

加氢催化柴油进第二提升管 多产汽油工艺开发与应用

闫鸿飞*, 孟凡东, 王龙延, 张亚西, 孙世源

(中石化炼化工程(集团)股份有限公司洛阳技术研发中心, 河南 洛阳 471003)

摘要:以多产优质汽油为目标,开发了加氢催化柴油进第二提升管多产汽油工艺,通过不同反应条件下的中试考察,得到了相应的产品分布和产品性质。2016年该工艺在中石化长岭分公司1#催化 FDFCC-III 装置成功进行了工业应用,应用结果表明,加氢催化柴油进第二提升管回炼可以大幅度提高汽油收率,装置汽油收率可提高20%多,达到63%以上,副分馏塔粗汽油 RON 可达98~99,全装置稳定汽油 RON 提高约1个单位,达到95以上,经济效益十分显著。

关键词:灵活多效催化裂化(FDFCC-III);多产汽油;催化裂化柴油;加氢催化柴油

中图分类号:TE624.41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)07-0175-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.042

Process development and application of HLCO entering secondary riser to increase gasoline yield

YAN Hong-fei*, MENG Fan-dong, WANG Long-yan, ZHANG Ya-xi, SUN Shi-yuan

(Luoyang R&D Center of Technology, SINOPEC Engineering (Group) Co., Ltd., Luoyang 471003, China)

Abstract: In order to raise yield of high quality gasoline, the process of HLCO entering the secondary riser to increase gasoline yield is developed. The product distribution and product properties are obtained through the pilot trials under different conditions. The process has been applied successfully in 1# FDFCC-III unit of SINOPEC Changling Company in 2016. The application result shows that the yield of gasoline by this process increases more than 20%, even above 63%, the RON of naphtha obtained in the second riser reaches 98-99, and the RON of stabilized gasoline for the whole unit increases about 1 unit to above 95, showing a remarkable economic benefit.

Key words: flexible dual-riser fluid catalytic cracking (FDFCC-III); increasing gasoline yield; LCO; HLCO

从国内市场看,随着以汽油为燃料的私家车数量迅速增加,汽油需求量越来越大,使得原油加工量不断增加,而近几年柴油的市场份额却变化不大,从而导致汽油需求相对旺盛而柴油结构性过剩。另一方面,目前炼厂 FCC 装置催化裂化柴油(LCO)十六烷值普遍较低,而车用柴油十六烷值要求又在不断提高,自2017年1月1日起,实施的国V车用0#柴油标准要求十六烷值不小于51,因此使得某些催化裂化柴油即使经加氢精制或改质后也难以满足炼厂调和和生产车用柴油的需求。

中石化 SEG 洛阳技术研发中心与中石化长岭分公司是 FDFCC^[1-2] 工艺的开发合作伙伴,近两年长岭分公司在加工生产中遇到较严重的困境,2套催化裂化装置的混合柴油经加氢精制后难以满足全厂调和和生产车用柴油的需求。在此形势下,双方进行了深入的讨论,认为 FDFCC-III 工艺在汽油需求旺盛的新形势下依然可以发挥其灵活多效的优势,在汽油烯烃含量已不再是问题及丙烯市场疲软的情况下,考虑1#催化 FDFCC-III 装置第二提升管加工混合催化柴油的加氢精制柴油(HLCO),不再加工

催化粗汽油。这样一方面可通过劣质柴油裂化多产汽油,满足市场对汽油的旺盛需求;另一方面可减少低品质的 LCO 产量,以缓解全厂调和合格柴油及柴油销售困难的问题。

1 加氢催化柴油(HLCO)进第二提升管多产汽油工艺原理和特点

1.1 工艺原理

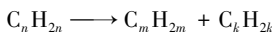
HLCO 进第二提升管多产汽油技术的工艺原理即选择性裂化:不同裂化性能的原料在不同反应器内反应,在不影响新鲜原料油在原料油提升管裂化的情况下,通过 HLCO 在 FDFCC-III 装置的第二提升管进行裂化反应,在优化的条件下多产汽油,并减少柴油产量。

