

连续催化重整加工催化裂解汽油抽余油可行性工艺计算

李 雪

中石化(天津)石油化工有限公司 天津 300270

摘要: 本文在一系列工艺计算的基础上针对使用催化裂解汽油作为催化重整装置原料进行了可行性分析,并提出了重整装置加工催化裂解抽余油的过程控制方案。同时从炼油厂全流程优化的角度将催化裂解抽余油加工方向由去乙烯裂解装置作为裂解料或调和汽油改为进入催化重整装置进行深度加工,进而生产三苯等高附加值产品,实现中间产品加工路线的优化。

关键词: 催化重整; 催化裂解; 抽余油; 全流程优化

1 引言

催化重整是石油炼制主要过程之一,所谓重整就是把原料油分子的结构进行重新排列。催化重整是以石脑油为原料,在一定反应条件和催化剂的作用下,原料烃分子结构重新排列,进行环烷烃脱氢和烷烃脱氢环化及异构化等反应,生产高辛烷值汽油组分或芳烃(BTX)及副产氢气的工艺过程。

由于石脑油原料短缺在一定程度上制约了我国催化重整的发展,如何扩大和优化催化重整装置原料已成为发展催化重整工艺的关键。

目前来看,催化重整装置原料除直馏石脑油外,还有加氢裂化和加氢改质石脑油,以及经加氢处理后的焦化石脑油和减黏裂化石脑油,乙烯裂解抽余油和加氢后的催化裂化石脑油馏分等^[1]。

天津石化公司原计划新建300万吨/年 RTC 催化裂解装置,原料为常减压装置来的3#减二线、固定床加氢装置的加氢重油组成的混合重油。主要产品为干气、液化气、裂解汽油、轻柴油、重柴油和油浆。

其中裂解汽油C₆~C₈组分进入新建芳烃抽提装置加工,按照目前公司加工方案,其抽余油组分将去乙烯裂解装置作为裂解料或调和汽油。催化裂解抽余油族组成预测分析见表1。

表1 催化裂解抽余油族组成预测分析

组成	P	N	A
C ₆	23.91	5.66	0
C ₇	28.84	10.30	0
C ₈	18.35	4.20	0
C ₉	7.08	1.66	0
合计	78.18	21.82	0

催化裂解抽余油中的环烷烃含量达到20%以上,作为优质重整料的环烷烃进入乙烯装置裂解比较浪费;同

时此股抽余油因经过裂解汽油加氢装置的加工精制,其硫、氮、烯烃、重金属等杂质以及C₅-轻烃和干气已完全脱除,其物料杂质性质可参考乙烯裂解抽余油杂质性质。因此建议将催化裂解抽余油先送至预加氢单元除杂后再送至连续重整装置进行深度加工,生产三苯等高附加值产品以提高产品经济性。

2 装置简介

2.1 重整抽提装置

重整抽提装置以3#常减压装置生产的直馏重石脑油、2#加氢裂化装置生产的加氢裂化石脑油和乙烯装置生产的加氢乙烯裂解汽油(C₆~C₈馏分)为原料,设计加工能力为100万吨/年,于2009年12月投产。本装置连续重整单元采用UOP第三代超低压连续重整工艺成套专利技术,UOP提供催化剂再生单元参考工艺包(主要采用ChlorsorbTM氯吸收相关资料),重整催化剂采用石科院(RIPP)研制开发的PS-VI催化剂;抽提蒸馏单元采用石科院开发的抽提蒸馏技术,以环丁砜为溶剂分别将重整C₆/C₇馏分油和乙烯C₆/C₇馏分油中的芳烃抽出,重整抽余油作为乙烯裂解料送往乙烯装置,乙烯抽余油经预处理后进重整反应系统。主要生产苯、甲苯、混合二甲苯和高辛烷值汽油调合组分C₉+馏分油,副产重整氢气、C₅馏分油、抽余油、液化石油气、燃料气等。

2.2 催化裂解装置

催化裂解装置反应部分采用中国石化股份有限公司石油化工科学研究院(以下简称石科院)和中国石化工程建设有限公司(以下简称SEI)联合开发的以重质烃为原料、以丙烯为主要目的产品、副产轻芳烃的高效催化裂解(Resid To Chemicals,简称RTC)技术,催化剂为与RTC工艺配套设计的专用分子筛催化剂;再生部分采用SEI开发的烧焦罐+稀相管的完全再生技术;能量回收机组采用两套烟气轮机-轴流风机-发电机/电动机并联操作

的方式。再生烟气脱硝部分采用 SCR 脱硝技术，再生烟气脱硫除尘部分暂选用湿法洗涤技术。其主要产品为干气、液化气、裂解汽油、轻柴油、重柴油和油浆。

3 工艺计算

按照重整原料芳潜计算公式计算，表6-9中的抽余油族组成芳潜含量仅为20.48%，因其不含芳烃，因此芳潜较直馏重石脑油低，将会降低重整进料中的芳潜。

目前公司已变更全流程加工方案，重整综合进料除包含26.04万吨/年的催化裂解抽余油以外，还包含直馏重石脑油26.64万吨/年、加氢裂化重石脑油32.96万吨/年、乙烯裂解抽余油14.29万吨/年，共计100万吨/年。

综合各进料各组分的质量流量，不计预加氢含硫石脑油和含硫干气的损失，重整预测进料族组成见表2，并与2023年10月重整进料表3作出对比（重整进料不包括乙烯抽余油）。

