

双催化剂催化裂化工艺

孙世源*, 孟凡东, 闫鸿飞, 杨鑫

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

摘要:为了获取更高的低碳烯烃收率,开发了双催化剂催化裂化技术。该技术采用反应并联、催化剂分区再生的技术手段,同时使用Y型催化剂和ZSM-5分子筛催化剂。反应部分采用双提升管工艺,重油与轻油分别匹配不同的催化剂和工艺条件在不同的提升管内进行反应。再生部分采用分区再生、烟气串联的两段再生技术,避免2种催化剂混合,同时保证轻油裂化所需的热量。中试试验结果表明,该技术可以显著提高催化裂化装置的低碳烯烃产率。

关键词:催化裂化;双催化剂;低碳烯烃;反应并联;分区再生

中图分类号:TQ015.9;TP391.9;O6-39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)03-0215-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.03.043

A double-catalyst fluid catalytic cracking process

SUN Shi-yuan*, MENG Fan-dong, YAN Hong-fei, YANG Xin

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

Abstract: To obtain higher yield of low-carbon olefins, a double-catalyst fluid catalytic cracking process (DCFCC) is developed. This process adopts the technical means of parallel reaction and partition regeneration of catalyst, while using Y-type and ZSM-5 molecular sieve simultaneously. The reaction part of the process adopts dual riser reactors, and heavy oil and light oil are matched with different catalysts and process conditions to react in different riser. The regeneration part of the process adopts a two-stage regeneration technology including partition regeneration and flue gas series. This process avoids the mixing of two catalysts and ensures the heat required for light oil cracking. Pilot test results show that this process can significantly increase the yield of low-carbon olefins in FCC unit.

Key words: fluid catalytic cracking; double-catalyst; low-carbon olefins; parallel reaction; partition regeneration

2019年,我国炼油能力达到8.9亿t,开工率73%左右,预计2021年我国炼油能力至少过剩2亿t/a,成品油供应过剩局面加剧。催化裂化装置作为炼油厂主要的汽柴油生产装置,承受着越来越大的产品结构调整的压力。对常规催化裂化工艺进行技术升级,优化产品结构,多产低碳烯烃和芳烃等化工产品,成为当下市场迫切的需求。

在以多产丙烯为升级方向的催化裂化工艺中,比较有代表性的有深度催化裂化工艺(DCC)、催化热裂解工艺(CPP)和灵活多效催化裂化工艺(FDFCC-III)。DCC工艺采用提升管与密相流化床串联的反应器型式,在较高的反应温度、较大的剂油比以及专用催化剂的条件下,可实现重油深度裂解并提高丙烯收率,但由于裂解反应热较大,导致DCC装置能耗相对偏高^[1]。CPP工艺是以重质石油烃为原料,采用常规催化裂化提升管反应器配合专用催化剂,在高反应苛刻度下兼顾催化反应和热反应最大限度生产乙烯和丙烯的工艺技术;CPP工

艺对原料要求严格且能耗相对较高^[2]。

灵活多效催化裂化工艺(FDFCC-III)在生产高辛烷值汽油的同时,多产丙烯等化工产品,已在多家炼厂应用,取得了显著的经济效益^[3-4]。FDFCC-III工艺采用双提升管技术,可分别实现重油馏分与轻油馏分的优化操作,能够较大幅度提高丙烯收率^[5-7]。FDFCC-III工艺采用Y型催化剂,该催化剂的大孔结构不利于小分子裂化,第二提升管中轻油裂解的程度及低碳烯烃的选择性受限^[8]。为了追求更高的低碳烯烃产率,本文中提出了双催化剂双提升管催化裂化工艺,可以进一步提升管催化裂化装置低碳烯烃产率。

1 双催化剂双提升管催化裂化工艺介绍

双催化剂双提升管反再系统示意图见图1。该工艺采用了反应并联、催化剂分区再生的技术手段,同时使用Y型催化剂和ZSM-5分子筛催化剂。反应部分采用双提升管工艺,重油与轻油分别匹配不

收稿日期:2020-11-05;修回日期:2021-01-07

作者简介:孙世源(1987-),男,博士,高级工程师,研究方向为催化裂化,通讯联系人,sunshiyuan.segr@sinopec.com。

同的催化剂在不同的提升管内进行反应;同时根据反应性能分别匹配适合重油裂化和轻油裂化的工艺条件,以达到催化剂与原料、工艺条件三者的高度匹配,充分发挥 2 种催化剂的催化性能,使目标产物产率最大化。

