

调整炼油厂产品结构的柴油加氢裂化技术的开发与应用

梁宇*, 王甫村, 王紫东, 吴显军

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714)

摘要:针对目前我国消费柴汽比逐年下降的趋势,压减柴油、减油增化成为炼油企业调整的重要方向。在多产石脑油加氢裂化技术的基础上,通过对催化材料和工艺技术的创新,开发了劣质柴油加氢裂化多产高芳潜石脑油技术,通过制备具有丰富介孔结构和中强酸性的催化剂,在适宜的工况下可将柴油中的芳烃组分高效地转化为富含芳烃的汽油馏分。采用该技术处理中石油某炼油厂催化柴油和焦化柴油混合油,重石脑油收率最高达 35%,芳潜为 47% 左右。

关键词:劣质柴油;柴汽比;加氢精制-加氢裂化;高芳潜石脑油

中图分类号:TQ426.95

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)12-0218-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.12.044

Development and application of diesel hydrocracking technology for adjusting product slate in refinery

LIANG Yu*, WANG Fu-cun, WANG Zi-dong, WU Xian-jun

(Daqing Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited, Daqing 163714, China)

Abstract:China's consumption ratio of diesel/gasoline ratio has dropped year by year, it becomes an important direction for refinery to reduce the yield of diesel oil, cut down the production of oil products and increase the production of chemical feedstocks. Based on the development of prolific naphtha hydrocracking technology and through the innovation of catalytic materials and process technology, the Petrochemical Research Institute of PetroChina Company Limited develops a technology for producing high aromatic latent naphtha through hydrocracking of inferior diesel oil. A kind of catalyst with rich mesopore structure and strong acidity can efficiently convert the aromatic components in diesel into gasoline fractions rich in aromatics under suitable working conditions. The yield of heavy naphtha is up to 35% and the aromatic potential is about 47% when this technology is applied to treat the mixed oil composing of catalytic diesel and coking diesel in a refinery of PetroChina.

Key words: inferior diesel; diesel/gasoline ratio; hydrofining-hydrocracking; high aromatic latent naphtha

柴汽比是炼油企业的重要技术经济指标,用来衡量炼油厂的产品是否能满足市场结构需求,近年来,受宏观经济增长放缓,大宗商品公路运输需求下降的影响,汽油消费量的增长速度要高于柴油,中国消费柴汽比自 2005 年达到 2.3 的高峰后不断下滑,至 2019 年我国消费柴汽比已降至 1.0 左右,预计远期柴汽比将持续走低。因此调节产品结构、降低柴汽比成为炼油厂面临的共同问题^[1-2]。

目前,国内炼厂降低柴汽比主要从 2 方面入手:增产汽油和压减柴油^[3]。增产汽油可通过提高石脑油切割点、增加催化汽油产率、增设烷基化装置等实现;压减柴油可通过提高柴油加氢装置负荷、增产航煤等措施实现^[4],其中将柴油加氢精制装置改造为中压柴油加氢裂化装置,只需更换相应的加氢裂化催化剂,将柴油馏分裂化为重整原料或汽油,可同

时增产汽油并压减柴油,对降低柴汽比具有明显作用^[5-6]。

为应对国内汽油、化工原料市场需求的增长和柴油市场的萎缩,进一步降低炼化一体化的柴汽比,针对某石化公司 1.2 Mt/a 柴油加氢精制装置改造为柴油加氢裂化装置技术需求,中石油石油化工研究院在前多产石脑油加氢裂化基础上,通过分子筛改性、加氢功能与裂化功能合理匹配,开发了中压柴油加氢裂化多产石脑油技术,并在该装置上成功应用,填补了中石油在该领域的空白。

