

掺炼催化循环油的沸腾床与催化裂化组合技术开发

刘建锟, 杨涛, 贾丽, 贾永忠, 葛海龙, 孟兆会

(抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:选择劣质渣油和催化裂化循环油作为原料, 分别进行掺炼不同比例催化裂化循环油的渣油沸腾床加氢和加氢常渣催化裂化试验, 并对组合工艺进行总流程比较。结果表明, 液化气、汽油和柴油等高价产品收率至少提高 1.04%, 焦炭等低价产品的产量降低, 效益大幅度提升。研究结果证明了循环油掺炼到沸腾床渣油加氢与催化裂化组合工艺技术的可行性, 优化了沸腾床加氢与催化裂化的操作。

关键词: 沸腾床; 催化裂化; 循环油; 组合工艺

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0140-05

Integrated process of ebullating bed with FCC by using catalytic cycle stock

LIU Jian-kun, YANG Tao, JI Li, JI Yong-zhong, GE Hai-long, MENG Zhao-hui

(Fushun Research Institute of petroleum and petrochemicals, Fushun 113001, China)

Abstract: Using inferior residual oil and catalytic cycling oil as raw materials, the ebullating-bed hydrogenation of residual oil with different amount of catalytic cycle stock and the resulting hydrogenation residue catalytic cracking experiments are performed. The results show that the yield of high value-added products LPG, gasoline and diesel are increased by 1.04%. The yield of low value-added product coke is decreased and benefits are improved significantly. It proves that the integration of ebullating-bed hydrogenation of residual oil with catalytic cracking of hydrogenation residue is feasible, which optimizes the operation of ebullating-bed hydrogenation and FCC process.

Key words: ebullating bed; FCC; cycling oil; integrated process

随着国民经济的快速发展,我国原油产量已经远远不能满足市场需求,进口原油数量逐年增加。2013年中国原油进口量达到历史最高水平,约为 2.82 亿 t,同比增长 4.03%,原油对外依存度达到 57.39%,同比增长近 1%。同时原油重质化趋势日益严重,原油中渣油所占的比例大幅度增加。由此可见,渣油轻质化任务相当繁重。如何经济、合理地利用宝贵的石油资源,将原油重组分转化成市场急需的马达燃料和化工原料,提高原油利用率,是炼油者面临的严峻挑战。

渣油轻质化技术主要解决重金属、硫、氮等杂质脱除及大分子裂解问题。沸腾床加氢技术采用催化剂在线置换系统,具有广泛原料适应性,可以加工金属、残炭、胶质及沥青质含量高的固定床渣油加氢所不能加工的劣质渣油原料,克服了固定床加氢过程由于催化剂上积碳和金属沉积造成床层压降快速上升的缺点^[1]。但单一的沸腾床加氢技术若达到高转化率,成本高,安全风险大,不能从真正意义上将渣油“吃干榨尽”,经济上也不是较佳选择,不利于经济效益最大化。催化裂化(FCC)循环油富含多环

芳烃,在返回 FCC 反应器进行再裂化时会生成低价值的干气和焦炭,只能得到少量的轻质油产品。且循环油携带少量催化裂化催化剂粉末,催化剂粉末随循环油自身循环或带入其他加工装置,可能导致反应器压降异常快速升高,影响装置平稳运行。并且在催化装置自身回炼,增加了分馏塔的分馏负荷,也会涵盖一些柴油馏分,降低了催化柴油的蒸馏收率^[2]。本文中从深入分析沸腾床渣油加氢和 FCC 反应过程入手,以改变 FCC 循环油循环方式为突破点,提出进行掺炼 FCC 循环油的沸腾床渣油加氢与 FCC 组合工艺试验。

1 理论分析

渣油的性质取决于渣油的组成与结构。目前,比较公认的一种解释为,渣油是分散相和连续相组成的胶体体系^[3],如图 1。在渣油体系中,沥青质(As)和胶质重组分构成混合胶团,构成胶核的中心,胶质组分(Re)吸附在沥青质周围起胶溶作用,芳香组分(Ar)是良好溶剂起分散作用,为混合胶团在饱和和组分中的有效分散提供过渡形式和潜保

护作用。混合胶团与分散介质之间具有复杂的物理化学联系并处于动态平衡^[4]。沥青质是生焦的主要来源,其次才是胶质。而具有较高芳香组分分的催化循环油则可起到提高溶解和分散沥青质和胶质的溶剂作用,有利于和沥青质和胶质形成均相体系,防止沥青质和胶质的析出,使反应顺利进行。

