

MFP 技术在重油催化裂化装置中的工业应用研究

宋亦伟*, 赵 勇

(中国石化青岛石油化工有限公司, 山东 青岛 266042)

摘要:总结了多产丙烯和低硫燃料油组分的催化裂化与加氢脱硫技术(marine fuel and propylene, MFP)的工业试验装置主要技术内容和工艺特点。以 140 万 t/a 重油催化裂化装置为试验对象,对装置的空白标定数据、80%藏量标定数据进行了分析。结果表明,与空白标定相比,MFP 工艺实现了液化气烯烃度大幅增加,低碳烯烃产率和选择性得到改善,同时实现了抑制干气和焦炭的生成,使多环芳烃最大程度保留在燃料油组分中,产品性质稳定。

关键词:MFP; 丙烯; 丁烯; 催化裂化; 低硫船燃

中图分类号:TE626.21

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)09-0227-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.045

Industrial application of MFP technology in heavy oil catalytic cracking unit

SONG Yi-wei*, ZHAO Yong

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

Abstract:Main technical content and process characteristics of the industrial test plant for the catalytic cracking and hydrodesulfurization technology (MFP) that can produce more propylene and low-sulfur fuel oil components are summarized.Taking the 1.4 million t/a heavy oil catalytic cracking unit as the test object,the blank calibration data and 80% reservoir calibration data of the unit are analyzed.Results show that compared with the blank calibration,MFP process can greatly increase the olefin degree of liquefied gas,improve the yield and selectivity of low-carbon olefins,and inhibit the formation of dry gas and coke.Polycyclic aromatic hydrocarbons are retained in the fuel oil components to the greatest extent,and the product has a stable property.

Key words:MFP; propylene; butylene; catalytic cracking; low sulfur marine fuel oil

丙烯、丁烯等低碳烯烃是非常重要的基本有机化工原料^[1],丙烯作为重要的石油化工产品之一,是生产丙烯衍生物(如聚丙烯、丙烯腈和环氧丙烷)的重要基本化工原料,丁烯中的异丁烯是重要的有机化工原料,是碳四资源中利用率最高的组分,主要用于生产甲基叔丁基醚(MTBE)、聚丁烯、聚异丁烯、叔丁醇、丁基橡胶等。中国 2020 年丙烯总产能达到 4 518 万 t/a,同比增长 11.25%;丙烯产量达到 3 826 万 t/a,同比增长 12.89%,"十四五"期间丙烯需求增速仍维持在 4%左右^[2],而成品油需求增速持续放缓,柴油消费量已达峰值,预计汽油消费量在"十四五"末达到峰值。目前,全球丙烯生产主要依赖蒸汽裂解工艺,约占丙烯产量的 70%,另外 28%来自催化裂化工艺,2%来自丙烷脱氢等工艺^[3-4]。在"双碳"目标背景下,预计 2025 年中国新能源汽车市场占有率达 20%,2035 年攀升到 50%左右,进一步加剧成品油市场需求持续萎缩,而低碳烯烃市场需求增长较为强劲,未来炼油向化工转型将成为

石油需求增长的驱动力。

根据国际海事组织(IMO)《国际防止船舶造成污染公约》规定,2020 年 1 月 1 日起,全球低硫重质船用燃料油(以下简称低硫重质船燃)硫含量不得高于 0.5%。国际海事组织在《国际防止船舶造成污染公约》中规定:2020 年 1 月 1 日起,全球船舶必须使用低硫燃油。2019 年,我国港口货物吞吐量 139.5 亿 t,船供油市场供应总量 2 250 万 t,新加坡港口货物吞吐量 6.3 亿 t,低硫重质船燃年供应量为 4 750 万 t,我国港口吞吐量是新加坡的 22 倍,低硫重质船燃供应量却仅是新加坡的 47%,显示出我国低硫重质船燃供应量与港口发展规模严重不匹配^[5],未来成长空间巨大。

在此背景下,中国石化石油化工有限公司科学研究所研究出 MFP 技术,MFP 技术主要用于生产丙烯、丁烯等低碳烯烃和低硫燃料油组分。实现原料中多环芳烃得以最大程度保留在燃料油组分中,燃料油轻组分和经过滤装置后的燃料油重组分进行加氢处理作

