

文章编号: 1004 - 0609(2004)S1 - 0317 - 06

纳米 ZSM-5 沸石在 OTA 汽油降烯烃技术中的应用^①

胡永康¹, 赵乐平¹, 李 扬¹, 周 勇¹, 郭洪臣², 王祥生²

(1. 中国石化 抚顺石油化工研究院, 抚顺 113001;

2. 大连理工大学, 大连 116012)

摘 要: 介绍了抚顺石油化工研究院和大连理工大学合作开发的 OTA(Olefin to aromatics & alkylates) 全馏份催化裂化(FCC) 汽油降烯烃技术, 利用 OTA 技术对全馏份 FCC 汽油进行了加氢改质处理, 通过烃类烷基化、芳构化、异构化和少量裂化等烃类转化反应, 使烯烃含量大幅度降低, 同时产物的辛烷值损失较低, 汽油收率高。结果表明: OTA 技术 FCC 汽油脱硫率约为 70%、烯烃饱和率为 60%~77%, 抗爆指数($R+M$)/2 损失 0~1.2, C₅⁺ 汽油液收 92.0%~97.0%, 化学氢耗为 0.20%~0.40%。

关键词: 催化裂化(FCC) 汽油; 芳构化; 降烯烃; 脱硫; 抗爆指数($(R+M)/2$)

Development of OTA technology for olefin removal of full range FCC gasoline

HU Yong-kang¹, ZHAO Le-ping¹, LI Yang¹, ZHOU Yong¹, GUO Hong-chen², WANG Xiang-sheng²

(1. Fushun Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Fushun 113001, China;

2. Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The OTA technology jointly developed by Fushun Research Institute of Petroleum Processing of SINOPEC and Dalian University of Technology was introduced briefly. The OTA technology upgraded full range FCC gasoline by alkylation, aromatization, isomerization and little cracking can deeply reduce olefin level in FCC gasoline. On the other hand, the road octane number($(R+M)/2$) loss is very low, gasoline yield is high. The test results indicate that the desulfurization and olefin removal of FCC gasoline of OTA are about 60%~77% respectively, road octane number($(R+M)/2$) loss is 0~1.2 units, C₅⁺ gasoline yield is 92.0%~97.0%, and chemical hydrogen consumption is 0.20%~0.40%.

Key words: fluid catalytic cracking(FCC) gasoline; aromatization; olefin removal; desulfurization; road octane number ($(R+M)/2$)

汽车尾气排放物造成的大气污染已成为全球的一大公害。降低汽油中硫、烯烃和芳烃的含量可以有效地减少汽车尾气中有害物的排放量, 因此, 世界各国相继立法制定日益严格的清洁汽油新标准, 特别是对汽油中的硫、烯烃和芳烃含量提出了越来越严格的限制。表 1 列出了国内外几种汽油规格中对硫、烯烃、芳烃、苯和氧含量的要求。

从表 1 可以看出, 我国于 2003 年 1 月 1 日在全国执行的汽油新标准 GB17930 - 1999 与发达国

家的汽油标准相比, 存在着很大的差距。为了适应加入 WTO 后激烈的市场竞争对我国炼油企业的挑战, 加快汽油质量升级步伐, 中国石油化工股份有限公司(SINOPEC) 参照《世界燃料油规范》II 类汽油标准, 提出了自 2003 年 1 月 1 日起供应京、沪、穗 3 大城市的汽油执行企业标准, 其主要指标是: 硫含量 $\leq 200 \mu\text{g/g}$ 、烯烃+芳烃含量 $\leq 60.0\%$ (其中烯烃含量 $\leq 30.0\%$)、苯含量 $\leq 2.0\%$ (体积分数, 下同)。

