

轻烃芳构化技术

中国石化集团洛阳石油化工工程公司工程研究院

目 录

1 前言	1
2 轻烃芳构化技术概况	2
3 GAP 工艺技术	3
3.1 GAP-I 工艺技术及其工业应用	4
3.1.1 芳构化催化剂及原料的性质	4
3.1.2 GAP-I 工艺流程	5
3.1.2.1 GAP-I 工艺反应部分流程	6
3.1.2.2 再生部分	6
3.1.2.3 产物分离	6
3.1.3 工业装置标定结果	6
3.1.4 装置的单程操作周期	7
3.1.5 芳构化改质装置的总投资	8
3.1.6 芳构化改质装置的加工费用	8
3.2 GAP-II 工艺	9
3.2.1 GAP-II 工艺流程和特点	9
3.2.2 原料及芳构化催化剂的性质	9

3.2.3	GAP-II 工艺主要工艺条件.....	10
3.2.4	GAP-II 工艺产品分布和产品性质.....	11
3.2.5	GAP-II 工艺装置的总投资.....	12
3.2.6	芳构化改质装置的加工费用.....	12
3.3	GAP-III 工艺.....	13
3.3.1	GAP-III 工艺流程和特点.....	13
3.3.2	GAP-III 工艺主要工艺条件.....	13
3.3.3	GAP-III 工艺产品分布及产品性质.....	14
3.3.4	GAP-III 工艺的装置总投资.....	15
3.3.5	GAP-III 工艺的加工费用.....	15
3.4	GAP 工艺应用小结.....	16
4	GTA 工艺及其工业应用.....	17
4.1	GTA-I 工艺.....	17
4.1.1	原料及催化剂的性质.....	17
4.1.2	工艺流程.....	17
4.1.3	主要工艺参数.....	18
4.1.4	产品分布及产品性质.....	18
4.1.5	GTA-I 工艺的装置总投资.....	19
4.1.6	装置加工费用.....	20

4.2 GTA-II 工艺及其工业应用	20
4.2.1 原料性质.....	20
4.2.2 GTA-II 工艺流程.....	21
4.2.3 主要工艺参数.....	22
4.2.4 产品分布及产品性质.....	22
4.2.5 GTA -II 工艺的装置总投资.....	23
4.2.6 GTA -II 工艺的装置加工费用.....	23
4.3 GTA 工艺小结.....	24
5 结论.....	24

1 前言

轻质芳烃（苯、甲苯、二甲苯）是最基本的石油化工原料之一，随着合成橡胶、合成纤维、合成树脂三大合成材料的迅猛发展及国民经济对其它精细化学品需求的不断增长，轻质芳烃的需求急速增长。另外，燃料油市场对高辛烷值汽油的需求量也在不断增长，轻质芳烃正是高辛烷值清洁汽油的重要调合组份，我国绝大多数的清洁汽油中芳烃含量远低于国家标准对芳烃含量的要求，因此，开发新的芳烃来源和生产技术显得越来越重要。

目前，催化重整技术是炼油企业获得优质石油芳烃或高辛烷值汽油调合组分的最主要手段。催化重整反应的重要特征是将直馏石脑油中的环烷烃经脱氢等过程转化为芳烃。所以，无论早期的半再生重整工艺还是经催化剂及工艺改进后的连续重整工艺，均要求原料具有一定的芳烃潜含量（主要指环烷烃含量）。对原料组成的要求事实上限制了由催化重整生产芳烃的原料资源。