收稿日期:2021-10-29;修回日期:2022-07-04

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。

为低硫燃料油调和组分,与炼厂减渣等其他调和组分调和后可生产满足我国现行船用燃料油质量标准 GB 17411—2015 的 RMG380 船用燃料油产品。该技术在中小型试验中取得了较好的试验效果,为进一步验证在工业装置的应用效果,对 140 万 t/a 重油催化裂化装置和加氢装置适用性改造后进行了工业试验。该催化装置原采用 MIP-CGP 工艺^[6-7],布置形式为三器同轴,两段逆流再生,第一再生器和第二再生器采用重叠式布置。

1 MFP 技术的工艺原则流程

MFP 技术的工艺原则流程如图 1 所示,具体物流走向如下:原料油经管线 3 与来自管线 4 的雾化蒸汽一起注入变径流化床反应器 2 的第一反应区 8 的底部,原料油在高温专用催化剂上发生反应,并向上运动进入变径流化床反应器 2 的第二反应区 9 继续反应。生成的油气经旋风分离器后进入大油气管线 17,进入后续的分馏单元 18,分离得到的干气经管线 19 引出;液化气经管线 20 引出,经过气体分离单元 25 分离为丙烯、异丁烯和其他馏分,分别由管线 26、27、28 引出;汽油经管线 21 引出;馏程为 200~350℃ 的燃料油轻组分经管线 22 引出,馏程为 >350℃ 的燃料油重组分经管线 23 引出,送入过滤装置 31 过滤后与来自管线 22 的燃料油轻组分一并送入到加氢处理装置 29 经低压加氢脱硫后作为低硫燃料油调和组分。油浆由管线 24 返回变径流化床反应器 2 的第一反应区 8(与来自管线 3 的原料油一起经由原料喷嘴进入第一反应区 8)进行回炼,以回收催化剂细粉。将经管线 21 引出的汽油经切割得到轻汽油馏分并经管线 32 送入到提升管底部进行回炼以增产低碳烯烃,汽油重组分经管线 34 输出装置。

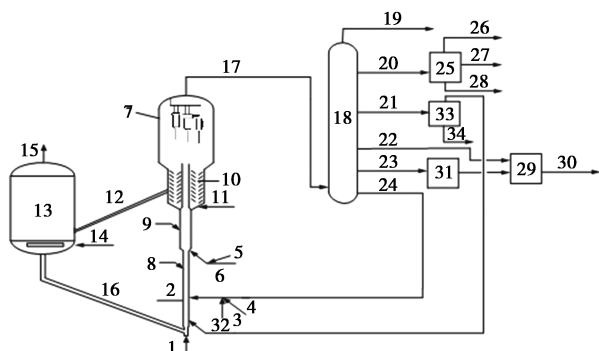


图 1 MFP 工艺原则流程

2 工业应用情况分析

为考察装置改造后的运行状况,对装置进行了 2 次标定,分别为空白标定时期和 MFP 专用催化剂占系统藏量 80% 时期,空白标定时期为 2020 年 12 月 28 日,MFP 专用催化剂占系统藏量 80% 时期标定为 2021 年 9 月 9 日。

2.1 原料性质对比

表 1 列出了空白标定和 80% 藏量标定期加工的原料性质对比。由表 1 可知,80% 藏量标定时原料油密度略有下降,残炭值升高,硫含量和金属元素基本不变,原料油性质较稳定。

表 1 原料油性质表

项目	空白标定	80%藏量标定
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	916.3	912.7
残炭值/%	0.5	0.6
黏度/(m ² ·s ⁻¹)	6.3	6.8
馏程/℃		
IBP	240	255
10%	349	355
30%	399	425
50%	447	455
70%	483	520
90%	526	560
FBP	543	—
350℃ 质量馏出量/%	10	8
硫质量分数/%	0.39	0.42
金属含量/(μg·g ⁻¹)		
Fe	0.4	0.4
Ni	2.2	3.7
V	0.3	0.7
Na	0.3	0
Ca	1.8	1.7
Cu	0.3	0.2

