

TXA-1催化裂化辛烷值助剂

一、产品介绍

1.1 产品名称

化学品中文名称：TXA-1催化裂化辛烷值助剂

化学品俗名或商品名：助辛剂，TXA-1催化裂化辛烷值助剂

化学品英文名称：Octance enhancing additive



1.2 产品简介

TXA-1催化裂化辛烷值助剂是一种应用于炼油催化裂化(FCC)装置的高效固体助剂，能显著提高催化裂化汽油的辛烷值，增产丙烯，不影响干气和焦炭产率，不稀释主催化剂活性，在助剂添加量不超过8%情况下，液化气增幅不超过1个百分点，催化裂化汽油的辛烷值增幅1个单位以上。

1.3 技术指标参数

表1 质量指标

项 目	质量指标	实验方法
外观, m%	土黄色或灰白色微球	目测
灼减, m%	≤ 13	RIPP32-90
磨损指数, m%/h	≤ 3.0	RIPP29-90
表观密度, g/ml	0.60-0.80	RIPP32-97
表面积, m ² /g	≥ 100	GB/T5816-1995
孔体积, ml/g	≥ 0.08	RIPP151-90
0-20 μ m, v%	≤ 3	QJ/CL.4.2.009
0-40 μ m, v%	≤ 22	QJ/CL.4.2.009
平均粒径, μ m	≤ 110	QJ/CL.4.2.009

1.4 小型固定流化床评价

表2 固定流化床评价结果

样品名称	100%空白	92%空白+8%TXA-1
产品分布,m%:		
H ₂ -C ₂	1.33	1.38
C ₃ -C ₄	9.86	10.76
汽油	49.17	47.87
柴油	18.41	18.24
重油	14.70	15.47
焦炭	6.53	6.28
丙烯	2.94	3.52
丙烯浓度	29.83	32.39
转化率	66.90	66.29
iC ₄ /总 C ₄	0.567	0.636
辛烷值（色谱法）		
RON	92.1	94.0
MON	78.8	80.2
汽油族组成,m%:		
烷烃	3.76	3.13
异构烷烃	25.32	22.05
环烷烃	8.15	7.96
烯烃	29.48	31.59
芳烃	32.16	33.24

*原料油：长炼2#催化原料

反应温度500℃, 剂油比 6.0

TXA-1经过800℃17hr水热老化。

二、工业应用

TXA-1催化裂化辛烷值助剂已经在工业催化装置上成功应用。工业应用表明：该助剂能明显提高催化汽油的辛烷值、增加丙烯产率，对主催化剂的稀释效应甚小，不影响主催化剂性能的发挥，不影响干气和焦炭产率。

中国石油化工股份有限公司长岭分公司

TXA-1 辛烷值助剂试用报告

长岭分公司技术质量处

二〇一三年十二月





1、前言

长岭分公司 3# 催化装置设计规模为 280 万吨/年。装置于 2010 年 11 月建成投产，开工后较长一段时间内由于原料油性质与设计偏差大，使得装置的产品分布与设计值存在较大差距，操作上参照设计条件进行多次优化调整，产品分布得到改善，但是产品质量特别是稳定汽油的辛烷值（RON）偏低，增加了出厂调和成本，为了提高汽油辛烷值，装置从 2013 年 11 月 22 日开始试用岳阳三生化工有限公司生产的 TXA-1 辛烷值助剂，通过 15 天的加入，助剂达到系统藏量 6%，为了比较试用效果，采用试用助剂前一个月的平均数据为基准，助剂稳定加入后分别对操作条件、原料及产品性质进行了跟踪，本次工业试用情况总结如下。

2、助剂与催化剂性质

助剂及催化剂的性质见表 1，从中看出两剂磨损指数在控制指标之内，比表面积为 110，较主剂小，主要是分子筛类型不同所致，平均粒径较主剂有偏差，但密度接近，预计对反再系统流化影响不大。

表 1 TXA-1 辛烷值助剂及催化剂性质

检验项目	裂化剂指标	裂化剂实测	TXA-1 助剂实测
灼烧减量, wt%	≥15.0	11.8	7.5
氧化钠, wt%	≥0.30	0.19	0.1
磨损指数%, wt%	≥3.0	1.6	1.4
表观堆比, g/ml	0.65-0.85	0.67	0.68
比表面积, m ² /g	≤230	285	110
孔体积, ml/g	≤0.30	0.4	0.075
筛 分			
0-20μm, %	≥5	1.1	1.0
0-40μm, %	≥20	16	15
平均粒径, μm	65-80	69.6	80
MAT/800℃, 4h	≤74	76.4	

3、试用情况

3.1 助剂加入方案

根据目前 3#催化生产情况，采取 V102 自动添加主催化剂，V101 手动添加 TXA-1 助剂的方式进行试用，两者互不干扰，独立进行。主剂添加方式维持不变，通过自动小型加料系统加入，每天的加入量约为 5.0 吨左右，助剂加入分三个阶段。

岳阳三生化工有限公司

第一阶段，采用快速加入的方法：从 11 月 22~26 日，每天向系统加入 5 吨，使助剂占系统藏量快速达到 5.0m%；

第二阶段，为平稳加入阶段，自 11 月 27 日至 12 月 1 日，每天向系统加入 1 吨，使助剂占系统藏量达到 6.0m%；

第三阶段，第 10 天后每天 TXA-1 加入量为：300 公斤/天，使助剂占系统藏量维持 6.0m%左右。

3.2 主要操作条件

试用助剂前后主要操作条件列于表 2~3。从表 2~3 可以看出，加助剂前后操作条件基本不变。

表 2 反应主要操作条件

项目	加剂前	加剂后
鲜进料量 t/h	321.6	317.6
回炼油量 t/h	6.1	6.0
油浆回炼量 t/h	0	0
回炼比	0.02	0.02
掺渣比	22.98	22.51
剂油比	5.65	5.80
沉降器顶压力 MPa	275.8	280.9
一反温度℃	524	524
二反温度℃	496	496
预提升蒸汽量 t/h	2.7	3.0
雾化蒸汽量 t/h	14.5	15.9
汽提蒸汽量 t/h	2.714	2.699

