

催化裂化两段提升技术的现状及应用

刘巍¹, 瞿东蕙^{1,2*}, 黄杰¹, 沈喜洲¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:为了研究石油炼制工业中传统催化裂化工艺普遍存在油品质量不高的不足的问题,综述了能很好地解决以上问题的两段提升管催化裂化技术,介绍了两段提升管技术的现状与改进,阐述了两段提升管催化裂化在石油炼制工业中的改善产品分布的重要作用及其优势,总结了两段提升管技术在进料方案、装置优化等方面的现状及应用. 为石化行业催化裂化技术应用提供参考.

关键词:两段提升管;催化裂化;现状;应用

中图分类号:TE624.4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.2.006

0 引言

石油是一种重要的能源形式,石油和石油产品的生产关系到国民经济的发展、社会稳定的维系、以及国家能源安全的维护. 统计显示^[1],截至2010年底,全球石油产量达到36.05亿吨/年,中国为2.03亿吨/年. 重油轻质化,炼油化工一体化,燃料油清洁化等是石油炼制工业的发展趋势. 世界范围内,随着原油日益变重,市场对轻质油的需求日益增加,如何将重质原油轻质化是炼油工业今后发展的重要方向. 催化裂化是重油轻质化最重要的手段之一,传统的催化裂化存在两个方面的不足:一是催化柴油的十六烷值低,催化汽油烯烃含量高^[2-3],产品硫含量高;二是传统的催化裂化工艺不能避免劣质催化原料在催化剂上的恶性吸附竞争,而且原料反应时间较长,容易造成二次反应,导致干气和焦炭收率过高,而轻收和液收较低. 为有效解决传统催化裂化工艺的不足,近年来提出的两段提升催化裂化技术(简称TSRFCC)^[4-5]已成为许多专家学者研究的热门方向. 本研究对催化裂化两段提升技术的现状及其应用作出以下综述.

1 两段提升管装置的作用及优势

提升管反应器是催化裂化装置的核心,常规提升管反应器是将原料油预热后经喷嘴送入提升管底部,与来自再生器的高温催化剂接触,然后迅

速汽化,汽化后的油气分子进入催化剂孔道进行反应,反应时间约为3 s. 反应过程中,焦炭不断在催化剂表面沉积,这样会降低催化剂的活性和选择性. 研究表明^[6],提升管出口处的催化剂活性仅有初始活性的1/3左右,反应1 s后活性会下降50%左右,所以在提升管的后半段,由于催化剂活性低导致热裂化反应,影响催化裂化产品分布,进而影响经济效益.

TSRFCC技术采用两段提升管反应器,构成两段提升管催化裂化反应系统,第一段提升管进新鲜原料,与再生催化剂接触反应一段时间后进入油气和待生催化剂分离系统;未转化的原料(循环油)进入第二段提升管,与再生催化剂接触进一步反应. 两段提升管能够及时有效地用新的再生催化剂替换表面已结焦的催化剂,从而可以大幅提高催化剂的活性和选择性,控制催化裂化的反应深度,同时使热裂化反应得到有效抑制,这样能够改善产品分布,提高轻收,降低干气和焦炭的收率. 此外,在段间补充新催化剂也有利于氢的转移,在轻收提高的前提下,汽油烯烃含量明显下降;异构化反应增强,能够将辛烷值控制在一个较高的水平,保证了汽油的性能和质量^[5-7].

TSRFCC技术包含分段反应、催化剂接力^[8]、短反应时间^[9-10]和大剂油比^[10-12]等特点,可以明显促进催化反应和抑制热裂化反应,并在一定程度上克服新鲜原料和循环油在同一反应器内存在的恶性吸附-反应竞争.

收稿日期:2011-12-06

作者简介:刘巍(1988-),男,湖北武汉人,硕士研究生. 研究方向:石油化工.

