

# 加氢处理和催化裂化联合工艺 加工渣油的新技术

丁巍<sup>1,2</sup>, 赵云鹏<sup>1</sup>, 万臣<sup>3</sup>, 赵德智<sup>1\*</sup>

- (1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001;
2. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249;
3. 中化集团中化泉州石化有限公司质检中心, 福建 泉州 362103)

**摘要:**介绍了一种新型渣油加氢处理和催化裂化联合的加工方法。简单说明了传统渣油加氢的不足和联合加工方法的特点及优势。利用固定床反应器预处理除去渣油中金属杂质,并将催化裂化重柴油单独加氢处理,提高其氢含量,生产超低硫清洁燃料。考察了一段加氢工段中脱金属和脱硫的影响因素,确定最佳工艺条件为:压力 14.7 MPa,温度 400℃,空速 0.5 h<sup>-1</sup>,氢油比 500:1。在此条件下与催化裂化联合加工,结果表明,最终产品的液收达到 91.76%,脱金属、脱硫、脱氮和脱残碳率分别为 89.01%、94.00%、47.48%、62.22%。

**关键词:**加氢处理;催化裂化;联合工艺;渣油

**中图分类号:**TE624.9;TQ426.95

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)09-0139-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.033

## A novel combined process of hydrotreating and FCC for residue oil

DING Wei<sup>1,2</sup>, ZHAO Yun-peng<sup>1</sup>, WAN Chen<sup>3</sup>, ZHAO De-zhi<sup>1\*</sup>

- (1. College of Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 3. Quality Center, Sinochem Quanzhou Petrochemical Co., Ltd., Quanzhou, Fujian 362103, China)

**Abstract:** A novel combined process of hydrotreating and FCC for residue oil is introduced in this paper. The disadvantages of traditional hydrogenation for residue oil and the superiority of combined process of hydrotreating and FCC are simply explained. The metal impurities are removed from the residue in the fixed-bed reactors. Then the clean fuel with ultra-low sulfur are produced through a separately hydrotreating step to improve the content of hydrogen for the FCC heavy diesel. The optimum conditions in one-stage hydrogenation section are determined as: 6.5 MPa of the pressure, 400℃ of the temperature, 1.6 h<sup>-1</sup> of the space velocity and 600:1 of the ratio of hydrogen to oil. Under the optimal conditions, the hydrogenation by combined process of hydrotreating and FCC is the best. The liquid yield of final products reaches 91.76%. The average removal rates of HDM, HDS, HDN and HDCCR are 94.00%, 89.01%, 62.22% and 90.35%, respectively.

**Key words:** hydrotreating; FCC; combined process; residue

石油是一种不可再生资源并且消耗量日益增加。如何更经济、更有效、更环保地加工劣质渣油是各国炼油技术开发中的核心问题。当今社会中存在的渣油加工技术有热裂化、减黏和脱沥青等<sup>[1]</sup>。但这些传统方法面临着诸多问题,例如热裂化技术开工周期短,减黏技术轻质油产品质量低,脱沥青技术的油收率低等。传统渣油加氢技术虽然可以高效地利用渣油,但反应中常会生成类似焦炭的炭沉积物,影响催化剂正常工作,严重则会导致催化剂失

活<sup>[2-3]</sup>,并且因装置投资大,发展受到很大限制<sup>[4-5]</sup>。目前工业的渣油处理多为固定床加氢处理装置,其原料油的转化率可以达到 35%~45%,但其生产必须兼顾低硫、低金属要求,因此转化率实际只有 15%~20%,由于其装置限制,现有的固定床加氢处理装置仅能处理金属质量分数低于 2×10<sup>-4</sup>的原料油,并且很难达到低硫化要求。沸腾床加氢裂化装置略优于固定床装置,一般转化率可以达到 70%,脱硫率可以达到 80%,但因装置投资大,所以目前

收稿日期:2016-02-02

基金项目:中海油惠州炼化项目(20140331)

作者简介:丁巍(1978-),女,讲师,博士;赵德智(1959-),男,硕士,教授,研究方向为化学工程与技术,通讯联系人,024-56860798,fszhaodezhi@163.com。

