

LTAG 技术在重油催化裂化装置的工业应用研究

宋亦伟*

(中国石化青岛石化有限责任公司, 山东 青岛 266042)

摘要:以某石化厂 140 万 t/a 重油催化裂化装置为试验对象,研究了 LTAG 工艺技术在 MIP 重油催化裂化装置中的工业应用状况。结果表明,在对 MIP 重油催化裂化装置采用 LTAG 技术后,轻油收率较高;在柴油回炼比例为 6.08% 的情况下,柴油的转化率为 79.77%,柴油转变为产物干气、液化气、汽油的选择性分别为 9.48%、42.27%、31.13%;LTAG 中加氢柴油反应的产物分布和收率分别为干气 7.56%、液化气 33.72%、汽油 24.83%。

关键词:LTAG 技术;重油催化裂化;MIP 工艺;轻质油收率

中图分类号:TE626.21

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)03-0234-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.046

Industrial application of LTAG technology in RFCCU

SONG Yi-wei*

(Sinopec Qingdao Petrochemical Co., Ltd., Qingdao 266042, China)

Abstract: Taking a 1.4 million t/a heavy oil catalytic cracking unit (RFCCU) of a petrochemical plant as the test object, the industrial application of LTAG technology in MIP process heavy oil catalytic cracking unit is studied. The industrial application results show that the yield of light oil is high after using LTAG technology in MIP process heavy oil catalytic cracking unit. Under a 6.08% of diesel recycle rate, the conversion of diesel reaches 79.77%, and the selectivity of dry gas, LPG and gasoline from diesel is 9.48%, 42.27% and 31.13%, respectively. As LTAG technology is applied in reaction of hydrogenated diesel, the yields for dry gas, LPG and gasoline are 7.56%, 33.72% and 24.83%, respectively.

Key words: LTAG technology; heavy oil catalytic cracking; MIP process; light oil yield

目前,我国汽油消费量快速增长,每年增幅超过 8%^[1]。随着中国经济结构的调整,柴油消费增速低于汽油消费增速将成为常态。2014 年,消费柴/汽比约为 1.6,2020 年中国汽油消费量约 161 Mt,年均增长 9%,柴油消费量约 180 Mt,年均增长 1%,消费柴/汽比为 1.12^[2]。另一方面,为了减少机动车排气污染,改善空气质量,国内高标准的清洁车用柴油标准陆续出台并实施。因此,将低价值的柴油转化为高附加值的高辛烷值汽油或轻质芳烃是极具价值的技术路线。同时对柴油进行压减或转化,以适应未来柴、汽油的需求变化,对保证我国炼化企业调整结构、提升产品价值及环境保护也具有重大意义。LCO 转化为芳烃和汽油(LCO to aromatics and gasoline, LTAG)技术是中国石化石油化工科学研究院开发的将劣质 LCO 转化为高辛烷值汽油或轻质芳烃(BTX)的新技术^[3]。

1 LTAG 技术工艺流程简介

LTAG 技术工艺流程如图 1 所示,在加氢单元,

高选择性地 LCO 中的多环芳烃定向加氢,转化为特定结构的环烷基苯,同时通过专用催化剂和工艺条件优化,控制环烷基苯进一步加氢生成环烷烃。通过 LCO 加氢产品回炼,在催化裂化单元将在加氢单元生成的环烷基苯进行开环裂化反应,同时通过工艺和材料的创新,抑制氢转移反应的发生,最大限度地将 LCO 转化为轻油组分。本文中 140 万 t/a 重油催化裂化装置为试验对象,该装置采用 MIP 工艺^[4],MIP 工艺采用两段反应区,第一反应区采用高温、短接触时间和高剂油比,使较重的原料油在短时间内裂化生成烯烃,而烯烃尚未进一步裂化,保留

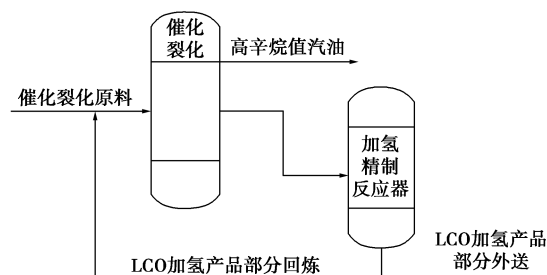


图 1 LTAG 工艺流程

收稿日期:2021-04-06;修回日期:2021-12-27

作者简介:宋亦伟(1994-),男,硕士,助理工程师,从事催化裂化工艺管理工作,通讯联系人,songyw714.qdsh@sinopec.com。

较大分子烯烃,同时高反应苛刻度可以减少汽油组分中低辛烷值组分,对提高汽油辛烷值非常有利;在第二反应区,可以通过冷却介质,控制较低反应温度和较长停留时间等方法,促进氢转移反应和异构化反应。本文中研究了LTAG技术在该工艺条件下的应用情况。

