

劣质催化裂化柴油加氢转化工艺研究

李顺新¹, 黄新露², 陈光^{2*}, 李扬², 吴子明²

(1. 中国石化催化剂有限公司抚顺分公司, 辽宁抚顺 113122;

2. 中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁大连 116401)

摘要:以高芳烃含量的劣质催化裂化柴油为原料进行加氢转化工艺研究,考察体系压力、裂化温度、精制深度以及操作方式对催化柴油加氢转化工艺的影响。结果表明,随体系压力增加轻、重石脑油收率明显增加而转化柴油相应降低;随裂化温度增加汽油馏分明显增加且辛烷值有所提高,柴油馏分十六烷值呈先增加后降低的趋势;当控制精制油氮含量为 35 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,加氢转化工艺得到的产品质量最佳,汽油馏分研究法辛烷值达 90 以上,为优质的清洁高辛烷值汽油调和组分;从产品质量方面考虑部分循环操作方式最佳,可得到辛烷值超过 90 的汽油组分与十六烷值在 45 左右的清洁柴油馏分,加氢转化工艺是劣质催化裂化柴油高附加利用的优质路线。

关键词:催化柴油,加氢转化,汽油

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)04-0204-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.04.043

Study on hydroconversion process for inferior FCC diesel

LI Shun-xin¹, HUANG Xin-lu², CHEN Guang^{2*}, LI Yang², WU Zi-ming²

(1. Fushun Branch, Sinopec Catalyst Co., Ltd., Fushun 113122, China;

2. Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116401, China)

Abstract: Hydro-conversion experiments are carried out with high aromatic content inferior FCC diesel as feedstocks, the effects of system pressure, cracking temperature, refining depth and operation mode on the hydro-conversion process are investigated. The results show that as the system pressure increases, the yields of light naphtha and heavy naphtha increase obviously, but that of modified diesel decreases correspondingly; as the cracking temperature increases, the yield of gasoline fraction increases obviously and octane number increases slightly, while cetane number of diesel fraction increases firstly and decreases then; when nitrogen content of refined oil is controlled at 35 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, the quality of product obtained by hydro-conversion process is the best and the octane number of gasoline fraction exceeds 90, which is a high-quality clean high octane number gasoline blending component. Considering the product quality, the partial cycle operation is the best way, which can generate gasoline fraction with an octane number over 90 and clean diesel fraction with a cetane number of about 45. Hydro-conversion process is an excellent route for high value-added utilization of inferior FCC diesel.

Key words: FCC diesel; hydro-conversion; gasoline

随着能源市场需求的转变,国内对柴油产品的需求进入平台期,如何压降柴油产量或将柴油转化为高附加值石化产品成为炼化企业的重点关注领域^[1]。由于中国炼化企业对于催化裂化装置的重视与广泛应用,有大量的催化裂化柴油的去处需要被合理规划,催化裂化柴油密度大、芳烃含量高且十六烷值相对较低加工难度大,如何实现劣质催化柴油高附加值利用成为了炼化企业亟待解决的问题^[2-3]。常规的加氢精制手段处理劣质催化裂化柴油,对密度以及十六烷值的提升幅度有限,且无法达

到压减柴油产量的生产需求;将劣质催化裂化柴油进行加氢改质,催化柴油中的多环芳烃饱和并开环转化成环烷烃或单环芳烃,在一定程度上提高了十六烷值并降低产品密度,但存在产品质量一般、操作条件较为苛刻等问题^[4-5]。

对于柴油馏分而言,富含芳烃是不利的,但对于石脑油馏分而言,芳烃含量高的石脑油馏分可以作为高辛烷值汽油调合组分,同时也是优质的催化重整原料。如果能将催化柴油中的芳烃部分转化、保留在石脑油馏分中,不但可以有效利用催化柴油中

收稿日期:2019-12-23;修回日期:2020-02-10

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0306600)

作者简介:李顺新(1978-),男,本科,高级工程师,研究方向为工业催化,lix.chji@sinopec.com;陈光(1979-),男,本科,高级工程师,研究方向为馏分油加氢处理工艺技术,通讯联系人,chenguang.fshy@sinopec.com。

