

催化柴油芳烃抽提与催化裂化组合工艺研究

杨鑫*, 孙世源, 闫鸿飞, 孟凡东

(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:为了解决催化柴油进第二提升管多产汽油工艺中因加氢催化柴油(HLCO)循环量较大而产生的产品分布恶化等问题,提出了催化柴油芳烃抽提与催化裂化组合工艺。该工艺采用加氢精制-轻重分离-芳烃抽提-催化裂化组合工艺加工催化柴油,分离出难以裂化的多环芳烃组分进行单独利用,第二提升管加工 HLCO 中的易裂化组分,解决了 HLCO 中多环芳烃在催化裂化反应中难以裂化的问题,压减柴油、增产高附加值产品效益显著。

关键词:LCO;HLCO;催化裂化;芳烃抽提;组合工艺

中图分类号:TE624.41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)07-0221-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.041

Study on a process combining LCO solvent extraction with fluid catalytic cracking

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

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

Abstract:In order to solve the problem that the product distribution deteriorates due to a large circulating amount of hydrogenated light cycle oil (HLCO) in the process of HLCO entering the secondary riser to increase gasoline yield, a process combining light cycle oil (LCO) solvent extraction with fluid catalytic cracking is proposed. This combining process adopts hydrotreating, fractionating, aromatics extraction, and fluid catalytic cracking to handle with LCO. The bicyclic and tricyclic aromatics, which are difficult to crack, are extracted separately from the heavy fractions of HLCO. The other components prone to cracking are processed by the secondary riser, which solves the problem that polycyclic aromatic components in HLCO are difficult to crack in fluid catalytic cracking reaction. This process has significant benefits in reducing diesel oil yield and increasing the yield of high value-added products.

Key words:light cycle oil; hydrogenated light cycle oil; fluid catalytic cracking; aromatics extraction; combined process

近年来,随着我国产业结构的不断调整,成品油消费结构也发生了较大变化。柴油需求逐步萎缩趋势明显^[1],消费柴汽比逐渐降低,2021年柴油表观消费量预计为1.6亿t,消费柴汽比约为1.07^[2],预计到2030年消费柴汽比将进一步降至0.9左右^[3]。催化裂化装置生产的柴油约占柴油池的1/3^[4],因此,利用催化裂化装置压减催化柴油(LCO)、降低柴汽比成为近年来炼油行业发展的方向^[5-6]。

中石化炼化工程(集团)股份有限公司洛阳技术研发中心在 FDFCC-III 工艺的基础上开发了催化柴油进第二提升管多产汽油工艺^[7],该工艺将 LCO 经加氢精制后得到的加氢催化柴油(HLCO)返回第二提升管进行加工,一方面可以压减低品质 LCO,另一方面可多产高辛烷值汽油。该技术已在中国石化长岭分公司进行了成功应用^[8]。然而,该技术中 HLCO 含有大量的双环及多环芳烃,这部分芳烃在

催化裂化反应除生成焦炭和干气外,不易开环生成小分子的汽油产品,在系统中反复循环,不仅会导致焦炭产率升高、产品分布变差,还会造成装置能耗增加。

为此,本文中提出了催化柴油芳烃抽提与催化裂化组合工艺,以克服催化柴油进第二提升管多产汽油工艺存在的不足,进一步提高装置经济效益。

1 催化柴油芳烃抽提与催化裂化组合工艺介绍

催化柴油芳烃抽提与催化裂化组合工艺流程如图 1 所示。

(1)催化裂化装置采用双提升管工艺型式,重油提升管加工常规催化裂化原料,第二提升管加工 HLCO。

收稿日期:2022-07-13;修回日期:2023-04-26

作者简介:杨鑫(1994-),男,硕士,工程师,研究方向为炼油工艺,通讯联系人,yangxin.segr@sinopec.com。

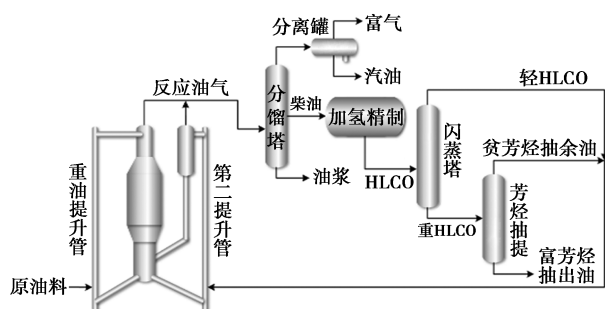


图 1 催化柴油芳烃抽提与催化裂化组合工艺流程

(2) 将 LCO 进行加氢精制得到 HLCO, 再对 HLCO 进行分馏切割, 得到 $<260^{\circ}\text{C}$ 的轻馏分和 $>260^{\circ}\text{C}$ 的重馏分。其中, $<260^{\circ}\text{C}$ 轻馏分的氢含量、饱和烃和单环芳烃含量均较高且几乎不含三环芳烃, 是较为理想的催化裂化原料; $>260^{\circ}\text{C}$ 的重馏分含有较多的双环及三环芳烃, 不适宜直接作为催化裂化原料。