2 工业应用情况分析

2.1 原料性质

表1列出了投用LTAG柴油回炼期间柴油性质情况。

表1 加氢LCO性质

项目	样品1	样品2	样品3
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	835.9	837.8	833.0
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	139.8	162.7	144.6
闪点(闭口)/℃	72.0	69.5	68.5
初馏点/℃	180.8	181.6	180.4
10%馏出温度/℃	211.1	207.9	213.2
50%馏出温度/℃	255.8	244.8	263.5
90%馏出温度/℃	339.0	326.0	330.9
95%馏出温度/℃	363.4	348.6	348.9

由表1可知,在LTAG柴油回炼期间,柴油性质比较稳定,密度维持在830 kg/m³左右,95%馏出低于370℃。

2.2 催化剂性质

表2列出了空白标定期间和LTAG投用期间催化剂性质数据。

表2 催化剂性质

项目	标定期间	LTAG投用期间
碳质量分数/%	0.11	0.12
微反活性指数	67.44	69.36
铁含量/(mg·kg ⁻¹)	3025	3106
镍含量/(mg·kg ⁻¹)	3312	3412
铜含量/(mg·kg ⁻¹)	17.5	14
钒含量/(mg·kg ⁻¹)	1716	1816
钠含量/(mg·kg ⁻¹)	1182	970
铈含量/(mg·kg ⁻¹)	996	1057
钙含量/(mg·kg ⁻¹)	1095	980
镁含量/(mg·kg ⁻¹)	1487	1312
粒度范围(0~20 μm)/%	0	0
粒度范围(0~40 μm)/%	3.41	7.07
粒度范围(0~149 μm)/%	92.68	96.39

由表2可知,投用LTAG柴油回炼期间,催化剂中小于20 μm细粉含量都为0,而小于40 μm的细粉含量在柴油回炼投用后略微上升。因此,沉降器和再生器中存在轻微跑剂现象,而催化剂细粉含量增多会随烟气进入烟机,容易导致烟机叶片结垢,对烟机的长周期运行影响较大。催化剂的微反活性指数略微上升,与近期催化剂加注量有较大关系。

2.3 装置操作参数

装置在标定期间和LTAG投用期间的主要工艺操作参数见表3。

表3 重油催化裂化主要操作参数

工艺参数	空白标定期间	LTAG投用期间
原料处理量/(t·h ⁻¹)	150	150
LTAG喷嘴进料量/(t·h ⁻¹)	0	9
一反出口温度/℃	515	516
二反出口温度/℃	508	508
反应压力/kPa	186	192
回炼油进料量/(t·h ⁻¹)	15.5	14.5
原料预热温度/℃	205	215
一再藏量/t	125	128
二再藏量/t	58	59
总藏量/t	265	271
分馏塔顶温度/℃	111.5	110
稳定塔顶压力/kPa	0.975	0.977
稳定塔底气返温度/℃	160	158

由表3可知,在投用柴油回炼进LTAG喷嘴期间,装置反应温度控制在515℃无调整,提高了原料预热温度,回炼油量基本维持不变,受进提升管总进料量变大影响,反应压力由186 kPa上升到192 kPa,为提高油气与催化剂活性中心的接触机会以及维持催化剂活性,装置在空白标定后提高了新鲜催化剂每日加注量,在柴油回炼期间,三器总藏量与标定期相比上升了6 t。在分馏、吸收稳定以及精制单元,操作参数无明显变化。

2.4 产物分布分析

装置在空白标定期间和柴油回炼期间原始仪表数据见表4,其中汽油收率已扣除次汽回炼、加氢二硫化物油、加氢轻烃进料量。

表4 原始仪表数据

	1.2日	1.5日	差值/ t	收率/ %
	5:00/t	5:00/t		
催化收加氢柴油进料线	587328.10	587328.10	0.00	
罐区蜡油进料	45815.16	51202.76	5387.60	
常压蜡油进料	32293.24	37468.68	5175.43	

