

480 万 t/a 重油催化裂化联合装置 运行分析与探讨

许 日*

(中海油惠州石化有限公司, 广东 惠州 516086)

摘要:基于环保、催化裂化(FCC)的地位及轻烯烃的桥梁技术,提出了催化裂化联合装置概念,即包含原料预处理、联合装置核心、燃油脱硫改质及轻烯烃利用等单元规模相匹配的装置群。对 480 万 t/a 催化裂化联合装置运行情况进行分析发现,该联合装置运行状况良好,汽、柴油质量均达到国 VI 燃油标准,轻烯烃和副产品均可合理利用,其中汽、柴油硫含量在 $10 \mu\text{g/g}$ 以下,混柴十六烷值达 60 左右,汽油辛烷值损失为 0.45,研究法辛烷值(ROK)达 93 以上,形成一套相匹配的特大型催化裂化联合装置,为催化裂化型炼厂的规划设计提供了参考。

关键词:重油催化裂化;联合装置;环保;预处理与精制;深加工

中图分类号:TE6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)S-0166-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.S.038

Operation analysis and study on 4.8 million t/a heavy oil catalytic cracking joint unit

XU Ri*

(CNOOC Huizhou Petrochemical Company Limited, Huizhou 516086, China)

Abstract: Due to increasingly serious pollution, China's environmental protection requirements become strict gradually, so that the use of vehicle fuel standards have been rapidly upgraded in recent years. Fluid catalytic cracking (FCC) units, as the main source of vehicle fuels in China, are facing double challenges due to the heavy and poor quality of raw materials and high requirements for environmental protection. Considering the environmental protection, the important role of FCC and the bridge technology of light olefins, the concept of FCC joint unit is put forward, which includes raw material pretreatment, core of joint unit, desulfurization and modification of fuel oils, and light olefin utilization. It is found through analysis on the operation situation of a certain 4.8 million t/a catalytic cracking joint unit that this unit runs well, the produced gasoline and diesel oil can reach China's national standards, and light olefins and all by-products are utilized properly. Of which, the sulfur contents in gasoline and diesel both are under $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, cetane number of mixed diesel can reach around 60, octane number of gasoline loses 0.45, and RON of gasoline exceed 93. A set of reasonable allocation of large joint catalytic cracking unit is established, providing a reference for the planning and design of catalytic cracking refinery.

Key words: heavy oil catalytic cracking; joint unit; environmental protection; pretreatment and refining; deeply processing

1 催化裂化联合装置

1.1 原料来源及预处理

催化裂化(FCC)原料的来源范围广泛,包括 $350 \sim 550^\circ\text{C}$ 馏分油、常渣、减渣及二次加工的馏分油,如焦化蜡油、脱沥青油等。

在国家燃油试用新标准(国 I,以下简称新标准)出台之前,对硫、芳烃、烯烃含量等没有要求,仅追求轻油收率和产品其他质量,如汽油辛烷值、柴油十六烷值等,作为 FCC 原料不需进行加氢预处理。

我国在 20 世纪 90 年代进入重油催化裂化

(RFCC)时代,为了更多掺炼渣油,在加工工艺和催化剂研究方面做了大量工作,RFCC 成为炼厂加工渣油最主要的生产工艺。由于原料重、劣质化,加上燃油标准逐年快速提高,特别是对硫含量的要求,为了使燃油达标,首先需对 FCC 原料进行加氢预处理^[1]。经加氢处理,不仅脱硫率可达 90%,且可脱除重金属(镍和钒)80%、脱氮 50%、脱除残碳 60%及降密度,将劣质渣油加工成更适合于 RFCC 装置的优质原料,同时最大限度地获得低硫轻油,使产品更易达标且可提高 FCC 加工负荷和轻液收率。减压渣油加氢处理工艺比较见表 1。