2.2 催化剂性质

表 2 列出了空白标定和 80% 藏量标定期期间催化剂性质对比。由表 2 可知,随 MFP 专用催化剂占比的提高,催化剂微反活性由 66.04 降低到 44.02。催化剂中细粉比例增加,金属元素也明显增加,主要原因是空白标定期间催化装置刚开工,随运行时间延长,沉积在催化剂上的金属元素也随之增加。

表2 催化剂性质表

项目	空白标定	80%藏量标定
金属含量/(mg·kg ⁻¹)		
Fe	3032	5394
Ni	2238	4299
V	1450	1506
Cu	32	9.7
Na	548	948
粒度分布(体积组成)/%		
0~20 μm	0.99	2.53
0~40 μm	8.99	13.54
0~149 μm	94.81	96.64
微反活性	66.04	44.02

2.3 主要操作条件

表3列出了空白标定和80%藏量标定期间主要操作条件对比。由表3可知,80%标定期与空白标定期相比,采取MFP技术后反应温度有较大提高,为保证较高的剂油比,降低了原料的处理量,且原料预热温度未明显提高。为促进小分子烯烃等液化气组分的生成,降低了反应压力。

表3 主要操作参数表

项目	空白标定	80%藏量标定
新鲜原料/(t·h ⁻¹)	155	130
轻汽油进料/(t·h ⁻¹)	5	15
沉降器顶压力(表)/MPa	0.187	0.179
提升管一反出口温度/℃	516.3	553.9
提升管一反反应时间/s	1.45	1.47
提升管二反出口温度/℃	506.5	537.8
提升管二反反应时间/s	5.58	5.61
提升管总压降/kPa	74	83.45
原料预热温度/℃	202	201.2
一再稀相温度/℃	689	686.6
一再顶压力(表)/MPa	0.205	0.206
二再密相温度/℃	680.04	683.9
二再顶压力(表)/MPa	0.244	0.249

2.4 产品分布

表4列出了空白标定和80%藏量标定期产品分布对比。由表4可知,相对于MIP-CPG工艺,MFP技术液化气组分收率明显提高,其中丙烯和异丁烯组分收率接近提高1倍。MFP技术通过强化低碳烯烃高选择性生成同时抑制低碳烯烃副反应的发生,实现催化裂化技术从多产汽油向多产丙烯、丁烯

和燃料油组分为目标产品转型发展。汽油收率约降低13.63%,由于MFP技术采用油浆全回炼,因此油浆收率为0。从质量转化率来看,空白标定时转化率为74.88%,80%藏量标定时,转化率为71.27%,降低了3.61%。

表4 产品分布对比表

项目	空白标定	80%藏量标定
产物质量分布/%		
干气	2.83	4.01
液化气	21	29.8
丙烯	6.16	12.17
丁烯(异丁烯)	5.36(1.45)	11.57(4.76)
汽油	42.64	29.01
燃料油组分	25.12	28.73
燃料油轻组分(200~350℃)	21.69	24
燃料油重组分(>350℃)	—	4.73
油浆	3.43	—
焦炭	8.41	8.45
合计	100	100
质量转化率/%	74.88	71.27

2.5 产品性质对比

表5列出了空白标定和80%藏量标定期液化气中组分质量组成对比。从表5可以看出,80%藏量标定和空白标定对比,丙烯质量分数从29.34%增加到40.84%,增加11.50%,而异丁烷从26.52%降低到11.59%,降低14.93%;异丁烯从6.90%增加到15.97%,增加了9.07%,并且丙烯/丙烷、异丁烯/异丁烷呈现出明显增加趋势。

表5 液化气组成对比表 %

项目	空白标定	80%藏量标定
乙烷	0.12	0.15
乙烯	0	0
丙烷	8.72	5.25
丙烯	29.34	40.84
异丁烷	26.52	11.59
正丁烷	5.43	3.16
异丁烯	6.90	15.97
正丁烯	5.64	8.56
反丁烯	7.50	8.57
顺丁烯	5.50	5.73
1,3丁二烯	0.03	0.14
异戊烷	3.62	0.03