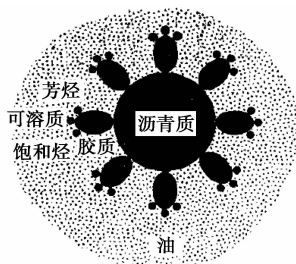


图1 渣油的胶体结构

2 催化裂化循环油的催化裂化试验

典型的催化裂化循环油性质如表1、表2,此循环油硫含量较高,链烷烃含量仅为7.1%,总芳烃质量分数高达75.2%,其中总双环芳烃以上多环芳烃质量分数达70%以上,芳碳率达到68.64%,说明每个芳烃分子中只有极少的烷基碳,且循环油含有一定的金属杂质,加工起来也有一定难度。

表1 催化裂化循环油性质

项目	循环油
硫/%	1.11
黏度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	7.965
残炭/%	0.61
芳碳摩尔分数/%	68.64
馏程/℃	
初馏点	100.6
10%/30%	270.8/418.4
50%/70%	507.6/572.2
金属质量含量/(μg·g ⁻¹)	
镍	0.12
钒	0.15

表2 催化裂化循环油质谱组成

组分	链烷烃	总环烷烃	总单环芳烃	总双环芳烃	总三环芳烃
质量分数/%	7.1	16.7	5	9.4	14.8
组分	总四环芳烃	总五环芳烃	其他芳烃	胶质	
质量分数/%	33.3	2.1	10.6	1.0	

化,在FCC中循环裂解,不仅降低了FCC生产效率,增加焦炭产量和再生器烧焦负荷,而且严重影响FCC汽油和液化气产品产量,从而明显降低了FCC的经济效益。多环芳烃和单环芳烃的FCC转化如图2、图3示意^[5],多环芳烃具有高循环油产率、低汽油产率、汽油富含烷烃和烯烃、低气体产率;单环芳烃具有高汽油产率、汽油富含芳烃(高辛烷值)、低气体产率。

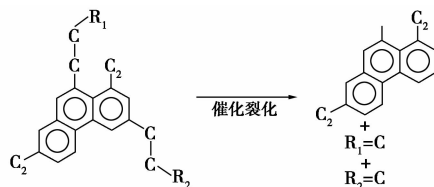


图2 多环芳烃FCC转化

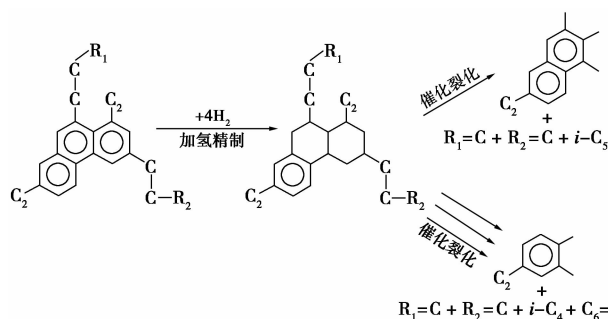


图3 单环芳烃FCC转化

而高压加氢对稠环芳烃具有很强的加氢饱和能力。因此,如果能够根据FCC和高压加氢各自的特点,把在FCC装置中难于转化的催化循环油先送到加氢装置进行加氢处理,使稠环芳烃部分加氢饱和,而后再送回FCC装置加工,这样不仅可以改善FCC的操作条件,且可以显著减少焦炭生成,提高轻油收率和产品质量,从而可以更加充分地发挥FCC和加氢处理的各自优势,提高经济效益。

为考察循环油在催化装置自身循环的特点,对其进行FCC试验考察,试验流程见文献[6]。主要操作条件为:反应温度为500℃,反应压力18 kPa,剂油质量比为8~9,再生温度为700℃。

试验结果见表3。可以看出,催化循环油在FCC装置内自身循环,除了生成很少量的干气、液化气、焦炭外,汽柴油馏分收率较低,剩余超过50%的FCC重油仍然未发生转化,属于在FCC内难以裂化的组分。说明FCC循环油稠环芳烃含量高,对于FCC装置来说是非理想组分,在FCC装置内直接回炼,对增产汽油和液化气贡献有限。

催化裂化(FCC)循环油富含稠环芳烃且难于裂

表 3 循环油 FCC 试验物料平衡

	数据
物料平衡(质量分数)/%	
干气	1.11
液化气	5.13
汽油馏分(C ₅ ~ 200℃)	13.22
柴油馏分(200 ~ 350℃)	17.17
重油(> 350℃)	57.12
焦炭	6.25
轻质油收率/%	30.39
转化率/%	25.71