① 作者简介: 胡永康(1940-), 男, 教授级高级工程师, 中国工程院院士。

通讯作者: 胡永康, 院士; 电话: 13804931536; E-mail: huyongk@fripp.com.cn

表1 国内外几种汽油规格的主要指标

标准	硫含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	φ 烯 烃)/%	φ 芳 烃)/%	φ (苯)/ %	w (氧)/ %
EU 1998 (欧 II 汽车排放)	≤ 500	无规定	无规定	≤ 5.0	≤ 2.5
EU 2000 (欧 III 汽车排放)	≤ 150	≤ 18	≤ 42	≤ 1.0	≤ 2.7
EU 2005 (欧 IV 汽车排放, 待 批)	≤ 50	≤ 18	≤ 35	≤ 1.0	≤ 2.3
世界燃油规范 II (2000年4月 版)	≤ 200	≤ 20	≤ 40	≤ 2.5	≤ 2.7
世界燃油规范 III (2000年4月 版)	≤ 30	≤ 10	≤ 35	≤ 1.0	≤ 2.7
中国国家标准 GB17930 - 1999	≤ 800	≤ 35	≤ 40	≤ 2.5	
中石化企业标 准 Q/SHR007 - 2000	≤ 200	≤ 30	烯烃+ 芳烃 ≤ 60	≤ 2.0	

我国车用汽油 85% 左右来自 FCC 装置, 汽油中大部分硫化物和烯烃来自催化汽油组分, 所以, 降低 FCC 汽油组分中的硫含量和烯烃含量是满足未来汽油质量指标的关键。

采用传统的加氢脱硫(HDS)方法, 虽然能有效地脱除汽油中的硫化物, 降低汽油烯烃含量, 但是, FCC 汽油中烯烃加氢饱和生成低辛烷值的烷烃会造成产物辛烷值急剧下降。因此, 在催化汽油加氢脱硫特别是降烯烃过程中, 如何保持和恢复辛烷值成为技术开发的难点。近年来, 国外公司开发出了几种典型的 FCC 汽油脱硫/降烯烃新工艺, 如表 2 所示。

由表 2 可见, FCC 汽油加氢脱硫新技术可分为 2 类, 一类是以 ExxonMobil 公司的 SCANFinig 工艺和 IFP 公司的 Prime-G⁺ 工艺为代表的选择性 HDS。先将全馏份 FCC 汽油预分馏为轻馏分(LCN)、中间馏分(MCN)和重馏分(HCN), 采用单段 HDS 催化剂处理 MCN 和 HCN, 然后再与经过脱硫醇处理后的 LCN 进行调和。该工艺的特点是: HDS 率为 90% ~ 99.8%, 烯烃饱和率(HDO)为 22% ~ 48%, (R+M)/2 损失 1.4~3.8 个单位, 汽油收率基本不降低。另一类是以 ExxonMobil 公司的 OCTGAIN 工艺和 UOP 公司的 ISAL 工艺为代表的 HDS/辛烷值恢复组合工艺。其特点是采用

HDS/辛烷值恢复催化剂组合工艺处理 HCN, 然后再与经过脱硫醇处理后 LCN 进行调和, 也可用以处理全馏份 FCC 汽油。其实质是将汽油 HDS 产物再通过一种含酸性沸石催化剂进行选择异构化和裂化, 将低辛烷值的直链烷烃和重烷烃转化为高辛烷值的烃类(异构和低相对分子质量的烷烃), 使在 HDS 过程中因烯烃饱和而造成的辛烷值损失得以补偿。上述工艺对国外高硫、低烯烃(<30%) FCC 汽油来说, HDS 率一般 >90%, HDO 为 12%~99.5%, (R+M)/2 损失为 1.4~4.8 个单位, 辛烷值损失和汽油产品收率取决于 HDS 深度和 FCC 汽油中烯烃含量。由于我国 FCC 汽油中烯烃含量较高(40%~56%), 现有技术难以取得满意的结果。国内开发的 FCC 汽油加氢脱硫降烯烃技术有 SINOPEC 北京石油化工科学研究所的 RSDS、RIDOS 和 SINOPEC 抚顺石油化工研究院的 OCT-M 技术, 其中 RIDOS 和 OCT-M 已经实现了工业化, 但是, 结果表明这些技术在烯烃降低幅度和 C₅ 汽油收率方面仍有必要提高。

另外, 为了减少因烯烃加氢饱和造成产物的辛烷值损失, 上述技术一般都采用全馏份 FCC 汽油预分馏为 LCN、HCN, HCN 加氢处理后再与碱洗脱硫的 LCN 进行调和的流程, 工艺流程复杂。