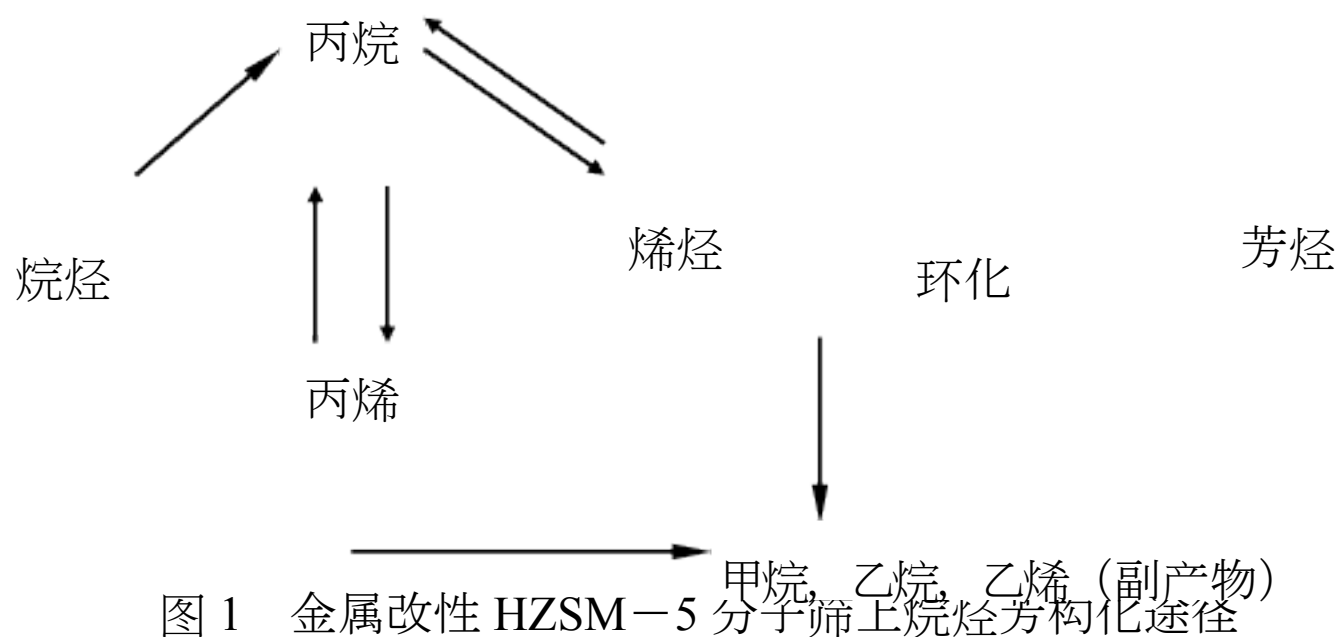
轻烃芳构化技术是近二十年来发展的一种新的石油加工技术，其特征是利用改性的沸石分子筛催化剂将低分子的烃类直接转化为苯、甲苯和二甲苯等轻质芳烃。轻烃芳构化技术与目前炼厂采用的重整工艺相比，具有以下优点：（1）使用的分子筛催化剂具有很好的抗硫、抗氮能力，原料无需深度加工；（2）芳烃产率不受原料油芳烃潜含量的限制，原料不需预分馏；（3）低压、非临氢操作，其基本建设投资少，操作费用低；（4）通过改变催化剂配方及芳构化反应工艺条件，可在一定范围内调整产品分布，以适应市场需要；（5）芳构化反应产生的干气富含氢气，可以作为加氢装置的氢源。

随着现代工业的发展，作为基础化学工业原料和高辛烷值汽油组分的轻质芳烃的需求量不断增加，而石油资源却日益短缺，因此，立足现有石油资源，利用芳构化工艺过程来拓宽生产芳烃的原料资源、增加芳烃产量具有很强的现实意义。