(3) 通过芳烃抽提从 $>260^{\circ}\text{C}$ 重馏分中分离得到富含双环及多环芳烃的富芳烃抽出油和贫芳烃抽余油。富芳烃抽出油直接出装置进行合理利用, 贫芳烃抽余油与 $<260^{\circ}\text{C}$ 轻馏分作为混合原料返回第二提升管进行加工。

该工艺可将 HLCO 中不易裂化的双环及多环芳烃进行选择性抽提, 实现了非理想组分的分离; 将贫芳烃抽余油和轻馏分等易裂化组分混合后在适宜的操作条件下进行催化裂化反应, 实现了理想催化原料与工艺条件的高度匹配。

2 试验部分

2.1 原料和催化剂

试验所用催化剂采用某炼厂催化裂化平衡剂, 催化剂主要性质如表 1 所示。原料采用该炼厂提供的 HLCO, HLCO 轻馏分 ($<260^{\circ}\text{C}$) 及 HLCO 重馏分 ($>260^{\circ}\text{C}$) 由实验室对 HLCO 蒸馏切割得到, 原料油主要性质如表 2 所示。抽提溶剂采用二甲基亚砜 (分析纯)。

表 1 催化剂主要性质

催化剂名称	DFC-1 平衡剂
微反活性/%	65
定碳/%	0.03
表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	104.55
孔径/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	0.172
磨损指数	2.43

表 2 原料油主要性质

原料油	HLCO	HLCO 轻馏分 ($<260^{\circ}\text{C}$)	HLCO 重馏分 ($>260^{\circ}\text{C}$)
收率/%	—	61.99	38.01
密度 (20°C) / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	924.3	906.8	954.9
元素组成			
C 质量分数/%	89.39	89.00	89.99
H 质量分数/%	10.22	10.70	9.717
S / $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	125.32	20.12	299.14
N / $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	12.18	0.35	29.11
烃类质量分数/%			
链烷烃	19.96	24.10	13.21
环烷烃	17.06	16.53	17.92
芳烃	62.98	59.37	68.88
其中: 单环芳烃	46.01	53.33	34.07
双环芳烃	15.33	6.02	30.51
三环芳烃	1.65	0.02	4.30
馏程/ $^{\circ}\text{C}$			
IBP	192	192	254
10%	219	211	282
50%	245	224	298
FBP	355	257	353

2.2 试验装置

催化裂化试验采用中型提升管装置, 该装置提升管总高约 3 m, 两器为高低并列式, 最大进料量为 1.5 kg/h。装置标定期间, 分别采用湿气表及烟气表对反应油气和再生烟气进行计量; 标定结束后, 对生成油进行收集计量并通过实沸点蒸馏得到汽、柴油产品; 对试验得到的产品进行化验分析并以此计算物料平衡。

催化柴油抽提试验采用芳烃抽提中试试验装置, 该装置主要包括芳烃抽提塔、抽出油闪蒸塔、抽出油减压塔、抽余油减压塔 4 个塔, 原料油与溶剂采用逆流接触。原料油进料量为 0.5 ~ 2.0 kg/h, 溶剂进料量为 0.5 ~ 8.0 kg/h。

2.3 分析方法

反应油气采用 PerkinElmer Clarus 500 型气相色谱仪进行离线分析, 测定反应油气中 H_2 、 N_2 和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烃的组成。再生烟气采用 Agilent 6890 型气相色谱仪进行离线分析, 测定 CO 、 CO_2 、 O_2 和 N_2 的体积分数, 用于计算焦炭产率。生成油采用 PerkinElmer

Clarus 500 气相色谱仪按照 ASTM D-2887 方法进行模拟蒸馏分析汽油、柴油及重油组成。HLCO、抽余油和抽出油的烃类组成采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS), 按 ASTM D-2425 方法进行分析。汽油 PONA 采用 Agilent6890 型气相色谱仪, 按 NB/SH/T 0741—2010 方法进行分析。汽油辛烷值采用 CFR F-1 研究法辛烷值测定机, 按 GB/T 5487—2015 方法进行分析。