指导老师:瞿东蕙,女,工程师. 研究方向:石油化工. * 通信联系人

2 我国两段提升技术进料方案的现状

根据不同企业生产目的的不同,TSRFCC 装置的进料方案也会有所不同。

2.1 以降烯烃为目的的进料方案

TSRFCC 常见的进料方案为:催化裂化原料进入第一段提升管反应器与再生催化剂接触进行反应,循环油(包括在第一段提升管未反应的催化裂化原料,以及回炼油和油浆)进入第二段提升管反应器与再生催化剂接触反应。当以多产汽柴油,降低烯烃含量为生产目的时,将一段汽油进入第二段提升管回炼,汽油进料口设计在循环油进料口的上方,这样可大幅提高原料油的转化深度,原料处理量能够增加 20% 以上,轻收提高约 3%,干气和焦炭收率有效降低^[13]。

杨朝合等^[14]采用新鲜原料油进入第一段提升管,而循环油单独进入第二段提升管的方法,当企业需要对汽油降烯烃时,可以在第二段提升管进行部分汽油回炼。

中国石化为了降低液化气中的烯烃,设计了一种双提升管流化催化裂化装置,第一段提升管内进行的是催化裂化反应,第二段提升管内进行的是轻烯烃的催化裂化转化反应,将含有大量轻烯烃的气体引入第二段提升管的底部,与来自共用再生器的再生催化剂接触,并上行进行催化转化反应^[15]。

2.2 以增产柴油为目的的进料方案

李毅等^[16]将原两段提升管催化裂化装置加以改进,在段间增设一个分馏塔,该 TSRFCC 新工艺是在段间将生成的柴油组分通过增设的分馏塔分离出来作为最终产物,分离后的汽油和重油组分混合后引入第二段提升管与再生剂接触反应。该工艺能够最大限度地保留一段提升管反应生成的柴油产物,避免使其在第二段发生过裂化反应,提高了柴油收率;另外它能降低第二段提升管内的柴油分压,有利于柴油的生成,并降低干气收率。

2.3 以增产丙烯为目的的进料方案

为增产丙烯,李晓红等^[17]用大庆掺渣蜡油作为原料,配合多产丙烯催化剂,将一段各液体产物的混合物在第二段提升管中反应,通过对比产品分布情况得出:二段提升管回炼一段“汽油+油浆”时,配合多产丙烯催化剂,可在生产丙烯的同时兼顾轻油收率和品质。

龙军等^[18]通过将预热后的原料油引入双提升管反应再生系统的主提升管内,与热的催化剂接触并进行催化裂化反应,将产物进行分离,分离出丙

烯的液化气产物作为原料气注入辅助提升管内反应,先后在不同的反应段进行叠合反应、催化裂化反应和烷烃脱氢反应,这样可有效提高丙烯收率。

Eng C N 和 Miller R B^[19]提出将轻质(碳数小于 12 的烃)的烯属原料和重质(碳数大于 12 的烃)原料分别引入两段不同的提升管进行反应,针对两段提升管不同进料的特点,采用不同的反应条件,这样可以有效提高一段提升管中丙烯的收率,有效改善产品分步。

2.4 以增产液化气为目的的进料方案

袁培林等^[20]发明了一种用劣质油最大限度生产烯烃和轻芳烃的生产工艺,该工艺主要是由劣质油焦化得到的焦化汽油、焦化柴油和焦化蜡油构成的焦化生成油作为双提升管催化裂化主提升管的进料,催化汽油、C4 组分作为辅助提升管的进料,在苛刻条件下进行裂解反应,可大幅增产液化气。

中国石油大学^[21]以胜华 VGO 为催化裂化原料,对掺炼动植物油催化裂化反应进行了研究,实验结论表明:掺炼 22.3% (质量分数)的动植物油后,液化气收率比 VGO 单独催化裂化高出 0.45%,且汽油收率不变,焦炭收率下降。

