显著特点。FD2G技术充分利用了加氢裂化反应的这一特点。通过控制反应方向和反应时间表, 避免单环芳香烃在目标产品石挥油中进一步饱和, 并尽可能保持单环芳香烃, 从而将FCC柴油转化为高辛烷值汽油混合组分或轻芳烃。

从热力学角度出发, 对于多环芳烃, 第一个芳环加氢的化学反应平衡常数较大, 第二个芳环加氢的化学反应平衡常数次之, 全部加氢的化学反应平衡常数最小^[2]。以三环芳烃菲为例, 其在600K时, 不同深度的加氢反应的平衡常数比值约为1 : 10⁻² : 10⁻⁷, 这表明多环芳烃在加氢反应过程中, 芳环饱和是逐环进行的, 第一个芳环加氢饱和比较容易, 第二个芳环加氢较难, 全部芳环加氢最难。

三、国外催化柴油综合利用技术

目前国外主要技术有NOVA公司的ARO技术、UOP公司的LCO-X技术和LCO Unicracking TM技术。

1.ARO技术

NOVA公司开发的Aromatic Ring-opening技术

(ARO), 可将催化柴油转化成高附加值的轻烃和轻芳烃。该技术首先是以Ni-Mo和Ni-W催化剂对原料进行加氢处理, 脱去硫、氮等杂质, 多环芳烃同时进行选择性加氢饱和, 原料中硫质量分数从 $2800\text{ug}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 $50\text{ug}\cdot\text{g}^{-1}$, 氮质量分数从 $867\text{ug}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 $13.6\text{ug}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其次环烷烃在贵金属改性的分子筛催化剂作用下, 发生开环反应和裂化反应, 生成轻烃(C2~C4)、芳烃(C6~C9)和饱和烃(C5~C12) [10]。该技术可通过控制反应空速调整产品组成, 在低空速下以生产轻烃为主, 高空速下以生产芳烃为主。采用该技术, 产品中饱和和烃收率较高, 使原料中的芳烃损失较多, 反应氢耗大^[3]。

2.LCO-X工艺技术

UOP的LCO-X工艺结合了深度加氢裂化和烷基转移反应, 控制双环和三环芳烃的饱和和环烷烃的开环裂化, 生产高质量的二甲苯。在氢化过程中, 芳香烃会被深度饱和, 生成环烷烃, 环烷烃在后续单元中转化为苯和二甲苯, 使苯和二甲苯的纯度最大化, 收率提高。经过UOP测算, 若炼厂采用LCO-X工艺技术, 每桶原油的炼油利润将增加0.75美元。

3.LCO Unicracking TM技术

UOP公司的LCO Unicracking TM技术是将LCO深度转化为高辛烷值、超低硫汽油调和组分和超低硫柴油调和组分。该技术的主要特点是柴油馏分的加氢脱硫的同时, 控制石脑油馏分中芳烃的饱和深度, 其采用的催化剂具有独特的裂化活性, 可以在汽油馏分中最大限度地保留单环芳烃, 避免单环芳环的加氢饱和, 生产高辛烷值、超低硫汽油调和组分, 且生产的汽油馏分可以直接进行调和, 不需要催化重整等后续加工。

四、结束语

随着国内环保法规的日益严格, 劣质柴油生产清洁能源的难度越来越大。同时, 苯、甲苯、二甲苯等基础化工原料供应紧张, 将FCC柴油中的多环芳烃合理转化为轻质芳烃势在必行。目前, 对催化裂化柴油的综合利用进行了大量的研究和应用。其核心即通过不同催化剂与不同工艺路线的组合优化, 最大程度保留多环芳烃中的一个苯环, 避免多环芳烃全部饱和。采用这种思路, 氢耗相对较小, 同时能够避免芳烃的大量损失, 是炼化企业较为理想的生产路线。

参考文献:

- [1]李进. 炼油过程系统优化方法及应用研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2005.
- [2]王庆峰. 两段提升管催化裂解多产丙烯技术(TMP)工业化试验研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2008.
- [3]王甫村, 吕倩, 郭淑芝, 等. 催化柴油加氢提质反应原理及影响因素[J]. 工业催化, 2008, 16(增刊): 191-193.