表 3 再生主要操作条件

项目	加剂前	加剂后
再生器压力 MPa	301.5	302.4
一密相温度℃	673.1	673.4
二密相温度℃	688.78	685.90

主风流量 KNm^3/h	316.6	314.3
再生器藏量 t	139.49	144.58
耗风指标 Nm^3/kg 焦	12.5	12.77
二密相密度 kg/m^3	606.11	611.49
稀相线速 m/s	0.64	0.65
待生剂含碳%	1.21	1.15
再生剂含碳%	0.09	0.08
催化剂单耗 kg/t	0.526	0.532

3.3 原料油性质

催化原料油主要包括，常压重、轻蜡油，渣油加氢重蜡油，从表 4 可以看出，加剂前后，原料油 500℃ 含量、饱和烃含量降低以及芳烃、胶质、沥青质含量偏高，说明加剂后原料油性质变重。

表 4 原料油性质

项目	加剂前	加剂后
密度, kg/m^3	922.1	923.7
残炭, %	3.09	2.9
初馏点, $^{\circ}\text{C}$	249	238.0
10%, $^{\circ}\text{C}$	375	380.0
20%, $^{\circ}\text{C}$	404	406.0
30%, $^{\circ}\text{C}$	423	425.0
40%, $^{\circ}\text{C}$	440	443.0
50%, $^{\circ}\text{C}$	459	461.0
60%, $^{\circ}\text{C}$	480	483.0
70%, $^{\circ}\text{C}$	503	508.0
350℃ 含量, mL	6	3.5
500℃ 含量, mL	69	67.5
520℃ 含量, mL	74.5	73.5
538℃ 含量, mL	79	78.0
碳, %	86.74	86.8
氢, %	12.19	12.1
饱和烃含量, %	63.99	61.16
芳烃含量, %	26.38	28.53
胶质含量, %	6.93	7.56
沥青质含量, %	0.83	1.18
正庚烷不溶物含量, %	0.81	0.87

4、试用效果分析

4.1 产品分布

助剂试用前后，产品分布发生一些变化，其中，液化汽产量上升了 0.86%，而汽油、柴油分别下降了 0.69%、0.34%，轻收下降 1.03%。

表 6 产品分布变化

项目	加剂前	加剂后
干气	3.78	3.82
液化气	14.78	15.64
汽油	45.63	44.94
柴油	24.53	24.19
油浆	3.46	3.58
焦炭	7.64	7.67
损失	0.18	0.16
转化率	71.83	72.07
轻收	70.16	69.13
总液收	84.94	84.77

4.2 产品质量

从表 7 看出，加助剂后，汽油辛烷值上升了 1.9 个单位，从汽油的族组成变化看，烯烃含量降低了 1.2 个百分点，芳烃含量上升 1.5 个百分点，从液化气组成分析（表 9）看，加助剂后，异丁烯/丁烯比值增加，说明助剂的异构化能力增强，这可能是汽油辛烷值提高的主要原因之一。

从表 9 及图 2、图 3 可以看出，加助剂后，液化气中丙烯浓度增加了 0.86%，丙烷含量降低了 4.66%，C4 中丁烯含量、异构丁烷明显上升，其中异丁烯浓度增加了 1.42%。

表 7 稳定汽油性质

分析项目	加剂前	加剂后
初馏点, °C	27.8	31.9
5%, °C	36.8	41.6
10%, °C	43.2	47.0
50%, °C	100.0	101.9
90%, °C	174.3	176.7
95%, °C	189.6	190.6
终馏点, °C	198.7	199.9
全馏量, %	96.7	97.0
硫含量, mg/kg	350.4	365.9
蒸气压, kPa	72.0	70.9
氯含量, ppm	0.4	0.4
硫醇硫, %	0.0	0.0
芳烃含量, %	22.8	24.3
烯烃含量, %	25.6	24.4
研究法辛烷值	90.8	92.7
马达法辛烷值	80.7	81.1
溴值, gBr/100g	68.8	59.9
实际胶质, mg/100mL	1.0	2.0