富含的芳烃生产高附加值的石脑油产品,还可以提高柴油的品质、降低炼化企业柴油产品质量升级的难度^[6-7]。本研究将开展劣质催化裂化柴油加氢转化生产高辛烷值汽油调和组分工艺考察,旨在为炼化企业提供一条针对催化裂化柴油的切实可行的有效加工途径。

1 实验

1.1 催化剂与试验装置

催化柴油加氢转化工艺技术关键是加氢裂化催化剂的选择,该催化剂的加氢活性中心与酸性中心应满足本工艺的技术要求,以实现将催化柴油中的芳烃部分转化、保留在石脑油馏分中,保证石脑油产品中辛烷值保持在较高的水平。经过大量的筛选试验,本研究选用轻油型加氢裂化催化剂 A 用于高芳烃柴油加氢转化生产高辛烷值汽油调合组分工艺。本试验选用单段串联的工艺流程,原则工艺流程见图 1。

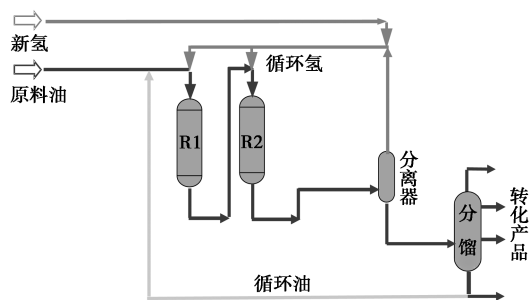


图 1 催化柴油加氢转化流程

1.2 原料油性质

由表 1 可知本研究所选用的催化柴油密度较高为 0.944 0 g/cm³,硫质量分数为 0.81%,氮含量为 914 μg/g,馏程为 136~371℃,芳烃质量分数高达 78.3%。该催化柴油各性质符合典型的催化柴油特征,高密度、高芳烃含量等,因此本研究结果对于催化柴油加氢转化工艺具有代表性^[8]与验证性^[8]。

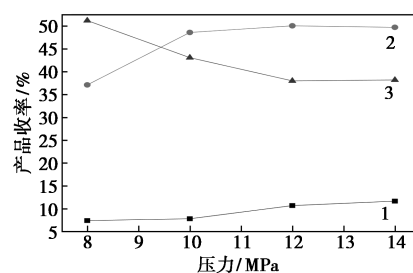
表 1 催化柴油 A 主要性质

项目	催化柴油 A	项目	催化柴油 A
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.9440	N/(μg·g ⁻¹)	914
馏程/℃		凝点/℃	-24
IBP/10%	136/227	族组成(质量分数)/%	
50%/90%	275/343	链烷烃	13.4
EBP	371	环烷烃	8.3
S 质量分数/%	0.81	芳烃	78.3

2 结果与讨论

2.1 系统压力对催化柴油加氢转化工艺的影响

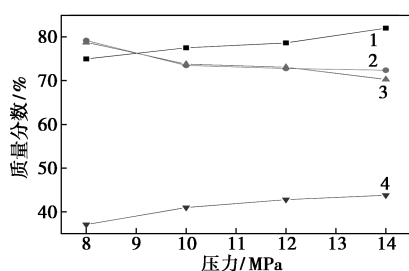
系统压力决定设备投资的同时对产物分布、产品质量等也产生巨大影响,尤其对于加氢和裂化反应同时发生的催化柴油加氢转化工艺,系统压力起着决定性的作用。系统压力直接影响催化柴油中的芳烃饱和以及 HDS、HDN 等化学反应速率,进而对催化柴油加氢转化得到的轻石脑油、重石脑油、转化柴油的收率以及产品质量产生影响^[9-10]。图 2 为系统压力对于产物分布的影响,由图可知随着体系压力的增加,轻石脑油、重石脑油馏分收率增加明显而转化柴油馏分收率则相应降低。这是由于体系压力的增加使得反应器内的氢分压明显增加,有助于 HDS、HDN 以及芳烃饱和的发生,尤其是对 HDN 和芳烃饱和反应促进显著。催化柴油中的氮含量高达 914 μg/g,其中不乏杂环氮化物,其脱除必须经过杂环的加氢饱和这一环节,因此提高体系压力使得原料油中的杂质得以更好地脱除,裂化催化剂发挥更好的催化活性;另一方面高的体系压力使得催化柴油中富含的芳烃得以大量饱和为环烷烃,环烷烃相较于芳烃更容易发生开环、断链以及异构等反应,使得生成更多的轻质组分^[11-12]。