抚顺石油化工研究院和大连理工大学通过对我国 FCC 汽油组成的分析及对 FCC 汽油改质过程反应机理的深入研究, 提出了一种新的全馏份 FCC 汽油降烯烃技术路线, 并由此开发了 FCC 汽油烷基化、芳构化降烯烃技术 OTA。该技术对全馏份 FCC 汽油进行改质处理, 在脱硫的同时, 针对我国 FCC 汽油烯烃高、芳烃低的特点, 通过烯烃烷基化、芳构化、异构化和少量裂化等反应, 使烯烃含量大幅度地降低, 但仍保持较高的辛烷值和汽油收率。

1 OTA 全馏份 FCC 汽油芳构化降烯烃技术开发

1.1 OTA 技术开发思路

表2 国外 FCC 汽油脱硫/降烯烃新工艺^[1-4]

工艺技术	工艺特点	进料	脱硫率/%	烯烃饱和率/%	(R+M)/2
IFP/Prime-G ⁺	HDS	MCN/HCN	90.0	22.0	1.4
EM/SCANFinig	HDS	MCN	98.9~99.8	33.0~48.0	2.4~3.8
EM/OCTGAIN(第 III 代)	HDS/辛烷值恢复	FRCN	89.0~98.0	12.0~47.0	1.4~4.8
UOP/ISAL(第 II 代)	HDS/辛烷值恢复	C ₇ HCN	99.3	99.5	1.6

近年来,抚顺石油化工研究院对我国 FCC 汽油的特点进行了深入的研究,表 3 列出了 FCC 汽油馏分中不同碳数烃类的辛烷值,表 4 列出了我国几种 FCC 汽油的主要性质。

从表 3 可以看出,汽油的辛烷值取决于烃类组成,同族烃类,其辛烷值随烃分子中碳原子数的增加而降低;相近碳原子数的烃化物,辛烷值大小的顺序大致如下:芳烃> 异构烯烃和异构烷烃> 正构烯烃> 正构烷烃。

表 3 汽油馏份中部分烃类的辛烷值^[5]

烃类型	碳数	烃类别	研究法辛烷值 (RON)	马达法辛烷值 (MON)
烷烃	4	正丁烷	93.8	89.6
		异丁烷	-	97.6
	5	正戊烷	61.7	62.6
		2-甲基丁烷	92.3	90.3
	6	正己烷	24.8	26.0
		2-甲基戊烷	73.4	73.5
	7	正庚烷	0	0
		2-甲基己烷	42.4	46.4
	8	正辛烷	-17.0	-19.0
		2-甲基庚烷	20.7	23.1
9	2,2,4-三甲基戊烷	100	100	
	正壬烷	-19	-	
10	2,2-二甲基庚烷	50.3	60.5	
	正癸烷	-41	-	
烯烃	4	1-丁烯	96.8	83.0
		异丁烯	94.5	81.1
	5	1-戊烯	97.9	82.0
		2-甲基-2-丁烯	99.3	84.2
	6	1-己烯	99.2	84.6
		3-甲基-1-戊烯	100.0	85.3
	7	1-庚烯	72.5	68.1
		2,3-二甲基-1-戊烯	97.3	84.7
	8	1-辛烯	98.3	79.4
		2-甲基-3-乙基-1-戊烯	99.5	85.3
芳烃	6	苯	98.0	90.0
	7	甲苯	124.0	112.0
	8	乙苯	124.0	107.0
	9	正丙苯	127.0	129.0
		1,3,5-三甲苯	170.0	136.0
	10	正丁苯	114.0	116.0
		1-甲基-3-丙基苯	148.0	134.0

从表 4 可以看出,我国 FCC 汽油呈现高烯烃含量、低芳烃含量的特征。通常情况下,烯烃含量为 50.0% 左右,芳烃含量低于 20.0%。为了满足清洁汽油规格要求,烯烃含量需要大幅度地降低,但芳烃(苯除外)还有适当增加的空间。烯烃是 FCC 汽油辛烷值来源的重要组分,烯烃含量大幅度降低将导致 FCC 汽油辛烷值的明显下降。根据我国 FCC 汽油组成的特点,在加氢脱硫/降烯过程中,