图 1 汽油辛烷值变化趋势

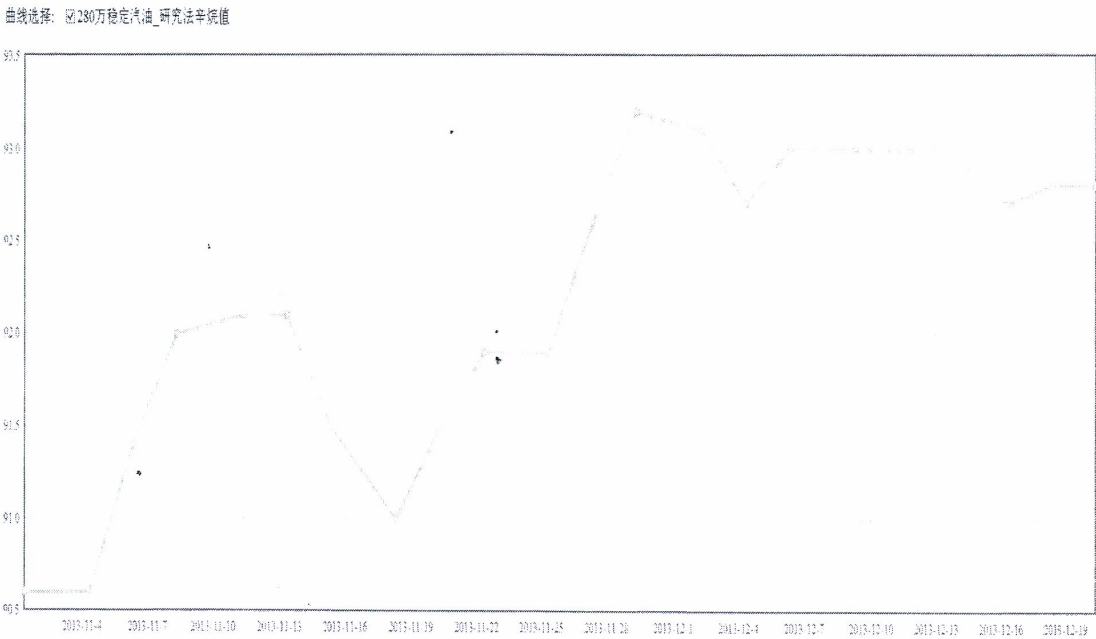


表 8 柴油性质

分析项目	加剂前	加剂后
闪点（闭口），℃	87.5	84.5
水分，%	0.09	0.09
凝点，℃	-12	-20
密度，kg/m ³	954.5	947.2
初馏点，℃	193.3	203.7
5%，℃	221.3	221.8
10%，℃	228.1	228.7
50%，℃	272.8	276
90%，℃	356.4	352.6
95%，℃	360	363.7
365℃馏出量，mL	93.75	95.58

表 9 液化气性质

分析项目	加剂前	加剂后
甲烷，%	0	0
乙烷，%	0	0.00
乙烯，%	0	0.00
丙烷，%	14.53	9.87
环丙烷，%	0.01	0.01
丙烯，%	45.27	46.13
异丁烷，%	15.50	16.26
正丁烷，%	4.03	3.51
反丁烯，%	5.44	6.34
正丁烯，%	5.08	5.68
异丁烯，%	6.02	7.44
顺丁烯，%	4.04	4.67
异丁烯/丁烯	0.29	0.31
异戊烷，%	0.00	0.00
正戊烷，%	0.00	0.00
C1+C2，%	0.00	0.00
大于等于 C5，%	0.09	0.09