1 实验室研究

由于原料油中两环以上的环烷烃和芳烃质量分数 28.2%,大分子的转化需要催化剂具有丰富介孔结构和适宜的中强酸性^[7],因此在 USY 分子筛基础

收稿日期:2021-01-05;修回日期:2021-10-01

作者简介:梁宇(1989-),男,硕士,工程师,从事柴油加氢改质催化剂及工艺的研究,通讯联系人,liangyu459@petrochina.com.cn。

上,创新性地采用“无胺水热晶化合成+多元酸交换+流态化水热超稳”改性技术,开发出具有丰富介孔结构和中强酸性的 DHCY 分子筛材料,经过改性后,分子筛介孔数提高了 25%,最可几孔径增大为 4~8 nm,中强酸量提高 20%,B 酸量提高 18%。介孔结构有利于反应分子物和产物分子的通过^[8],增加反应物分子进入孔道内部与活性中心接触的机会,并减少产物分子的二次裂化;同时适宜的中强酸性有利于环状烃的选择性开环和裂化,并通过控制加氢反应深度,使石脑油馏分中最大量地保留单环芳烃,同时阻止单环芳烃深度加氢饱和为环烷烃^[9]。裂化催化剂具体物化性质如表 1。

表 1 裂化催化剂物化性质

项目	控制指标
金属组分	W-Ni
形状	圆柱
侧压强度/(N·cm ⁻¹)	≥150
直径/mm	1.2~1.7
粒度分布/%	3~8 mm≥85
孔体积/(mL·g ⁻¹)	≥0.28
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≥210

1.1 工艺参数的影响

中国石油石油化工研究院在柴油加氢裂化技术的开发中,深入开展了不同反应温度、不同压力对产品分布及产品性质的影响,并对催化剂性能进行了长周期考察。原料主要性质如表 2 所示,该混合柴油为 100%的二次加工油混合而成,原料的硫、氮含量高,链烷烃含量低,芳烃含量高,原料油性质较差。

表 2 原料主要性质

项目	焦化柴油	重催柴油	混合柴油
比例/%	65	35	—
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.8220	0.9222	0.8549
氮/(μg·g ⁻¹)	998	819	901
硫/(μg·g ⁻¹)	918	1730	1220
碱性氮/(μg·g ⁻¹)	271	37	191
质谱组成(质量分数)/%			
链烷烃	44	20.4	36.1
环烷烃	35.2	5.6	23.8
芳烃	20.8	74.0	40.1

1.1.1 反应温度

不同温度下的反应结果如表 3、表 4 所示,在精制/裂化体积空速为基准/基准+0.2 h⁻¹,氢油比 1 000:1,精制平均温度 355℃,反应压力 6.6 MPa 下,随着裂化反应温度的增加,重石脑油收率逐渐提高,分子筛料和塔底柴油收率降低,化学氢耗逐渐增加。一方面,温度增加促进多环芳烃加氢饱和反应向右进行,使芳烃饱和率增加,另一方面,裂化温度增加导致加氢裂化深度增大,更多的大分子链烷烃或多环芳烃裂化为小分子链烷烃和单环芳烃富集在轻馏分油当中,导致裂化需要较高的氢耗^[10]。

表 3 反应温度对产品分布影响 %

项目	373℃	375℃	377℃
重石脑油	31.4	34.1	35.9
分子筛料	29.8	29.1	28.1
柴油	31.3	28.6	27.9
氢耗	1.85	1.91	1.92

表 4 反应温度对产品性质影响

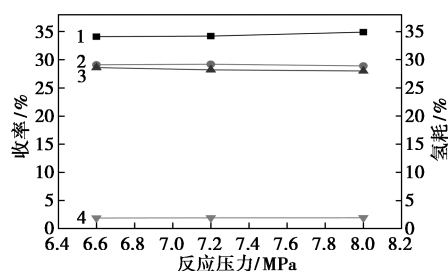
项目	373℃	375℃	377℃
重石脑油芳潜/%	52.5	47.4	47.8
分子筛料链烷烃含量/%	43.5	38.9	39
柴油十六烷值	73	74	73
柴油 BMCI 值	10.5	10.1	10.0