3 结果与讨论

3.1 芳烃抽提中试试验

在芳烃抽提中试试验装置上, 以二甲基亚砜为溶剂, 在常压、温度 60℃、溶剂比为 2 的优化条件下对 HLCO 重馏分进行芳烃抽提试验, 得到抽出液和抽余液, 再分别进行溶剂回收, 最终得到富芳烃抽出油和贫芳烃抽余油。抽出油和抽余油收率及烃类组成如表 3 所示。

表 3 抽出油和抽余油收率及烃类组成

抽提产品	抽出油	抽余油
收率/%	60.21	39.79
链烷烃质量分数/%	2.65	29.18
环烷烃质量分数/%	4.85	37.68
芳烃质量分数/%	92.50	33.14
其中:单环芳烃	40.64	24.12
双环芳烃	45.28	8.17
三环芳烃	6.58	0.85
合计质量分数/%	100.00	100.00

从表 3 可以看出, 通过芳烃抽提得到的抽出油收率为 60.21%, 其中链烷烃和环烷烃含量相对较低, 分别为质量分数 2.65% 和 4.85%, 芳烃质量分数相对较高, 为 92.50%。抽余油收率为 39.79%, 其中链烷烃和环烷烃等饱和烃质量分数较 HLCO 重馏分显著提高, 分别为 29.18% 和 37.68%, 芳烃质量分数较 HLCO 重馏分虽明显降低, 仍有 33.14%, 但芳烃中主要为易裂化的单环芳烃, 双环芳烃及三环芳烃等难裂化组分含量较低。

将 HLCO 轻馏分和 HLCO 重馏分抽余油分别按照占 HLCO 的原始比例 (即 HLCO 轻馏分按质量分数 61.99%, HLCO 重馏分抽余油按 15.12%) 进行混合, 得到含 HLCO 轻馏分 80.39%, 含 HLCO 重馏分抽余油 19.61% 的混合 HLCO, 混合 HLCO 主要性质如表 4 所示。

表 4 混合 HLCO 主要性质

原料油	混合原料	原料油	混合原料
密度 (20℃)/(kg·m ⁻³)	904.8	馏程/℃	
元素组成		IBP	193
C 质量分数/%	88.83	10%	202
H 质量分数/%	10.77	50%	237
S/(mg·kg ⁻¹)	16.89	FBP	352
N/(mg·kg ⁻¹)	0.66		
烃类质量分数/%			
链烷烃	25.10		
环烷烃	20.68		
芳烃	54.23		
其中:单环芳烃	47.60		
双环芳烃	6.44		
三环芳烃	0.18		

从表 4 可以看出, 混合 HLCO 中链烷烃和环烷烃含量较 HLCO 全馏分有所提高, 芳烃中双环芳烃及三环芳烃等难裂解组分含量下降明显, 可以作为优质的催化裂化原料。

3.2 催化裂化中试试验

采用 DFC-1 平衡剂在中型提升管装置上分别考察 HLCO 和混合 HLCO 的催化裂化反应性能。提升管出口温度为 530℃, 反应压力 (表压) 为 0.2 MPa, 剂油比为 9.2, 反应时间为 3.2 s。产品分布及汽油性质如表 5 所示。

表 5 产品分布及汽油性质

原料油	HLCO	混合 HLCO
产品分布 (质量分数)/%		
干气	2.51	2.87
液化气	7.44	9.32
汽油	41.09	48.25
柴油	40.70	35.11
重油	3.83	1.94
焦炭	3.93	2.01
损失	0.50	0.50
合计	100.00	100.00
汽油族组成 (荧光法, 体积分数)/%		
饱和烃	37.8	22.8
烯烃	6.3	4.5
芳烃	55.9	72.7
RON	99.9	101.2

由表 5 可以看出,在相同反应条件下,由于芳烃抽提抽出了大量的非理想组分,使得混合 HLCO 性质优于 HLCO,裂化性能得到显著改善,液化气和汽油产率得到提高,分别达到 9.32% 和 48.25%,重油和焦炭产率大幅降低,分别达到 1.94% 和 2.01%。以这 2 种原料生产的催化汽油中含有较多的芳烃, RON 均能达到 100 左右,是优良的汽油调和组分。

3.3 工艺对比

以某炼厂常规重油催化裂化工艺产品分布数据为基础,分别采用 HLCO 和混合 HLCO 中试提升管试验的产品分布数据,预测催化柴油芳烃抽提与催化裂化组合工艺和催化柴油进第二提升管多产汽油工艺全装置产品分布如表 6 所示。其中,工艺一为催化柴油进第二提升管多产汽油工艺,催化柴油全回炼操作;工艺二为催化柴油芳烃抽提与催化裂化组合工艺,贫芳烃抽余油全回炼操作。