图 2 液化气中丙烯变化趋势

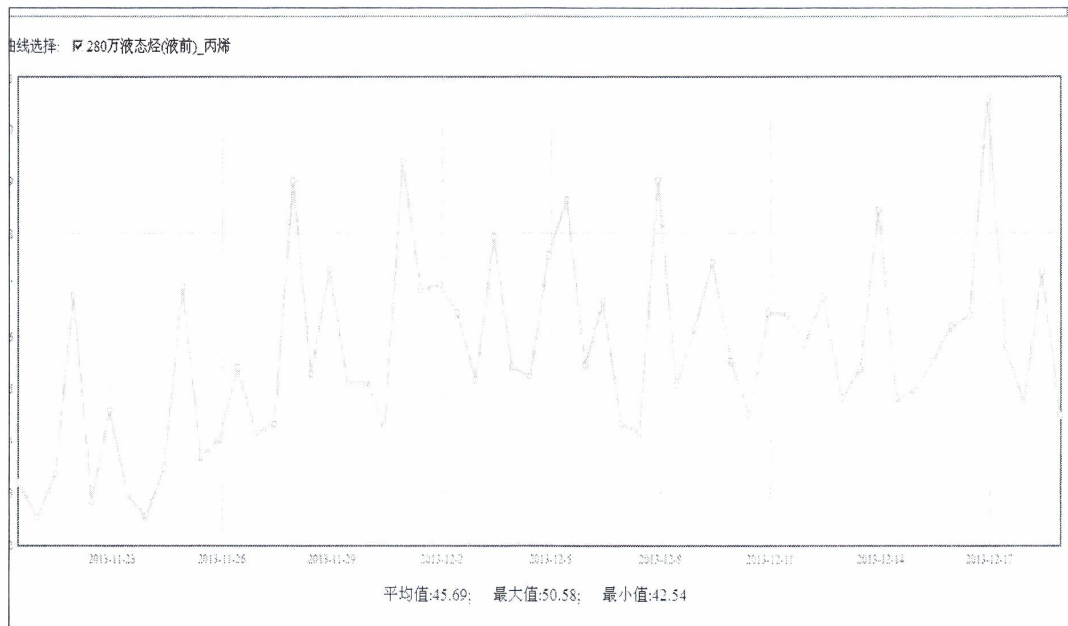


图 3 液化气中异丁烯变化趋势

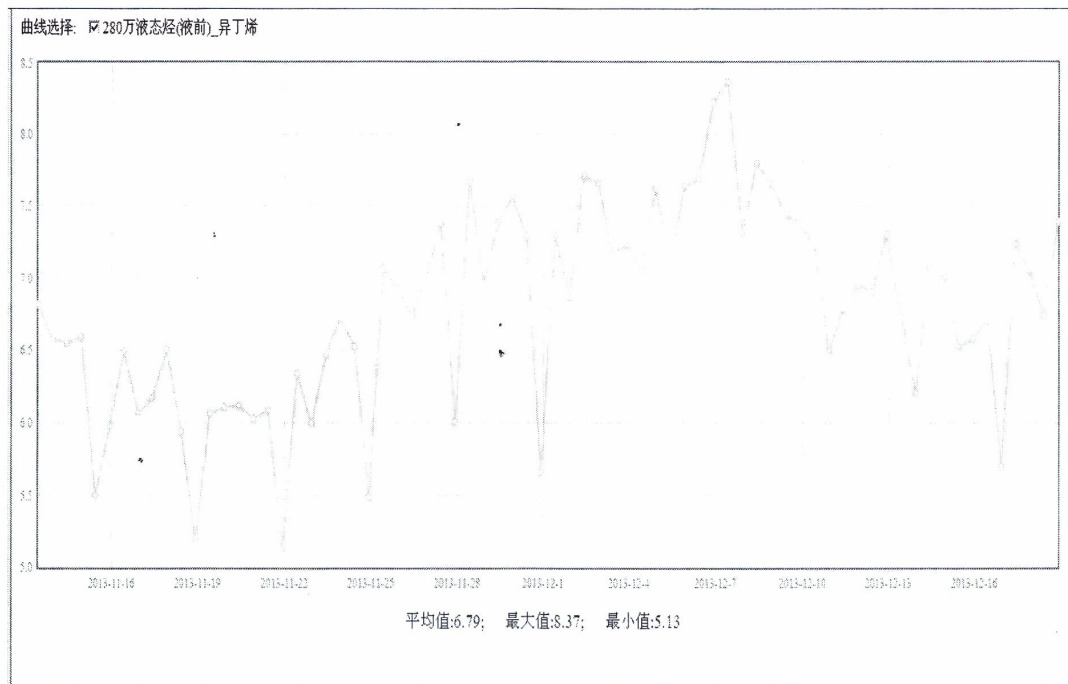


表 10 干气组成

分析项目	平均	平均
CH ₄ , %	17.31	17.37
C ₂ H ₆ , %	8.52	8.49
C ₂ H ₄ , %	7.96	8.09
C ₃ H ₈ , %	0.18	0.02
C ₃ H ₆ , %	0.44	0.15
iC ₄ H ₁₀ , %	0.68	0.56
nC ₄ H ₁₀ , %	0.19	0.13
nC ₄ H ₈ , %	0.22	0.19
iC ₄ H ₈ , %	0.25	0.26
tC ₄ H ₈ , %	0.20	0.19
cC ₄ H ₈ , %	0.18	0.14
iC ₅ H ₁₂ , %	0.15	0.11
nC ₅ H ₁₂ , %	0.02	0.00
>C ₅ , %	0.08	0.12
≥C ₃ , %	2.58	1.88
H ₂ , %	44.91	48.33

4.3 跑损情况

表 11 催化剂跑损情况

	10 月	11 月	12 月
烟机入口粉尘浓度 (mg/m ³)	186	170	54
油浆固含量(g/l)	5.99	5.20	4.88

从表 11 看出, 助剂试用前后, 烟机入口粉尘浓度和油浆固含量两项监测指标都没有明显上升, 说明助剂与主催化剂跑损情况正常。

5、结论

- 1) 试用 TXA-1 增加辛烷值助剂后, 稳定汽油的辛烷值 (RON) 上升了 1.9 个单位 (占系统藏量 6w%)。
- 2) 试用 TXA-1 增加辛烷值助剂后, 液化气中高附加值的丙烯、异丁烯浓度增加。
- 3) 试用 TXA-1 增加辛烷值助剂后, 在混合原料油性质有所变差的情况下, 装置的产品分布上汽油下降 0.69%, 柴油下降 0.34%、LPG 上升 0.86%, 总液收基本不变。
- 4) 试用 TXA-1 增加辛烷值助剂后, 装置一直处于安全平稳运行状态, 反再系统的流化正常, 助剂与主催化剂混合后系统平衡剂的跑损情况正常。

中国石化北海炼化有限责任公司管理体系文件

GBHLH-T9.22.00.000.2015

催化装置 TXA-1 辛烷值助剂应用总结



中国石化北海炼化有限责任公司

催化裂化装置 TXA-1 辛烷值助剂应用总结

一、概述

催化裂化装置由于稳定汽油的辛烷值偏低，造成公司整体调和出现困难。为了短期快速提高催化裂化稳定汽油的辛烷值，公司决定 2015 年 8 月 28 日开始试用岳阳三生化工有限公司生产的 TXA-1 辛烷值助剂。现对使用效果进行如下总结。

二、TXA-1 辛烷值助剂的物理性能

表-1 TXA-1 辛烷值助剂的物理性能

项 目	指 标	试验方法
磨损指数（择西法），	≥3	RIPP29-90
灼减，m%	≥13	RIPP32-90
平均粒径，μm	≤100	QJ/CL.4.2.009
孔体积，mL/g	≥0.08	RIPP151-90
表面积，m ² /g	≥100	GB/T 5816-1995
表观密度，g/ml	0.6-0.8	RIPP31-90
粒度	(0~20) μm, (wt%)	QJ/CL.4.2.009
分布	(0~40) μm, (wt%)	

TXA-1 性能设计活性组分是择型分子筛，对轻油烯烃组分的异构化功能，提高汽油辛烷值，提高液化气中丙烯含量。

三、TXA-1 辛烷值助剂加入使用情况

催化裂化 TXA-1 辛烷值助剂分快速加注、平衡加注两个阶段：

第一阶段：快速加注

从 2015 年 8 月 28 日开始，时间为 8 天，加入量为 1.08 吨/天（共 27 袋），共加入 8.64 吨，本阶段助辛剂达到系统藏量 2.4% 左右。