在产品性质方面,重石脑油芳潜由 52.5%降低到 47.8%,与蜡油加氢裂化反应规律相同,硫<0.5 μg/g,氮<0.5 μg/g,仍然是优质催化重整进料,分子筛料硫含量<5 μg/g,氮含量<7 μg/g,其中链烷烃含量保持 39%左右,可以进入分子筛脱蜡装置进行分子筛脱蜡,生产液体石蜡和精油,精油可以作为煤油产品或加氢后作为航煤组分^[11]。塔底柴油硫<7 μg/g,十六烷值保持在 73~74,多环芳烃质量分数<2%,是优质的国 VI 柴油调和组分,同时,链烷烃富集程度较高,芳烃含量较低,链烷烃含量>65%,BMCI 值在 10 左右,乙烯裂解性能较好。

1.1.2 反应压力

不同压力下的反应产品分布如图 1 所示,在精制/裂化体积空速为基准/基准+0.2 h⁻¹,氢油比 1 000:1,精制平均温度 355℃,裂化平均温度 375℃下,从图 1 中可以看出,随着反应压力的增加,加氢裂化转化深度基本相当,塔底柴油收率略有降

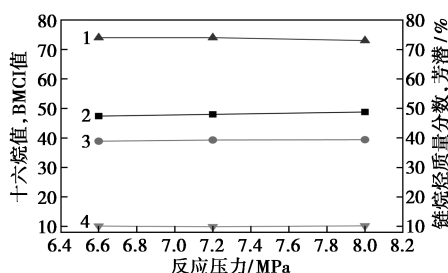
低,重石脑油和分子筛料收率小幅增加,化学氢耗略有增加。



1—重石脑油;2—分子筛料;3—柴油;4—氢耗

图 1 氢分压对产品分布的影响

图 2 为反应压力对产品性质的影响,随着反应压力的增加,各个产品的性质略有改善,其中重石脑油芳潜由 47.4% 增加到 48.8%,塔底柴油十六烷值保持在 73~74, BMCI 值保持在 10 左右。



1—柴油十六烷值;2—重石脑油芳潜;
3—分子筛料链烷烃质量分数;4—柴油 BMCI 值

图 2 氢分压对产品性质的影响

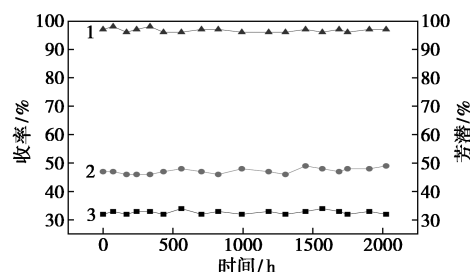
可以看出,在适宜的范围内,压力对于该二次加工柴油加氢裂化影响不大,在较低的压力下具有较低的氢耗和运行成本,但压力降低会使芳烃饱和能力下降,相应的产品性质会下降^[12],同时较低的压力会导致加氢精制催化剂脱氮深度不足,使裂化催化剂中毒失活,影响催化剂的长周期运行^[13]。

综上所述,该技术通过催化剂和工艺技术的优化组合,按需控制加氢转化反应发生程度,在较低的反应压力和适宜的温度下,在目的产品汽油馏分中最大量地保留单环芳烃^[14],并防止单环芳烃进一步深度加氢饱和为环烷烃,最终实现柴油中双环以上芳烃向轻芳烃定向转化,目标产品重石脑油收率达到 31%~35%,芳潜在 47% 左右,达到优质的催化重整原料标准^[15]。

1.2 活性稳定性试验

在反应压力 6.4 MPa,氢油比 1 000:1,精制/裂化空速为基准/基准+0.2 h⁻¹,精制/裂化温度 355/375℃(1 500 h 时,裂化提温至 376℃)完成催化剂

2 000 h 活性稳定性试验,精制油氮含量小于 5 μg/g,重石脑油收率 32% 左右,重石脑油芳潜 47% 左右,由图 3 可知,催化剂具有良好的活性稳定性,满足工业装置运行要求。



