

催化裂化新工艺技术的研究与开发

陈曼桥, 孟凡东, 王龙延, 闫鸿飞, 王明党

(中国石化洛阳石油化工工程公司, 河南 洛阳 471003)

摘要:中国石化洛阳石化工程公司自成功开发 FDFCC-III 工艺以来, 基于能源战略考虑和目前市场的需求, 又成功开发了 ECC 技术、FDFCC-IV 技术和化工型 FDFCC 技术, 这些技术对降低装置能耗、提高石油轻质油收率、降低干气产率、增加丙烯收率都将发挥十分重要的作用。

关键词:流化催化裂化; 干气; 丙烯; 工艺开发

中图分类号: TE624.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)04-0067-04

Research and development of fluid catalytic cracking process

CHEN Man-qiao, MENG Fan-dong, WANG Long-yan, YAN Hong-fei, WANG Ming-dang

(Luoyang Petrochemical Engineering Corporation, SINOPEC, Luoyang 471003, China)

Abstract: Based on consideration of energy strategy and market requirement, a series of new processes, such as ECC, FDFCC-IV and petrochemical-oriented FDFCC has been developed by LPEC since the commercialization of the FDFCC-III process. The new processes will exert an important effect on reducing unit energy lost, increasing light oil yield, lowering dry gas yield and increasing propylene yield.

Key words: fluid catalytic cracking; dry gas; propylene; process development

催化裂化过程是重要的重油转化手段, 是主要的车用燃料和基本化工原料来源。中国石化洛阳石化工程公司自 1991 年开始从事双提升管催化裂化工艺制取丙烯技术的研究, 开发出了灵活多效催化裂化(FDFCC—Flexible Dual-riser Fluid Catalytic Cracking)工艺^[1-2], 进一步发展为 FDFCC-III 工艺。FDFCC-III 工艺自 2006 年成功工业试验以来, 已相继在 10 多家炼油企业得到应用, 并在改善产品结构和实现产品质量升级方面取得了良好的效果。然而, 随着 FDFCC-III 工艺应用的不断深入, 新的情况、问题不断涌现。为此, 在 FDFCC-III 工艺基础上, 又相继开发了 ECC 工艺、FDFCC-IV 工艺和化工型 FDFCC 工艺。本文中对 ECC、FDFCC-IV 工艺和化工型 FDFCC 工艺开发背景、工艺及应用情况进行了详述。

1 ECC 工艺

1.1 ECC 工艺开发背景

FDFCC-III 工艺将温度较低的汽油提升管待生剂返回重油提升管底部与再生剂混合, 之后再参与重油原料的反应, 使干气产率大幅下降, 丙烯产率显著提高, 汽油质量明显改善。但由于增加了汽油提升管反应器, 汽油的升温气化及反应需要能量。这样, 不仅使装置能耗有所增加, 而且对于某些蜡油催

化裂化装置由于焦炭产率较低而无法实现自身热平衡操作。此外, 目前国 III 汽油质量标准中汽油烯烃体积分数只要求不大于 30%, 尚未要求小于 18%, 同时大多炼油企业以多产汽油为生产目标, 对丙烯产率没有很高的要求。基于这种背景, 提出了高效催化裂化 ECC 工艺 (Efficient Catalytic Cracking, ECC 工艺)。

1.2 ECC 工艺技术原理及特点

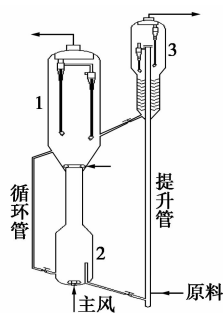
ECC 工艺以降低干气和焦炭产率、提高总液收率为主要目标, 其核心技术就是为实现“低温接触、大剂油质量比”采用的高效催化技术。