第二阶段：平衡加注

加入量为 0.08 吨/天，维持系统中 TXA-1 辛烷值助剂比例。

四、TXA-1 辛烷值助剂使用过程主要操作条件

1、原料情况

由于生产计划安排，在开始加注 TXA-1 辛烷值助剂过程中，催化原料组成有变化。加注 TXA-1 辛烷值助剂前原料组成以伊轻为主；加注 TXA-1 辛烷值助剂后，9 月份开始主要还是以沙轻为主。2015 年 8 月 17-18 日年原料预处理装置生产沥青方案，加工原料比例为沙轻：萨图诺：索伊混=30%：35%：35%，以此为空白数据。2015 年 9 月 15-16 日加注 TXA-1 辛烷值助剂达到系统藏量 2.5% 时，原料预处理装置生产沥青方案，加工原料比例为沙轻：萨图诺：索伊混=30%：35%：35%，以此为一组数据。2015 年 9 月 21-22 日加注 TXA-1 辛烷值助剂达到系统藏量 2.9% 时，原料预处理装置生产沥青方案，加工原料比例为沙轻：萨图诺：索伊混=30%：35%：35%，以此为一组数据。采用此三组数据进行比较。

表-2 原料性质

项 目	8 月 17-18 日	9 月 15-16 日	9 月 21-22 日
辛烷值助剂系统比例，%	0	2.5	2.9
原料预处理装置的原料组成	沙轻：萨图诺：索伊混 =30%：35%：35%	沙轻：萨图诺：索伊混 =30%：35%：35%	沙轻：萨图诺：索伊混 =30%：35%：35%
原料密度，	930.7	932.9	934.5
IBP，℃	282	272	281

50%。℃	432	431	432
95%。℃	547	556	546
FBP, ℃	592	600	591
365℃馏出量	15.9	15.4	14.2
500℃馏出量	82.3	80.4	82.3
硫含量, %	2.29	2.1	2.35
残炭, %	0.57	0.84	0.62
饱和烃, %	38.9	37.6	36.6
芳香烃, %	59.6	61.5	61.6
胶质, %	0.7	0.6	1.3
沥青质, %	0.8	0.3	0.5
焦蜡占原料比例, %	11.18	12.37	12.15

由于生产调整, 同样油种的加工时间较短, 受调整前加工油种影响, 焦蜡比例有增长, 从催化原料分析数据看, 原料性质变化对产品分布和产品质量有一定影响。

2、主要操作参数情况

表-3 操作参数

项 目	8 月 17-18 日	9 月 15-16 日	9 月 21-22 日
辛烷值助剂系统比例, %	0	2.5	2.9
催化剂活性, %	57	59	58
一反出口温度, ℃	535	537	534
终止剂, 吨/时	10	10	5
二反出口温度, ℃	510	511	513
进料量, 吨/时	199.5	199.8	197.5
反应压力, Kpa	253	254	253

从主要操作条件变化, 使用过程装置运行整体平稳, 未为出现大的生产波动。

五、TXA-1 辛烷值助剂使用的结果及分析

1、产品性质变化

1.1 稳定汽油

项 目	8 月 17-18 日	9 月 15-16 日	9 月 21-22 日
辛烷值助剂系统比例, %	0	2.5	2.9
辛烷值	90.65	91.4	91.7
烯烃含量, % (V)	27.6	25	23.2
芳烃含量, % (V)	24.65	25.4	26.1

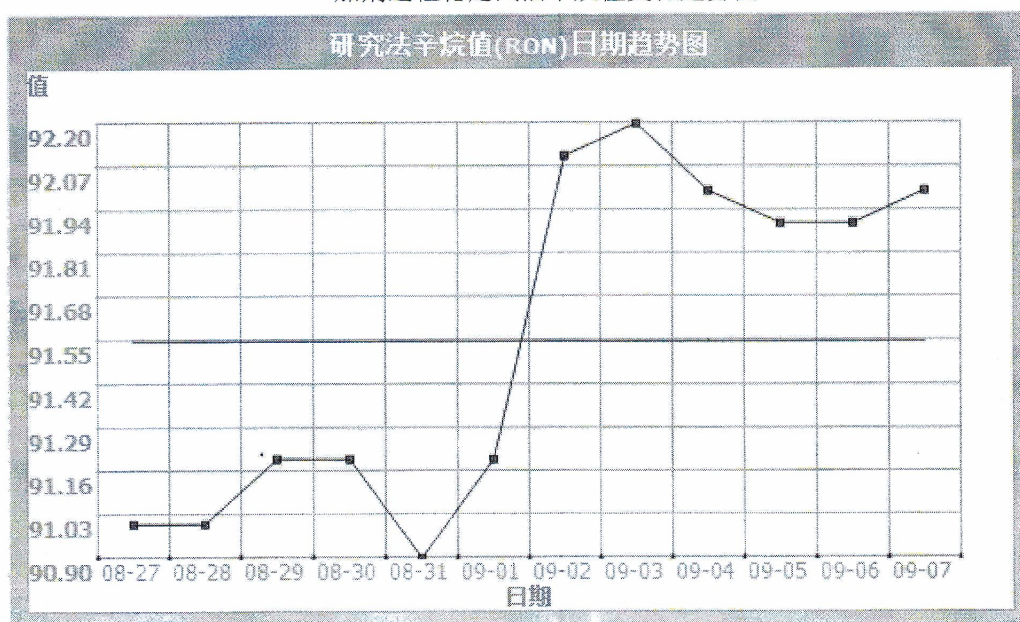
加注辛烷值助剂占系统 2.9%后, 稳定汽油辛烷值增加 1.05。加剂过程稳定汽油辛烷值变化如表-4, 从 2015 年 8 月 28 日加注辛烷值助剂, 9 月 2 日辛烷值助剂占系统藏量 1.8%时, 稳定汽油的辛烷值开始上升, 比加剂前增加 1 个点。