表 6 不同工艺产品分布及汽油辛烷值

项目	常规工艺	工艺一	工艺二
重油提升管	重油	重油	重油
第二提升管	—	HLCO	混合 HLCO
重油提升管加工量/(万 t·a ⁻¹)	100	100	100
第二提升管加工量/(万 t·a ⁻¹)	—	42.37	26.49
产品分布(质量分数)/%			
干气	4.31	4.36	4.06
液化气	11.94	15.53	14.86
汽油	47.80	65.46	60.90
柴油	24.75	0.00	7.84
重油	4.02	5.62	4.52
焦炭	7.01	8.64	7.52
损失	0.17	0.38	0.30
合计	100	100	100
RON	92.0	93.9	93.8

从表 6 可以看出,采用催化柴油进第二提升管多产汽油工艺和催化柴油芳烃抽提与催化裂化组合工艺均能较好地压减柴油,较常规重油催化裂化工艺相比,液化气产率分别提高 3.59% 和 2.74%,汽

油产率分别提高 17.66% 和 13.10%,汽油 RON 提高 2 个单位左右。与催化柴油进第二提升管多产汽油工艺相比,催化柴油芳烃抽提与催化裂化组合工艺由于脱除了 HLCO 中大量的难裂化重芳烃组分,可显著减少 HLCO 的回炼量,干气和焦炭产率分别降低了 0.3% 和 1.12%,产品分布得到优化。

4 结论

在双提升管催化裂化工艺的基础上,开发了催化柴油芳烃抽提与催化裂化组合工艺。该工艺采用催化柴油加氢精制-轻重分离-芳烃抽提等技术手段,实现了压减柴油、优化产品分布和增产高品质汽油的目的。

相对于常规催化裂化工艺,该工艺可显著增加高辛烷值汽油和液化气等高附加值产品产率,弥补了催化柴油进第二提升管多产汽油工艺存在的 HLCO 大量循环的不足,降低了干气和焦炭产率,压减柴油、优化产品分布效果显著。为实现经济效益的进一步提高,需对重芳烃抽出油的高附加值利用进行深入研究。

参考文献

- [1] 韩冰,丁少恒,原诺亚.中国柴油市场格局演变及趋势[J].油气与新能源,2021,33(6):15-18.
- [2] 罗燕托,孔劲媛,齐超,等.2021 年我国成品油需求加快回升[J].中国石化,2021,(3):33-35.
- [3] 丁少恒,徐英俊,张蕾.中国消费柴油比影响因素分析及走势预测[J].国际石油经济,2013,21(4):76-79,112.
- [4] 刘春明.催化柴油馏分组成及其改质方法综述[J].山东化工,2020,49(8):113,120.
- [5] 张金霞.催化裂化柴油回炼生产高辛烷值汽油组分工艺[J].石油化工,2021,50(2):179-184.
- [6] 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):45-51.
- [7] 李秋芝,孟凡东,王龙延,等.催化柴油回炼多产汽油工艺研究[J].炼油与化工,2016,27(6):9-11.
- [8] 闫鸿飞,孟凡东,王龙延,等.加氢催化柴油进第二提升管多产汽油工艺开发与应用[J].现代化工,2017,37(7):175-178.■

巴斯夫湛江一体化基地聚乙烯装置开工建设

6月19日巴斯夫湛江一体化基地的聚乙烯(PE)装置开工建设。这座年产50万吨聚乙烯的新装置将满足中国市场快速增长的需求。该装置计划于2025年投产。

巴斯夫高级副总裁、负责亚太区石油化学品的梅贝瑞(Bir Darbar Mehta)表示:“中国对聚乙烯的需求正在快速增长,并将超过世界其他地区。今天的开工仪式标志着巴斯夫将通过湛江一体化基地在该领域的生产布局,进入中国聚乙烯市场,服务消费品、包装、建筑和运输等行业的客户。”

巴斯夫副总裁、负责亚太区石油化学品基础业务管理及中国销售管理的 Bejoy Chandran 补充道:“湛江一体化基地实现了完全的后向一体化,从战略上与客户紧密相连,能够为其提供高质量和可靠的聚乙烯产品,该产品适用于多种持久性应用,包括管材、特种薄膜以及家用和工业用化学容器的吹塑部件,尤其是针对华南市场。”

聚乙烯是以乙烯为原料生产的一种轻质、多功能热塑性聚合物,广泛应用于众多下游领域,大到重型储罐、管道,小到软包装、薄膜。
(朱晟斌)