1—液体收率;2—重石脑油芳潜;3—重石脑油收率

图 3 催化剂活性稳定性试验

2 柴油加氢裂化催化剂活性标定

为优化企业柴汽比,加快炼油向化工转型步伐,某石化拟将 1.2 Mt/a 柴油加氢改质装置改造为加氢裂化装置,借此机会,中国石油自主开发的柴油加氢裂化催化剂在该装置上成功应用,为了检验装置的实际加工能力、催化剂性能、产品收率、装置能耗等情况,2019 年 11 月 12 日—14 日,对全部为二次加工油的原料进行催化剂性能标定,分别进行高空速、低收率和低空速、高收率下 2 种工况的标定工作,该装置主要生产重石脑油同时兼产轻石脑油、分子筛料和柴油,具体指标如表 5~表 8。

表 5 原料组成及性质

项目	工况 1	工况 2
原料油组成	39% 催柴+61% 焦柴	35% 催柴+65% 焦柴
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.8541	0.8494
馏程/℃		
IBP/10%	168.7/233.9	176.6/236.7
30%/50%	255.9/275.2	257.8/276.6
90%/95%	325.4/340.7	324.8/337.8
EBP	352.4	345.4
硫/(μg·g ⁻¹)	1190	1180
氮/(μg·g ⁻¹)	906	934
碱性氮/(μg·g ⁻¹)	360	377
溴值/[μg·(100 g) ⁻¹]	53.21	55.34
BMCI 值	38.1	35.7
族组成(质量分数)/%		
链烷烃	36.2	35.7
环烷烃	24.0	25.3
总芳烃	39.8	37.2

表6 标定时的工艺操作条件

项目	工况1	工况2
氢分压/MPa	5.3	5.4
精制剂空速/h ⁻¹	基准	基准-0.1
裂化剂空速/h ⁻¹	基准+0.2	基准+0.1
氢油体积比/(m ³ ·m ⁻³)	835	858
精制反应器平均温度/°C	348.5	348.3
裂化反应器平均温度/°C	366.3	368.7

表7 产品性质

项目	工况1			工况2		
	重石 脑油	分子 筛料	塔底 柴油	重石 脑油	分子 筛料	塔底 柴油
密度(20°C)/(g·cm ⁻³)	0.7572	0.8204	0.8017	0.7526	0.8146	0.7973
馏程/°C						
IBP/10%	68/	188/	241/	67/	188/	247/
	97	204	271	96	202	271
30%/50%	112/	209/	276/	110/	208/	276/
	128	214	283	126	215	283
90%/95%	162/	230/	315/	163/	234/	313/
	173	234	328	171	239	323
EBP	180	241	341	180	246	337
硫含量/(μg·g ⁻¹)	1.1	5.1	5.9	1.5	5.2	5.5
氮含量/(μg·g ⁻¹)	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.5
芳潜/%	49.7	—	—	47.8	—	—
十六烷值	—	61.1	>70	—	61.4	>70
闪点/°C	—	81	122	—	77.5	121.5
凝点/°C	—	<-45	-2	—	<-45	-1

表8 物料平衡

项目	工况1		工况2	
	流量/(t·h ⁻¹)	比例/%	流量/(t·h ⁻¹)	比例/%
入方				
原料油	95	100.00	86	100.00
氢气	1.64	1.73	1.63	1.90
合计	96.64	101.73	87.63	101.90
出方				
干气	0.90	0.95	0.89	1.03
液化气	2.51	2.64	2.76	3.21
轻石脑油	5.07	5.34	5.32	6.19
重石脑油	29.50	31.05	30.23	35.15
分子筛料	29.13	30.66	25.89	30.11
柴油	29.54	31.09	22.54	26.21
合计	96.64	101.73	87.63	101.90

由表5~表8可以看出,在高空速、低收率工况下,液收达到98.14%,重石脑油收率达到31.05%,芳潜达到49.7%;在低空速、高收率工况下,液收达到97.66%,重石脑油收率达到35.15%,芳潜达到47.8%,标定结果表明,该柴油加氢裂化催化剂能够在保证裂化深度的情况下实现选择性开环与裂化,催化剂的加氢饱和性能和选择性裂化性能具有良好的匹配性。