1—轻石脑油;2—重石脑油;3—转化柴油

图 2 反应压力对产品收率的影响

图 3 为系统压力对催化柴油加氢转化工艺主要产品性质的影响,由图 3 可知随体系压力由 8.0 MPa 升至 14.0 MPa,轻石脑油馏分异构体含量增加,重石脑油馏分 RON 和芳烃潜含量有所降低,转化柴油十六烷指数明显增加。高的体系压力可以使得转化柴油性质变好,同时生产更高的高附加值轻组分,但同时也会影响重石脑油的产品质量以及带来更高的操作费用,因此炼化企业在确定催化柴油加氢转化工艺体系压力时,应结合自身全厂产品结构以及质量需要,合理决定体系压力的高低。

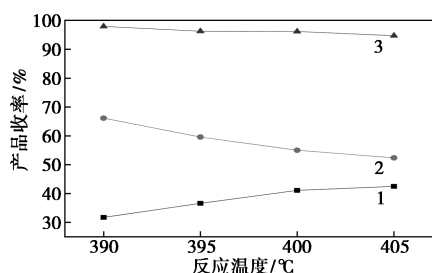


1—轻石脑油-异构体;2—重石脑油-芳烃潜;
3—重石脑油-RON;4—转化柴油-十六烷

图 3 反应压力对主要产品性质的影响

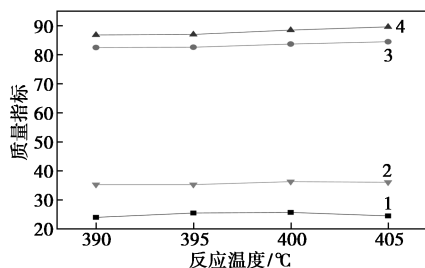
2.2 反应温度对催化柴油加氢转化工艺的影响

反应温度是催化柴油加氢转化工艺最为重要的工艺参数,因为在实际生产中体系压力、装置进料量以及氢油体积比相对固定,反应温度是最常用的调节手段。本研究以催化柴油 A 为原料,在反应压力 8.0 MPa、氢油体积比 700:1、总体积空速 0.8 h⁻¹ 和控制精制油氮含量基本相同 (25~30 μg/g) 等工艺条件下,考察反应温度对于催化柴油加氢转化工艺的影响。图 4 和图 5 分别为反应温度对于催化柴油加氢转化产物分布以及主要产品性质的影响。由图 4 可知,随着反应温度的增加会明显提高催化柴油加氢转化的转化深度,在装置液收降幅不大的情况下汽油馏分明显增加、柴油馏分相应降低,这是由于高的反应温度下催化剂体系发挥更好的催化活性



1—汽油馏分;2—柴油馏分;3—装置液收

图 4 反应温度对产品收率及液收的影响



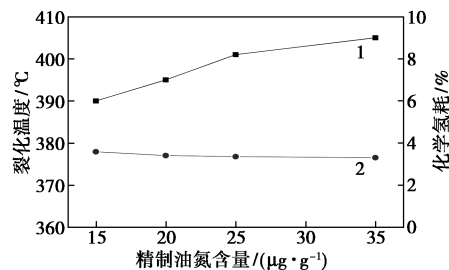
1—转化柴油十六烷值;2—转化柴油十六烷指数;
3—汽油抗爆指数;4—汽油 RON

图 5 反应温度对主要产品性质的影响

使得轻组分明显增加。由图 5 可知汽油馏分的抗爆性以及 RON 随反应深度的增加而升高,而柴油馏分的十六烷值与十六烷指数则呈现先增加后降低的趋势,存在一个拐点。经分析原因是在试验条件下,随着反应温度的增加芳烃加氢饱和反应逐渐由动力学控制转为热力学控制,导致柴油馏分产品芳烃含量和十六烷值非单调变化。在实际生产中可通过调整反应温度将劣质催化柴油最大量地生产高附加值的轻组分产品同时关注产品质量最优化。