并不推荐使用<sup>[6]</sup>。

本实验将采用典型的中东减渣和直馏蜡油组成的混合原料油进行加氢处理和催化裂化联合工艺加工。经加氢处理后的渣油出料具有低硫、低金属的特点,是催化裂化装置的理想进料。通过联合工艺对渣油进行深度处理达到提高液收和生产超低硫清洁燃料的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 实验用催化剂

实验所用的加氢催化剂是自制的以二次纳米自组装  $N\text{-Al}_2\text{O}_3$  为催化剂载体,以 Mo、Ni 为活性中心的 FMNP 系列催化剂,此系列催化剂具有活性高、加氢性能好、抗氮能力强、可再生使用等特点。其中用于脱硫的催化剂具有  $0.78\text{ cm}^3/\text{g}$  的孔容、 $114\text{ m}^2/\text{g}$  的比表面积、 $27\text{ nm}$  的平均孔径、 $6.0\text{ nm}$  和  $40.0\text{ nm}$  的双峰孔结构、活性金属质量分数高达  $35.70\%$  时仍具有  $0.56\text{ g}/\text{cm}^3$  的低堆积密度;脱金属剂使用聚异丁烯-马来酸酐-三乙醇胺酯共聚物为模板剂,制备出  $1.32\text{ cm}^3/\text{g}$  的孔容、 $235\text{ m}^2/\text{g}$  的比表面积、 $4.5\text{ nm}$  和  $45.0\text{ nm}$  的双峰孔结构,在  $10\sim 100\text{ nm}$  高度集中孔分布,金属质量分数仅为  $5\%\sim 6\%$ ,  $0.34\text{ g}/\text{cm}^3$  低堆积密度的脱金属剂,独特的孔结构特点使其具有更强的容金属能力,抑制结焦。

### 1.2 实验用原料油

实验所用原料油采用中东减渣和直馏蜡油组成的混合原料油,其中直馏蜡油作为稀释油。渣油和蜡油按质量比 4:1 混合后的原料油硫质量分数为  $3.28\%$ ,中东减渣和直馏蜡油的主要性质见表 1。

表 1 原料油性质

参数	渣油	VGO	VGO 组成	
$\rho(20^\circ\text{C})/(\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	0.9876	0.9400	质谱组成( $\omega$ )/%	
$\eta(100^\circ\text{C})/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	110.5	—	烷烃	13.3
$\omega(\text{S})/\%$	3.32	2.99	环烷烃	28.0
$\omega(\text{N})/\%$	0.36	0.11	芳烃	57.0
$\omega(\text{CCR})/\%$	13.55	0.84	胶质	1.7
$\omega(\text{Ni} + \text{V})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	110.89	—		

从表 1 可以看出,采用的试验用油黏度较大,同时含有较高的金属含量和残炭值,传统方法对该油处理较困难,易生焦,并且高金属含量会加快催化剂失活速率。但是,若将其用在渣油加氢和催化裂化联合工艺中,稠环芳烃可以充当供氧剂促进加氢转化反应,并且在加氢装置的高温高压作用下,重柴油

会加氢生产部分环烷并芳烃,成为理想的催化裂化装置进料。

### 1.3 实验过程

(1)将渣油、催化裂化重柴油、油浆直接通入金属预处理加氢反应器。反应器上层原料用油在氢气和加氢催化剂存在下进行加氢反应;反应器下层利用聚异丁烯-马来酸酐-三乙醇胺酯共聚物脱金属剂对液相物流进行脱金属预处理,降低其金属含量。反应器操作工艺参数见表 2。

表 2 反应器操作工艺参数

加氢处理	数据	催化裂化	数据
系统总压/MPa	14.7	压力/MPa	0.15
反应温度/ $^\circ\text{C}$	400	反应温度/ $^\circ\text{C}$	400
氢油体积比	500	剂油比	8
原料用油体积空速/ $\text{h}^{-1}$	0.5	接触时间/s	10

(2)将加氢反应的馏出物通入催化裂化装置,使其与减压瓦斯油和催化裂化催化剂充分反应,该催化裂化反应在提升管中进行,之后通入分离设备,得到干气、液化气、汽油、催化裂化重柴油。催化裂化反应装置操作参数见表 2。