多年来，中国石化洛阳石化工程公司工程研究院在轻烃芳构化方面作了大量的研究开发工作，形成了自己的专有技术—GAP 技术和 GTA 技术，并拥有两项专利(ZL92101228.4, ZL93102129.4)。该技术利用专有催化剂，可以将诸如焦化汽油、直馏汽油、油田凝析油、重整拔头油、重整抽余油、裂解汽油、液化气等轻烃转化为芳烃，用于生产轻质芳烃或者高辛烷值汽油调合组分。轻烃芳构化技术作为一种全新的轻烃深加工工艺，正日益受到众多炼油企业的关注。目前，GAP 和 GTA 技术已成功应用于国内十余家炼化企业，并取得了理想的工业应用结果。工业装置运转结果表明，洛阳石化工程公司工程研究院开发的轻烃芳构化技术—GAP、GTA 工业技术的成熟，为我国炼油企业提供了一条轻烃深加工的新途径，具有广阔的工业应用前景。

2 轻烃芳构化技术概况

二十世纪 70 年代初，美国 Mobil 公司合成出了 ZSM-5 型硅铝沸石，并将其应用于催化剂研究中，进而开发出生产芳烃的催化剂和工艺，使得从其它途径生产芳烃成为可能。轻烃分子在 HZSM-5 分子筛催化剂上的反应较为复杂，一般认为包括裂化、齐聚、环化和脱氢四个主要步骤。烃分子首先裂化成低分子“碎片”，这些“碎片”再经过正碳离子反应机理“连接”成环，通过脱氢或氢转移生成芳烃。由于受分子筛结构和反应历程的限制，不同烃分子在 HZSM-5 沸石上的芳构化产品分布相近。金属改性的 HZSM-5 分子筛上烷烃芳构化的途径如图 1 所示。



ZSM-5 分子筛由于其特殊的择形性、良好的水热稳定性和抗积碳能力强，得到了广泛地工业应用。在 ZSM-5 沸石为主要活性组分的催化剂上，低分子烷烃或烯烃可以直接转化成芳烃，并对原料的芳烃潜含量没有要求。利用这一特性，国内外相继开发了多项由不同工艺、不同原料直接生产苯、甲苯、二甲苯 (BTX) 等轻质芳烃或高辛烷值汽油调合组分的轻烃芳构化工业技术。

由 UOP 公司与 BP 公司联合开发的 Cyclar 工艺是世界上最早实现工业化的芳构化工艺技术。该工艺是用一步法将液化石油气(丙烷和丁烷)选择性地转化为高附加值的轻质芳烃(BTX)，并联产大量氢气。采用该工艺的 4.0 万吨/年工业示范装置于 1989 年 9 月在苏格兰 Grangemouth BP 公司炼油厂开工，第一套 40 万吨/年工业化装置于 1990 年 1 月在同地投产。由于应用了移动床反应器、催化剂连续再生和未转化 C₃、C₄ 回炼等技术，芳烃收率很高。但正是由于采用了以上技术，造成投资增加很多，因此该工艺比较适合于大规模装置，小规模装置的建设不宜采用该工艺。

日本三菱石油和千代田公司联合开发了由 LPG 和轻石脑油生产 BTX 芳烃和氢

气的Z-Forming™新技术。该工艺的8200t/a工业验证装置于1990年11月投运，1991年11月完成试验验证。目的产品为芳烃、高纯度氢气和燃料气。

M₂-Forming工艺是80年代中期美国Mobil公司提出的有别于传统催化重整过程生产芳烃的工艺。该工艺在固定床上，以ZSM-5单功能催化剂，将单一低碳烃或工业原料如石脑油、C₅馏份油、轻质裂解汽油等芳构化用于生产芳烃。该工艺过程催化剂在线操作时间短，再生频繁。

德国鲁齐(Lurgi)公司开发的直馏石脑油生产高辛烷值汽油技术(Zeoforming工艺)是利用俄罗斯科学院西伯利亚分部催化剂研究所开发的高活性分子筛芳构化催化剂，将石脑油在固定床反应器上转化为高辛烷值汽油。利用该工艺(Zeoforming)建成的4.0万吨/年工业装置于1997年在波兰投产。催化剂在线操作周期300小时左右。在Zeoforming工艺过程中，直馏石脑油芳构化所得到的产品为：11%的燃料气、26%的液化石油气、62%的高辛烷值汽油和1%的溶剂油。