表 1 减压渣油加氢处理工艺比较

| 项目 | 固定床 | 沸腾床 | 移动床 | 悬浮床 |
|------|--|---|---|---|
| 典型工艺 | ARDS/fanRDS | H-oil HC-Fining | OCR/VRDS Hycon | VCC, HDH, Canmet, MRH |
| 特点 | 工艺简单,适用于金属含量中等的渣油;脱硫率可达90%;脱氮率50%以上;脱金属率80%以上;轻质油质量好,转化率较低,为50%左右。 | 催化剂易置换;可处理高残炭高金属的渣油;反应温度易控制;床层不易堵塞;转化率达90%;由于返混反应器效率低,催化剂利用率低,产品质量较差。 | 移动床脱金属,固定床脱硫、氮,渣油与催化剂逆向流动,转化率90%,产品质量好。 | 一次性使用廉价催化剂,以防渣油裂解产生的自由基进一步缩合,转化率90%以上;操作压力、温度较低,氢耗少;反应器简单;500℃渣油中硫、氮含量高,液体产品质量较差。 |

由表 1 可见,固定床渣油加氢技术成熟,但转化率较低,只有 50%;悬浮床转化率在 90%以上,具有操作条件缓和、反应器简单、耗氢少等优点,国外已建成多套该装置,我国已建成两套煤焦油悬浮床,该技术是未来的发展趋势。

蜡油加氢精制的目的是较大幅度地脱除减压重馏分油(VGO)和焦化馏分油(CGO)中的硫、氮,以作为 FCC 优质原料。

1.2 主产品质量升级处理和后续深加工

1.2.1 汽油脱硫

尽管 FCC 原料进行了加氢预处理,但其主产品汽油的硫含量远高于 10 $\mu\text{g/g}$,因此,FCC 汽油需进一步降硫。目前炼油工业广泛采用选择性加氢脱硫和吸附脱硫技术。

采用 RIPP 研发的选择性加氢脱硫(RSDS-III)工艺技术,以青岛石化多产异构烷烃催化裂化工艺(MIP)汽油为原料,硫含量从 845 $\mu\text{g/g}$ 降至 8 $\mu\text{g/g}$ 时,研究法辛烷值(RON)损失 1.5 个单位;以长岭 FCC 汽油为原料,硫含量从 304 $\mu\text{g/g}$ 降至 ≤ 10 $\mu\text{g/g}$ 时,RON 损失 1.5 个单位。采用 RSDS-III 技术生产国 V/VI 汽油时,产品辛烷值损失小^[2]。溶剂抽提-选择性加氢脱硫组合技术(RCDS)工业应用表明,处理硫含量 418~460 $\mu\text{g/g}$ 、烯烃体积分数为 27.6%~27.9%的 FCC 汽油时,当硫含量降低至 7 $\mu\text{g/g}$ 时,RON 损失仅为 1.0~1.3 个单位,且收率高达 99.9%^[3]。以上说明,RSDS 和 RCDS 技术具有较好的脱硫能力,是生产低硫汽油的重要技术。

RIPP 研发的 FCC 汽油全馏分选择性加氢脱硫技术用于 FCC 全馏分汽油原料 B/C/D,将硫含量分别从 206/357/69 降低至 10/10/7 $\mu\text{g/g}$ 时,RON 损失分别为 0.7/0.6/0.2 个单位^[4],此技术更具优势。

采用对辛烷值影响较小的临氢吸附脱硫(S-Zorb)技术,将硫含量降低至 10 $\mu\text{g/g}$ 以下时,抗爆指数损失 0.5 个单位左右。

1.2.2 柴油加氢改质

柴油改质需脱硫、提高十六烷值、降密度等。RIPP 研发的加氢改质系列技术,包括 MHUG、RICH 等,应用范围广、方案灵活,可有效降低柴油的密度、降凝和提高十六烷值,十六烷值甚至可提高 20 个单位以上,可将劣质柴油改质后调和满足国 V/VI 标准要求。采用 RIPP 研发的催化裂化柴油(LCO)加氢裂化技术(RLG),其技术方向为降低柴汽比,生产高辛烷值(93~97)汽油调和组分或 BTX 原料,可兼顾十六烷值提高 10~17 个单位的超低硫柴油调和组分^[5]。

1.2.3 液态烃后加工系列

液态烃经脱 H_2S 和硫醇,使总硫、硫醇硫和二硫化物分别达到 $\leq 15/5/5$ mg/m^3 ,并将 C_3 和 C_4 分离。常规 FCC 液态烃组成见表 2。由于 FCC 家族系列中多产轻烯烃工艺发展很快,液态烃将不再是副产品, C_3 、 C_4 烯烃及烷烃脱氢后进一步反应可生产高附加值的化工产品。