如果能将部分烯烃通过烷基化、芳构化、异构化成为各种类型带侧链的芳烃和异构烷烃,将达到既能降低烯烃和苯含量,又能最大限度保留汽油辛烷值的目的。

表 4 我国几种 FCC 汽油的烃组成

样品编号	φ (烷烃)/%	φ (烯烃)/%	φ (芳烃)/%
A	32.1	56.3	11.6
B	37.7	46.8	15.5
C	41.8	46.4	11.8
D	35.5	41.3	23.6
E	33.2	47.3	19.5
F	28.7	52.9	18.4
G	31.7	54.2	14.4
H	39.6	42.7	18.7

1.2 OTA 技术催化剂的特点

OTA 技术采用 2 种催化剂, SHT 是脱双烯烃催化剂, FDO 是芳构化降烯烃催化剂。FDO 催化剂是由纳米 ZSM-5 沸石、氧化铝载体和改性剂构成的。FDO 芳构化降烯烃催化剂的优异催化性能与其母体 ZSM-5 的特殊物性密切相关。母体 ZSM-5 的初级粒子晶粒度在 20~50 nm 之间。用 Hammett 指示剂法测定总酸分布(探针分子为正丁胺)和外表面酸度分布(探针分子为环己胺)的结果如表 5 所示。

表 5 不同晶粒大小 HZSM-5 催化剂的总酸度和外表面酸度 (mmol/g)

探针分子	催化剂			
	沸石	HZnm	HZ1	HZ7
$H_0 \leq -3.00$	0.30	0.10	0.15	0.15
	2.27	0.30	0.10	0.50
$c(\text{环己胺}) = 0.07 \text{ mol/L}$	4.8	1.00	0.80	0.70
	6.8	1.00	0.80	0.70
$H_0 \leq -3.00$	0.10	0.04	0.01	0.01
	2.27	0.10	0.04	0.01
$c(\text{环己胺}) = 0.05 \text{ mol/L}$	4.8	0.20	0.08	0.02
	6.8	0.20	0.08	0.02

可以看出,纳米 ZSM-5 沸石的孔口和外表面酸中心所占比例大,这使得沸石内表面酸中心的利用率和催化剂的总体活性较高。

沸石对不同烃类的吸附量及对正己烷和环己烷的吸附速率,分别见表 6 和图 1。与微米级 ZSM-5 沸石相比,纳米 ZSM-5 沸石孔道短,微孔扩散阻力小。

表6 不同晶粒度 NaZSM-5 沸石对烷烃的吸附

晶粒度/ μm	吸附量/%		
	2, 2, 3-三甲基丁烷	3-甲基戊烷	正己烷
2.0 \times 4.0	0	100	100
1.0 \times 1.0	1	100	100
0.05	25	100	100

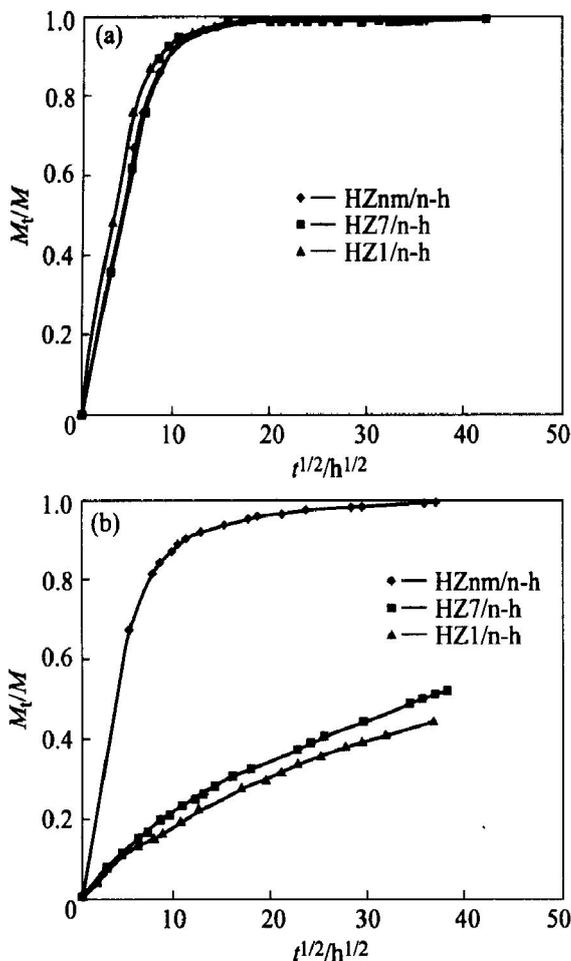


图1 正己烷和环己烷在不同晶粒大小 HZSM-5 上的吸附曲线

(a) —正己烷; (b) —环己烷;
(M —平衡吸附量; M_t —吸附量)