选取典型中东劣质渣油作为研究基准渣油原料,如表 2,金属 Ni + V 的质量含量 > 200 μg/g,残炭在 20% 左右,表观黏度(100℃)979.0 mm²/s,硫质量分数 3.31%。可以看出,渣油原料性质较为劣质,杂质含量高,显然不能为固定床加氢技术加工。将此混合渣油掺炼不同比例 FCC 循环油,掺炼比例为 5%、10%、15%、20%,考虑到催化装置自身的物料平衡,以及很多炼厂具有蜡油 FCC 装置,可以提供更多的循环油。混合渣油、掺炼不同比例 FCC 循环油的性质如表 4。

表 4 劣质渣油、循环油、掺炼不同比例 FCC 循环油性质

	渣油	掺 5%	掺 10%	掺 15%	掺 20%
硫/%	3.31	3.24	3.17	3.09	2.7
黏度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	979.0	914.4	625.0	463.0	375.2
残炭/%	19.67	19.52	19.02	17.49	16.03
模拟蒸馏/℃					
初馏点	356	348.2	329	330.8	344.8
10%/30%	526.0/581.0	503.8/576.6	430.4/559.8	424.4/556.6	425.8/532.4
50%/70%	630.0/692.0		615.4/681.8	612/676.6	597.6/671.4
金属质量含量/(μg·g ⁻¹)					
镍	61.36	56.8	54.17	51.32	46.94
钒	171.5	164.4	154.7	146.9	87.74

通过掺炼不同比例的循环油的原料性质可以看出,循环油掺炼到劣质渣油中,不仅可以改善原料的黏度和流动性,稀释了原料在反应器内部和催化剂上的分散,增加原料在催化剂孔内表面的扩散程度,还可以大幅度降低 S、N、金属等杂质含量。为考察循环油返回至沸腾床渣油加氢而不是在催化裂化内

部自身循环的组合工艺效果,分别掺炼不同比例的催化循环油的渣油进行沸腾床加氢与催化裂化组合工艺试验,流程如图 4。

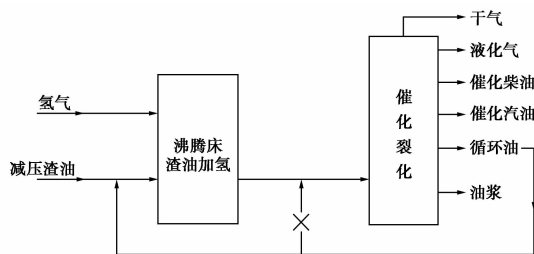


图 4 掺炼不同比例的催化循环油沸腾床加氢与 FCC 组合工艺流程

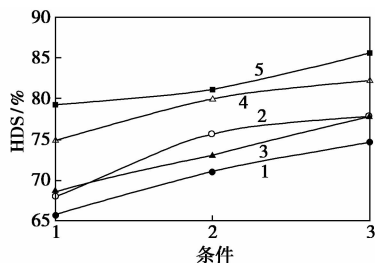
3 掺炼不同比例的催化循环油沸腾床试验

采用沸腾床双反应器串联,分别装填脱金属催化剂和脱硫及转化催化剂,在压力 15 MPa、氢油体积比 500:1,不同反应温度和体积空速的条件下(见表 5),将掺炼不同比例即 5%、10%、15%、20% FCC 循环油的沸腾床试验与常规沸腾床渣油加氢试验即不掺炼 FCC 循环油的沸腾床试验进行对比,试验流程见文献[6]。试验结果如图 5、图 6。

从结果可以看出,在给定操作条件下,生成油性质均满足催化进料要求,可以作为 FCC 原料进行进一步加工。不掺炼循环油以及掺炼催化循环油的沸腾床加氢试验,硫、残炭等杂质均得到大幅度地脱除,且随着温度的升高或空速的降低效果更为明显。且在相同条件下,脱硫率及脱残炭率均随着掺炼循环油比例的提高而提高。可以解释为,掺炼循环油

