

催化汽油烯烃含量的影响因素及降低措施

何金康

(中国石化扬子石油化工有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要 本文介绍了中国石化扬子石油化工有限公司两套催化裂化装置在2025年1月完成了精制汽油烯烃含量不大于18%的目标,达到公司生产标准,并进行了工艺参数优化调整,以降低汽油烯烃含量,还考察了操作条件和原料性质对催化汽油烯烃含量的影响。结果表明:采取降低反应温度、提高终止剂和新鲜剂加剂量等措施后,两套装置的精制汽油烯烃含量达到了14.4%和15.1%,满足了公司生产要求。

关键词 炼油工业; 催化汽油; 烯烃含量; 工艺优化

中图分类号: X74

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2025.011.004

0 引言

20世纪90年代以来,环保法规的要求日益严格,炼油工业受到了日渐严重的环保挑战,清洁燃料的生产已是21世纪燃油工业的主旋律。由于汽油中的烯烃化学性能活泼,燃烧不仅会使NO_x排放增加,还会导致大气中的臭氧浓度升高,造成大气污染,并且烯烃会增加汽车进气阀的沉积物,影响发动机性能及排放性能^[1]。自2000年以来,我国逐渐开始使用符合国家新标准的清洁汽油,并且逐渐升级环保标准,国III、国IV、国V以及国VI A车用汽油国家标准中要求汽油的烯烃含量(体积分数)不得大于30%、28%、24%和18%。2023年的国VI B车用汽油国家标准对烯烃含量提出更严格的要求,要求执行烯烃体积分数小于15%的标准^[2]。

2025年1月,由于中国石化扬子石油化工有限公司(简称扬子石化)生产需要,要求S-Zorb装置精制汽油烯烃含量不大于18%,催化裂化装置作为S-Zorb装置上游,为其提供稳定汽油作为原料,为了满足这一指标,需对S-Zorb装置和催化裂化装置进行工艺优化。本文就两套催化裂化装置的工艺优化处理进行对比分析,介绍了催化裂化装置的工艺特点、烯烃含量的影响因素以及降低烯烃含量的相关工艺调整与分析。

1 装置简介

扬子石化200万吨/年催化裂化第一联合装置(简称二催化)和炼油结构调整项目280万吨/年催化裂化第二联合装置(简称三催化)反应部分都是采用MIP-CGP工艺,该工艺采用新型串联提升管反应器,并且采用专用的催化剂,让催化裂化的一次反应和二次反应得到优化,实现可控制、可选择地进行某些反应,

例如氢转移反应和异构化反应等,可改善产品分布,生产低烯烃、高辛烷值汽油。

该工艺将提升管反应器分成2个反应区。第一个反应区(简称一反)主要发生裂化反应,油气和高温催化剂混合后,在高温、高剂油比的操作条件下,生成较多的烯烃和处理较重的原油。经较短的停留时间(1.2~1.4 s)后进入扩径的第二反应区(简称二反),二反与传统提升管反应器略有不同,该区可通过扩径、补充待生剂等措施,降低油气和催化剂的流速,可以注入急冷介质(例如粗汽油、酸性水等)降低反应温度、延长反应时间(约5 s),抑制二次裂化反应,有利于异构化和氢转移反应,部分烯烃裂解为丙烯,从而有利于增加异构烷烃和芳烃,减少辛烷值损失,最终使汽油中的烯烃含量降低^[3]。

2 操作条件对催化汽油烯烃含量的影响及优化

在催化裂化反应中,许多操作参数对汽油烯烃度有影响,如反应温度、油气停留时间、剂油比、终止剂注入量、进料油气分压以及催化剂活性等。其作为工业生产装置,各个操作条件无法满足控制单一变量,且在工业参数调整中同时进行多方面的优化操作,各个因素相互影响,因此将二催化2025年1月份的工艺参数优化前和优化后的调整结果进行对比,得到表1和表2。

从表1可以看出,装置主要从反应温度和终止剂注入量进行调整,反应温度由523.4℃降至520.0℃,终止剂注入量由3.8 t/h提高至9.2 t/h。新鲜剂加剂量从7 t/d调整到8 t/d,稳定塔顶温度由1℃提高至72℃,稳定塔底温度由1℃提高至168℃,优化幅度并不大。由表2可以看出,通过参数优化调整,稳