(3)将催化裂化重柴油通入加氢反应器,使其在加氢催化剂的存在下和氢气充分接触,进行加氢精制反应,加氢温度为  $380\sim 410^\circ\text{C}$ ,氢气分压为  $10\text{ MPa}$ ,催化裂化重柴油的体积空速为  $1.5\text{ h}^{-1}$ ,将加氢后的催化裂化重柴油循环至步骤(2)中,残留的催化裂化重柴油循环至步骤(1)中。

## 2 结果及讨论

### 2.1 实验装置对比

本实验在 2 个固定床渣油加氢装置上进行,流程中主要包括金属预处理反应器、催化裂化反应器、分离塔等装置。装置的自动化系统和工艺参数控制系统均准确平稳。经过多次测试,实验数据重复性好,因此该实验装置的结果可靠度高。

#### 2.1.1 传统的加氢处理和催化裂化联合工艺

在 1990 年后,渣油加氢和催化裂化联合加工方法在炼油行业发展起来<sup>[7]</sup>。在该工艺中,加氢后的渣油不进行分馏操作,而是直接进入催化裂解装置。在催化裂解装置中分离出干气、液化气、催化裂化汽油等馏分。其中重馏分会循环至加氢操作与原料油混合再次进行加氢处理。该工艺流程简单,设备投资少,加氢量高,可以产生更好的经济收益<sup>[8-10]</sup>,其流程如图 1(a)。

联合加工方法具有以下几点优势:①深度转化渣油,轻质油收率高;②生产更加清洁、具有高附加值产品,经济效益明显优于传统方法;③流程缩短,催化裂化前首先进行催化加氢,省去了后续的烟气 $\text{SO}_2$ 的治理等装置,因此,该联合工艺与之前工艺相比有较大的改进<sup>[11]</sup>。但也存在2点不足:①当渣油中金属含量较多时,催化裂化装置转化率明显下降,并且催化剂失活速率加快;②催化裂化装置生焦明显,降低了装置操作周期<sup>[12]</sup>。

### 2.1.2 新型渣油加氢处理和催化裂化联合工艺

该工艺是对传统催化加氢和催化裂化联合工艺的改进,首先在加氢反应器下上层增加脱金属催化剂对加氢后的渣油进行金属脱去;其次将催化裂化得到的重柴油单独加氢,加氢后的催化裂化重柴油循环至催化裂化装置,残留的重柴油循环至催化加氢装置,其工艺流程如图1(b)。

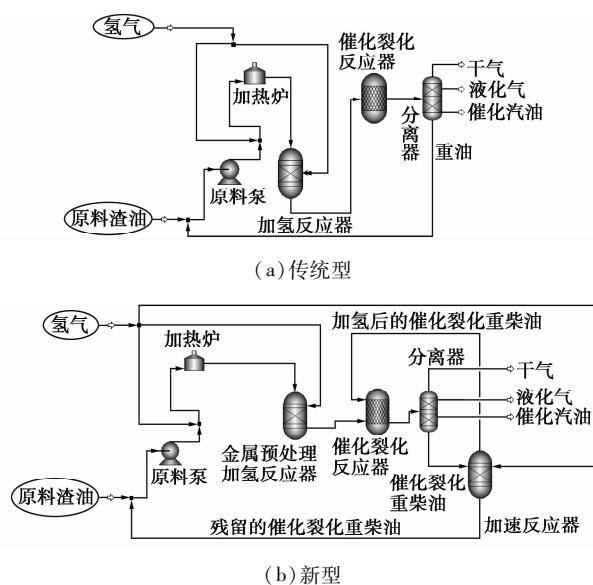


图1 渣油加氢处理和催化裂化联合工艺流程图

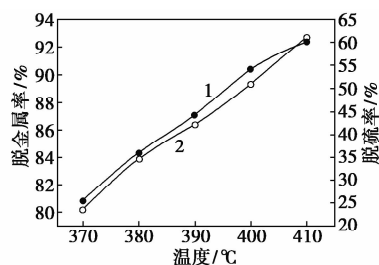
## 2.2 加氢处理条件优化

脱金属率是本联合工艺的核心,低金属含量的加氢渣油是催化裂化装置的理想进料。脱金属率易受实验条件的影响,因此为找到最优的操作条件,设计出金属预处理加氢反应器的氢气分压、操作压力、反应空速和氢油比对脱金属率的影响规律。因受环保法要求的低硫柴油要求<sup>[13]</sup>,在测脱金属率同时测量反应装置的脱硫率,以适应最新出台的低硫柴油要求。