中国石化集团洛阳石化工程公司工程研究院开发的劣质汽油芳构化改质技术—GAP工艺于1998年8月完成了工业化，并相继建成投产了多套加工能力分别2-10万吨/年劣质汽油芳构化改质工业装置，用于生产低烯烃、低硫、高辛烷值的汽油调合组份。轻烃芳构化生产芳烃的GTA工艺也于2005年5月进行了工业试验，原料为催化裂化装置所产C₄组分，目的产品为轻质芳烃BTX，装置加工规模为5万吨/年。已经工业化的装置运行结果表明，不仅GAP和GTA工艺技术成熟可靠，而且与同类型催化剂相比，其催化剂在线操作时间较长，再生频率低，装置投资少，操作费用相对较低。

3 GAP 工艺技术

随着国家环保法规及车用燃料新标准的出台，对成品汽油的产品质量提出了新的要求，众多炼化企业的直馏汽油、油田轻烃等低辛烷值汽油组分作为车用汽油调合组分已不现实。目前，这部分汽油馏分主要作为轻油裂解制乙烯装置或催化重整装置的原料，而没有其它合适的深加工手段。另一方面，对于成品汽油以催化裂化汽油为主的炼化企业，因催化裂化汽油烯烃含量、硫含量高也面临诸多质量难题。

对于那些缺乏上述轻油深加工生产装置的众多企业，采用劣质汽油芳构化改质（GAP 工艺）技术，可以将低辛烷值汽油组分直接转化为高辛烷值汽油调合组分，从而解决了其无法出厂的困境。而另一方面，由于GAP 工艺所得的改质汽油辛烷值高、硫含量低且烯烃含量几乎为零，与催化汽油调合后可以很好地解决催化汽油高硫高烯烃的质量难题，从而全面提升了炼化企业成品汽油的产品质量。针对我国炼化企业的发展现状，洛阳石化工程公司工程研究院相继开发了 GAP-I、GAP-II 和 GAP-III 型工艺，以满足不同企业的产品质量要求。

自 1998 年第一套 GAP 工业装置建成投产后，劣质汽油改质技术先后在广西田东、四川南充、南阳油田、长庆油田等多家炼厂工业应用，装置加工规模从 2 万吨/年到 10 万吨/年不等。诸多工业装置的运转结果表明：诸如直馏汽油等低辛烷值汽油组分经 GAP 改质后辛烷值大幅提高（提高 30-50 个单位），完全可以作为高辛烷值汽油调合组分，同时也证明了 GAP 工业技术的成熟可行。

3.1 GAP-I 工艺技术及其工业应用

GAP-I 工艺的目的产品是 RON 为 90 的高辛烷值汽油调合组分，已在沈阳市新民蜡化学品实验厂（1 万吨/年工业示范装置）、广西田东石化总厂（2 万吨/年）、四川南充石化总厂（5 万吨/年）等厂建成多套工业装置。以上述三套工业装置为例，GAP-I 工艺的工业应用结果如下。

3.1.1 芳构化催化剂及原料的性质

芳构化催化剂的性质见表 1。三套工业装置的原料分别为沈北、川中和田东直馏汽油，其性质见表 2。

表 1 芳构化催化剂主要性质

项 目	性 质
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	302.2
孔体积/ $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0.2 2
可几孔半径/?	19.06
堆密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	640
压碎强度（径向/ $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）	120

表 2 三套装置原料油性质

项 目	新民装置	田东装置	南充装置
密度/kg m ⁻³ _?	713.9	717.1	714.8
胶质/mg (100ml) ⁻¹ _?	3.2	2.6	2.1
腐蚀/ (Cu, 50, 3h)	1a	1a	1a
硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	30	600	230
氮含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	<5	<5	<5
芳烃含量/m%	4.1	4.17	5.26
馏程/°C			
IBP	43	45	39
10%	94	71	70
50%	130	104	103
90%	168	133	137
FBP	185	170	166

