

FDFCC 多产汽油工艺研究

郝玺龙^{1,2}, 桂建舟^{1*}, 闫鸿飞²

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中石化洛阳工程有限公司, 河南 洛阳 471003)

摘要:在多产优质汽油的背景形势下,提出了灵活多效催化裂化多产汽油工艺,即 FDFCC 工艺第二提升管加工催化柴油或其加氢精制柴油,通过劣质柴油裂化生产汽油。通过不同反应条件下的中试考察,得到了相应的中试产品分布和产品性质,同时结合 FDFCC 工艺装置,给出了优化的反应条件及建议:推荐 FDFCC 装置第二提升管加工加氢精制柴油轻馏分,反应温度 480℃,第二提升管生成汽油 RON 为 96.1, FDFCC 全装置汽油产率达到了 65% 以上。

关键词:灵活多效催化裂化(FDFCC);多产汽油;催化裂化柴油;加氢精制柴油

中图分类号:TE624.41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0127-04

FDFCC process to improve gasoline yield

HAO Xi-long^{1,2}, GUI Jian-zhou^{1*}, YAN Hong-fei²

(1. School of Petrochemical Technology, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology,

Fushun 113001, China; 2. Luoyang Petrochemical Engineering Corporation, SINOPEC, Luoyang 471003, China)

Abstract: Under the background of raising the yield of high quality gasoline, flexible dual-riser fluid catalytic cracking (FDFCC) is put forward to improve the yield of gasoline in this study, in which FCC diesel or hydrofining FCC diesel is processed in the second riser. The product distribution and product quality are achieved through the pilot trials of different conditions. The optimal reaction conditions are shown as follows: adding hydrofining FCC diesel in the second riser in FDFCC unit and 480℃ of reaction temperature. The RON of gasoline obtained in the second riser is 96.1. The gasoline yield of the whole FDFCC unit is more than 65%.

Key words: FDFCC; the increase of FCC gasoline yield; FCC diesel; hydrofining FCC diesel

中石化洛阳工程有限公司开发的灵活多效催化裂化工艺^[1-2](FDFCC)曾在生产清洁汽油和多产丙烯方面发挥了重要作用,在多家炼厂得到了成功应用,经济和社会效益显著,充分体现了其灵活多效的优势。但随着国内炼油加工手段和市场需求的变化,降低汽油烯烃含量和增产丙烯已不再成为催化裂化的迫切要求,多产优质汽油逐渐成为近年来炼油行业发展的趋势。

从国内市场看,随着以汽油为燃料的私家车越来越多,汽油需求量越来越大,而近几年柴油的市场份额却变化不大,从而导致汽油相对短缺而柴油结构性过剩。另一方面,目前炼厂 FCC 装置催化裂化柴油十六烷值普遍较低,而车用柴油十六烷值要求又较高,即使催化裂化柴油经加氢精制后也难以满足炼厂调和和生产车用柴油的需求,而建设柴油加氢改质装置的投资又相当巨大。

1 FDFCC 多产汽油工艺原理

结合目前背景及形势,中石化洛阳工程有限公

司提出了 FDFCC 多产汽油工艺,即在原 FDFCC-III 工艺型式和流程基础上,考虑 FDFCC 装置第二提升管^[3](汽油提升管)加工催化柴油或其加氢精制柴油,不再加工催化粗汽油,通过劣质柴油裂化多产汽油,提高汽油产率,满足市场对汽油的旺盛需求,同时可减少低品质的催化柴油量,以解决炼厂调和柴油合格的问题。

2 FDFCC 多产汽油工艺中试研究

FDFCC 多产汽油工艺基于 FDFCC-III 工艺型式和流程,因此中试试验主要着重于 FDFCC 装置第二提升管的加氢精制柴油裂化研究,重油提升管的原料油裂化不再进行试验研究。

2.1 中试原料和催化剂

中试原料和催化剂性质见表 1 与表 2。

由表 1 中柴油性质分析数据可知,催化柴油经加氢精制后其十六烷值仍较低,只有 21.8,作为车用柴油的调和组分相当困难。

催化柴油经加氢精制后,硫、氮含量显著降低,

表 1 催化柴油和加氢精制柴油性质

项目	催化柴油	加氢精制柴油	加氢精制柴油轻馏分 (<280℃)	加氢精制柴油重馏分 (>280℃)
收率/%	100	100	55.61	44.39
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	954.5	928.2	897.0	970.0
H 体积分数/%	8.81	10.07	10.65	9.32
S 体积分数/%	0.453	0.0515	0.0012	0.115
N/(μg·g ⁻¹)	1414	463	25.6	1003
十六烷值	—	21.8	22.7	—
单环芳烃体积分数/%	19.09	47.39	71.26	17.74
双环芳烃体积分数/%	56.77	28.89	12.37	49.51
三环芳烃体积分数/%	12.62	5.39	0.04	12.35
总芳烃体积分数/%	88.48	81.67	83.67	79.60