3 结论

(1)通过制备具有丰富介孔结构和中强酸性的柴油加氢裂化催化剂,以二次加工油为原料,在较低的压力和适宜的温度下,可直接生产优质重整原料,其中重石脑油收率可达31%~35%,芳潜在47%左右,该技术可以有效压减柴油产量,降低柴汽比,并且该催化剂具有良好的活性稳定性。

(2)某石化公司将1.2 Mt/a柴油加氢精制装置改造为中压柴油加氢裂化装置,该裂化催化剂在此装置上成功应用,标定结果表明,该技术可以有效降低企业柴汽比,并且产品性质完全满足企业需求,催化剂加氢性能与裂化性能匹配良好。

参考文献

- [1] 卢红,李振宇,李雪静,等.我国汽柴油消费现状及中长期预测[J].中外能源,2014,19(1):18-24.
- [2] 苑世明,袁明江,王志刚.国内炼厂国VI产品质量升级路线分析与选择[J].当代石油石化,2017,25(11):31-36.
- [3] 吴子明,彭冲,曹正凯,等.调整炼油厂产品结构的加氢技术的开发与应用[J].炼油技术与工程,2017,47(1):10-16.
- [4] 杜艳泽,黄新露,关明华.FRIPP加氢裂化技术研发新进展[J].当代石油石化,2013,21(7):34-40.
- [5] Peng Chong, Huang Xinlu, Duan Xuezh. Direct production of high octane gasoline and ULSD blend stocks by LCO hydrocracking[J]. Catalysis Today, 2016, (271): 149-153.
- [6] Bisth D, Petri J. Considerations for upgrading light cycle oil with hydroprocessing technologies[J]. Indian Chem Eng, 2014, 56: 321-335.
- [7] 鲁旭,赵秦峰,兰玲.催化裂化轻循环油(LCO)加氢处理多产高辛烷值汽油技术研究进[J].化工进展,2017,36(1):114-120.
- [8] 毛安国,龚剑洪.催化裂化轻循环油生产轻质芳烃的分子水平研究[J].石油炼制与化工,2014,45(7):1-5.
- [9] Jin N, Wang G, Yao L, et al. Synergistic process for FCC light cycle oil efficient conversion to produce high-octane number gasoline[J]. Ind Eng Chem Res, 2016, 55: 5108-5115.

(下转第225页)

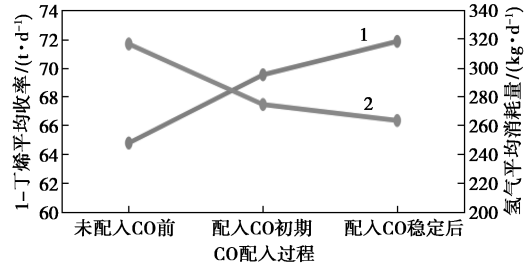
为了解决公司内下游装置 1-丁烯需求量不足的问题,经查阅文献和试验发现,加氢前注入少量的 CO 调整氢气量的加入,不仅没有影响生产,反而提高了 1-丁烯的质量和收率。装置通过科技创新的转化,为推进企业“提质增效”添砖加瓦。

2.3.2 工艺优化措施

控制加氢的催化剂种类很多,有无定型氧化铝(AlO_3)或沸石分子筛作载体的镍-钴(Ni-Mo)体系的加氢催化剂,还有以贵金属钯作催化剂的钯-氧化铝(Pd/AlO_3)体系加氢催化剂。该系统催化剂采用 Pd/AlO_3 体系加氢催化剂,一氧化碳作为加氢反应选择性的良好调节剂,在钯系催化剂上的吸附能力为:炔烃>一氧化碳>二烯烃>单烯烃>烷烃^[6],CO 对钯系催化剂有一定的毒性,通过控制 CO 的浓度及加入量使催化剂表面部分暂时失活,现有的催化剂活性能满足加氢反应朝目标反应方向丁二烯加氢生成 1-丁烯,满足丁二烯脱除深度 $\leq 1 \times 10^{-6}$,同时催化剂失活部分能够避免副反应丁二烯完全加氢生成丁烷、1-丁烯异构成顺反 2-丁烯,满足 1-丁烯收率 $\geq 99.5\%$ 。