续表				
	1.2 日 5:00/t	1.5 日 5:00/t	差值/ t	收率/ %
三加氢轻烃	943.41	978.81	35.39	
三加氢二硫化物	452.68	585.72	133.04	
回炼次汽	639.80	762.25	122.45	
催化干气产出线	505099.66	505623.06	523.41	4.96
催化液化气产出线	2175768.50	2178438.50	2670.00	25.28
催化汽油产出线	35741.64	40468.82	4727.18	42.00
冷柴出装置	16639.27	18946.02	2306.75	21.84
油浆出装置	612268.75	612660.13	391.38	3.71
	2.1 日 5:00/t	2.6 日 5:00/t	差值/ t	收率/ %
催化收加氢柴油进料线	590861.50	591919.90	1058.40	
罐区蜡油进料	98304.84	108075.97	9771.13	
常压蜡油进料	82352.37	89995.96	7643.59	
三加氢轻烃	978.81	1259.65	280.84	
三加氢二硫化物	1752.43	1970.46	218.03	
回炼次汽	1831.66	2045.01	213.35	
催化干气产出线	510642.59	511585.63	943.03	5.10
催化液化气产出线	2202128.00	2206888.25	4760.25	25.77
催化汽油产出线	82760.53	91051.36	8290.83	41.03
冷柴出装置	39084.40	43100.78	4016.38	21.74
油浆出装置	616233.38	616929.94	696.56	3.77

对数据进行整理,投用前后产品分布见表 5。

表 5 LTAG 投用前后产品分布

	1 月	2 月 1 日—6 日		产物 选择性	产物 分布
	2 日— 5 日 (空白)	(LTAG) 重油+ 回炼柴油 LCO 进料 不算产品			
处理量/(t·h ⁻¹)	150	150+9	150		
产率/%					
干气	4.96	5.10	5.42	9.48453608	7.56
液化气	25.28	25.76	27.33	42.2680412	33.72
汽油	42.00	41.02	43.51	31.1340206	24.83
柴油	21.84	21.74	16.99		
油浆	3.70	3.77	4.00		
加氢 LCO 回炼比			0.0608		
加氢 LCO 转化率			79.77		

注:①加氢 LCO 回炼比=加氢 LCO 量/新鲜原料量;②干气、液化气、汽油选择性=100×(LTAG 标定产率-空白产率)/(加氢 LCO 回炼比×加氢 LCO 转化率);③加氢 LCO 转化率=(空白标定柴油产率-回炼柴油不算产品柴油收率)/加氢 LCO 回炼比;④收率=转化率×选择性。

由表 5 可知,在空白标定期间,总液收率为 89.12%,汽油收率 42%;在投用柴油回炼后,总液收率为 88.52%,汽油收率 41.02%,将回炼的柴油量从产物柴油中扣除,得总液收率 87.33%,汽油收率 43.51%。加氢柴油对应干气、液化气、汽油的反应选择性分别为 9.48%、42.27%、31.13%,剩下的为未转化的柴油仍作为循环 LCO 出装置。通过试验可知,回炼的柴油作为中间组分,进一步裂化生成轻组分,其中柴油裂化生成液化气的收率达到 33.72%,有较好的反应选择性。

2.5 干气组成变化

空白标定期间和 LTAG 投用期间取脱后干气样品化验分析的数据取平均值,脱后干气组成见表 6。

表 6 干气组成(体积分数) %

组分	空白标定	LTAG 投用期间
氢气	29.2	25.367
空气	18.35	18.73
乙烷	11.57	10.72
乙烯	11.85	14.1
丙烷	0.11	0.4
丙烯	0.42	0.386
异丁烷	0.06	0.09
正丁烷	0.04	0.046
正丁稀+异丁烯	0.04	0.036
反丁烯	0.02	0.023
顺丁烯	0.02	0.016
异戊烷	0.1	0.093
正戊烷	0	0
戊烯	0	0
一氧化碳	1.45	0.793
二氧化碳	0.33	0.75
C ₅	0.1	0.093
C ₃	0.53	0.816
C ₃ 及以上	0.81	0.816
甲烷	26.43	28.69
C ₄ 及以上	0.28	0.306

由表 6 可见,LCO 经加氢后携带重金属较少,因此使催化剂中毒发生脱氢反应的效果不明显。LTAG 投用后干气中氢气组分略有下降,干气中非烃组分体积分数较低,说明催化剂在三器流化过程中脱气效果较好,也从另一方面说明了一二再内主风分布环分布较均匀,未出现偏流现象。在投用 LTAG 后,干气组成与标定期间相比无明显变化。

2.6 汽油质量变化

空白标定期间和 LTAG 投用期间取汽油样品化验分析的数据取平均值,汽油性质见表 7。

表7 汽油性质

项目	空白标定	LTAG 投用期间
硫质量分数/%	0.030	0.048
研究法辛烷值(RON)	92.9	93.1
饱和烃体积分数/%	52.6	54.2
烯烃体积分数/%	18.4	17.7
苯体积分数/%	0.59	0.72
芳烃体积分数/%	29.1	28.1
初馏点/°C	36.3	31.7
10%馏出温度/°C	77.8	54.4
50%馏出温度/°C	95.7	102.2
90%馏出温度/°C	174.5	179.8
终馏点/°C	204.3	205.1
全馏量体积分数/%	97	97