表-4 稳定汽油辛烷值

日 期	辛烷值	烯烃含量, % (V)	芳烃含量, % (V)
2015-8-27	91	28.9	24.5
2015-8-28	91	27.9	24.7
2015-8-29	91.2	28.2	24.8
2015-8-30	91.2	27.6	25.9
2015-8-31	90.9	24.7	26.3

2015-9-1	91.2	25.1	26
2015-9-2	92.1	26	26.1
2015-9-3	92.2	25.6	26.4
2015-9-4	92.	25.8	26.4
2015-9-5	91.9	26	26.4
2015-9-6	91.9	26.2	25.9
2015-9-7	92	25.8	26.3
加剂前平均数	91	28.4	24.6
加剂后平均数	92	26	26.1
变化值	+1	-2.4	+1.5

加剂过程稳定汽油辛烷值变化趋势图



1.2 液化气

日期	丙烯, % (V)	异丁烯, % (V)
2015-8-27	32.52	7.24
2015-8-28	33.45	7.03
2015-8-29	32.83	7.12
2015-8-30	32.06	7.53
2015-8-31	32.64	7.37
2015-9-1	32.31	7.4
2015-9-2	34.66	7.09
2015-9-3	33.72	7.3
2015-9-4	31.13	8.61
2015-9-5	34.6	7.57
2015-9-6	36.21	7.78
2015-9-7	33.46	8.44

加剂前平均数	32.93	7.13
加剂后平均数	34.84	7.93
变化值	+1.91	+0.6

加注辛烷值助剂后，液化气中的丙烯体积含量增加 1.91%，异丁烯体积含量增加 0.6%。

项 目	8 月 17-18 日	9 月 15-16 日	9 月 21-22 日
辛烷值助剂系统比例，%	0	2.5	2.9
丙烯，%	32.92	32.56	32.96
异丁烯，%	6.755	7.24	6.81

加注辛烷值助剂占系统 2.9%后，同一油种标定液化气中丙烯和异丁烯含量略有增加。注：9 月 15-16 日原料性质变化引起产品质量变化。

2、产品收率变化

项 目	8 月 17-18 日	9 月 15-16 日	9 月 21-22 日
原料加工量，	9581	9589	9500
产品分布			
干气	4.11	3.68	4.01
液化气	14.53	17.15	17.23
轻汽油	11.39	12.69	12.83
重汽油	31.33	27.67	27.12
柴油	19.93	19.84	20.07
油浆	10.93	11.3	10.76
焦炭	7.66	7.7	7.86

从产品分布情况看，汽油收率明显下降，液化气的收率明显上升。符合辛烷值助剂的折型分子筛的性质。由于加工原料中焦化蜡油比例变化，油浆、生焦有所变化。

六、TXA-1 辛烷值助剂使用的经济效益

辛烷值助剂本次购买 15 吨，可使用至装置年底 11 月 25 日停工。根据加入辛烷值助剂后标定的平衡统计结果，催化裂化装置每日加工量按 4750 吨，按目前产品价格计算，日增加效益 9.83 万元，月直接经济效益达到 294.9 万元。

	加剂后日产量变数，吨	价位，万元/吨	效益，万元
催化剂	0.171	5.8	-0.99
液化气	128.25	0.4255	54.57
轻汽油	68.4	0.3356	22.96
重汽油	-199.98	0.3336	-66.71
合计			9.83

七、TXA-1 辛烷值助剂使用的结论

1、TXA-1 辛烷值助剂可提高催化裂化汽油的辛烷值，在辛烷值助剂占系统藏量的 2.9%时，稳定汽油辛烷值提高一个单位以上。

2、TXA-1 辛烷值助剂使用见效快，可快速提高液化气的收率，提高丙烯和异丁烯产量，经济效益好。

提高催化汽油辛烷值的TXA-1助剂工业试用

李忠昌

中国石油化工股份有限公司炼油事业部 北京 100728

摘要: 实际生产中,许多炼油厂经常会遇到通过调整工艺操作参数不能及时解决催化汽油辛烷值不足的问题,选择适当的辛烷值助剂不但能够有效的解决此问题,同时可以创造可观的经济效益。

关键词: 汽油辛烷值 辛烷值助剂 效益

Industrial application of TXA-2 assistant improving octane number of gasoline

Li Zhongchang

China Petroleum & Chemical Corporation Refinery Department, Beijing, 100728

Abstract: In the production, many refinery could not enhance octane number of gasoline by adjust parameter of operation. Choosing suitable octane-enhancing additive is an effective method, and also can creat good benefit.

Key words: gasoline; octane number additive; benefit

目前,炼化企业为了追求原油加工综合效益,催化裂化装置原料重质化、劣质化日趋严重,渣油比越来越高,而且有些炼厂催化装置还较大比例掺炼焦化蜡油,导致催化汽油辛烷值降低的问题时有发生。有时通过调整工艺操作参数不能改变原料性质变化对催化汽油辛烷值的影响,选择适当的辛烷值助剂是目前提高催化汽油辛烷值主要方法之一^[1]。沧州炼油厂(以下简称炼厂)1.2Mt/a催化裂化装置由洛阳石化工程公司设计,反再为同轴型式,再生采用单段完全再生工艺方案,反应部分采用石油化学科学研究所开发的MIP工艺。提升管出口为粗旋快分。设置预提升段和内、外取热器。近期炼厂催化装置出现汽油辛烷值较低的情况,稳定汽油研究法辛烷值均值在91.35左右。由于辛烷值较低,需要外购一定量的芳烃进行调和,从而保证产品质量合格,这样大大增加了汽油的出厂成本。在对装置工艺参数多次调整效果不佳的情况下,经过外出调研及多方论证,决定试用TXA-1辛烷值助剂,解决汽油辛烷值不足问题。