ECC 工艺采用独特的再生剂降温方式, 通过设置催化剂换热器, 使部分或全部主风与高温再生剂在催化剂换热器进行换热, 以降低再生剂温度。换热后主风进再生器烧焦, 降温后的再生剂进提升管参与重油原料的反应, 从而实现“低温接触、大剂油质量比”操作。因换热后再生剂温度较低, 因此油剂接触温度显著下降, 热裂化反应程度减弱, 干气产率大幅下降, 总液收率明显提高。而剂油质量比的提高更有助于催化反应的进行, 有利于产品分布的改善, 同时可明显降低汽油的烯烃含量。另外, 由于采用主风与高温再生剂进行换热, 整个催化剂再生系统与外界基本没有物质或能量的交换, 因此对系统的热平衡基本没有影响。图 1 为 ECC 工艺反应

收稿日期: 2010-11-18

作者简介: 陈曼桥(1978-), 男, 大学, 高级工程师, 长期从事石油炼制工艺的研究与开发, 0379-64688871, chenmq@lpec.com.cn; 孟凡东(1963-), 男, 博士, 教授级高工, 主要从事石油炼制工艺开发与过程模拟优化研究, 通讯联系人, 0379-64330502, mengfd@lpec.com.cn。

再生系统示意图。



1—再生器;2—换热器;3—沉降器

图 1 ECC 工艺反应再生系统示意图

1.3 ECC 工艺中试研究

为验证 ECC 工艺的优势,在提升管中试装置上进行了 ECC 工艺“低温接触、大剂油质量比”试验研究。ECC 工艺采用单个提升管反应器,通过高温再生剂与主风换热来降低再生剂温度,实现“低温接触、大剂油质量比”操作。由于单个提升管反应器的局限性,除产品分布外,产品质量特别是汽油中的烯烃和硫含量也是中试试验应关注的问题。

ECC 工艺中试试验的原料为 FY 加氢蜡油,催化剂为 RSC—2006 平衡剂,通过调整进入提升管反应器的再生剂温度,对“低温接触、大剂油质量比”操作条件下的产品分布、产品性质及烟气中的 SO_x 含量进行了考察,试验结果见表 1 至表 4。

表 1 ECC 工艺中试试验产品分布

项目	常规 FCC	ECCL-1	ECCL-2	ECCL-3
主要操作条件				
提升管出口温度/°C	500	500	500	500
再生剂温度/°C	690	650	630	610
剂油质量比	6.0	7.6	8.5	10.4
反应时间/s	3.23	3.18	3.17	3.12
操作方案	全回炼	全回炼	全回炼	全回炼
回炼比	0.06	0.04	0.04	0.03
产品分布(质量分数)/%				
干气	3.05	2.37	2.17	2.01
液化气	16.67	18.25	19.10	20.23
汽油	51.25	53.46	54.53	54.78
柴油	22.97	20.12	18.45	17.21
焦炭	5.56	5.30	5.25	5.27
损失	0.50	0.50	0.50	0.50
转化率/%	76.53	79.38	81.05	82.29
总液收率/%	90.89	91.83	92.08	92.22

表 2 ECC 工艺中试试验汽油性质

项目	常规 FCC	ECCL-1	ECCL-2	ECCL-3
密度(20°C)/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	725.0	727.2	727.5	729.0
硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	98	83	80	75
苯体积分数/%	0.68	0.73	0.76	0.77
RON	91.3	91.8	92.0	92.3
MON	80.2	80.5	80.8	80.9
族组成(体积分数)/%				
饱和烃	49.3	48.8	49.7	50.4
烯烃	24.5	21.2	18.6	17.8
芳烃	26.2	30.0	31.7	31.8

表 3 ECC 工艺中试试验催化柴油主要性质

项目	常规 FCC	ECCL-1	ECCL-2	ECCL-3
密度(20°C)/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	902.5	907.0	910.7	912.5
硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1090	1173	1256	1280
闪点(闭口)/°C	75	79	83	85
十六烷值	30.5	28.7	27.8	27.3

表 4 ECC 工艺中试试验烟气中 SO_x 含量

项目	常规 FCC	ECCL-1	ECCL-2	ECCL-3
烟气 SO_x 质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	656	475	416	359

由产品分布数据可知,随着再生剂温度降低和剂油质量比的提高,原料转化率明显提高;干气产率降低 0.68 ~ 1.04 个百分点;液化气和汽油产率分别提高 1.58 ~ 3.56 和 2.21 ~ 3.53 个百分点;焦炭产率略有下降;总液收率提高 1 个百分点以上。