此外, 如表2所示, 纳米 ZSM-5 沸石的初级粒子团聚后还产生了大量的晶间介孔(2, 2, 3-TMB 的吸附位置)。纳米 ZSM-5 沸石的短孔道和扩散阻力小的特性有利于汽油降烯烃所产生的各种芳烃分子快速移出晶内孔道, 减小了这些结焦前驱体在沸

石孔内深度反应导致积炭的几率。同时, 纳米 ZSM-5 沸石团聚体中晶间介孔的存在又提高了其容炭能力。这些因素使得纳米 ZSM-5 沸石的抗积炭失活能力大大提高, 使其芳构化率随时间的延长能保持稳定。

1.3 汽油馏份烃化物在 FDO 催化剂上的转化途径

几种模型化合物在 FDO 催化剂上的转化结果见表7。转化产物清楚表明, 烯烃在 FDO 催化剂上具有很高的转化率和芳构化率, 主要的转化物是各类芳烃。

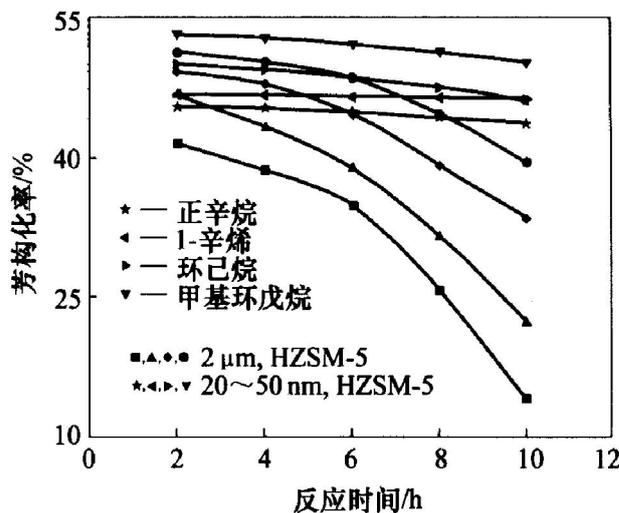


图2 不同晶粒度 HZSM-5 烃类芳构化稳定性

表8和表9列出了一种 FCC 汽油降烯烃反应前后烃类族组成及异构烷烃的变化。从表中数据推测, 在降烯烃条件下, FCC 汽油在 FDO 催化剂上经历了裂解、聚合、环化和氢转移等一系列复杂的中间步骤, 最终主要转化成了芳构化产物。另外, 与原料油相比, 产物中苯含量降低, 多烷基苯(如 C7 以上芳烃)和异构烷烃的含量明显增加, 这说明降烯烃过程中还发生了异构化反应和芳烃烷基化反应。芳构化反应的脱氢贡献, 芳烃烷基化对裂解产生的小分子烯烃的回收作用, 以及各种芳烃的高辛烷值, 使得 FDO 催化剂能够在大幅度降低 FCC 汽

表7 环己烷、正辛烷和正辛烯在 FDO 催化剂上转化的产物性质

项目	反应条件				液体产物分布/%			液体烷烃含量/%			芳烃分布/%				
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/MPa	氢油体积比	重量空速/ h^{-1}	烷烃	烯烃	芳烃	正构烷	异构烷	环烷	C6	C7	C8	C9	C10 ⁺
环己烷	390	1.6	600:1	6.0	6.53	1.21	4.60	1.11	5.20	0.22	6.76	28.05	34.62	15.16	15.41
正辛烷	390	1.6	600:1	6.0	7.85	0.12	2.59	1.36	6.15	0.34	8.11	45.75	27.43	11.07	7.64
正辛烯	390	1.6	600:1	6.0	52.99	3.28	43.47	9.11	43.31	0.57	11.71	45.04	27.05	11.76	4.44