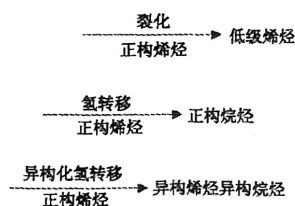
1 TXA-1辛烷值助剂作用机理和产品性质

1.1 TXA-1辛烷值助剂作用机理

助剂中ZSM-5分子筛随着硅铝比的不同,活性中心数目与酸性中心数均不相同。分子筛硅铝比越高,裂解活性越低,异构化活性越强,催化裂化过程中产气能力越弱。

在催化裂化过程中,汽油馏分中多侧链烃和环状烃等大分子无法进入孔道,辛烷值很低的正构烷烃及直链烯烃或带一个甲基侧链的直链烷烃和烯烃容易进入孔道并进行择形反应,裂化成C5以下烯烃,并提高烷烃和烯烃的异构/正构之比,浓缩芳烃组分,提高汽油辛烷值。

ZSM-5分子筛的异构化功能:在催化裂化反应中主要得到正构烯烃,小的C₄、C₅烯烃基本不再裂化,而大的正构烯烃可在ZSM-5上进行如下反应^[2]:



适当降低ZSM-5分子筛的裂解活性和氢转移活性,同时提高异构化能力,产品中异构烯烃和异构烷烃浓度增加,就可以在提高汽油辛烷值的同时,减少轻质油收率的损失。

1.2 助辛剂质量指标与实验分析数据对比

表1为助辛剂质量指标与实验分析数据对比。

表1 助辛剂质量指标与实验分析数据

项目	质量指标	实验分析数据
均减/m% ²	≤13	8
磨损指数/(m% h ⁻¹)	≤3.0	1.5
表观密度/(g mL ⁻¹)	0.60~0.80	0.68
表面积/(m ² g ⁻¹)	≥70	120
孔体积/(mL g ⁻¹)	≥0.06	0.1
0~40nm/m%	≤22	15
平均粒径/μm	≤110	80

由TXA-1辛烷值助剂作用机理可以看出,该剂可以有效提高催化汽油辛烷值,减少轻质油收率损失。实验分析数据表明,产品质量完全符合指标要求,满足工业试用条件^[3]。

2 TXA-1辛烷值助剂加注方案和试用条件

2.1 加注方案

根据催化裂化装置的工艺特点、催化剂300吨藏量、主催化剂剂耗0.9kg/t、每天补充新鲜催化剂3.3吨,以及现有的加剂条件,制定了详细的加注方案,具体方案见表2。

表2 助辛剂加注方案

加注时间	加注量/(kg d ⁻¹)
第1~7天	1480
第8~20天	800
第21天起	200

2.2 试用条件

为有利于采集到可对比性数据,真实反映TXA-1辛烷值助剂使用效果,尽量保证催化装置原料性质与操作条件不发生大的变化^[4]。

2.2.1 原料性质变化

加剂前后催化原料性质变化见表3。使用助剂前后催

化装置原料油种类没有变化。由表3可见, 加剂期间原料的密度、残炭、硫含量略高于使用前。

表3 加剂前后装置原料性质变化

项目	加剂前	加剂后
硫含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.73	0.84
标准密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	911.1	921.8
初馏点/ $^{\circ}\text{C}$	216	223
10%馏出温度/ $^{\circ}\text{C}$	369	372
50%馏出温度/ $^{\circ}\text{C}$	452	452
500 $^{\circ}\text{C}$ 馏出体积/mL	69	70
残炭, %	2.1	2.7

2.2.2 操作条件变化

加剂前后装置操作条件变化见表4。由表4中数据可以看出, 助剂使用前催化装置操作条件变化不大, 使用后的操作条件稍有变差。

表4 加剂前后装置操作条件变化

项目	加剂前	加剂后
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	519	518
再生剂活性	57.72	57.43
炼量/($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	148	152
渣渣比, %	44.93	42.86
催化剂单耗/($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)	0.89	0.90
反应时间/s	9.08	9.15
剂油比	5.56	5.49
再生剂含碳量, %	0.09	0.05
提升管用汽量/($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	10.5	9.1
反应压力/MPa	0.204	0.204
回炼比	0	0
柴油回炼量/($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	8.2	8.1

3 TXA-1辛烷值助剂使用效果评价

按照加剂方案和在有利于采集可对比性数据的前提下, 催化装置开始试用TXA-1辛烷值助剂, 在助剂加入一周, 达到催化剂藏量3.4%时或使用前后数据进行了统计对比。

3.1 物料平衡变化情况

助剂加入后, 对汽油、柴油、液化气等主要产品收率进行了统计对比, 具体见表5。由表5可以看出, 使用助剂后催化装置汽油收率下降1.24%, 柴油收率下降0.92%, 而液化气收率增加了2.01%, 折算后丙烯收率增加1.07%, MTBE原料正异丁烯收率增加了1.27%, 装置轻液收有所下降。

表5 加剂前后装置物料平衡对比

项目	加剂前收率/%	加剂后收率/%	差值
汽油	40.13	38.89	-1.24
柴油	27.40	26.48	-0.92
液化气	14.85	16.86	2.01
干气	4.67	4.72	0.05
油浆	4.51	4.74	0.23
生焦	8.41	8.30	-0.11
轻收	67.53	65.37	-2.16
轻液收	82.38	82.23	-0.15
丙烯	35.15	36.22	1.07
正异丁烯	10.03	11.30	1.27