由产品性质数据可知,随再生剂温度的降低和剂油质量比的增大,催化汽油 RON 提高 0.5 ~ 1.0 个单位;催化汽油苯体积分数略有上升,但均在 1.0% 以下;汽油烯烃含量可降低 3.3 ~ 6.7 个百分点;硫含量有所下降;由于转化率逐渐提高,催化柴油的十六烷值下降 1.8 ~ 3.2 个单位。

烟气中 SO_x 含量分析表明,与常规 FCC 相比,ECC 工艺烟气的 SO_x 含量明显降低。这主要是因为 ECC 工艺催化剂循环量较常规 FCC 显著提高,提高的催化剂循环量相当于起到更多硫转移剂的作用。

2 FDFCC-IV 工艺

2.1 FDFCC-IV 工艺开发背景

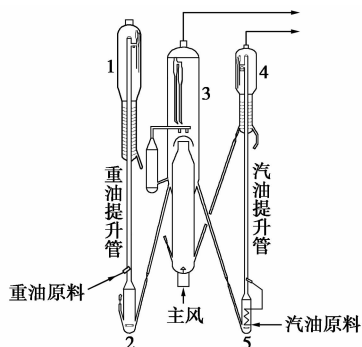
FDFCC-III 工艺充分利用双提升管催化裂化

装置汽油提升管待生剂温度较低且剩余活性较高的特性对重油提升管再生催化剂进行适当冷却,实现重油提升管“低温接触,大剂油质量比”的操作优化。但汽油提升管的操作未采取任何优化,全套装置干气产率和焦炭产率降低幅度较为有限。在这种背景下,FD FCC-IV工艺应运而生。

2.2 FDFCC-IV工艺技术原理及特点

FD FCC-IV工艺与FD FCC-III工艺相似,也是通过降低油剂接触温度来实现降低催化裂化干气产率的目的。所不同的是,在FD FCC-III装置基础上,在汽油提升管底部设置换热设施,以汽油提升管的进料作为换热介质,通过汽油原料与高温再生剂的换热,降低再生剂温度,从而实现降低汽油提升管底部油剂接触温度的目标。

这一技术显著特点是,由于换热介质采用的是来自汽油提升管的进料,对于汽油提升管来说没有额外的物质、能量输入和输出,因此油剂换热后汽油提升管剂油质量比及其他操作条件基本不发生改变。图2为FD FCC-IV工艺反应再生系统示意图。



1—重油提升管沉降器;2—催化剂混合罐;3—再生器;
4—汽油提升管沉降器;5—汽油-催化剂换热器

图2 FDFCC-IV工艺反应再生系统示意图

2.3 FDFCC-IV工艺中试研究

为验证FD FCC-IV工艺的效果,在提升管中试装置上进行了FD FCC-IV工艺汽油提升管油剂低温接触试验研究。试验采用催化裂化粗汽油为原料,通过调整进入提升管反应器的再生剂温度,对汽油提升管油剂低温接触操作条件下的产品分布、产品性质进行了考察。主要操作条件和产品分布数据试验结果见表5,改质汽油性质见表6。

由试验数据可知,在同一反应温度下,再生剂经取热后汽油提升管油剂接触温度降低,汽油改质生成的干气产率降低。随反应温度不同,降低幅度也不同,550℃时降低约0.7个百分点,450℃时降低约0.2个百分点,液化气与丙烯产率基本不变,焦炭

表5 FDFCC-IV工艺汽油改质试验主要操作条件及产品分布

项目	常规改质-1	FD FCC-IV-1	常规改质-2	FD FCC-IV-2
反应温度/℃	550	550	450	450
原料预热温度/℃	100	300	40	170
提升管底部催化剂温度/℃	690	640	690	630
剂油质量比	11.0	11.2	5.5	5.6
产品分布(质量分数)/%				
干气	2.21	1.52	0.81	0.60
液化气	20.12	20.01	7.12	7.05
其中丙烯	7.65	7.59	2.49	2.46
汽油	70.48	71.38	86.56	86.90
柴油	5.16	5.11	4.82	4.80
焦炭	2.03	1.92	0.69	0.65
总和	100	100	100	100