油中烯烃的同时保持抗暴指数损失小, 氢耗低和液收高的优点。

表 8 FCC 汽油 OTA 处理前后烃类含量的变化(质量分数, %)

碳原子数	烃类型							
	烷烃		烯烃		环烷烃		芳烃	
	F	P	F	P	F	P	F	P
4	0.3	3.1	1.7	3.7	0.0	0.0	0.0	0.0
5	7.2	10.0	14.1	6.2	0.0	0.2	0.0	0.0
6	8.3	10.6	10.2	3.7	1.4	1.7	1.7	1.0
7	5.4	6.8	8.9	4.1	1.7	2.8	2.3	3.0
8	5.5	6.7	3.5	1.9	2.6	3.1	5.3	7.7
9	3.6	5.5	1.6	0.6	1.8	2.4	5.4	7.5
10	1.9	2.0	0.3	1.0	0.6	0.3	2.3	3.0
11	1.5	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.5
12	0.1	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
4~12	34.0	46.5	40.5	20.3	8.2	10.5	17.3	22.7

表 9 FCC 汽油 OTA 处理前后异构烷烃变化(质量分数, %)

项目	FCC 汽油	OTA 产物
i-C4	0.06	1.46
i-C5	5.92	7.10
i-C6	7.01	8.27
i-C7	4.34	5.07
i-C8	4.35	5.22
i-C9	3.17	4.56
i-C10	1.50	1.57
i-C11	1.37	1.45
i-C12	0.13	0.33
Σ i-C4~C12	27.87	35.03

1.4 OTA 技术的工艺特点

通过试验研究, 我们开发了 SHT/FDO 催化剂组合工艺。图 3 列出了该工艺的原则流程。

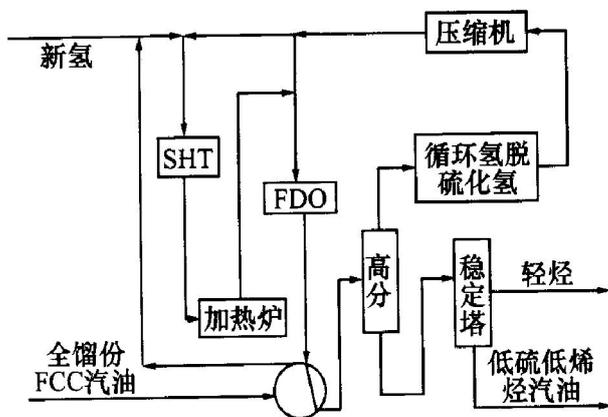


图 3 OTA 全馏份 FCC 汽油降烯烃技术原则流程

首先, 全馏份 FCC 汽油在低温下经过 SHT 催化剂进行选择性脱双烯烃, 然后, 在较高的温度下在 FDO 催化剂上进行降烯烃反应, 这样可以避免

FCC 汽油中胶质、双烯等活泼烃类在 FDO 催化剂上生成热聚合物, 覆盖催化剂的活性中心, 而导致催化剂反应性能减弱。

OTA 技术工艺的特点是: 全馏份 FCC 汽油进料, 不需要进行原料预分馏, 流程简单; 另外, SHT 先选择性脱除二烯烃, 从而保证了 FDO 催化剂稳定运转。

2 全馏份 FCC 汽油 OTA 改质结果

在小型试验装置上分别对两种全馏份 FCC 汽油进行了 OTA 处理。原料油性质、工艺条件、产品主要性质及物料平衡数据列于表 10。

表 10 两种 FCC 全馏份汽油 OTA 中试结果

项目	原料 A	产物 A	原料 B	产物 B
工艺条件				
压力/MPa		3.2		3.2
温度/℃		基准		基准
总体积空速/h ⁻¹		1.44		1.44
氢油体积比		600		600
产品性质				
硫含量/(μg·g ⁻¹)	160	50	730	223
溴价, gBr/100g	84.0	34.6	61.6	14.0
RON	90.6	90.6	93.0	90.8
MON	77.0	77.0	80.6	80.4
(R+M)/2	83.8	83.8	86.8	85.6
φ(饱和烃)/%	32.1	51.0	35.1	60.5
φ(烯烃)/%	56.3	23.2	41.3	9.4
φ(芳烃)/%	11.6	25.8	23.6	30.1
φ(苯)/%	1.7	1.0	1.7	1.0
化学氢耗/%		0.40		0.20
C ₅ 汽油收率/%		92.0		97.0