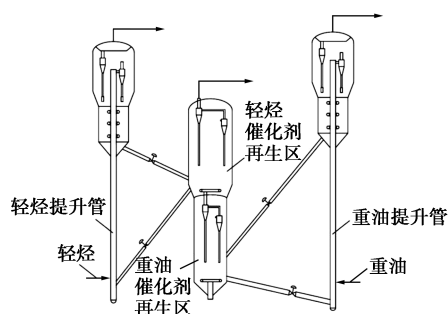


图 1 双催化剂双提升管工艺反再系统示意图

再生部分采用分区再生、烟气串联的两段再生技术。催化剂分区再生,不发生混合;下段重油催化剂再生区的再生烟气进入上段轻油催化剂再生区;重油催化剂再生区采用不完全再生,轻油催化剂再生区利用重油催化剂再生区再生烟气中 CO 的燃烧热为轻油再生催化剂补热,保证轻油裂化反应对温度的需求,提高轻油的裂解深度,增大低碳烯烃产率。

2 试验部分

2.1 原料和催化剂

试验所用原料为固定床加氢蜡油,详细性质见表 1。催化剂为 Y 型分子催化剂和 ZSM-5 分子筛催化剂,详细性质见表 2。

表 1 原料油性质

项目	加氢蜡油	项目	加氢蜡油
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	920.3	馏程/℃	
残碳质量分数/%	3.10	IBP	293
族组成(质量分数)/%		10%	370
饱和烃	72.9	30%	444
芳烃	17.8	50%	510
胶质+沥青质	9.3	70%	575
元素组成(质量分数)/%		FBP	>1000
C	86.86		
H	11.89		
S	0.165		
N	0.2195		

表 2 催化剂性质

项目	Y 型	ZSM-5 型
SiO ₂ 质量分数/%	59.9	88.6
Al ₂ O ₃ 质量分数/%	29.0	2.8
RE ₂ O 质量分数/%	7.52	1.22
孔体积/(mL·g ⁻¹)	0.263	0.087
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	205.4	101.3
平均孔径/nm	5.12	3.45

2.2 试验装置

催化裂化中试试验装置见图 2。该装置提升管总高约 3 m,两器为高低并列式,常规进料量为 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,得到汽、柴油产品并进行化验分析。

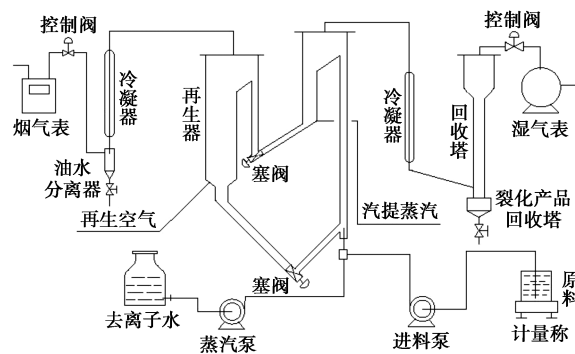


图 2 中型提升管试验装置

2.3 分析方法

裂化气用湿式流量计计量体积,用 PerkinElmer Clarus 500 型气相色谱仪进行离线分析,测定裂化气中 H₂、N₂ 和 C₁~C₆ 烃的馏分。液体产品采集后称量,随后用 2 种方法对液体进行分析。第一种方法是用 PerkinElmer Clarus 500 气相色谱仪按照 ASTM D-2887 方法进行模拟蒸馏。汽油切割温度为 205℃,柴油切割温度为 350℃,油浆切割温度高于 350℃。第二种方法将汽油馏分的组成由 PIONA 分析确定。烟气用烟气流量计计量体积,用 Agilent 6890 型气相色谱仪对烟气进行离线分析,测定 CO 和 CO₂ 的体积分数,用于计算焦炭产率。

3 结果与讨论

3.1 重油裂化产品分布

模拟双提升管催化裂化装置重油提升管反应条件,在中型提升管试验装置上考察加氢蜡油催化裂化产品分布。提升管出口温度为 510℃,反应压力(表压)为 0.2 MPa,剂油比为 7.5,反应时间为 2.5 s,催化剂为 Y 型分子筛,产品分布及催化汽油

性质见表3。催化汽油饱和烃体积分数为42.6%，烯烃体积分数为36.1%，仍具有较好的裂化性能。

表3 产品分布及汽油性质

项目	数据	项目	数据
产品分布(质量分数)/%		汽油族组成(体积分数)/%	
干气	2.87	饱和烃	42.6
其中乙烯	1.56	烯烃	36.1
液化气	16.07	芳烃	21.3
其中丙烯	6.18		
汽油	41.46		
柴油	20.22		
油浆	10.63		
焦炭	8.25		
损失	0.50		
合计	100		