3.2 产品性质变化情况

助剂加注期间, 增加了对催化汽油、液化气等主要产品性质的分析频次, 并要求质检部门确保实验数据的准确性, 能够真实反映TXA-1辛烷值助剂的使用效果。

3.2.1 汽油性质变化

使用助剂前后汽油性质变化具体见表6, 汽油辛烷值变化趋势见图1。由表6中的分析数据可以看出, 在汽油烯烃和芳烃含量均降低的情况下, 汽油辛烷值仍然增加了1.12个单位。由图1可以看出, 加剂初期辛烷值增加趋势不明显, 随着加注量的增加, 汽油辛烷值有了显著提升。

表6 催化汽油性质变化

项目	加剂前	加剂后
研究法辛烷值	91.35	92.47
初馏点/ $^{\circ}\text{C}$	28.75	28.60
10%馏出温度/ $^{\circ}\text{C}$	41.75	39.80
50%馏出温度/ $^{\circ}\text{C}$	88.00	78.80
90%馏出温度/ $^{\circ}\text{C}$	172.00	167.20
终馏点/ $^{\circ}\text{C}$	199.50	195.60
蒸气压/kPa	74.00	76.00
苯含量/%	0.50	0.70
芳烃含量/%	20.65	19.90
烯烃含量/%	31.10	29.10
烯烃+芳烃/%	51.75	49.00

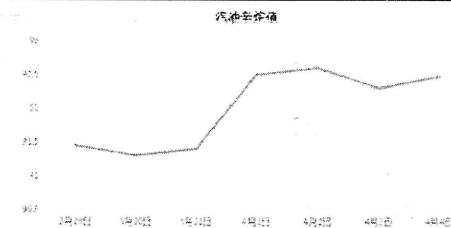


图1 汽油辛烷值变化趋势图

3.2.2 液化气性质变化

液化气组分变化情况见表7, 液化气中丙烯含量、MTBE装置原料中异丁烯含量及异丁烯与正丁烯比值变化趋势见图2、图3、图4。由表7及图2、图3、图4可以看出, 使用助剂后液化气中丙烯含量由34.82%增加至36.13%, 增加1.31%; 正异丁烯含量由10.38%增至11.33%, 增加0.95%。由MTBE原料中异丁烯含量、异丁烯与正丁烯比值显著提高可以得出, 助剂的异构化能力较强, 汽油中异构烃含量增加是辛烷值提高的主要原因。

表7 液化气组分变化

项目	加剂前	加剂后
硫化氢/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	24500	22400
碳二/%	0.32	0.02
丙烷/%	19.22	17.54
丙烯/%	34.82	36.13
异丁烯/%	21.03	20.54
正丁烯/%	7.06	6.69
正异丁烯/%	10.38	11.33
反丁烯/%	4.22	4.53
顺丁烯/%	2.92	3.17
总碳五/%	0.05	0.06
不饱和烃/%	52.34	55.16

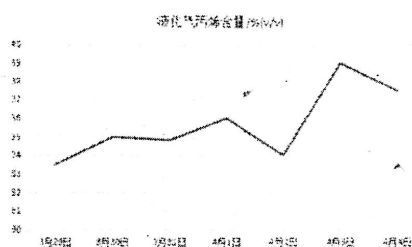


图2 催化液化气中丙烯含量变化趋势图

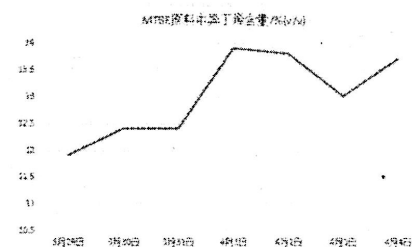


图3 MTBE原料中异丁烯含量变化趋势图

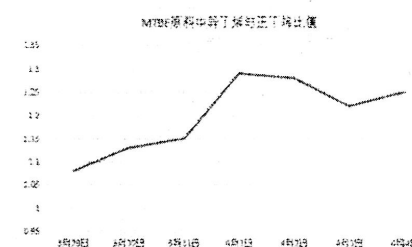


图4 MTBE原料中异丁烯与正丁烯比值变化趋势图

3.3 效益测算

使用助辛剂后催化装置汽油收率下降1.24%，柴油收率下降0.92%，但液化气收率增加了2.01%，同时稳定汽油辛烷值平均增加了1.12个单位，除去助辛剂成本费用，经测算每年将有近5千万元的效益。

3.4 催化剂跑损情况

助辛剂试用期间，同时对装置催化剂跑损情况进行了跟踪，具体见表8。由表8统计数据可以看出，助剂使用前催化剂跑损情况正常。

表8 催化剂跑损情况

项目	加剂前	加剂后
三旋入口浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	379	368
油浆固体含量/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	5.14	4.82

4 结束语

综上，使用TXA-1辛烷值助剂后炼厂催化汽油辛烷值平均增加了1.12个单位，每年会有近5千万元的效益，该助剂在炼厂生产试用取得了很好的效果。可见，通过调整工艺操作参数不能及时解决汽油辛烷值不足的问题，使用合适的辛烷值助剂是一种有效的应急手段。

参考文献

- [1] 张广林, 王国良. 炼油助剂应用手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2003: 31-44.
- [2] 陈俊武. 催化裂化工艺与工程 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1995: 308.
- [3] 黄凤林. 催化裂化助剂的适应性工业试验 [J]. 石油炼制与化工, 2002, 33 (12): 22-25.
- [4] 徐众达. 国外提高 FCC 汽油辛烷值技术的进展 [J]. 催化裂化, 1997, 16 (1): 35-36.