1.1.1 GAP-I 工艺流程

GAP-I 工艺采用独特的模拟移动床工艺完成劣质汽油在芳构化催化剂上的连续反应—再生过程，具有催化剂利用率高、产品质量稳定、装置投资小、操作灵

活等特征。采用 GAP-I 工艺的汽油改质装置反应—再生系统原则流程如图 2。以下分别就反应、再生操作及产品出路三方面进行介绍。

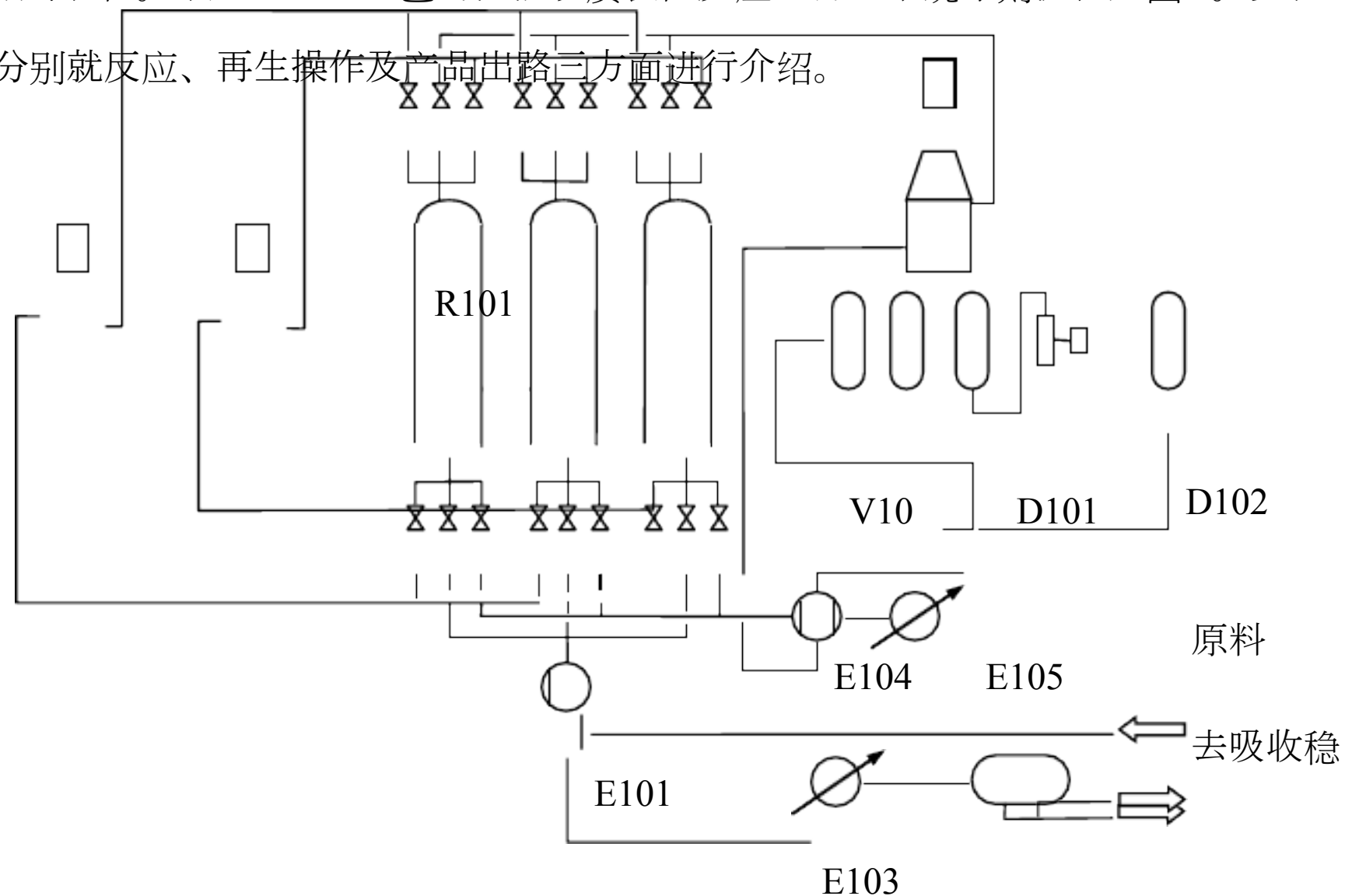


图 2 GAP-I 工艺反再系统工艺流程

3.1.1.1 GAP-I 工艺反应部分流程

直馏汽油的芳构化改质反应为强吸热反应，需采用分段加热的方式实现整个反应过程。反应部分采用了两台加热炉，一台为原料油加热炉，一台为中间产物加热炉。反应器为三台，加热炉反应器之间联接相应跨线，使三台反应器能以一定形式串联使用，从而达到分段反应的目的。芳构化装置采用模拟移动床循环反应再生方式实现连续操作。该装置反应系统流程的特点为：每个操作周期的前反应器均是采用前一周期未经再生的后反应器。正常操作状态为其中两台反应器串联反应，另一台反应器则处于再生或等待状态。

3.1.1.2 再生部分

反应器内的催化剂经过一段时期的运转后，因表面生焦积炭而失活，需要通过烧焦再生以恢复催化剂的活性。催化剂的再生是一个高温过程，采用氮气中配空气的方式对失活催化剂进行烧焦再生，再生气氧含量控制在一定值。再生温度由再生加热炉控制，再生烟气循环使用。

3.1.1.3 产物分离

直馏汽油芳构化改质装置可单独设吸收稳定系统，也可利用炼厂现有催化裂化装置的吸收稳定系统。由反应系统生成的油气经与原料换热及冷却后，进入油气分离罐，分离出的气液产物送至吸收稳定系统进一步分离得到改质稳定汽油、液化石油气和少量干气。所得干气可以作为燃料气供芳构化改质装置自用。

3.1.2 工业装置标定结果

沈阳新民直馏汽油芳构化改质装置 1998 年 8 月投产，广西田东和四川南充的芳构化改质装置分别于 2000 年 9 月和 12 月投产。三套工业的标定结果分别见表 3、4、5。