2.3 精制深度对催化柴油加氢转化工艺的影响

对于催化柴油加氢转化工艺精制深度也是重要的影响因素,一方面精制深度越高原料油中的杂质脱除越充分,裂化催化剂可以发挥更大的催化活性,另一方面精制程度的高低也直接影响精制油中的芳烃含量的多少,进而影响产品质量。以催化柴油 A 为原料,在反应压力 8.0 MPa、氢油体积比 700:1、总体积空速 0.8 h⁻¹ 和控制转化深度相同 (汽油馏分收率为 47%) 等工艺条件下,通过调整精制反应温度控制精制油氮含量分别为 15、20、25、35 μg/g,考察精制油氮含量对于催化柴油加氢转化工艺的影响。由图 6 可知,随着精制深度的降低,催化柴油加氢转化达到相同转化率所需的裂化温度有所提高,化学氢耗有一定程度的降低。这是由于精制深度下降导致精制油中的杂质含量增加,影响裂化催化剂活性的发挥,导致裂化段需要一定的温度补偿。精制深度降低,精制段所需的温度降低,加之精制段的床层温升使其与裂化段入口温度得以更好地搭配可降低冷氢的使用,同时化学氢耗也有一定程度的降低。因此在某些工况下适当降低精制段的深度有一定的经济价值。

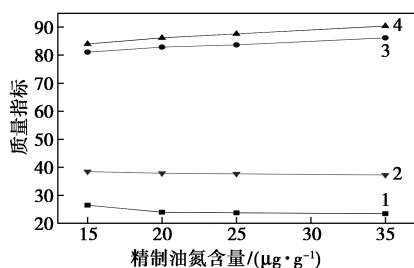


1—裂化温度;2—化学氢耗

图 6 精制深度对裂化温度及化学氢耗的影响

由图 7 可知精制深度对于汽油馏分质量影响较大,汽油馏分研究法辛烷值和抗爆指数随着精制深度的降低而增加,柴油馏分十六烷值则小幅度降低。显然精制深度降低意味着在精制段发生的加氢饱和

反应减缓,从而有利于催化柴油加氢转化反应向期待的方向进行,即增加了目的产物汽油馏分中的芳烃含量,从而使辛烷值与抗爆指数增加,精制油氮含量由 $15 \mu\text{g/g}$ 增加到 $35 \mu\text{g/g}$,汽油馏分研究法辛烷值由 84.0 提升至 90.4,汽油馏分产品质量提升较为明显且对柴油馏分质量影响相对较小。因此对于催化柴油加氢转化工艺,精制深度并不是越高越好,反而是处在一个相对较低的深度(氮含量 $30 \sim 35 \mu\text{g/g}$)时,工艺整体经济性与产品质量最佳。



1—转化柴油十六烷值;2—转化柴油十六烷指数;
3—汽油抗爆指数;4—汽油 RON

图7 反应深度对主要产品性质的影响

2.4 操作方式对催化柴油加氢转化工艺的影响

加氢转化工艺可有一次通过、柴油部分循环以及柴油全部循环3种操作方式,本小节将对比3种操作方式的实际应用情况,为设计人员以及炼化企业提供基础参数。以催化柴油A为原料,在反应压力 8.0 MPa 、精制段氢油体积比 $700:1$ 、裂化段氢油体积比 $1200:1$ 、总体积空速 0.8 h^{-1} 、精制段反应温度 368°C 和裂化段反应温度 400°C 等工艺条件下分别进行一次通过、柴油部分循环以及全循环催化柴油加氢转化试验,并将主要试验结果汇总于表2,经分析可知采用全循环操作方式可将催化柴油最大程度地转化为汽油馏分,汽油馏分的收率达到 89.65% ,研究法辛烷值为 87.6 ,无硫无烯烃可作为清洁汽油调和组分,同时全循环操作方式带来最低的装置液收 89.65% 与最高的化学氢耗 3.99% ,这是由于柴油馏分不断循环进行芳烃的饱和、开环等反应,消耗更多的氢气生成大量汽油组分的同时气体组分生成也必然随之增加。采取部分循环操作方式进行催化柴油加氢转化液体产品收率为 96.19% ,化学氢耗为 3.18% 。汽油馏分收率为 43.27% ,研究法辛烷值为 92.4 ,无硫无烯烃可作为优质高辛烷值清洁汽油的调和组分,柴油馏分密度为 0.8919 g/cm^3 ,硫含量为 $8 \mu\text{g/g}$,十六烷值(实测)为 45 ,可作为清洁柴油的调和组分。采取一次通过