表6 FDFCC-IV工艺汽油改质试验改质汽油性质

项目	常规改质-1	FD FCC-IV-1	常规改质-2	FD FCC-IV-2
密度(20℃)/kg·m ⁻³	748.2	747.5	732.5	732.1
硫含量/μg·g ⁻¹	430	425	488	490
RON	95.4	95.3	93.4	93.3
MON	84.1	84.0	82.3	82.4
族组成(体积分数)/%				
烯烃	7.1	7.5	16.3	16.5
芳烃	48.5	48.0	36.2	36.0

产率略有降低,改质汽油收率显著提高。由于剂油质量比不变,相同反应温度下汽油的性质变化不大。

上述研究结果表明,FD FCC-IV工艺在继承FD FCC-III工艺降低重油提升管干气产率,提高总液收,增产丙烯,降低汽油烯烃与硫含量,降低烟气中SO_x含量等诸多优点的同时,进一步降低了汽油提升管的干气产率,提高了汽油收率。是灵活多效催化裂化工艺的又一进步。

3 化工型FD FCC工艺

3.1 化工型FD FCC工艺开发背景

FD FCC-III工艺通过提高重油提升管剂油质量比强化催化反应和汽油提升管改质催化汽油这2个途径实现增产丙烯的目的。受改质汽油质量指标的限制,汽油提升管增产丙烯的潜力没有充分发挥

出来。为了进一步增产丙烯,又开发出化工型 FDFCC 工艺。

3.2 化工型 FDFCC 工艺技术原理及特点

化工型 FDFCC 工艺是以成熟的灵活多效催化裂化工艺为技术平台,利用配套的多产烯烃催化裂化催化剂,将催化裂化全馏分汽油或轻汽油 ($<100^{\circ}\text{C}$) 以及 C_4 馏分或其他劣质汽油引入轻烃提升管进行反应,通过优化工艺条件,实现多产丙烯和生产清洁汽油的目的。化工型 FDFCC 工艺操作十分灵活,根据需要,可以将催化裂化全馏分汽油或轻汽油 ($<100^{\circ}\text{C}$) 与 C_4 馏分从不同位置引入轻烃提升管,使不同原料在各自适宜的条件下进行反应,实现资源利用的最佳化。

C_4 馏分中的丁烯容易转化为乙烯、丙烯,而丁烷则受分子结构的影响难以转化。丁烯转化为乙烯、丙烯的反应机理如图 3 所示^[4]。

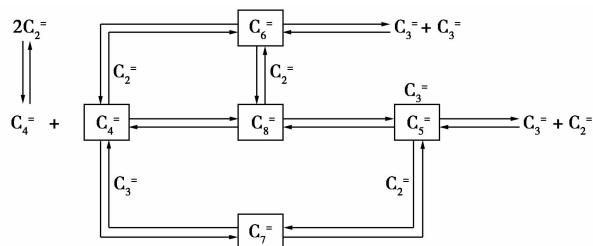


图 3 C_4 催化裂解过程主要反应途径

从图 3 可以看出,丁烯首先被催化剂吸附形成中间体 C_4^- , C_4^- 可以直接裂解生成乙烯;或通过二聚生成中间体 C_8^- , C_8^- 再经 β 断裂生成丙烯和中间体 C_5^- , C_5^- 进一步裂解生成乙烯、丙烯;或与乙烯叠合生成中间体 C_7^- , C_7^- 再经 β 断裂生成丙烯和中间体 C_4^- , C_8^- 还可经 α 断裂生成乙烯和中间体 C_6^- , C_6^- 进一步裂解生成丙烯;或经 α 断裂生成乙烯和中间体 C_4^- 。