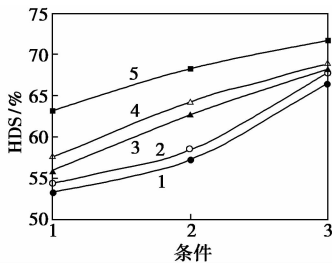
表 5 未掺炼循环油的沸腾床渣油加氢试验结果

反应条件	1	2	3
温度/℃	基准/基准	基准/基准	基准 + 5/基准 + 5
总空速/h ⁻¹	基准 * 1.5	基准	基准



1—未掺炼;2—掺炼 5%;3—掺炼 10%;
4—掺炼 15%;5—掺炼 20%

图 5 掺炼不同比例循环油的沸腾床试验脱硫率结果



1—未掺炼;2—掺炼 5%;3—掺炼 10%;
4—掺炼 15%;5—掺炼 20%

图6 掺炼不同比例循环油的沸腾床
试验脱残炭率结果

后,提高沥青质和胶质的溶解和分散,特别是部分加氢后的稠环芳烃起着供氢剂的作用,促进大分子沥青质和胶质进行加氢转化和反应。试验过程中,也没有发现压降升高的现象和趋势,说明循环油进入沸腾床加氢装置,有效地利用了沸腾床加氢装置压降小、容垢能力强的预处理的优势,解决了循环油携带催化剂粉末这一无法在催化裂化内解决的固有问题。

4 掺炼不同比例催化循环油的 FCC 试验

为考察沸腾床渣油加氢生成油进行 FCC 的结果,分别将掺炼不同比例 FCC 循环油的沸腾床反应的加氢常渣作为原料进行 FCC 试验。FCC 试验装置和试验条件同上,物料平衡结果如表 6。从物料平衡结果可以看出,随着掺炼比例的提高,汽油柴油等收率均有不同程度的提高,总液收也有不同程度的提高,并且催化重油和焦炭都呈现出降低的趋势。可以解释为,高温、高压加氢条件下,循环油中的稠环芳烃具有很强的反应性,极易在催化剂活性中心上发生加氢饱和反应,生成部分芳环加氢饱和的环烷并芳烃,成为理想的 FCC 装置进料,利于催化裂化反应的进行。利用沸腾床对循环油进行加氢处

表 6 加氢常渣 FCC 物料平衡结果 %

物料平衡 (质量分数)	未掺炼	掺 5%	掺 10%	掺 15%	掺 20%
干气	1.35	1.69	1.73	1.77	1.81
液化气	14.61	14.18	14.70	14.81	15.16
汽油	44.07	44.85	45.64	46.47	47.23
柴油	19.59	20.28	21.18	21.82	22.27
重油	11.10	10.77	9.61	8.72	7.51
焦炭	9.28	8.23	7.14	6.41	6.02
轻质油收率	63.66	65.13	66.82	68.29	69.50
液体收率	78.27	79.31	81.52	83.10	84.66

理,使其所含的稠环芳烃进行加氢饱和,改善其裂解性能,而且还可以减少因催化裂化的循环引起的生焦。

5 总流程比较

以沸腾床渣油加氢的规模为 100 万 t/a 为基准,分别对掺炼不同比例循环油的沸腾床加氢常渣进 FCC,共计 5 个组合工艺方案(A、A1、A2、A3、A4)进行总流程比较,如图 7。

总的组合工艺的结果表明,在相同工艺条件下,与不掺炼循环油的沸腾床加氢与 FCC 组合工艺相比,该组合工艺技术使 FCC 装置加工加氢渣油的比例至少提高 4.5%,相当于 FCC 装置的加工能力增加 3.34 t/a;高附加值液体收率至少提高 1.04%,相当于至少每年增产 9.04 万 t,能够实现多产液化气、汽油和柴油等高价值产品,经济效益得到大幅度提升。

6 结论

(1)FCC 循环油的稠环芳烃含量高,是 FCC 装置的非理想组分,在 FCC 内直接回炼不利于增产汽油和液化气。循环油循环到沸腾床渣油加氢中,不仅明显改善加氢原料的黏度和降低杂质含量,增加原料在催化剂表面和孔内的扩散,提高沥青质和胶质的溶解分散,促进大分子沥青质和胶质加氢转化。而且在高温、高压加氢条件下,循环油中反应性强的稠环芳烃极易在催化剂活性中心上发生加氢饱和反应,生成部分芳环加氢饱和的环烷并芳烃,成为理想的 FCC 装置进料,改善其裂解性能,而且还可以减少因催化裂化的循环引起的生焦。循环油进入沸腾床加氢装置,有效地利用了沸腾床加氢装置压降小、容垢能力强的预处理技术的优势,解决了循环油携带催化剂粉末这一无法在催化裂化内解决的固有问题。

(2)总的组合工艺的结果表明,在相同工艺条件下,FCC 组合工艺与不掺炼循环油的沸腾床加氢相比,高附加值液体收率至少提高 1.04%,相当于至少每年增产 9.04 万 t,多产液化气、汽油和柴油等高价值产品,降低焦炭等低价值产品的产量,效益大幅度提升。

(3)研究结果证明了循环油掺炼到沸腾床渣油加氢与催化裂化的组合工艺技术的可行性,组合工艺利润明显提高,改善原料和产品性质,提高汽油、液化气等目的产品的收率,优化了沸腾床加氢与催