HLCO 主要烃族组成有烷烃、环烷烃、烯烃、烷基苯、茚及茚满、双环芳烃和三环芳烃,其中单环芳烃可达50%以上,这些烃类在催化裂化过程中发生的主要化学反应如下。

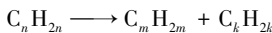
(1) 烷烃



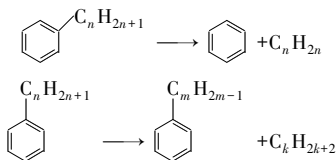
(2) 烷烃



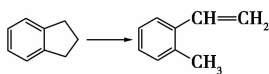
(3) 环烷烃



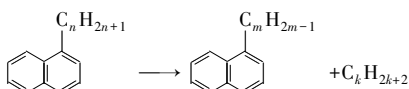
(4) 烷基苯



(5) 茛及茛满



(6) 双环芳烃



由上述化学反应可知,烷烃、烯烃、环烷烃、茛、茛满及带侧链的单环芳烃是主要生成汽油的前驱物。

1.2 工艺特点

HICO 进第二提升管多产汽油工艺以 FDFCC-III 工艺为基础,其工艺特点如下。

(1)保留 FDFCC-III 工艺型式,仍采用双提升管-双沉降器-双分馏塔设置,2 根提升管反应器共用同一再生器,副沉降器汽提段的待生剂经汽提后部分返回重油提升管底部预提升混合器,与来自再生器的再生催化剂混合,实现“低温接触、大剂油比”的高效催化裂化。

(2)重油提升管加工催化裂化原料油,第二提升管不再加工催化粗汽油,改为加工 HICO。

(3)由于第二提升管加工 HICO,因此装置汽油产率可显著提高,柴油产率明显降低,装置柴汽比下降。

2 HICO 进第二提升管多产汽油工艺中试研究

2.1 中试原料和催化剂

中试原料和催化剂主要性质见表 1 与表 2。

表 1 中试原料主要性质

项目	HICO	项目	HICO
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	921.5	饱和烃质量分数/%	23.71
H 质量分数/%	10.51	单环芳烃质量分数/%	51.63
S 质量分数/%	0.0108	双环芳烃质量分数/%	22.13
N 质量分数/%	0.0450	三环芳烃质量分数/%	2.53
十六烷值指数	27	总芳烃质量分数/%	76.29

表 2 中试催化剂主要性质

催化剂名称	微反活性/ %	定碳/ %	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (mL·g ⁻¹)
DFC-1 工业平衡剂	65	0.03	104.55	0.172

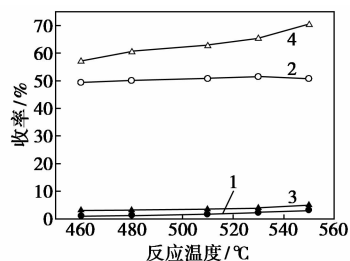
2.2 中试试验装置简介

中试试验装置为中石化 SEG 洛阳技术研发中心自行研发的提升管催化裂化中试试验装置,总高约 3 m,高低并列式,最大进料量为 1.5 kg/h。装置标定期间,通过对裂化气、烟气和生成油的计量,分析计算物料平衡,之后对反应生成油进行实沸点蒸馏,对得到的汽、柴油产品进行化验分析。

2.3 中试试验结果

2.3.1 中试裂化产品分布分析

HICO 中试裂化产品分布见图 1。



1—干气;2—汽油;3—焦炭;4—转化率

图 1 HICO 中试裂化产品分布曲线

图 1 为不同反应温度条件下的 HICO 裂化产品分布数据,由产品分布数据可知,随着反应温度的提高,干气、焦炭产率和转化率逐渐升高,而汽油产率变化不很明显,由 49.47%提高至 51.50%。