通常, C_4 馏分可以多种形式参与轻烃提升管的反应。其中包括气分或 MTBE 装置后混合 C_4 、经过丁烯提浓后的混合 C_4 以及纯丁烯。以气分或 MTBE 装置混合后 C_4 作原料时,由于丁烷在常规条件下难以转化,轻烃提升管反应效率低,导致回炼比较大,装置负荷和能耗较高。以经过丁烯提浓后的混合 C_4 作原料时,由于丁烷在混合 C_4 中的比例降低,回炼比、装置负荷和能耗与前者相比有所降低,但有一部分丁烯在提浓的过程中发生损失,影响了乙烯、丙烯的产量。以纯丁烯作原料时,轻烃提升管反应效率高,回炼比、装置负荷和能耗最低,且由于丁烯、烷分离较为彻底,丁烷组分可以直接作为商品或下

游装置的原料;虽然丁烯、丁烷分离需要一定的设备投资和操作费用,但综合来看,此方案优于前面 2 种方案。

3.3 化工型 FDFCC 工艺中试研究

为验证化工型 FDFCC 工艺的效果,在提升管中试装置上进行了化工型 FDFCC 工艺 C_4 馏分的催化裂解试验研究。对丁烯在不同反应苛刻度下的产品分布进行考察。试验采用丁烯全回炼模式操作,试验数据见表 7。

表 7 丁烯催化裂解产品分布 体积分数/%

温度	低苛刻度	中苛刻度	高苛刻度
燃料气	2.11	5.18	6.10
乙烯	10.65	16.06	18.51
丙烯	44.36	44.31	40.78
$\text{C}_3^0 + \text{C}_4^0$	15.14	13.71	12.63
液体	26.89	19.40	20.16
焦炭	0.85	1.34	1.82

从表 7 中数据可以看出,随着反应苛刻度的提高,乙烯、燃料气和焦炭产率相应提高,丙烯、 $\text{C}_3^0 + \text{C}_4^0$ 以及液体的产率有所降低。但无论在何种条件下,乙烯和丙烯的产率都相当可观,其中乙烯产率均在 10% 以上,而丙烯产率均在 40% 以上;同时焦炭产率较低,不超过 2%。由此可以测算,若将灵活多效催化裂化装置的醚后 C_4 烯烃从合适的位置引入轻烃提升管反应器进行反应,至少可使全装置的乙烯产率增加 0.5 个百分点,丙烯产率增加 2 个百分点。

丁烯催化裂解所生成的液体产品全部为汽油馏分,杂质含量极低且芳烃体积分数超过 30%,可以用作清洁汽油的调和组分,或回炼裂化生产乙烯、丙烯。

丁烯催化裂解较为适宜的温度范围高于汽油改质的温度范围。因此,通常将丁烯注入轻烃提升管预提升段进行反应,且由于丁烯催化裂解反应的焦炭产率较低,对催化剂活性影响很小,因此丁烯在轻烃提升管内的催化裂解反应基本不会对汽油改质反应造成不利影响。

上述研究分析表明,化工型 FDFCC 工艺充分利用炼厂的丁烯资源和灵活多效催化裂化工艺的技术平台,将丁烯催化裂解与汽油催化改质反应有机地结合于轻烃提升管。在确保汽油质量的前提下,为增产丙烯开辟了新途径。

(下转第 82 页)

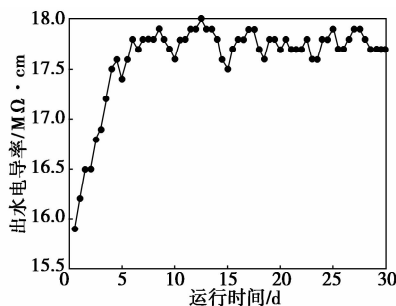


图4 出水电导率

从图4中可以看到,产水电导率在运行初期从不足 $16\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 逐渐稳定在 $17.7\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上,满足生产需要($\geq 17\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

根据1个月运行数据显示,出水水质各指标均能满足洗涤水要求,满足生产需要水质指标。

3 结论

(1)通过选择合理的工艺流程,以石英砂过滤器和保安过滤器为预处理手段,充分发挥了反渗透膜的性能,增加了水回收率,降低了膜污染,使产水电导率能够始终稳定在 $17\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。

(2)运行结果表明,预处理系统+2级RO+EDI+刨光精混床工艺制备 $3\text{ m}^3/\text{h}$ 超纯水,设备工作性能可靠、出水水质稳定,可以很好满足油田伴生气洗涤水水质要求。