操作方式进行催化柴油加氢转化液体产品收率为 97.90% ,化学氢耗为 2.79% 。汽油馏分收率为 31.77% ,研究法辛烷值为 90.4 ,无硫无烯烃,可作为优质高辛烷值清洁汽油的调和组分,柴油馏分十六烷值(实测)为 24 ,产品性质相对较差。

表2 催化柴油加氢转化不同操作方式试验结果

	一次通过	部分循环	全循环
产品收率/%			
汽油馏分	31.77	43.27	89.65
柴油馏分	66.13	53.92	0
装置液收/%	97.90	96.19	89.65
化学氢耗/%	2.79	3.18	3.99
汽油 RON	90.4	92.4	87.6
柴油十六烷值	24	45	50.5

通过以上不同操作方式试验结果可以看出,采用全循环操作方式可以将催化柴油全部转化为高附加值汽油馏分,但此时氢耗较高,且汽油馏分辛烷值略低于 90 ;采用一次通过操作方式,工艺流程简单,通过优化工艺条件,汽油馏分辛烷值达到 90.4 ,但柴油馏分十六烷值仅为 24 ;而采用部分循环操作方式,从产品质量方面考虑,应该是最为合理的,可以生产辛烷值超过 90 的清洁汽油馏分和十六烷值在 45 左右的清洁柴油馏分。

3 结论

分别考察了系统压力、反应温度、精制深度以及操作方式对催化柴油加氢转化工艺的影响,由试验结果可知,随体系压力由 8.0 MPa 升至 14.0 MPa ,轻重石脑油馏分增加、转化柴油馏分下降,同时使得柴油十六烷指数明显增加,但会影响重石脑油的产品质量;反应温度提高汽油馏分收率明显增加,柴油馏分收率相应降低,柴油馏分产品芳烃含量和十六烷值非单调变化,裂化温度为 400°C 时产品质量最佳;精制油氮含量由 $15 \mu\text{g/g}$ 增加到 $35 \mu\text{g/g}$,汽油馏分研究法辛烷值由 84.0 提升至 90.4 ,柴油十六烷值下降幅度相对较小,精制深度处在相对较低的深度(氮含量 $30 \sim 35 \mu\text{g/g}$)时,催化柴油加氢转化工艺整体经济性与产品质量最佳;部分循环是加氢转化工艺产品质量最优的操作方式,可以生产辛烷值超过 90 的清洁汽油馏分和十六烷值 45 左右的清洁柴油馏分。

本研究证明,劣质催化裂化柴油通过加氢转化
(下转第 211 页)

4 系统节能优化设计

4.1 余热回收设计

为了提高旋转闪蒸干燥系统热效率,设计了气气换热器。空气经鼓风机增压后进入气气换热器内,与来自脉冲布袋除尘器净化后的一部分(约50%)120℃尾气换热,空气升温到50℃左右,然后经蒸汽加热器一级加热升温至约150℃。热空气与另一部分(约50%)净化尾气混合,进入电加热器二级加热,热空气升温至约250℃,从旋转闪蒸干燥机的进风口进入干燥室。部分尾气的循环使用和部分尾气的余热回收,达到了提高热效率的目的。

本技术通过间接换热器循环利用了高温干燥尾气的热量,提高了干燥系统的热效率,同时减少了后续工段急冷冷却水的用量,这一工艺设计不仅使尾气的余热得以回收利用,还大大降低了系统能耗。

4.2 节能效果

以国内采用该技术投产运行的某催化剂厂的生产数据做比较,节能对照计算结果见表1。

表1 余热不回收和回收情况对比表

对比项	余热不回收	余热回收	降低值
蒸汽耗量/(kg·h ⁻¹)	1105	820	285
急冷水耗量/(m ³ ·h ⁻¹)	27.92	20.04	7.88
蒸汽节省量/(万元·a ⁻¹)			34.20
急冷水节省量/(万元·a ⁻¹)			6.49
经济型对比/(万元·a ⁻¹)			40.69

注:蒸汽按150元/t、急冷水按1.03元/m³计算,年工作时间按8000h计算。

(上接第207页)