定汽油烯烃含量由 21.9% 降低至 16.5%，精制汽油烯烃含量由 19.2% 降低至 14.4%，两者辛烷值基本不变，干点略有提高，达到了生产要求。

表 1 二催化优化前后的主要操作条件

操作条件	优化前	优化后
反应温度 /℃	523.4	520.0
终止剂注入量 / (t/h)	3.8	9.2
新鲜剂加剂量 / (t/d)	7	8
分馏塔顶温度 /℃	121.0	124.2
稳定塔顶温度 /℃	71	72
稳定塔底温度 /℃	167	168

表 2 二催化优化前后的汽油质量

	稳定汽油		精制汽油	
	优化前	优化后	优化前	优化后
烯烃含量 /%	21.9	16.5	19.2	14.4
辛烷值	91.2	91.9	90.6	91.2
干点 /℃	204.0	205.3	204.3	205.3

汽油烯烃含量随着反应温度的降低而降低。催化反应主要有裂化、氢转移、异构化、芳构化等反应，氢转移和异构化反应是放热反应，消耗烯烃，裂化反应是吸热反应，生成烯烃。因此降低反应温度，对氢转移和异构化反应有利，对裂化反应不利，减少汽油中烯烃含量^[4]。

本装置通过增加新鲜剂的加剂量来提高催化剂的活性，以此来增加氢转移和异构化反应，达到降低烯烃含量的目的。

本装置采用自产粗汽油作为急冷介质以降低二反的温度，通过增加注入量以抑制二次裂化反应，促进异构化和氢转移反应，降低烯烃含量。此外，粗汽油注入后，一方面本身汽化吸热，另一方面发生裂化反应吸热，降低了二反温度和再生温度，间接地提高了剂油比^[5]。适当提高剂油比可以有效降低烯烃含量，这是因为提高剂油比后，增加了与单位原料接触的催化剂活性中心，油气和催化剂更加充分接触，提高了转化率，汽油烯烃含量下降。

催化裂化汽油中的烯烃大多数集中在 C5 ~ C8 组分

中，提高分馏塔顶温度，既可以拔高干点，又可以减少汽油中较轻组分的含量，降低汽油中的烯烃含量，并且可以多产汽油，同时控制精制汽油干点不大于 206℃。适当提高稳定塔底温度，可以使汽油深度稳定，降低汽油中气含量，减少稳定汽油 C5 以下烯烃组分，有利于降低汽油烯烃含量。

同时对三催化 2025 年 1 月份的工艺参数优化前和优化后的调整结果进行对比，得到表 3 和表 4。

表 3 三催化优化前后的主要操作条件

操作条件	优化前	优化后
反应温度 /℃	531.1	529.0
终止剂注入量 / (t/h)	0	8.8
新鲜剂加剂量 / (t/d)	8.4	18.7
待生循环滑阀开度 /%	15.7	25.8

表 4 三催化优化前后的汽油质量

	稳定汽油		精制汽油	
	优化前	优化后	优化前	优化后
烯烃含量 /%	22.7	17.8	19.8	15.1
辛烷值	92.8	92.9	92.1	92.4

从表 3 可以看出，三催化主要从反应温度、终止剂注入量和新鲜剂加剂量进行调整，反应温度由 531.1℃ 降至 529.0℃，终止剂注入量由 0 t/h 提高至 8.8 t/h。新鲜剂加剂量从 8.4 t/d 调整到 18.7 t/d，待生循环滑阀开度由 15.7% 提高至 25.8%。由表 4 可以看出，通过工艺参数优化，稳定汽油烯烃含量由 22.7% 降低至 17.8%，精制汽油烯烃含量由 19.8% 降低至 15.1%，两者辛烷值基本不变，达到了生产要求。

与二催化进行对比不难发现，两套装置的主要调整思路基本相同，都是降低反应温度，提高终止剂和新鲜剂加剂量。最大的不同点在于，三催化提高了待生循环滑阀的开度。开大待生循环滑阀开度，可以增加提升管反应器第二反应区藏量，相当于延长了油气在二反的停留时间，增加了氢转移和异构化反应，有利于降低烯烃含量。