由表7可知,汽油初馏点、终馏点在标定期间和LTAG投用期间相接近,稳定汽油组成也差别不大,苯体积分数低于1%,可满足作为成品汽油调和组分的要求。

2.7 液化气组成变化

空白标定期间和LTAG投用期间取液化气样品化验分析的数据取平均值,液化气组成见表8。

表8 液化气组成(体积分数) %

组分	空白标定	LTAG 投用期间
乙烷	0.03	1.29
乙烯	0.05	0.01
丙烷	12.91	13.36
丙烯	32.35	34.19
异丁烷	23.58	22.46
正丁烷	7.37	7.18
正丁稀	4.62	4.26
异丁烯	5.82	6.23
反丁烯	5.92	5.61
顺丁烯	4.38	4.10
异戊烷	2.48	1.03
正戊烷	0.19	0.13
1,3丁二烯	0.03	0.03
戊烯	0.27	0.09
C ₂ (≤2%)	0.037	0.921
C ₃ (≤3%)	1.819	1.261

(上接第233页)

- [8] Luyben W L. Control comparison of conventional and thermally coupled ternary extractive distillation processes [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2016, 106: 253-262.
- [9] 马康. 侧线连接变压精馏分离二元共沸物的经济优化与控制[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [10] Cui Y, Zhang Z, Shi X, et al. Triple-column side-stream extractive distillation optimization via simulated annealing for the benzene/isopropanol/water separation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 236: 116303.
- [11] Luyben W L. Comparison of extractive distillation and pressure-

装置设计的液化气中C₂体积分数≤2%, C₃体积分数≤3%, 在空白标定和LTAG投用期间, C₂和C₃体积分数均在设计范围内。其中,乙烷体积分数较标定期间有提高,原因主要为回炼柴油后,干气产量增大,吸收稳定负荷变大,解吸塔塔底温度控制变得困难,当提高解吸塔塔底温度时容易导致干气C₃+组分超标,而降低解吸塔塔底温度将导致液化气中C₂含量超标。因此在操作上适当降低了解吸塔塔底温度。液化气组成中丙烯体积分数较标定期间略有上升,表明氢转移反应有所减弱,使烯烃消耗减少。

3 结论

以某石化厂140万t/a重油催化裂化装置为试验对象,研究了LTAG工艺技术在MIP重油催化裂化装置中的工业应用状况,工业应用结果如下。

(1)在对MIP重油催化裂化装置采用LTAG技术后,轻油收率较高。在柴油回炼比例6.08%情况下,柴油的转化率为79.77%。

(2)柴油转变为产物干气、液化气、汽油的选择性分别为9.48%、42.27%、31.13%。LTAG中加氢柴油反应的产物分布和收率分别为干气7.56%,液化气33.72%,汽油24.83%。

(3)在投用LTAG柴油回炼后,催化产品性质稳定,无明显改变,由于明显提高了轻油收率,因此投用该技术有较高的经济效益。

参考文献

- [1] 涂俊,张宪宝,倪维起.LTAG技术在齐鲁分公司催化裂化装置的应用[J].辽宁化工,2018,47(5):412-414.
- [2] 丁少恒,仇玄,汤湘华.“十三五”我国成品油消费柴油比预测[J].国际石油经济,2015,23(11):58-61.
- [3] 龚剑洪,毛安国,刘晓欣,等.催化裂化轻循环油加氢-催化裂化组合生产高辛烷值汽油或轻质芳烃(LTAG)技术[J].石油炼制与化工,2016,47(9):1-5.
- [4] 许友好,张久顺,马建国,等.生产清洁汽油组分并增产丙烯的催化裂化工艺[J].石油炼制与化工,2004,35(9):1-4. ■
- swing distillation for acetone/chloroform separation [J]. Computers & Chemical Engineering, 2013, 50: 1-7.
- [12] 于新帅. Kaibel型隔壁塔产品质量控制特性研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [13] Zhu J, Hao L, Jiang J, et al. Control of a process with no reflux rate in heterogeneous extractive distillation (HED) [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 247: 116973.
- [14] Luyben W L. Control of heat-integrated extractive distillation processes [J]. Computers & Chemical Engineering, 2018, 111: 267-277.
- [15] 张治山,王超,张青军,等.基于Aspen Dynamics超精馏塔的动态模拟与控制[J].现代化工,2017,37(4):190-193. ■