生产高辛烷值汽油调和组分是切实可行的,通过催化剂和工艺技术的组合优化,控制原料催化柴油中芳烃加氢饱和深度,并将原料中部分芳烃转化并富集到石脑油馏分中,从而在对催化柴油进行改质的同时,可以生产出适量的高辛烷值汽油调和组分,缓解企业柴油质量升级的压力,为高芳烃的催化柴油改质提供一条经济、有效的加工途径。

参考文献

- [1] 孙磊,朱长健,程周全.催化裂化柴油加工路线的选择与优化[J].石油炼制与化工,2019,50(5):48-54.
- [2] 徐以泉,王振元,庞新迎,等.柴油加氢裂化降低柴油比方案分析[J].中外能源,2016,21(7):85-89.
- [3] Xu X, Mao A. Study on the catalytic cracking performance of FCC LCO[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2007, 37(6): 1-5.
- [4] 张寒,王吉云.催化柴油加工路线选择及经济性分析[J].石油与天然气化工,2015,(4):44-48.
- [5] 王福江,张毓莹,龙湘云,等.催化裂化柴油馏分加氢精制提高

5 结论

为优化MTO催化剂干燥工艺,提高产品质量,提升催化剂竞争力,通过对目前常用的旋转闪蒸干燥系统进行改进和节能优化,设计了一种节能新型催化剂旋转闪蒸干燥系统。利用“填料+密封环”组合密封和特殊搅拌结构的新型旋转闪蒸干燥机,避免了干燥机轴承“抱轴”和入口堵塞风险,利用间接式翅片管换热器使新鲜空气与旋转闪蒸干燥器产生的高温尾气在换热器中间接换热,提高了干燥系统的热效率,同时减少了急冷冷却水的用量,本技术提高了干燥系统的热效率,实现了MTO催化剂的清洁化生产,提高了经济效益。

参考文献

- [1] 张世杰,吴秀章,刘勇,等.甲醇制烯烃工艺及工业化最新进展[J].现代化工,2017,37(8):1-6.
- [2] 郝西维,张军民,刘弓.甲醇制烯烃技术研究进展及应用前景分析[J].洁净煤技术,2011,17(3):48-51.
- [3] 宋庆锋,杨晓明.MTO工艺中分子筛催化剂的研究和应用进展[J].工业催化,2009,17(9):1-7.
- [4] 王世宏,何德强,孙中心,等.分子筛旋转闪蒸干燥系统中密封结构的改进[J].化工机械,2008,35(4):237-238.
- [5] 张际强,汪任初.旋转闪蒸干燥机喂料螺旋轴端密封结构的改造[J].化工机械,2006,33(3):183-184,144.
- [6] 天华化工机械及自动化研究设计院.新型旋转闪蒸干燥机:CN,200520078365.2[P].2006-03-22.■
- [6] 十六烷值研究[J].石油炼制与化工,2013,44(10):28-32.
- [6] 孙士可,曾榕辉,吴子明.FD2G催化裂化柴油加氢转化技术应用总结[J].炼油技术与工程,2019,(7):16-19.
- [7] 孙士可,黄新露,彭冲.催化裂化柴油加氢转化馏分利用方案研究[J].石油炼制与化工,2019,50(9):10-14.
- [8] 任金晨,柳伟,袁长富,等.催化柴油加氢裂化生产汽油和BTX技术相关专利分析[J].当代石油石化,2018,26(5):32-36,40.
- [9] Chen Jinwen, Yang Hong, Ring Zbigniew. HDS kinetics study of dibenzothiophenic compounds in LCO[J]. 2004, 98(1/2): 227-233.
- [10] Chen J, Te M, Yang H, et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophenic compounds in a light cycle oil[J]. Petroleum Science and Technology, 2003, 21(5/6): 911-935.
- [11] Vincenzo Calemma, Roberto Giardino, Marco Ferrari. Upgrading of LCO by partial hydrogenation of aromatics and ring opening of naphthenes over bi-functional catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(7): 770-776.
- [12] Upare D P, Rao R N, Yoon S, et al. Upgrading of light cycle oil by partial hydrogenation and selective ring opening over an iridium bi-functional catalyst[J]. Research on Chemical Intermediates, 2011, 37(9): 1293-1303.■