从表 10 可见, 在相同的工艺条件下, 加工 A 种 FCC 汽油, 汽油产品硫含量为 50 μg/g, 烯烃含量为 23.2%, (R+M)/2 保持不变, C₅ 汽油收率为 92.0%, 氢耗为 0.40%; 加工 B 种 FCC 汽油, 汽油产品硫含量为 223 μg/g, 烯烃含量为 9.4%, (R+M)/2 较原料损失 1.2 个单位, C₅ 汽油收率为 97.0%, 氢耗为 0.20%。

3 OTA 技术稳定性实验

采用 SHT/FDO 组合催化剂串联流程, 以 FCC 全馏份汽油 B 为原料, 在 5 000 h 内评价了 OTA 技术催化剂的活性和稳定性, 结果如图 4 所示。

从图 4 及实验结果可以看出, 在 5 000 h 内 FDO 催化剂反应温度仅提高 8℃ 的情况下, 产物烯

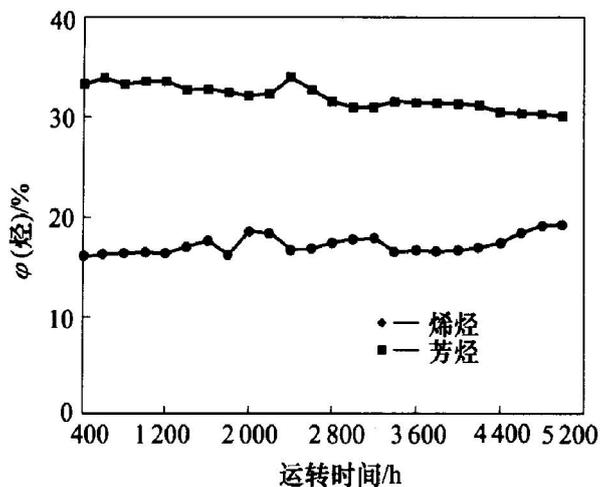


图4 OTA技术催化剂稳定性

烃含量为 16.1% ~ 20.0% (原料烯烃含量为 41.3%), 芳烃含量为 30.0% ~ 34.0% (原料芳烃含量为 23.6%), (R+M)/2 损失 < 1.0 个单位, 这表明 OTA 技术催化剂具有良好的活性稳定性。

4 结论

- 1) 流程简化: 全馏份 FCC 汽油进行改质处理, 无需预分馏。
- 2) FCC 汽油脱硫率 70% 左右, 烯烃饱和率 60% ~ 77%, (R+M)/2 损失 0~ 1.2。

- 3) 高空速: 总体积空速为 1.44 h^{-1} 。
- 4) 高汽油收率: C₅ 汽油收率为 92.0% ~ 97.0%。
- 5) 低化学氢耗: 化学氢耗为 0.20% ~ 0.40%。
- 6) 苯含量降低 41%。

参考文献

- [1] Halbert T R. Technology options for meeting low sulfur targets[A]. NPRA Annual Meeting[C]. US: National Petrochemical and Refiners Association, 2000.
- [2] Nocca J L. The domino interaction of refinery processes for gasoline quality attainment[A]. NPRA Annual Meeting[C]. US: National Petrochemical and Refiners Association, 2000.
- [3] Shin S S. Mobil's OCTGAIN™ process: FCC gasoline desulfurization reaches a new performance level [A]. NPRA Annual Meeting[C]. US: National Petrochemical and Refiners Association, 1999.
- [4] Martinez N P. Meeting gasoline pool sulfur and octane targets with ISAL(r) process[A]. NPRA Annual Meeting[C]. US: National Petrochemical and Refiners Association, 2000.
- [5] 汪文虎, 秦延龙. 烃类物理化学数据手册[M]. 北京: 烃加工出版社, 1990. 82 - 243.

(编辑 李向群)