方案A	质量分数/%	万t/a		质量分数/%	万t/a		质量分数/%	万t/a		
渣油	100	100	渣油加氢	H ₂ S+NH ₃	3.95	4.01	催化裂化	干气	1.35	0.99
氢气	1.69	1.69		C1-C4	6.01	6.12		液化气	14.61	10.71
合计	101.69	101.69		石脑油	3.12	3.18		汽油	44.07	32.32
				柴油	14.79	15.04		柴油	19.59	14.37
				加氢常渣	72.12	73.34		重油	11.1	8.14
				合计	100	101.69		焦炭	9.28	6.81
						合计	100.00	73.34		

方案A1	质量分数/%	万t/a		质量分数/%	万t/a		质量分数/%	万t/a		
循环油	4.76	5	渣油加氢	H ₂ S+NH ₃	3.92	4.18	催化裂化	干气	1.69	1.30
渣油	95.24	100		C1-C4	5.98	6.38		液化气	14.18	10.87
氢气	1.77	1.77		石脑油	3.09	3.30		汽油	44.85	34.39
合计	101.77	106.77		柴油	15.20	16.23		柴油	20.28	15.55
				加氢常渣	71.82	76.68		重油	10.77	8.26
				合计	100	106.77		焦炭	8.23	6.31
						合计	100.00	76.68		

方案A2	质量分数/%	万t/a		质量分数/%	万t/a		质量分数/%	万t/a		
循环油	9.09	10	渣油加氢	H ₂ S+NH ₃	3.89	4.35	催化裂化	干气	1.73	1.37
渣油	90.91	100		C1-C4	5.92	6.62		液化气	14.7	11.66
氢气	1.86	1.86		石脑油	3	3.36		汽油	45.64	36.19
合计	101.86	111.86		柴油	16.3	18.23		柴油	21.18	16.80
				加氢常渣	70.89	79.30		重油	9.61	7.62
				合计	100	111.86		焦炭	7.14	5.66
						合计	100.00	79.30		

方案A3	质量分数/%	万t/a		质量分数/%	万t/a		质量分数/%	万t/a		
循环油	13.04	15	渣油加氢	H ₂ S+NH ₃	3.86	4.52	催化裂化	干气	1.77	1.45
渣油	86.96	100		C1-C4	5.87	6.87		液化气	14.81	12.14
氢气	1.97	1.97		石脑油	2.97	3.47		汽油	46.47	38.08
合计	101.97	116.97		柴油	17.25	20.18		柴油	21.82	17.88
				加氢常渣	70.05	81.94		重油	8.72	7.15
				合计	100	116.97		焦炭	6.41	5.25
						合计	100.00	81.94		

方案A4	质量分数/%	万t/a		质量分数/%	万t/a		质量分数/%	万t/a		
循环油	16.67	20	渣油加氢	H ₂ S+NH ₃	3.83	4.68	催化裂化	干气	1.81	1.53
渣油	83.33	100		C1-C4	5.85	7.14		液化气	15.16	12.82
氢气	2.09	2.09		石脑油	2.93	3.58		汽油	47.23	39.94
合计	102.09	122.09		柴油	18.13	22.13		柴油	22.27	18.83
				加氢常渣	69.26	84.56		重油	7.51	6.35
				合计	100	122.09		焦炭	6.02	5.09
						合计	100.00	84.56		

图 7 沸腾床加氢-FCC 组合工艺总流程比较

化裂化的操作,提高了资源利用率,为真正意义上将渣油“吃干榨尽”奠定基础。

参考文献

[1] 刘建锟,蒋立敬,杨涛,等. 沸腾床渣油加氢技术现状及前景分析[J]. 当代化工,2012,41(6):585-588.
 [2] Hunt D, Hu R, Ma H, et al. Recycle strategies and MIDAS-300® for maximizing FCC light cycle oil[J]. Catalagram,2009,105:1-13.
 [3] 李春年. 渣油加工工艺[M]. 北京:中国石化出版社,2002:

7168-7169.
 [4] Asomaning S, Watkinson A P. Petroleum stability and heteroatom species effects in fouling of heat exchangers by asphaltenes[J]. Heat Transfer Engineering,2000,21(3):10-16.
 [5] Gary Brierley. Changing refinery configuration for heavy and synthetic crude processing[C]. Salt Lake City: National Petrochemical & Refiners Association,2006:11-12.
 [6] 刘建锟,杨涛,蒋立敬,等. 沸腾床与催化裂化组合工艺研究[J]. 现代化工,2013,33(10):104-107. ■