表 2 中试催化剂性质

催化剂名称	微反活性/ %	定碳/ %	表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (mL·g ⁻¹)
DFC-1 工业平衡剂	65.5	0.03	139.77	0.1785

氢含量明显上升,芳烃含量有所降低,由 88.48% 降至 81.67%。在加氢精制过程中,部分双环芳烃和三环芳烃发生饱和和开环,因此双环芳烃和三环芳烃含量显著下降,单环芳烃含量大幅上升,饱和烃含量有一定提高。

加氢精制柴油经切割分离后,加氢精制柴油轻馏分 (<280℃) 收率为 55.61%, 其单环芳烃含量占 70% 以上, 双环芳烃较少, 基本无三环芳烃。而重馏分 (>280℃) 中双环芳烃占多数, 单环芳烃相对较少。与加氢精制柴油全馏分相比, 加氢精制柴油轻馏分的氢含量相对较高, 为 10.65%, 因此更适于进行催化裂化。值得关注的是, 加氢精制柴油轻馏分硫含量只有 12 μg/g, 有利于生产标准更加严格的低硫清洁汽油。

试验所用催化剂为 DFC-1 工业平衡剂, 含碳质量分数只有 0.03%, 微反活性为 65.5, 适合进行中试裂化试验。

2.2 中试试验方案

经过研究, 决定从以下方面开展 FDFCC 多产汽油工艺研究, 即加氢精制柴油的催化裂化试验研究工作。

(1) 对加氢精制催化柴油进行轻重分离, 切割点 280℃, 相应分析全馏分柴油以及轻重分离后柴

油的性质数据。

(2) 通过提升管催化裂化中试装置考察全馏分加氢精制柴油、加氢精制柴油轻馏分在不同试验条件下的产品分布以及汽、柴油产品质量情况。

(3) 结合提供原料和催化剂的炼厂 FDFCC 装置, 进行全装置产品分布和产品质量研究。

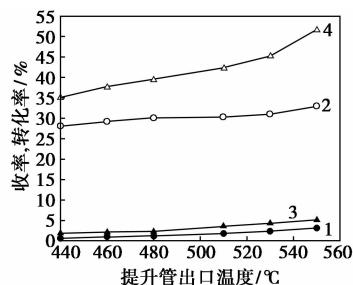
2.3 中试试验装置简介

中试试验装置为中石化洛阳工程有限公司自行研发的提升管催化裂化中试试验装置, 总高约 3 m, 高低并列式, 最大进料量为 1.5 kg/h。装置标定期间, 通过对裂化气、烟气和生成油的计量, 分析计算物料平衡, 之后对反应生成油进行实沸点蒸馏, 对得到的汽、柴油产品进行化验分析。

2.4 中试试验结果

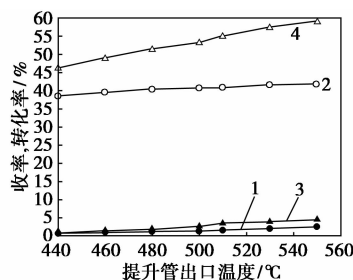
2.4.1 中试裂化产品分布分析

全馏分加氢精制柴油中试裂化产品分布见图 1; 加氢精制柴油轻馏分裂化产品分布见图 2。



1—干气收率; 2—汽油收率; 3—焦炭收率; 4—转化率

图 1 全馏分加氢精制柴油裂化中试产品分布曲线



1—干气收率; 2—汽油收率; 3—焦炭收率; 4—转化率

图 2 加氢精制柴油轻馏分裂化中试产品分布曲线

对比图 1 和图 2 裂化产品分布数据可知, 在相同反应温度条件下, 以加氢精制柴油轻馏分为原料, 其裂化产品分布相对较为理想, 汽油产率较高, 达到 40% 左右, 而干气和焦炭产率相对较低, 因此加氢精制柴油轻馏分是相对理想的裂化原料。

图 2 为不同反应温度条件下的加氢精制柴油轻

馏分裂化产品分布,由产品分布曲线可知,随着反应温度的提高,干气产率逐渐升高,焦炭产率上升幅度较大,而汽油产率变化不很明显。对各反应温度下的产品分布进行对比分析,综合考虑汽油产率和干气、焦炭产率之间的关系可知,480℃的反应温度比较理想。