2.3.2 中试裂化产品性质分析

表 3 为不同反应条件下 HICO 裂化后的催化汽油性质。

表 3 HICO 裂化中试催化汽油主要性质

项目	1	2	3	4	5
反应温度/℃	460	480	510	530	550
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	767.7	773.0	783.0	785.6	797.7
苯体积分数/%	0.83	0.93	1.27	1.45	1.50
烯烃体积分数(荧光法)/%	5.5	5.8	5.6	6.3	4.6
芳烃体积分数(荧光法)/%	37.5	41.3	54.4	55.9	61.6
S 质量含量/(mg·kg ⁻¹)	75	72	68	70	76
RON	93.5	96.1	97.7	99.9	100.8
MON	82.9	85.7	87.1	88.8	90.0
诱导期/min	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000

(1)汽油烯烃含量低。均在体积分数 10% 以下,完全满足目前及更严格的汽油烯烃含量质量标准。

(2)汽油辛烷值很高。HICO 在反应温度

480℃以上时裂化,汽油产品 RON 均在 96 以上, MON 在 85 以上。

(3)汽油诱导期长,安定性好。汽油诱导期均大于 1 000 min。

(4)汽油芳烃含量及苯含量较高,汽油密度较大。这个特点决定了以 HLCO 为原料裂化生产出的汽油不能直接作为车用汽油产品,只能作为车用汽油的调和组分。

表 4 为不同反应条件下 HLCO 裂化后的柴油馏分性质,由数据可知,裂化后生成的柴油产品性质更差一些,此部分柴油需返回柴油加氢精制装置与催化柴油混合后重新进行加氢精制。

表 4 HLCO 裂化中试催化柴油主要性质

项目	1	2	3	4	5
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	964.0	968.2	979.7	989.6	999.1
H 质量分数/%	8.80	8.66	8.53	8.40	8.21
饱和烃质量分数/%	11.72	10.65	7.24	5.23	3.59
单环芳烃质量分数/%	23.29	20.19	19.03	13.88	12.50
双环芳烃质量分数/%	55.60	60.66	63.13	68.72	69.57
三环芳烃质量分数/%	9.39	8.50	10.60	12.17	14.34
总芳烃质量分数/%	88.28	89.35	92.76	94.77	96.41

对比表 4 与表 1 中的数据可知,饱和烃和单环芳烃的转化率都非常高,以反应温度 530℃ 为例,饱和烃转化率为 93.3%,单环芳烃转化率为 91.8%,它们是 HLCO 裂化生成汽油组分的主要贡献者。

3 HLCO 进第二提升管多产汽油工艺在中石化长岭分公司的工业试验应用

中石化长岭分公司与中石化 SEG 洛阳技术研发中心结合长岭分公司具体情况,在对 HLCO 性质分析和中型提升管试验结果的基础上,长岭分公司决定对 1[#]催化装置 FDFCC-III 工艺的第二提升管进行适当改造,调整装置生产方案,停止汽油回炼,进行 HLCO 进第二提升管多产汽油工艺的工业试验应用,以提高公司汽油产量,压减催化柴油产量。

3.1 装置现状

长岭分公司 1[#]重油催化裂化装置于 1996—1997 年改造为两器同轴式重油催化裂化装置,设计规模为 1.20 Mt/a,2006 年 4 月对 1[#]催化装置进行 FDFCC-III 工艺技术改造,重油提升管设计加工能力 105 万 t/a,第二提升管设计加工能力 42 万 t/a,回炼本装置粗汽油。2014 年装置汽油收率在 42% 左右,柴油收率超过 25%,不能适应目前多产汽油、降低催化柴油产量的要求。

3.2 工业试验 HLCO 性质

2016 年 1 月,长岭分公司开始进行 HLCO 进第二提升管多产汽油工业试验应用,第二提升管进料为 2 套催化装置混合催化柴油的加氢精制柴油,工业试验进第二提升管 HLCO 性质见表 5。