表 3 芳构化改质装置的产品分布

产品分布%	新民装置	田东装置	南充装置
干气	4.6	4.17	4.65

液化气	30.2	20.00	25.45
汽油调合组份	64.1	74.39	68.62
损失及生焦	1.1	1.4 4	1.28

表 4 液化气组成, v%

物料	液化气
C_2	2.82
C_3H_6	0.00
C_3H_8	63.16
C_4H_8	0.50
C_4H_{10}	31.5 5
C_{5+}	2.47

表 5 芳构化改质装置粗汽油性质

项 目	新民装置	田东装置	南充装置
密度/kg m ⁻³ ?	743.7	743.5	743.0
胶质/mg (100ml)- 1 ?	4.9	4.2	3.9

腐蚀/ (Cu, 50, 3h)	1a	1a	1a
硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	20	215	140
RON	90. 8	90. 2	90.1
芳烃含量/v%	40. 2	35. 2	33.5
烯烃含量/v%	0	0.8	0.5
馏程/ $^{\circ}\text{C}$			
IBP	40	29	34
10%	84	63	71
50%	130	112	123
90%	178	157	168
FBP	204	200	198

直馏汽油芳构化改质装置的标定结果表明，对于不同的原料，其芳构化改质所得的产品分布存在较为明显的区别，但装置的综合商品（汽油+液化气）率都较高，达到93%以上。由表4可以看出液化气产品组成以烷烃为主，通过操作的小幅调整，即可生产车用液化气。由表5可以看出，直馏汽油芳构化改质后，所得汽油的质量基本符合当前90#汽油质量标准，其辛烷值（RON）不仅可达到90以上，而且硫含量和烯烃含量都很低。以此芳构化改质汽油作为炼厂的高辛烷值