3 两段提升技术装置的改进

近年来,TSRFCC 技术不断完善。不少专家学者对 TSRFCC 装置进行改进,不仅有效改善了催化裂化的产品分布情况,而且精简了某些设备,节约了能耗,进一步提高了油品的质量,实现了设备结构简单化、操作灵活化和石油产品清洁化,为企业创造了经济效益。

3.1 结构简单化

两段提升管催化裂化装置其结构相对来说更为复杂。将两段提升管装置的某些结构进行一定的改进,从而使其结构简单,不仅节约设备投资成本,有利于实际操作,同时也有利于检修,减少故障的发生。

石宝珍^[22]发明的一种烃类原料双提升管催化裂化转化装置(如图 1)包括重油提升管反应器 10 和汽油提升管反应器 20,该发明精简了一些设备装置,只使用了一个沉降器和常规再生器,装置简单,节约了投资成本。

玉门炼油化工总厂在一段提升管末端采用了密闭旋流快分(VQS)技术,保证油气与催化剂快速分离、反应油气快速导出和分离下来的催化剂快速汽提;二段提升管油气与催化剂进入粗旋进行分离,油气经沉降器再进入单级旋分,这样使设备结构简单化,提升管互不干扰,可有效避免开停

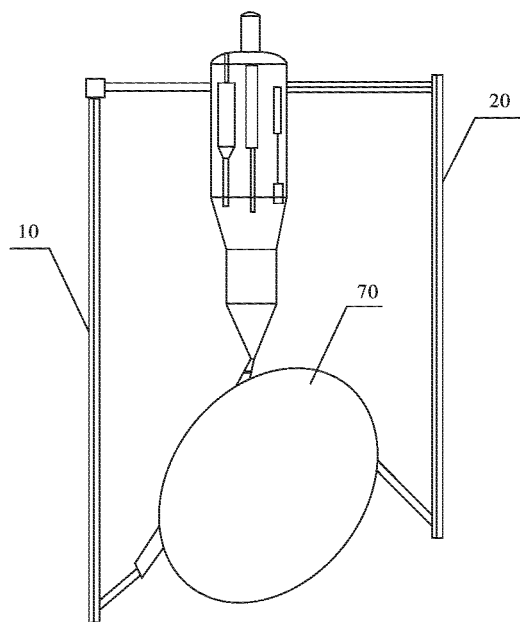


图 1 一种烃类原料双提升管催化裂化转化装置

Fig. 1 An apparatus of two-stage riser fluid catalytic cracking by hydrocarbon feeding

车及操作波动时造成的催化剂跑损^[23]。

3.2 操作灵活化

TSRFCC 技术的优势在工业试验及生产中已经得到证明,但由于生产目的的不同,同一 TSRFCC 装置往往不能满足不同的生产需要。所以改进 TSRFCC 装置,使其操作灵活化有着其必要性。

青岛京润石化设计研究院^[24]通过对 TSRFCC 装置的改进,在重质原料提升管反应器中部引入低温催化剂,使整个反应过程中的剂油分成两个区,即剂油接触反应区和增加剂油比的后反应区,通过对两区催化剂循环量和反应温度的调节可控制各区的反应程度,使催化转化具有足够的灵活性,以适应市场对产品需求的变化。

SURERFLEX Plus 双提升管技术^[25]是 KBR 公司为增产丙烯提出的一种工艺方案。它是将原有的 SUPERFLEX 装置和 MAXOFIN 装置组合成双提升管反应器,以轻质烯烃为主的轻质组分进入 SUPERFLEX 装置,以瓦斯油 (Gas Oil) 为主的重质原料进入 MAXOFIN 装置分别进行催化裂化反应。有报道指出,在 SURERFLEX Plus 装置的基础上,增设一个高温裂解炉 (Pyrolysis Unit),将常压蒸馏出来的轻质直馏石脑油 (LSR) 裂解,可得到更多乙烯,而裂解后的 C₄、C₅ 经过选择加氢后可作为轻质提升管原料。这样改进的好处是:当企业不需要丙烯时,可将高温裂解炉的产物 C₄、C₅ (完全加氢后) 全部重新循环至高温裂解炉,从而增产乙烯。该方案通过装置上的改进,使企业对产品的控制灵活化,减少装置成本及人力成本。