(3)超纯水生产给整个水处理行业的发展提供了良好的商机,相关企业应以此为契机,及时生产或引进行业配套的高水平材料、配件,以求与水处理行业同步发展,成套设备生产企业应进一步提高工艺

(上接第70页)

4 结语

(1)ECC工艺在单提升管催化裂化装置上通过采用主风冷却高温再生催化剂的方式实现了“低温接触、大剂油质量比”的技术思想,为重油催化裂化创造了良好的反应环境,实现了高效催化裂化的目的。该工艺可显著降低干气产率,提高总液收,在一定程度上改善产品分布及产品性质同时降低烟气中 SO_x 含量,具有广阔的应用前景。

(2)FDFCC-IV工艺继承“低温接触”的技术思想,并在FDFCC-III工艺对重油催化裂化反应进行优化的基础上,通过采用原料油与再生催化剂换热的方式为汽油改质创造了良好的反应环境,进一步降低了汽油提升管的干气产率,是灵活多效催化裂

设计水平,提高设备的生产、安装水平,进而提高设备投资效益,降低能耗,提高原水利用率。

参考文献

- [1] Sydney Thomas, Richard A Dawe. Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas from domestic[J]. Energy, 2003, 28: 1461-1477.
- [2] 闻瑞梅, 屈掘博. 反渗透膜在超纯水生产中应用[J]. 微电子学, 1996, 26(4): 271-274.
- [3] Ganzi G C. Electrodeionization for high purity water production[J]. Aiche Symp Ser, 1988, 84(261): 73-83.
- [4] 王建友, 王世昌. 反渗透/电去离子(RO/EDI)集成膜过程制备高纯水的研究[J]. 化工进展, 2002, 21(增刊): 172-177.
- [5] 何京生. 纯水、超纯水与饮用纯净水[J]. 四川地质学报, 1999, 19(3): 233-239.
- [6] 胡伟林. 反渗透法制取电子级超纯水工艺的改进[J]. 水处理技术, 2001, 27(5): 296-299.
- [7] 王利平, 张世华. 均质石英砂滤料过滤性能的实验研究[J]. 西安建筑科技大学学报, 1996, 28(1): 65-69.
- [8] 韩朝晖. 谈二级反渗透+EDI水处理系统的原理及其工艺流程[J]. 大众科技, 2006(2): 115-116.
- [9] 姚向峰, 韩飞. 膜分离技术在超纯透析液制备中应用[J]. 水处理技术, 2009, 35(9): 108-110.
- [10] 周正立. 反渗透水处理应用技术及膜水处理剂[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2005.
- [11] Kamel-eddine Bouhidel, Aicha Akelal. Influence of voltage and flow rate on electrodeionization (EDI) process efficiency[J]. Desalination, 2006, 193: 411-421.
- [12] Thate S, Specogna N, Eigenberger G. A comparison of different EDI concepts used for the production of high-purity water[J]. Ultrapure water, 1999, 10: 42-56.
- [13] 赵毅, 王娜. 电去离子(EDI)技术及其在高纯水中应用[J]. 华北电力大学学报, 2007, 34(3): 72-75.
- [14] 刘卫东, 唐毅. 精处理混床各阶段出水水质探讨[J]. 湖南电力, 2003, 23(6): 56-58. ■

化工艺的又一进步。

(3)FDFCC工艺充分利用了炼厂的丁烯资源和灵活多效催化裂化工艺的技术平台,将丁烯催化裂解与汽油催化改质反应有机地结合于轻烃提升管,在确保汽油质量的前提下,为增产丙烯开辟了新途径。

参考文献

- [1] 孟凡东, 王龙延, 郝希仁. 降低催化裂化汽油烯烃含量的灵活多效催化裂化工艺[J]. 现代化工, 2004, 24(1): 46-48.
- [2] 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.
- [3] 孟凡东, 常剑, 王龙延, 等. 催化裂化低温接触大剂/油比理论与工艺开发[J]. 石油学报, 2010, 26(增刊): 41-50.
- [4] 魏飞, 汤效平, 周华群. 增产丙烯技术研究进展[J]. 石油化工, 2008, 37(10): 1-6. ■