表 5 工业试验 HLCO 性质

项目	长岭 HLCO	项目	长岭 HLCO
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	920	饱和烃质量分数/%	22.50
H 质量分数/%	10.58	单环芳烃质量分数/%	56.80
S 质量分数/%	0.0098	双环芳烃质量分数/%	19.10
N 质量分数/%	0.0448	三环芳烃质量分数/%	1.60
十六烷值指数	27	总芳烃质量分数/%	77.50

3.3 工业试验应用结果及分析

3.3.1 工业试验应用主要操作条件

工业试验应用主要操作条件见表 6。

表 6 工业试验主要操作条件

试验方案	装置 加工 量/ (t· h ⁻¹)	第二提升管 进料量/ (t·h ⁻¹)	重油 管反 应温 度/ ℃	第二 提升 管反 应温 度/ ℃	再生 温度/ ℃	第二 提升 管进 料温 度/ ℃	第二提 升管进 料雾化 蒸汽/ (t·h ⁻¹)	
汽油回炼(之前方案)	110~ 115	38	0	528	530	695~ 700	115	0.5
HLCO 回炼	110~ 115	0	38~ 52	528	530	695~ 700	115	1.0

3.3.2 工业试验应用的物料平衡和产品性质

工业试验应用的物料平衡和产品性质见表 7~表 10。

表 7 HLCO 进第二提升管回炼后 1[#]催化装置物料平衡(质量分数)

项目	汽油回炼 (之前 方案)	加氢 柴油 回炼 1	加氢 柴油 回炼 2	差值 1	差值 2
汽油回炼量/(t·h ⁻¹)	38	0	0		
柴油回炼量/(t·h ⁻¹)	0	38	44		
干气/%	4.07	3.93	4.12	-0.14	0.05
液态烃/%	18.43	18.26	18.55	-0.17	0.12
汽油/%	43.22	60.57	63.68	17.35	20.46
柴油/%	21.35	3.72	-0.23	-17.63	-21.58
油浆/%	5.37	5.63	5.84	0.26	0.47
焦炭/%	7.56	7.89	8.04	0.33	0.48
轻收/%	64.57	64.29	63.45	-0.28	-1.12
液收/%	83.00	82.55	82.00	-0.45	-1.00
合计/%	100	100	100	0	0

注:轻收=汽油收率+柴油收率;液收=汽油收率+柴油收率+液态烃收率。

表 8 装置稳定汽油性质

项目	日期	正构	异构	烯烃	环烷	芳烃	RON	苯体 积分 数/%
		烷烃 体积 分数/ %	烷烃 体积 分数/ %	体积 分数/ %	烷体 积分 数/%	体积 分数/ %		
汽油回炼	2015-3-16	5.13	28.18	26.06	6.26	33.27	94.5	1.04
HLCO 回炼	2016-1-21	6.60	25.85	22.45	6.83	37.80	95.2	
	2016-2-5	4.48	24.77	28.43	6.85	35.28	95.8	
	2016-2-15	4.18	24.85	25.99	7.28	37.44	95.2	
	2016-2-25	4.64	29.16	25.41	7.84	32.62	95.5	1.00

表 9 HLCO 进第二提升管转化的物料平衡(质量分数)

项目	HLCO 回炼	项目	HLCO 回炼
干气/%	1.61	焦炭/%	3.82
液态烃/%	4.21	合计/%	100
汽油/%	53.55	HLCO 转化率/%	63.19
柴油/%	34.71	汽油选择性/%	84.74
油浆/%	2.11		

表 10 第二提升管副粗汽油性质

分析项目	数值	分析项目	数值
馏程/°C		硫质量含量/(mg·kg ⁻¹)	95.93
初馏点	31	蒸气压/kPa	72.40
10%	77	RON	98~99
50%	140	苯体积分数/%	1.5~1.8
90%	181		
终馏点	198		