表 2 液态烃组成 %

| 项目 | A _{钦州} ^[6] | B _{惠州1} | C _{惠州2} |
|---------------------|--------------------------------|------------------|------------------|
| 丙烷 C_3^0 | 9.96 | 12.09 | 9.52 |
| 丙烯 C_3^- | 42.33 | 39.20 | 36.76 |
| 异丁烷 $i\text{C}_4^0$ | 15.63 | 21.95 | 22.53 |
| 正丁烷 $n\text{C}_4^0$ | 3.55 | 4.64 | 5.15 |
| 正丁烯 $n\text{C}_4^-$ | 6.17 | 4.24 | 6.51 |
| 反丁烯 $i\text{C}_4^-$ | 12.88 | 6.07 | 8.12 |
| 异丁烯 $i\text{C}_4^-$ | 4.66 | 6.46 | 6.12 |
| 顺丁烯 $c\text{C}_4^-$ | 0.02 | 5.35 | 5.26 |

丙烯 C_3^- 是一种紧缺的化工原料,用途十分广泛,可作为聚丙烯、丙烯腈、丁醇、辛醇等的原料,后续可再生产深加工产品,如聚丙烯纤维、腈纶、树脂、橡胶等。目前,丙烯主要来源于烃类蒸汽裂解和

FCC,全球 66%的丙烯来自蒸汽裂解,32%来自 FCC 装置,少量由丙烷脱氢得到^[7]。目前全球丙烷脱氢工艺技术主要有 UOP 公司的 Oleflex、Lummus 公司的 Catofm 等 5 种及我国中石化的 MPDH 工艺。

C₄ 的传统利用方式是醚化生产 MTBE、烷基化生产高辛烷值调和汽油组分。C₄ 所含组分较多,包括正丁烷、异丁烷、正丁烯、异丁烯等,应用广泛,如正丁烷主用途是氧化制顺酐,芳构化生产芳烃;正丁烯主用途是与异丁烷反应生产烷基化汽油、水合-脱氢法生产仲丁醇和甲乙酮等。在考虑 C₄ 的综合利用时,应选择一两条工艺路线重点发展,其他组分经处理以满足所选工艺的要求即可。

1.3 副产品后加工

1.3.1 干气

催化干气通常用作炼厂燃料气,占炼厂燃气比例约 40%~70%。干气中乙烯、乙烷占比为 1.2%~1.5%,可作为乙烯原料。催化过程中有脱氢反应,特别是钒中毒会加剧脱氢,使其氢含量达 40%(体积分数)以上,可制氢。与传统干气回收相比,PSA 与浅冷油吸收耦合工艺有一定优势,具有能耗低、吸收剂量少、建设费低等特点,对工程实践具有指导意义^[8]。

1.3.2 油浆

按油浆产率 5%计,全国年产油浆 800 万 t。产量小,且重芳烃、胶质、沥青质含量高,密度大,含有 2%~6% 催化剂颗粒等,不宜作其他装置原料,一般作为燃料调和组分企业自耗,利用率低。

对于大规模 FCC 装置,油浆量较大时应该考虑对其合理利用。经过滤可作渣油加氢或延迟焦化原料。采用一种小分子醛类化合物对油浆进行改性反应,改性后黏度小幅上升且在老化后保持稳定,改性反应可有效降低油浆中芳香组分的反应活性,使油浆抗老化性能显著提高,同时又确保了其轻质组分的稳定^[9],可作为软组分与脱油沥青调合。

2 480 万 t/a FCC 联合装置运行分析

2.1 构成

该联合装置的构成以 480 万 t/a MIP 为核心,上游配置 400 万 t/a 渣油和 260 万 t/a 蜡油加氢精制预处理装置;下游主产品配套 240 万 t/a S-Zorb 汽油附加氢脱硫和 360 万 t/a 柴油加氢裂化脱硫改质装置;液态烃经 124 万 t/a 双脱和 70 万 t/a 分离装置,丙烯进入聚丙烯装置;轻 C₄ 进 10 万 t/a 醚