### 2.2.1 反应温度对脱除率的影响

复合催化剂在压力14.7 MPa,氢油比500:1,空

速 $0.5 \text{ h}^{-1}$ 下,考察温度对金属镍和钒的脱除率和硫的脱除率的影响,结果如图2。



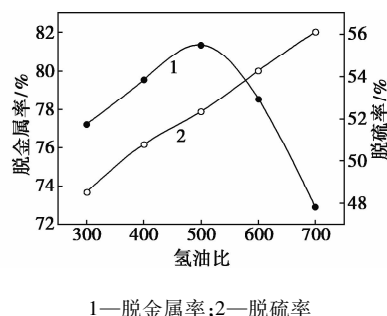
1—脱金属率;2—脱硫率

图2 反应温度对脱金属率和脱硫率的影响

从图2可以看出,随着温度的升高硫元素和金属的脱除率呈现上升趋势。在 $400^\circ\text{C}$ 时,脱硫率为51.02%,脱金属率为90.35%。 $410^\circ\text{C}$ 时,脱硫率为61.11%,脱金属率为92.36%,大大降低了金属含量,成为理想的催化裂化进料。脱除率随着温度的升高而不断增加,但温度升高时操作成本也将增加。因此实验选择 $400^\circ\text{C}$ 为最佳反应温度。

### 2.2.2 氢油比对脱除率的影响

实验在反应温度为 $400^\circ\text{C}$ ,压力为14.7 MPa,体积空速为 $0.5 \text{ h}^{-1}$ 的条件下,探究氢油比的改变对原料油脱除率的影响,结果见图3。



1—脱金属率;2—脱硫率

图3 氢油比对脱金属率和脱硫率的影响

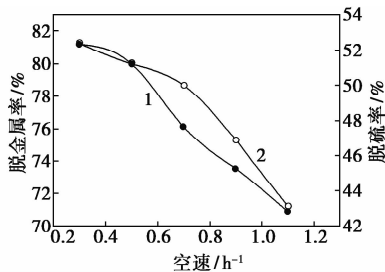
通过图3分析,随着氢油比的增加,脱硫率呈现不断上升的趋势,但脱金属率则呈现出先上升后下降的趋势。当氢油比达到500:1时,其脱金属率最高。当氢油比继续增加到600:1时,脱硫率呈上升趋势,但脱金属率会迅速下降。因此从经济、环保和后续的催化裂化装置进料的要求下,选择氢油比为500:1作为最优氢油比。

### 2.2.3 体积空速对脱除率的影响

实验在温度为 $400^\circ\text{C}$ ,压力为14.7 MPa,氢油比为500:1的条件下,改变体积空速,考察脱除率变化,结果如图4。

由图4可以看出,体积空速从 $0.3 \text{ h}^{-1}$ 增加到

1.1 h<sup>-1</sup>时,脱硫率和脱金属率均呈现下降趋势。停留时间长有利于原料进行脱硫和脱金属反应,但此时装置处理量降低,催化剂的利用率也会下降。因此在保证催化裂化装置进料要求的前提下,防止装置利用率降低,选择体积空速为0.5 h<sup>-1</sup>。



1—脱金属率;2—脱硫率

图4 体积空速对脱金属率和脱硫率的影响

### 2.3 加氢评价

在图1(b)的第一个反应器中以压力为14.7 MPa,温度为400℃,空速为0.5 h<sup>-1</sup>,氢油比为500:1的最佳工艺条件下,加氢处理中东减渣和直馏蜡油组成的混合原料油,经加氢处理后的物料再进行催化裂化和加氢精制联合工艺处理,充分反应100 h后,测定加氢生成油的性质见表3。