3.2 轻油裂化产品分布

模拟双提升管催化裂化装置轻油提升管反应条件,在中型提升管试验装置上考察催化汽油催化裂化产品分布。提升管出口温度为550℃,反应压力(表压)为0.2 MPa,剂油比为12.5,反应时间为3.0 s,催化剂分别为Y型催化剂和ZSM-5分子筛,产品分布见表4。

表4 产品分布(质量分数) %

项目	Y型分子筛	ZSM-5分子筛
干气	4.96	5.71
其中乙烯	2.76	4.84
液化气	25.40	21.31
其中丙烯	9.08	11.40
汽油	65.48	71.54
柴油	0.53	0.63
油浆	0.00	0.00
焦炭	3.13	0.30
乙烯占干气比例	55.60	84.77
丙烯占液化气比例	35.74	53.51

对比表4中产品分布数据可以看出,在相同操作条件下,与Y型催化剂相比,使用ZSM-5分子筛,乙烯产率提高2.08%、丙烯产率提高2.32%,液化气产率降低4.09%,乙烯占干气比例和丙烯占液化气比例显著提高。说明在催化裂化反应过程中,相对于Y型催化剂,ZSM-5分子筛择型催化的效果更加显著。

3.3 FDFCC-III与DCFCC对比

FDFCC-III工艺与DCFCC工艺的重油提升管反应器和轻油提升管反应器采用相同的操作条件,重油提升管生成的催化汽油全部进汽油提升管回炼。重油提升管出口温度为510℃,反应压力(表压)为0.2 MPa,剂油比为7.5,反应时间为2.5 s;轻

油提升管出口温度为550℃,反应压力(表压)为0.2 MPa,剂油比为12.5,反应时间为3.0 s。以重油提升管加工量计,全装置产品分布数据见表5。

表5 产品分布(质量分数) %

项目	FDFCC-III	DCFCC
干气	4.93	5.24
其中乙烯	2.70	3.57
其他	2.23	1.67
液化气	26.60	24.91
其中丙烯	9.95	10.91
其他	16.65	14.00
汽油	27.15	29.66
柴油	20.44	20.48
油浆	10.63	10.63
焦炭	9.55	8.37
乙烯占干气比例	54.77	68.13
丙烯占液化气比例	37.41	43.80

对比表5中产品分布数据可以看出,在相同操作条件下,与FDFCC-III工艺相比,DCFCC工艺的乙烯产率提高0.87%,丙烯产率提高0.96%,干气产率提高0.31%,液化气产率降低1.69%,乙烯占干气比例提高13.36%,丙烯占液化气比例提高6.39%。与FDFCC-III工艺相比,DCFCC工艺在提高全装置乙烯和丙烯产率同时,还可降低低附加值的C₁~C₄烷烃产率,降低焦炭产率,提高汽油产率,经济效益更加显著。

3.4 工业放大的技术重点

DCFCC工艺还未进行工业应用,尚有以下工程化问题需要在进一步的工作中进行合理解决。

(1)催化剂在催化裂化装置反-再系统中的流化主要依靠反应器与再生器之间的两器压差控制。DCFCC工艺采用双提升管、两段再生,装置型式相对常规FCC装置较为复杂,可以在装置设计过程中参考FDFCC工艺进行压力平衡方面的核算,优化压力控制系统,降低装置操作难度。

(2)轻油催化剂的生焦率相对较低,需要利用重油催化剂再生区至轻油催化剂再生区再生,烟气中CO的燃烧热为轻油再生催化剂补热,保证轻油裂化反应对温度的需求,因此需要合理控制再生器再生风量,确保重油催化剂再生区不完全再生并防止重油催化剂再生区的CO发生二次燃烧。

4 结论

在双提升管催化裂化技术的基础上,开发了双催化剂催化裂化工艺。该工艺采用反应并联、催化
(下转第221页)

4.2.4 除硬方案

高硬度灰水采用化学法除硬,即采用碱液进行降硬、絮凝和混凝处理。考虑到局限于钙镁离子的溶解度平衡,除硬后的灰水中的总硬度也高于200 mg/L^[7]。对于汽提塔的提氨操作带来一定的结垢风险,缩短了装置的运行周期。因此,除硬效果的优劣对汽提塔长周期运行至关重要。