3.3.3 工业试验产品分布和产品性质分析

由表 7 数据可知, HLCO 进第二提升管进料量为 38 t/h 时, 汽油收率达到 60.57%, 增加 17.35%, 装置柴油收率 3.72%, 降低 17.63%; 进料达到约 44 t/h 时, 汽油收率达到 63.68%, 增加 20.46%, 装置柴油收率 -0.23%, 降低 21.58%, 出装置柴油量低于进第二提升管回炼量, 本装置柴油收率为负, 加氢催化柴油进第二提升管效果十分明显。

表 9 数据表明, HLCO 进第二提升管后, 53.55% 转化成汽油, 总转化率达到 63.19%。HLCO 中的汽油前驱物(烷基苯、茚满、四氢萘、茚类和环烷烃等)是裂化生成汽油组分的主要贡献者。

从表 8 装置的稳定汽油组成来看, 与第二提升管加工汽油方案相比, HLCO 进第二提升管后, 稳定汽油中芳烃含量有所增加, 烯烃含量变化不大, 稳定汽油的 RON 增加约 1 个单位, 达到 95 以上, 最高达到 95.8。

第二提升管生成的副粗汽油芳烃含量高, 超过体积分数 50%, 辛烷值高, RON 高达 98~99, 蒸汽压

低, 硫含量低, 在 HLCO 硫含量低的情况下可考虑不经过脱硫, 单独直接出装置进行产品调和。

3.3.4 装置运行情况和经济效益

与第二提升管加工汽油方案相比, HLCO 代替汽油进第二提升管后, 第二提升管的产品分布发生变化, 副分馏塔的油气组分变化较大, 由于提前对副分馏塔进行了适当的改造, 装置运行稳定。第二提升管的雾化蒸汽增加 0.5 t/h, 装置含硫污水增加 0.5 t/h, HLCO 进料为 44 t/h 时, 装置焦炭产率增加 0.48%, 但由于装置取热能力足够, 并不影响装置掺重能力和装置加工量。

由于 HLCO 硫含量低, 对烟气中硫化物、氮化物影响可以不计, 装置有完善的脱硫脱硝除尘设施, 环保指标合格。

经核算, 与 2014 年 12 月第二提升管加工汽油方案相比, 第二提升管加工 HLCO 后, 2016 年 2 月装置加工效益增加约 87.5 元/t。以 1[#] 催化装置 100 万 t/a 加工量计, 实施 HLCO 进第二提升管工艺可以使催化装置年增效约 8 750 万元, 经济效益显著。

4 结论

通过 HLCO 进第二提升管多产汽油工艺开发中试研究和在长岭分公司 1[#] 催化装置上的工业试验, 得到如下结论。

(1) 通过对 FDFCC-III 装置进行适当改造, 第二提升管能够适应 HLCO 回炼, 装置运行稳定, 环保指标合格。

(2) HLCO 进第二提升管回炼可以大幅度提高汽油产率, 汽油收率提高 20% 以上, 装置汽油收率最高可以达到 63% 以上。

(3) HLCO 进第二提升管回炼可以提高汽油的辛烷值, 副分馏塔粗汽油 RON 可达 98~99, 全装置稳定汽油 RON 提高约 1 个单位, 达到 95 以上。

(4) HLCO 进第二提升管多产汽油工艺加工方案调节灵活, 效果明显, 可大幅提高优质汽油产率, 减少劣质催化柴油产量, 显著降低催化裂化装置柴汽比, 经济效益显著, 符合国内炼油行业发展趋势和市场需求。

参考文献

- [1] 孟凡东, 王龙延, 郝希仁. 降低催化裂化汽油烯烃技术—FDFCC 工艺[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(8): 6-10.
- [2] 耿凌云, 居荣富, 吴之仁, 等. 灵活多效烃类催化裂化方法: CN, 92105596.X[P]. 1995-08-02. ■