3.3 产品清洁化

随着环保法规的日趋严格,石油行业对石油产品中硫、烯烃、芳烃等含量的限定要求也越来越高,石油产品的清洁化是 TSRFCC 装置今后发展的一个重要方向。

洛阳石化^[26]发明的双提升管催化裂化装置,用于降低汽油产品硫含量。该发明是在汽油提升管反应器提升气进口下方的垂直立管上设置一个扩径结构的圆筒形床层反应器,提升气在床层反应器内与脱硫催化剂反应,催化剂内的改型金属氧化物被还原后,随着提升气进入汽油提升管,与汽油中的硫化物反应,从而达到脱硫的目的。经过改进后的装置,其汽油硫质量分数降低 50% ~ 70%,有效提高了汽油质量,使其各项指标达到环保要求。

4 两段提升技术的经济效益

TSRFCC 技术能够有效改善产品分布,为社会带来经济效益。锦西石化在 2003 年对催化裂化装置进行双提升管改造,同时掺炼渣油和焦化蜡油。改造后的双提升管装置能够使液化气收率提高 2.4%,柴油收率提高 2.8%,总液收提高 2.5%,干气收率降低 1.6%,汽油烯烃含量得到有效降低,且柴油的十六烷值提高 5 ~ 6 个单位,为企业增加了经济效益^[27]。中国石油长庆分公司在 2003 年采用了双提升管技术,总加工能力提高约 12%,液收提高 1.24%,干气和焦炭收率降低 1.55%,为企业带来 2500 万元的年净增效益^[28]。

5 结 语

催化裂化两段提升技术具有分段反应、催化剂接力、短反应时间和大剂油比等特点,通过促进催化反应、抑制二次反应和克服恶性吸附-反应竞争来改善产品分布,能够带来社会效益和经济效益;催化裂化两段提升技术通过进料的变化来适应不同的产品需求;装置上的改进可实现设备结构简单化、操作灵活化和石油产品清洁化等优点。随着两段提升技术的不断发展与成熟,它将会在石油炼制工业中发挥越来越重要的作用。

参考文献:

- [1] Chen You Wang, Yu Ji Qing, Lin Ran, et al. Development and Prospects for Energy Saving Technology in Oil & Gas Fields, China[J]. China Oil & Gas, 2010(4): 29-35.
- [2] 卢水根. 从两段提升管催化裂化新技术工业试验浅谈科研成果转化[J]. 商场现代化, 2010(13): 13-14.
- [3] 陈俊武, 曹汉昌. 催化裂化工艺与工程[M]. 北京: 中