因此,从裂化产品分布角度分析,推荐 FDFCC 装置第二提升管加工加氢精制柴油轻馏分,生产方案以低温操作为好,反应温度 480℃即可。

2.4.2 中试裂化产品性质分析

加氢精制柴油轻馏分裂化产品性质见表 3 与表 4。表 3 为加氢精制柴油轻馏分裂化后生成的催化汽油性质,其特点是如下。

表 3 加氢精制柴油轻馏分裂化中试催化汽油主要性质

项目	7	8	9	10	11	12	13
提升管出口温度/℃	440	460	480	500	510	530	550
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	762.1	763.2	765.2	770.5	773.8	791.4	796.6
苯体积分数/%	0.98	1.10	1.18	1.30	1.50	1.76	1.81
硫醇硫/(μg·g ⁻¹)	3	5	2	4	6	3	5
烯烃体积分数 (荧光法)/%	5.5	4.6	6.9	6.8	6.6	3.9	4.9
芳烃体积分数 (荧光法)/%	41.7	44.3	46.6	49.3	50.1	57.3	63.8
S 质量含量/(μg·g ⁻¹)	7	8	9	8	10	6	7
RON	95.0	96.2	97.9	98.7	99.0	100	101.2
MON	84.7	85.7	87.2	87.8	88.1	88.9	90.2
诱导期/min	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000

表 4 加氢精制柴油轻馏分裂化中试催化柴油主要性质

项目	7	8	9	10	11	12	13
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	953.6	955.0	956.4	962.2	969.0	970.0	972.6
凝点/℃	< -40	< -40	< -35	< -40	-47	-42	< -35
H 含量/v%	8.73	8.68	8.58	8.45	8.40	8.27	8.12
十六烷值指数	12.9	11.5	10.8	9.5	9.4	9.2	8.6
单环芳烃/v%	30.44	27.75	26.12	23.69	18.37	21.40	20.56
双环芳烃/v%	57.63	61.23	63.11	65.08	70.61	68.63	70.47
三环芳烃/v%	2.39	2.52	2.89	3.43	3.76	3.94	4.05
总芳烃/v%	90.46	91.50	92.12	92.20	92.74	93.97	95.08

(1)汽油烯烃体积分数低。均在 15% 以下,完全满足目前及更严格的汽油烯烃含量质量标准。

(2)汽油辛烷值很高。在反应温度 480℃ 以上

时裂化汽油产品 RON 均在 97 以上,MON 在 87 以上。

(3)汽油诱导期长,安定性好。汽油诱导期均 >1 000 min。

(4)汽油芳烃含量及苯含量较高,汽油密度较大。这个特点决定了以加氢精制柴油为原料催化裂化生产出的汽油不能直接作为车用汽油产品,只能作为车用汽油的调和组分。因裂化柴油原料芳烃体积分数很高,基本都在 80% 以上,不可避免地导致裂化产品汽油芳烃含量高,汽油密度大。反应温度较高时,裂化产品汽油芳烃体积分数基本都在 40% 以上,超过目前汽油质量标准,汽油苯体积分数超标,在 1% 以上。

(5)汽油硫含量低。裂化汽油产品硫质量含量碱洗后在 10 μg/g 以下,腐蚀指标直接合格,达到国 V 汽油质量硫含量标准。

在 480℃ 的反应温度条件下汽油 RON 为 97.9, MON 为 87.2,苯体积分数略高,为 1.18%,是相对较好的高辛烷值汽油调和组分。

由表 4 数据可知,裂化后柴油产品性质更加低劣,芳烃含量均在 90% 以上,密度在 950 kg/m³ 以上,氢含量很低,基本都在 8.5% 以下,十六烷值指数在 10 左右,这种柴油已很难作为车用柴油的调和组分。但这种柴油基本全由芳烃组成,因此可进行进一步详细分析研究,考察是否可以对其中的芳烃组分进行分离利用。

2.5 FDFCC 全装置产品分布、汽油性质研究以及第二提升管推荐加工方案

为多产优质汽油,少产劣质柴油,结合以上裂化产品分布和产品性质分析,FDFCC 装置汽油提升管推荐加工加氢精制柴油轻馏分(<280℃),操作方案以低温裂化为佳,反应温度优选 480℃。

表 5 为提供原料和催化剂的 FDFCC 装置第二提升管加工加氢精制柴油轻馏分后全装置产品分布预测,表 6 为推荐条件下的第二提升管裂化汽油产品与主分馏塔粗汽油按自然比例混合后的汽油性质。

由表 5 数据可知,与目前 FDFCC 装置第二提升管加工主分馏塔粗汽油方案相比,第二提升管加工加氢精制柴油轻馏分后,全装置干气产率略有降低,液化气产率相当,汽油产率达到 65.64%,提高 23.56%,焦炭产率略有提高。