3 原料性质对催化汽油烯烃含量的影响

在操作条件基本不变的条件下，两套装置某个月（选取 5 天）的原料油性质和稳定汽油烯烃含量见表 5

和表7,相应的催化剂性质见表6和表8。

表5 二催化原料油性质

	1	2	3	4	5
饱和烃 /%	64.63	66.5	66.94	59.7	62.61
芳香烃 /%	20.91	24.38	23.29	29.14	20.62
胶质 /%	12.92	8.36	9.08	10.39	14.72
沥青质 /%	1.54	0.76	0.69	0.77	2.05
镍 / (mg/kg)	8.6	5.2	5.1	6.5	8.2
钒 (mg/kg)	13.4	7.4	7.3	9.4	13.7
烯烃含量 /%	18.8	21.1	21.0	18.7	19.1

表6 二催化催化剂性质

	1	2	3	4	5
微反活性	59	65	64	62	58
镍 / (mg/kg)	5 795	3 945	3 230	4 730	5 675
钒 / (mg/kg)	9 850	6 545	6 910	7 710	9 250

表7 三催化原料油性质

	1	2	3	4	5
饱和烃 /%	68.24	62.24	64.62	64.03	67.28
芳香烃 /%	20.00	25.19	21.12	23.76	20.57
胶质 /%	10.37	10.72	12.23	10.06	10.54
沥青质 /%	1.39	1.85	2.03	2.15	1.61
镍 / (mg/kg)	7.7	8.4	7.5	7.4	8.6
钒 (mg/kg)	12.5	10.4	10.9	11.5	15.4
烯烃含量 /%	21.2	19.3	20.2	20.3	21.3

表8 三催化催化剂性质

	1	2	3	4	5
微反活性	59	59	63	60	58
镍 / (mg/kg)	4 895	5 580	5 450	5 160	5 950
钒 / (mg/kg)	8 925	6 760	7 010	8 515	9 810

由表5和表7可以看出,汽油中的烯烃含量与原料的饱和烃组分基本上成正比关系,饱和烃含量高,相应的汽油烯烃含量也高。这是因为烷烃裂化成烯烃,裂化次数越多,汽油中烯烃含量越高,而烷烃主要存在于饱和烃中,因此,原料油中饱和烃含量越高,汽油中烯烃含量越高。

由表5、表6、表7和表8可以看出,原料油中的重金属(Ni、V)含量高,催化剂上的重金属含量随之升高,重金属在反应过程中会不断沉积在催化剂上,尤其是镍、钒,会引起催化剂的反应活性降低,选择性变差,导致汽油烯烃含量升高。

催化裂化装置原料由多股进料组成,有渣加直供热料、加裂尾油、罐区冷渣、清江渣油、一级减二线 and 二常渣油等,掺渣比例不同,原料油的性质也会发生变化,理论上来说可以通过调整掺渣比例,改善原料性质来降低汽油烯烃含量,但在实际生产中可操作性不大。

4 结论

通过对两套催化装置进行对比分析,着力于反应温度、终止剂加入量、新鲜剂加剂量和原料性质等对汽油烯烃含量的影响,对工艺指标进行优化调整,二催化在工艺优化之后稳定汽油的烯烃含量由21.9%降至16.5%,三催化在工艺优化之后稳定汽油的烯烃含量由22.7%降至17.8%,各自的辛烷值基本没有损失,甚至略有提高,可以看出工艺优化效果明显。这些手段虽然可以降低汽油的烯烃含量,但是要综合考虑到装置的安全稳定运行,工艺参数调整幅度不宜过大,以防引起生产波动,并且不能为了减少汽油中烯烃含量而影响了其他生产指标。

参考文献:

- [1] 沈义涛,帅石金,王建昕. 烯烃对发动机排放和燃烧特性影响的研究[J]. 汽车工程,2008(08):644-647.
- [2] 张若霖,徐华,陈菲,等. 催化裂化汽油降烯烃技术应用进展[C]//2017年全国炼化工业重劣质原油深加工先进技术研讨会论文集. 中国石化北京燕山分公司,石化技术编辑部,2017.
- [3] 徐岩文. 280万吨/年MIP工艺及优化操作结果分析[D]. 内蒙古:内蒙古大学,2019.
- [4] 马伯文. 催化裂化装置技术问答[M]. 北京:中国石化出版社,2004.
- [5] 冯海春,陈尧煊,商维成. 粗汽油进提升管改质对汽油烯烃含量及产品分布的影响[C]//2001年石油炼制技术大会论文集. 中国石油化工信息学会,2001.