化装置生产 MTBE;醚化后轻 C₄ 外售作烷基化原料;重 C₄ 进入烯烃转化装置(OCU)与乙烯转化为丙烯;副产品干气经脱硫作燃气或乙烯原料,油浆作 440 万 t/a 延迟焦化原料。

2.2 联合装置主体部分运行情况

2.2.1 原料预处理

由表 3、表 4 可见,渣油和蜡油经加氢精制,特别是渣油运行/设计值,脱残碳率 70.1%/60.3%、脱硫率 89.8%/91%等基本达到设计要求,运行正常。

表 3 400 万 t/a 渣油加氢精制

| 项目 | 设计原料 | 运行原料 | 设计产品 | 运行产品 |
|-------------------------------|-------|------|-------------|------|
| 密度(20℃)/(g·cm ⁻³) | 1.015 | 975 | 0.939/0.938 | 840 |
| 残炭(质量分数)/% | 13.84 | 14 | 5.5 | 4.18 |
| S(质量分数)/% | 4.33 | 4.23 | 0.39 | 0.43 |
| N/(μg·g ⁻¹) | 4494 | 1447 | 2000 | 838 |
| Ni/(μg·g ⁻¹) | 25 | 23 | 3.1/4.4 | 4.5 |
| V/(μg·g ⁻¹) | 77 | 68 | 2.3/5.6 | 7.4 |
| Ni+V/(μg·g ⁻¹) | 102 | 91 | 5.4/10.0 | 11.9 |

表 4 260 万 t/a 减压+焦化馏分油加氢精制

| 项目 | 设计原料 | 运行原料 | 设计产品 | 运行产品 |
|-------------------------------|--------|--------|-------------|--------|
| 密度(20℃)/(g·cm ⁻³) | 0.9087 | 0.895 | 0.880/0.881 | 0.874 |
| 残炭(质量分数)/% | 0.1 | 0.03 | — | 0.02 |
| S(质量分数)/% | 2.3872 | 1.6 | ≤0.1 | 0.1037 |
| N(质量分数)/% | 0.1024 | 0.0331 | ≤0.06 | 0.0026 |

2.2.2 核心装置运行情况

就目前运行情况看,FCC 装置原料性质与设计基本相当,氮含量低、钒含量偏高,详见表 5。现加工负荷 75%左右,操作条件及生产方案与设计不一致,产品分布与设计正常状态有一定偏差,详见表 6,不具代表性。但因原料经加氢处理,不仅脱除

表 5 480 万 t/a MIP 装置原料性质

| 项目 | 设计原料 | 运行原料 |
|-------------------------------|-------|-------|
| 密度(20℃)/(g·cm ⁻³) | 0.933 | 0.927 |
| 残炭(质量分数)/% | 3.48 | 3.47 |
| S(质量分数)/% | 0.315 | 0.37 |
| N/(μg·g ⁻¹) | 2927 | 1000 |
| Ni/(μg·g ⁻¹) | 4 | 3.43 |
| V/(μg·g ⁻¹) | 2.6 | 5.7 |
| Ni+V/(μg·g ⁻¹) | 6.6 | 9.13 |

表6 480万t/a MIP装置物料平衡 %

| 项目 | 设计产品分布 | 运行产品分布 |
|------|--------|--------|
| 干气 | 2.80 | 2.37 |
| 液化气 | 14.60 | 19.22 |
| 汽油 | 38.40 | 45.91 |
| 柴油 | 22.60 | 19.70 |
| 重循环油 | 9.40 | 0 |
| 油浆 | 4.80 | 3.99 |
| 烧焦 | 7.40 | 8.43 |
| 损失 | | 0.38 |
| 合计 | 100.00 | 100.00 |

了硫,残炭、氮和重金属也有不同比例的脱除,使重、劣质原料变优质,在掺炼加氢重油比例达86%时,总轻液收率达到84.83%的水平。证实加氢预处理达到了预期的原料脱硫和质优两个目标。

2.2.3 汽、柴油精制处理

汽油经240万t/a吸附加氢脱硫精制,以达到国V/VI标准,从表7可见,该装置运行良好,硫含量由176 μg/g降为4.03 μg/g,RON仅损失0.45个单位。