汽油调合组分，不仅可以提升全厂汽油的辛烷值，还可有效降低成品汽油的硫及烯烃含量，从而实现炼厂车用汽油质量的全面升级。

3.1.3 装置的单程操作周期

芳构化改质装置的单程操作周期是装置操作成本的重要影响因素。洛阳石化工程公司工程研究院开发的 LAC 系列芳构化催化剂的显著优点是催化剂在线操作周期较同类催化剂长，具有良好的活性、稳定性。新民、田东、南充三装置的单程操作周期分别为 16 天、15 天和 13 天，之所以存在差异是由于原料和操作条件不同。催化剂的再生操作周期为 5-7 天。

3.1.4 芳构化改质装置的总投资

三套直馏汽油芳构化改质装置的建设投资见表 6，其中南充装置自身设有稳定系统，新民和田东装置则利用本厂催化裂化装置的吸收稳定系统。

表 6 芳构化改质装置的建设投资（万元）

项 目	新民装置	田东装置	南充装置
总投资	800	850	1200
反应系统	500	550	600
再生系统	300	300	400
吸收稳定系统	—	—	200

1.1.1 芳构化改质装置的加工费用

以南充芳构化改质装置为例，装置的加工费用核算见表 7

。表 7 芳构化改质装置的加工费用（元/吨）

	材料名称	单位	单价(元)	耗量	费用 (万元)
1	催化剂及辅助材料				254
1.1	催化剂	t	230000	9.4	216.2
1.2	脱硫剂	t	30000	6.0	18
1.3	干燥剂	t	18000	6.0	10.8
1.4	支撑保护剂	t	9000	10	9
2	动力费				364.2
2.1	循环水	t	0.25	182000	46
				0	
2.2	电	KW	0.46	169400	78
				0	
2.3	燃料气	t	900.00	2367	213
2.4	净化压缩空气	N m3	0.15	480000	7.2
2.5	氮气				20
3	工资及附加	人	20000	20	40
4	折旧费				100
5	修理费				40
6	加工费合计				798.2
7	单位加工费(元/吨)				159.6

由表 7 可知，该装置的加工费用为 159.6 元/吨，其中催化剂的使用寿命按两年计算，而实际工业装置的催化剂使用寿命达到 4 年，且装置所产干气可以满足本装置自用，因而实际加工费用应低于表 7 的计算值。