物理法吸附除硬是利用高效填料对灰水中的钙镁离子进行吸附脱除,填料吸附饱和后在线进行解析。此法可以突破钙镁离子溶解度平衡的限制,处理后的灰水中的总硬度理论上可以达到很低。化学法和物理法除硬的优缺点比较见表3。

表3 物理法和化学法除硬优缺点

方法	物理法除硬	化学法除硬
优点	处理后的灰水的硬度低,延长汽提系统操作周期;药剂消耗量小,运行成本低	作为传统普遍的除硬手段,技术成熟可靠,现场操作运行人员经验丰富;一次性投资费用低
缺点	吸附剂价格昂贵,一次投资成本高,且消耗量、寿命和除硬效果需要长周期验证;解析液具有高氨氮、高硬度、高含盐等特点,处理比较复杂	药剂消耗量大,运行成本高;处理后的灰水的硬度大于200 mg/L,汽提系统运行周期在3个月左右就需要单系列交出进行酸洗除垢

灰水预处理装置能否长周期运行的关键因素之一就是除硬的效果,具体选择物理法或化学法进行

(上接第217页)

剂分区再生的技术手段,实现了原料油与催化剂、工艺条件的高度匹配,充分发挥了2种不同催化剂的催化性能。同时,该工艺采用烟气串联、不完全再生的技术手段,将重油裂化生成焦炭燃烧放出的多余热量供给轻油裂化催化剂,保证了轻油裂化反应对较高反应温度的需求,实现2个反应能量的耦合。

中试试验结果表明,相对于常规催化裂化工艺,该工艺可以显著提高催化裂化装置低碳烯烃产率,在目前催化裂化多产烯烃的背景下,具有极大的应用价值。为了尽早实现该技术的工业应用,下一步将对该工艺的工程化问题进行详细的研究。

参考文献

[1] 闫鸿飞.催化裂解多产低碳烯烃工艺技术进展[J].现代化工,2020,40(12):73-76.

除硬需要经过详细经济技术论证和现场运行效果检验后综合进行比选。

5 结论

大型水煤浆气化高硬度、高氨氮灰水预处理采用加碱絮凝、混凝沉降降低硬度、分级回收余热、汽提回收氨水工艺路线是可行的,可以满足下游污水处理装置的对氨氮指标的控制要求。

通过对喷射器的设置方式、塔盘结构型式、优化酸洗流程和除硬方案分析改进,改善设备和管道内部结垢,实现高氨氮灰水预处理装置长周期稳定运行,解决水煤浆气化高硬度、高氨氮废水难以处理的问题。

参考文献

- [1] 贺永德.现代煤化工技术手册[M].北京:化学工业出版社,2003:11.
- [2] 闫国富.180万t/a煤制甲醇项目水煤浆气化装置水系统结垢原因及技改措施[J].化肥设计,2012,50(4):45-48.
- [3] 康红欣,王堃,杨喻,等.气化灰水系统结垢原因分析与对策[J].中氮肥,2015,(3):10-13.
- [4] 刘乐利.德士古水煤浆气化灰水处理系统的优化[J].中氮肥,2005,(5):11-13.
- [5] 陈赅,余振江,崔健,等.煤气化污水化工处理的加碱汽提过程研究[J].现代化工,2009,29(8):67-70.
- [6] 周鹏,王彦海.GE水煤浆气化系统结垢的原因分析与措施[J].化工设计通讯,2012,38(6):54-57.
- [7] 肖建华,丁志伟,张超,等.水煤浆气化装置灰水系统除硬技术探究[J].中氮肥,2019,(4):10-13.■
- [2] 孙振华,张师诚.论催化热裂解(CPP)制取乙烯的工艺及其应用前景研究[J].化学工程与装备,2013,(5):158-159.
- [3] 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.
- [4] 陈曼桥,孟凡东.增产丙烯和生产清洁汽油新技术—FDFCC-III工艺[J].石油炼制与化工,2008,39(9):1-4.
- [5] Sun Shiyuan, Meng Fandong, Yan Hongfei. Coker gasoline as a hydrogen donor for FCC[J]. Petroleum Science and Technology, 2019, 37(4):396-401.
- [6] Sun Shiyuan, Meng Fandong, Yan Hongfei, et al. Research on HLCO entering the secondary riser of FDFCC unit to improve light aromatics production[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 178:857-862.
- [7] Sun Shiyuan, Meng Fandong. Processing of secondary cracking light cycle oil by combined process [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2020:1-7.
- [8] 王漫云,段宏昌,郑云峰,等.提高多产丙烯性能的ZSM-5分子筛改性研究进展[J].工业催化,2020,28(8):15-20.■