表3 加氢生成油的性质

参数	$\rho(20^{\circ}\text{C})/$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\eta(100^{\circ}\text{C})/$ ( $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\omega(\text{S})/$ %
生成油数据	931.9	23.34	0.36
参数	$\omega(\text{N})/$ %	$\omega(\text{CCR})/$ %	$\omega(\text{Ni}+\text{V})/$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
生成油数据	0.19	5.12	14.2

通过表3数据可以看出,经过该装置后,原实验原料用油的硫、氮、残碳以及金属等杂质含量都得到了很大的降低,脱出率分别为89.01%、47.48%、62.22%、94.00%,尤其是脱硫率达到89.01%,与沸腾床相比可以增加9%。经过联合工艺加工得到的产品的液收达到了91.67%,达到了工艺的设计预期。

### 3 结论

(1)通过单因素实验确定加氢反应的最佳工艺条件为温度400℃,压力14.7 MPa,氢油比500:1,体积空速0.5 h<sup>-1</sup>。在该条件下,脱金属和脱硫效果最好,可以使产品油达到绿色环保和后续催化裂化

进料的要求。

(2)增加金属预处理装置。使用自制的聚异丁烯-马来酸酐-三乙醇胺酯共聚物脱金属剂预处理液相物料,降低了其金属含量,可防止催化剂失活,并且提高了催化裂化的转化率,增加了轻质油的收率,对降低催化剂结焦率,增加催化裂化装置处理量有重大意义。

(3)联合工艺的设计使催化裂化重柴油进行单独加氢后,提高了其含氢量,可抑制催化裂化装置生焦,延长装置操作周期,并将产物和残留物分开处理,提高了转化率和液收。

### 参考文献

- [1] 韩崇仁. 发展渣油加氢-催化裂化组合工艺增产清洁运输燃料[J]. 当代石油石化, 2005, 13(6): 8-14.
- [2] Cox J A. Floating recycle pan for ebullated bed reactors; US, 4911893[P]. 1990-03-27.
- [3] Li Allen S, Eccles Richard M. Fluid flow distribution system for fluidized bed reactor; US, 4702891[P]. 1987-10-27.
- [4] 石亚华, 牛传峰, 高永灿, 等. 渣油加氢技术的研究 II 渣油加氢与催化裂化双向组合技术(RICP)的开发[J]. 石油炼制与化工, 2005, 36(11): 21-24.
- [5] 刘铁斌, 耿新国, 吴锐, 等. 渣油加氢与催化裂化深度联合工艺技术研究[J]. 当代化工, 2012, 41(6): 582-584.
- [6] 姚国欣. 渣油深度转化技术工业应用的现状、进展和前景[J]. 石化技术与应用, 2012, 30(1): 1-12.
- [7] 牛传峰, 张瑞弛, 戴立顺, 等. 渣油加氢-催化裂化双向组合技术RICP[J]. 石油炼制与化工, 2002, 33(1): 27-29.
- [8] Liu T B, Geng X G, Rui W U, et al. Study on the integrate process of residue hydrotreating and FCC[J]. Contemporary Chemical Industry, 2012, 41(6): 582-584.
- [9] Niu C, Zhang R, Dai L, et al. A new integration process of residue hydrotreating combined with catalytic cracking[J]. Petroleum Processing & Petrochemicals, 2002, 33(1): 27-29.
- [10] Wang J, Weng H. The necessity of processing sour residual oil by residue hydrotreating-catalytic cracking combined process[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2005, 34(4): 265-267.
- [11] Peng M. Analysis of the application of RDS-RFCC combined process[J]. Petroleum Processing & Petrochemicals, 2009, 40(2): 5-8.
- [12] Niu C, Gao Y, Dai L, et al. Study on application of bi-directional combination technology integrating residue hydrotreating with catalytic cracking RICP[J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2008, (1): 27-33.
- [13] 韩崇仁, 方向晨, 赵玉琢. 催化裂化柴油一段加氢改质的新技术——MCI[J]. 石油炼制与化工, 1999, 9(30): 1-4. ■