表7 240万t/a汽油加氢吸附脱硫(S-Zorb)

| 项目 | 设计原料 | 运行原料 | 设计产品 | 运行产品 |
|-------------------------------|------------|-------|------|-------|
| 密度(20℃)/(kg·m ⁻³) | 0.72 | 0.734 | — | 0.735 |
| S/(μg·g ⁻¹) | ≤300,正常160 | 176 | ≤10 | 4.03 |
| 烯烃含量(体积分数)/% | 24 | 23.97 | — | 20.87 |
| RON | 92.6 | 93.93 | ≤0.7 | 93.48 |
| 马达辛烷值(MON) | 81.6 | 81.85 | — | 81.78 |

LCO质量远达不到国V/VI燃油标准,其密度大($\rho_{20} = 0.9528 \text{ g/cm}^3$)、十六烷值低($CI = 21.2$)、硫含量高(0.31%,质量分数)。联合装置中,LCO与直柴混合作360万t/a加氢裂化装置的原料,LCO占比20%~33%。混柴加氢后十六烷值近60,硫含量、密度和多环芳烃均可满足国V/VI燃油标准要求。

3 结语

经对480万t/a FCC联合装置实例分析,在新燃油标准要求以及后续多产烯烃的情形下,新建和改扩建FCC型炼厂将以FCC家族系列为核心,上、

中、下游整体规划各单元相匹配的FCC联合装置成为必要,也是必然趋势,向生产符合燃油新标准及重油烯烃化的燃油化工兼顾的方向发展。

上游匹配的原料加氢系列中,在沸腾床、移动床、悬浮床技术逐步成熟时,特别是悬浮床技术,可提高转化率和降低运行成本;核心部分将依据市场需求选择FCC家族系列技术;下游技术中,运行稳定的S-Zorb、RSDS-III和RCDS技术均具有良好的脱硫能力及辛烷值损失少的特点,是FCC汽油脱硫的较佳选择;LCO由于密度大、十六烷值低、硫含量高,单独改质难度大,但与直馏柴油混合加氢裂化改质可满足新国VI标准要求;或采用RLG技术加工劣质LCO生产高辛烷值汽油调和组分或BTX原料,兼顾十六烷值提高10个单位以上的超低硫柴油调和组分,也将是FCC劣质柴油改质的主要选择之一。

液态烃部分将成为FCC主产品,其中的C₃、C₄组分在化工领域应用广泛,将FCC用于重油烯烃化,使其成为重油与化工的桥梁技术。

FCC副产品干气和油浆可借鉴480万t/a FCC联合装置优化利用方法,干气作为乙烯的原料,油浆用作延迟焦化的原料,以得到高附加值产品。

参考文献

- [1] 许日,李恒树.催化裂化装置进料预加氢处理生产低硫燃料[J].炼油设计,2001,39(2):198-122.
- [2] 高晓东,张登前,李民丰,等.满足国V汽油标准的RSDS-III技术的开发及应用[J].石油学报(石油加工),2015,31(2):482-486.
- [3] 张登前,唐文成,习远兵,等.溶剂抽提-选择性加氢脱硫组合技术的开发及工业应用[J].石油炼制与化工,2019,50(1):37-41.
- [4] 习远兵,张登前,褚阳,等.催化裂化汽油全馏分选择性加氢脱硫技术的开发[J].石油炼制与化工,2016,47(6):1-4.
- [5] 张毓莹,蒋东红,辛靖,等.RIPP高选择性加氢改质系列技术开发及应用[A].中国石化加氢装置生产技术交流会论文集[C].福州:中国石化出版社,2012:241-249.
- [6] 田文君.UOP工艺技术在3.5Mt/a重油FCC装置的工业应用[J].炼油技术与工程,2012,42(5):17-21.
- [7] 盖希坤,田原宇,夏道宏.丙烷催化脱氢制丙烯工艺技术[J].炼油技术与工程,2010,40(12):27-31.
- [8] 白宇辰,高聿.炼油厂干气中碳二回收新工艺[J].石油炼制与化工,2018,49(6):28-31.
- [9] 王遥,崔灵瑞,任满年,等.催化裂化油浆结构表征及提高其抗氧化性能的实验研究[J].石油炼制与化工,2018,49(10):79-83. ■