- 国石油化工出版社,1995.
- [4] 张建芳,山红红,李正,等. 两段提升管催化裂化新技术的开发 I. 两段串联提升管反应器[J]. 石油学报,2000,16(5):67-69.
- [5] 李正,张建芳,山红红,等. 两段提升管催化裂化新技术的开发 II. 提高轻质产品收率、降低催化汽油烯烃含量[J]. 石油学报,2001,17(5):26-30.
- [6] 王文婷,李晓刚,马达. 催化裂化装置二段提升管反应器技术改造[J]. 工业技术,2005,23(1):31-34.
- [7] 林世雄. 石油炼制工程[M]. 4版. 北京:石油工业出版社,2009.
- [8] 刘彦林. 两段提升管反应器技术在重油催化裂化装置中的应用[J]. 当代化工,2009,38(3):262-264.
- [9] 戈军. 降低催化汽油烯烃含量的催化裂化工艺分析[J]. 石油化工设计,2004,21(4):1-5.
- [10] 陈昀,钟孝湘,王亚民,等. 全大庆减压渣油催化裂化工艺技术中型试验研究[J]. 石油炼制与化工,2002,33(8):10-14.
- [11] 山红红,李春义. 催化裂化技术进步近况[J]. 当代石油石化,2006,14(1):29-31.
- [12] 郭宇光,王磊,张世杰,等. 两段提升管技术工业应用总结. 催化裂化协作组第十届年会报告论文选集:生产工艺[C]. 洛阳:催化裂化协作组,2005.
- [13] 杨朝和,山红红,张建芳. 两段提升管催化裂化技术[J]. 炼油技术与工程,2005,35(3):29-33.
- [14] 杨朝和,山红红,张建芳,等. 传统催化裂化提升管反应器的弊端与两段提升管催化裂化[J]. 炼油技术与工程,2007,31(1):127-129.
- [15] 王文珂,陈曼桥,孟凡东,等. 一种轻烯烃催化转化方法:中国,CN1473909A[P]. 2003-06-19.
- [16] 李毅,山红红,张建芳,等. 两段提升管 FCC 新工艺改善催化裂化产品分布研究[J]. 石油大学学报:自然科学版,2002,26(5):77-79.
- [17] 李晓红,陈小博,李春义,等. 两段提升管催化裂化生产丙烯工艺[J]. 石油化工,2006,35(8):749-752.
- [18] 龙军,蒋文斌,田辉平,等. 一种增产丙烯的催化转化方法:中国,CN1912065A[P]. 2005-08-09.
- [19] C·N·Eng, R·B·Miller. 利用轻质和混合轻质/重质进料的双提升管流化催化裂化反应器方法:中国,CN101522866A[P]. 2007-07-02.
- [20] 袁培林,李鸿涛,毛恒涛. 一种由劣质油最大限度生产烯烃和轻芳烃的生产工艺:中国,CN101314722A[P]. 2008-07-29.
- [21] 田华,李春义,杨朝合,等. 动植物油脂在催化裂化装置上的掺炼应用[J]. 石油技术与应用,2007(5):425-428.
- [22] 石宝珍. 一种烃类原料双提升管催化转化装置:中国,CN1919971A[P]. 2005-08-24.
- [23] 尤兴华,桑运超,刘永红,等. 两段提升管催化裂化技术在玉门炼油化工总厂的应用[J]. 中国石油大学学报,2007,31(1):132-137.
- [24] 石宝珍. 双提升管石油烃类原料催化转化方法及装置:中国,CN102051210A[P]. 2009-11-04.
- [25] Eng C N, Tallman M J, Orriss R, et al. Economic routes to propylene [J]. Hydrocarbon Asia, 2004 (7/8):36-45.
- [26] 闫鸿飞,刘金龙,王文珂,等. 一种降低催化裂化汽油硫含量的双提升管催化裂化装置:中国,CN1721055A[P]. 2005-05-23.
- [27] 刘汉生,赵虹,赵洪军. 双提升管技术在催化裂化中的工业应用[J]. 石油工业技术监督,2005,21(3):24-27.
- [28] 韦勇,赵飞,张喜文,等. 两段提升管催化裂化技术在长庆石化的应用[J]. 石化技术,2007,14(1):27-30.

Status quo and application of two-stage riser catalytic cracking technology

LIU Wei¹, QU Dong-hui^{1,2}, HUANG Jie¹, SHEN Xi-zhou¹

(1. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To research the insufficiency of traditional catalytic cracking, the product quality and product distribution were not good, two stage-riser fluid catalytic cracking (TSRFCC), which could solve these problems, was reviewed. The technology of TSRFCC was introduced. The importance and advantages of improving product distribution in TSRFCC on petroleum refining industry were expounded. Application and status quo of feeding program, apparatus optimization in TSRFCC were summarized. It could give some reference for the application of fluid catalytic cracking technology.

Key words: two-stage riser; catalytic cracking; status quo; application

本文编辑:张 瑞