3.2 GAP-II 工艺

3.2.1 GAP-II 工艺流程和特点

GAP-II 工艺以直接生产 90# 清洁汽油组分为目的。5.0 万吨/年油田轻烃芳构化改质工业装置反应-再生部分简要工艺流程见图 3。

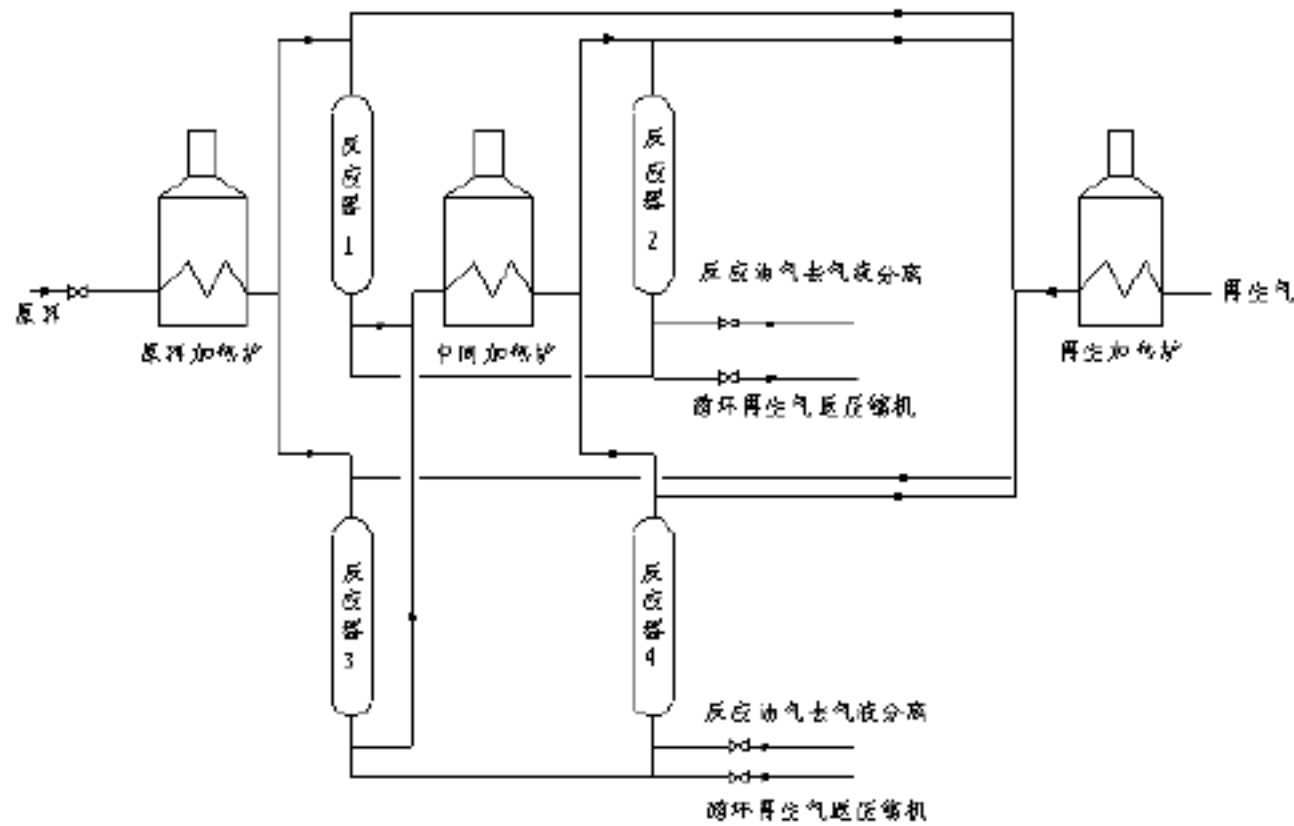


图 3 分别
料加热

串联

炉加热后进入反应器 1 改质，由于油田凝析油芳构化改质过程是一强吸热反应，所以从反应器 1 出来的油气经中间加热炉加热后进反应器 2 进一步改质，再经气液分离后得到目的产品。待反应器 1、2 这一组反应器的催化剂失活后切换到另一组反应器 3、4 继续进行芳构化改质反应，而反应器 1、2 切换进入催化剂烧焦再生周期。

GAP-II 工艺的特点是通过反应-再生循环操作，达到连续稳定生产的目的。后

续的气液产物分离系统与 GAP-I 工艺相同。同GAP-I 工艺相比，GAP-II 工艺流程和操作相对简单，总液体产品收率高，产品质量稳定，但催化剂利用率相对略低。

3.2.2 原料及芳构化催化剂的性质

芳构化装置的原料为胜利油田凝析油，其性质见表 8。催化剂的性质见表 9。

表 8 油田凝析油性质

项 目	凝析油
密度/Kg·m ⁻³	708.9
硫含量/μg·g ⁻¹	57.84
氮含量/μg·g ⁻¹	<0.50
腐蚀/(Cu,50°C,3h)	1a
RON	52.6
族组成/v%	
链烷烃	66.19
环烷烃	29.52
芳 烃	4.29

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/665111023040011142>