续表

项目	空白标定	80%藏量标定
正戊烷	0.30	0
戊烯	0.38	0.01
合计	100	100
液化气烯烃	54.91	79.81
丙烯/丙烷	3.36	7.78
异丁烯/异丁烷	0.26	1.38

表 6 列出了空白标定和 80%藏量标定期稳定汽油质量对比。由表 6 可知,80%藏量标定期汽油辛烷值上升,主要是因为汽油中烯烃组分体积分数较空白标定期约提高 15%,饱和烃和芳烃组分降低。

表 6 稳定汽油性质对比表

项目	空白标定	80%藏量标定
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	736	722.6
S 质量分数/%	0.034	0.041
N 质量分数/%	—	0.0064
馏程/℃		
IBP	32.9	37.5
10%	52.3	45.2
50%	89.3	64.6
90%	169.5	161
FBP	203.8	203.2
烃类体积分数/%		
芳烃	27.1	23.3
烯烃	19.2	34.6
饱和烃	53.7	42.1
研究法辛烷值(RON)	92.3	96.3
蒸气压(37.8℃)/kPa	63.4	64.2

表 7 列出了空白标定和 80%藏量标定期柴油质量对比。由表 7 可知,空白标定期间柴油密度 951.1 kg/m³,80%藏量标定时,密度为 938.7 kg/m³。

表 7 柴油性质对比表

项目	空白标定	80%藏量标定
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	951.1	938.7
S 质量分数/%	0.385	0.393
N 质量分数/%	—	0.13
馏程/℃		
IBP	184.7	198.5
10%	221.0	234.1
50%	263.6	275.2
90%	321.4	333.4
FBP	334.4	349.5

表 8 列出了空白标定和 80%藏量标定期油浆性质对比。空白标定时油浆密度为 1 108.1 kg/m³,80%藏量标定时油浆密度达到 1 100.7 kg/m³,说明采用专用催化剂,催化裂化装置仍然能够维持较高的反应深度。

表 8 油浆性质对比表

项目	空白标定	80%藏量标定
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	1108.1	1100.7
残炭值/%	11.43	11.6
S 元素质量分数/%	0.67	0.63
运动黏度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	26.11	39.17
固体含量/(g·L ⁻¹)	5.6	2

3 结论

(1)MFP 技术采用中孔分子筛作为催化剂活性组元,强化低碳烯烃生成,减少低碳烯烃二次转化副反应发生。和空白标定相比 MFP 工艺实现液化气烯烃度大幅增加,低碳烯烃产率和选择性得到改善。

(2)MFP 技术在使低碳烯烃和低硫燃料油组分产率大幅度提高的同时,实现了干气和焦炭产率增幅可控。

(3)液化气中丙烯质量分数由 29.34% 增加到 40.84%,增加 11.50%,而异丁烷从 26.52% 降低到 11.59%,降低 14.93%;异丁烯从 6.90% 增加到 15.97%,增加了 9.07%。

参考文献

- [1] 顾道斌.增产丙烯的催化裂化工艺进展[J].精细石油化工进展,2012,13(3):49-54.
- [2] Park Y K, Lee C W, Kang N Y, et al. Catalytic cracking of lower-valued hydrocarbons for producing light olefins[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2010, 14(2): 75-84.
- [3] 魏飞,汤效平,周华群,等.增产丙烯技术研究进展[J].石油化工,2008,37(10):979-986.
- [4] 白雪松,郑治.重油催化增产低碳烯烃技术进展综述[J].化学工业,2013,31(6):19-23.
- [5] 孔劲媛,丁少恒.国内外船燃标准提高的市场机遇及相关建议[J].市场观察,2009,(5):64-67.
- [6] 许友好,张久顺.生产清洁汽油组分的催化裂化新工艺 MIP[J].石油炼制与化工,2001,32(8):1-5.
- [7] 许友好,张久顺,徐惠,等.多产异构烷烃的催化裂化工艺的工业应用[J].石油炼制与化工,2004,34(11):1-6. ■