该单元通过 CO 钢瓶注入加氢系统内,CO 配入后加氢催化剂的选择性显著增强,由于副反应减少(主要是单烯烃加氢反应减少),床层放热量明显降低,一段加氢反应出入口温差由配入前的 18.13℃ 降至 12.88℃。在混合碳四 12.5 t/h 的进料负荷下,通过往加氢系统内注入 8 L/h 的 CO,1-丁烯的收率明显提高,氢气的消耗量反而减少,最终 1-丁烯的产率由 64.8 t/d 提高至 71.8 t/d,而氢气每日单耗由 316.23 kg/d 降至 263.5 kg/d,1-丁烯产品产量的提高基本满足了聚乙烯装置的生产需要,有效减少因 1-丁烯产量不足被迫切换生产牌号而增加的生产风险和生产成本。CO 配入对收率及 H_2

消耗量的影响如图 3 所示。



1—1-丁烯平均收率;2—氢气平均消耗量

图 3 CO 配入对收率及 H_2 消耗量的影响

3 结论

经过一系列的有针对性的措施,解决了煤基混合碳四生产 MTBE/1-丁烯单元生产过程中存在的问题,深入剖析了导致这些问题的原因及处理措施。对于同类型的装置,可通过先加氢后醚化工艺技术路线,新更换催化剂通过监测催化剂床层温度和组分及时调整醇烯比,通过加氢系统配入微量 CO 以增加 1-丁烯产量和降低氢气消耗量。

参考文献

- [1] 亢万忠.我国“十四五”煤化工技术创新与产业发展趋势分析[J].大氮肥,2020,43(5):289-294.
- [2] 齐薇.DMTO 装置副产 C_4 综合利用工艺的选择与应用[J].合成树脂及塑料,2017,34(2):98-102.
- [3] 吴海旋,黄日江,吴启龙,等.MTBE/丁烯-1 装置运行情况分析[J].化工科技,1997,7(3):61-64.
- [4] 李铁.煤基碳四生产 MTBE/1-丁烯工艺技术的优化及调整[J].化工管理,2014,33(11):170-172.
- [5] 王金丹.MTBE 催化剂失活原因及解决方案[J].当代化工,2016,45(1):96-97.
- [6] 陈滨.乙烯工业[M].北京:化学工业出版社,1997.■

(上接第 221 页)

- [10] Gutiérrez A, Arandes J M, Castaño P, et al. Effect of temperature in hydrocracking of light cycle oil on a noble metal-supported catalyst for fuel production[J]. Chem Eng Technol, 2012, 35: 653-660.
- [11] 葛泮珠.催化裂化柴油综合利用技术及其发展[J].化工进展, 2016, 35(S1): 79-86.
- [12] Chong P, Xuejing Y, Xiangchen F, et al. Developing of light cycle oil hydrocracking (LCO) technology over a commercial Ni-W

based catalyst[J]. China Pet Process Pe, 2015, 17: 30-360.

- [13] 李桂军,刘庆,袁德明,等.采用 RLG 技术消减低价值 LCO、调节柴汽比的工业实践[J].石油炼制与化工,2018,49(12):52-56.
- [14] Upare D P, Park S, Kim M S, et al. Selective hydrocracking of pyrolysis fuel oil into benzene, toluene and xylene over CoMo/beta zeolite catalyst[J]. J Ind Eng Chem, 2017, 46: 353-363.
- [15] 孙磊.RLG 技术在 1.0 Mt/a 加氢裂化装置的工业应用[J].炼油技术与化工,2018,48(8):38-42.■