表 6 混合汽油性质接近第二提升管加工加氢精制柴油轻馏分后的全装置稳定汽油性质,只是缺少

表 5 FDFCC 装置第二提升管加工柴油后
全装置产品分布预测

加工时期	目前阶段	预测
第二提升管加工原料油	主粗汽油	加氢精制柴油轻馏分(<280℃)
第二提升管加工量/(万 t·a ⁻¹)	约 28	约 46.71
重油提升管加工量/(万 t·a ⁻¹)	105	105
产品质量分数/%		
干气	4.82	4.75
液化气	15.37	15.56
汽油	42.08	65.64
柴油	26.02	1.42
油浆	4.02	4.20
焦炭	7.52	7.94
损失	0.17	0.49
合计	100	100

表 6 推荐条件下的第二提升管裂化生成汽油与
催化主粗汽油按比例混合后汽油性质

第二提升管加工原料油	加氢精制柴油轻馏分(<280℃)
提升管出口温度/℃	480
混合汽油性质	
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	746.0
苯体积分数/%	0.71
硫醇硫质量含量/(μg·g ⁻¹)	18
烯烃体积分数(荧光法)/%	22.1
芳烃体积分数(荧光法)/%	32.9
S 质量含量/(μg·g ⁻¹)	310
RON	93.6
MON	83.2
诱导期/min	745

少量凝缩油组分。由数据可知,混合汽油烯烃、芳烃及苯含量均满足目前汽油质量标准,汽油 RON 为 93.6,可生产 93[#]汽油,诱导期指标合格。该汽油若与较轻的凝缩油组分调和,汽油密度、芳烃和苯含量会进一步下降。因加氢精制柴油轻馏分裂化汽油(副分馏塔汽油)产品硫含量很低,且碱洗后腐蚀指标直接合格,因此这部分汽油无需脱硫醇、脱硫处理,碱洗处理后即可与其他汽油组分调和。

3 结论及建议

通过中试研究,得到以下结论和建议。

(1)为多产优质汽油,少产劣质柴油,FDFCC 装置第二提升管推荐加工加氢精制柴油轻馏分(<280℃),操作方案以低温裂化为佳,反应温度优选 480℃。与目前汽油提升管加工粗汽油生产方案相比,FDFCC 全装置干气和焦炭产率基本相当,但汽油产率可达到 65% 以上。

(2)加氢精制柴油轻馏分其裂化产品汽油品质优良,烯烃、硫含量及硫醇硫含量低,辛烷值很高,诱导期长,但芳烃含量及苯含量略高,这部分汽油无需脱硫醇、脱硫处理,碱洗处理后即可与其他汽油组分调和,是优质的车用汽油调和组分。这部分汽油与 FDFCC 装置主分馏塔粗汽油按自然比例混合可生产 93[#]汽油,烯烃、芳烃和苯含量均符合国Ⅲ汽油质量标准。

参考文献

- [1] 孟凡东,王龙延,郝希仁.降低催化裂化汽油烯烃技术——FDFCC 工艺[J].石油炼制与化工,2004,35(8):6-10.
- [2] 耿凌云,居荣富,吴之仁,等.灵活多效烃类催化裂化方法:CN,92105596.X[P].1995-08-02.
- [3] 周治峰,金丰源.两段提升管催化裂化技术[J].辽宁化工,2009,38(7):457-460. ■

我国制定首个天然气领域国际标准

2014 年 9 月 15 日,中国石油西南油气田制定的我国首个天然气领域国际标准《用氧化微库仑法测定总硫含量》,经国际标准化组织天然气技术委员会 21 个成员国全票通过,正式成为国际标准。

天然气总硫含量,指天然气中硫化氢等所有硫化物的总和。硫化氢是一种无色、易燃、低浓度时有臭鸡蛋味的剧毒气体。含硫天然气必须经过脱硫净化,总硫含量控制在国家安全环保强制标准内,才能投入使用。

氧化微库仑法依据化学燃烧和电化学滴定理论测定天然气中总硫含量,是我国检测天然气中总硫含量的标准方

法之一,也是出现分歧时的唯一仲裁方法,由西南油气田天然气研究院制定。

2011 年 6 月,西南油气田天然气研究院承担《用氧化微库仑法测定总硫含量》国际标准制定工作。科研工作者对转化率下限、波动范围等多个重要参数反复比对实验,提出了既符合国家要求,又适合全球范围内推广的国际标准。

随着经济全球化的发展,国际标准的作用和地位日益突显。实质性参与国际标准化活动,可以突破壁垒,保护国家经济利益,促进国家经济建设,提高产品竞争力。(张力)