表2 重整进料预测族组成%

组成	P	N	A	合计	芳潜计算
C5	0.18	0.05	0.00	0.23	
C6	16.77	8.81	0.38	25.96	8.38
C7	17.59	11.41	1.52	30.52	12.37
C8	13.57	7.99	2.13	23.70	9.54
C9	8.32	5.78	1.11	15.20	6.44
C10+	3.52	0.64	0.23	4.39	0.74
合计	59.95	34.67	5.38	100.00	37.46

表3 2023年10月重整进料族组成%

组成	P	N	A	合计	芳潜计算
C5	0.18	0.36	0.00	0.54	
C6	11.73	6.87	0.55	19.15	6.93
C7	16.14	10.38	2.60	29.11	12.34
C8	16.23	7.18	3.33	26.74	10.13
C9	10.76	6.71	1.10	18.57	7.49
C10+	4.49	0.94	0.45	5.88	1.35
合计	59.54	32.43	8.04	100.00	38.24

按照重整原料芳潜计算公式计算，预测重整进料芳潜相当，略低于现阶段无乙烯抽余油的重整进料。各碳数芳潜与现重整进料有所不同，C6芳潜要比2023年10月高、C7芳潜相当、C8+芳潜相比较低。

4 可行性分析

苯产品原理上的收率可以与C6芳潜含量对应，但甲苯、C8A、C9A以及抽余油的收率无法直接与各碳数的芳潜含量作出线性对比关系，需要在同一反应模型下计算出如经验转化率等经验系数来进行计算预测。

4.1 三苯产品分析

以现阶段重整反应苛刻度以及催化剂性能作为基

准，以2023年10月各碳数原料芳潜与反应产物芳烃含量比值作为各碳数反应转化率参考，即苯转化率、甲苯转化率、C8A转化率、C9A转化率分别计算。

如2023年10月苯的经验反应转化率 = 苯产量/原料苯芳潜 = 99.14%，根据此转化率预测新重整进料的苯产量为苯芳潜*反应转化率 = 99.14%*8.38 = 8.31t/h，对重整进料收率为8.31/119 = 6.98%，具体结果如表4。

表4 三苯经验产量和收率

项目	经验反应转化率%	产量t/h	对重整进料收率%
苯	99.14	8.31	6.98
甲苯	145.53	18.00	15.13
二甲苯	217.28	20.73	17.42
C9芳烃	194.23	13.93	11.71

该结果与目前重整反应产物收率大致相同，其中苯收率略有上升，C9芳烃收率有所下降，下游各加工单元也不会因此增加加工负荷，不必进行投资改造。从三苯产品结构角度分析，变更后的重整进料增加了产品经济性。

4.2 抽余油产品分析

根据2021年1月~2023年10月重整抽提原料与（C6C7）抽提进料经验系数计算，即产品中抽提进料质量流量与重整原料中C6C7组分质量和的0.85倍相当。抽提进料质量流量为66.93t/h*0.85 = 56.89t/h，其中包含了抽余油、苯、甲苯，则抽余油质量流量为56.89-8.31-18 = 30.58t/h，对应重整进料的收率为25.69%。

抽提进料负荷率超过了设计值（52t/h）109.4%，该抽提单元在2020年大修期间进行过扩能改造，其抽提蒸馏单元三台塔的塔盘均进行过更换，其中抽提蒸馏塔塔盘开孔率达到22%，若继续提高加工量可能会对抽提单元产品质量以及系统稳定性造成影响，需要进一步核算扩能改造的可行性。

抽余油的产量超过了设计值28.087t/h，负荷率为108.8%；按非芳烃蒸馏塔回流比0.4计算，则非芳烃蒸馏塔塔顶回流泵实际流量为42.8t/h，未超过45.5t/h的额定流量，具有可行性。

5 过程管控方案

根据物料计算结果，重整装置加工催化裂解抽余油的方案具有可行性，需要做到以下措施对装置进行管控。

（1）抽提蒸馏单元届时可能达到扩能后设计负荷率的108.8%，达到原设计负荷率的119%，需要特别关注贫、富溶剂泵的负载，避免电机过载。

（2）为保证抽提蒸馏单元正常运行，需要加大环丁砜溶剂的置换频率以及溶剂净化速率以提高溶剂品质，进而提高抽提效率及产品收率。

(3) 变更后的重整进料, 总芳潜数略降而环烷烃上升, C8-烷烃含量上升、C8+烷烃及总含量下降, 在相同的反应可刻度和催化剂活性下, 预计环烷脱氢反应和烷烃脱氢环化反应可能会增加, 而裂化反应以及氢解反应可能会降低, 会增加氢气产量和纯氢产率。需要专业的软件对反应环境进行模拟计算, 评估氢气产量, 对现有再接触及离心机组是否满足工况需求进行评价, 必要时需要进行改造。

(4) 变更重整进料后, 吸热反应增多, 各段反应器尤其是一反温降会大幅上升, 需要重新评估四合一加热炉以及重整进料换热器的热负荷是否满足反应需求。

(5) 变更重整进料后, 苯产量上升、重整抽余油产量上升, 需要关注相关空冷后温度是否满足需求, 夏季高温时可能需要开启水喷淋等辅助冷却措施。

(6) 变更重整进料后, 因裂化反应等催化剂酸性中心为核心的反应有所变化, 需要重新评估注氯量, 以适应新的反应环境。

(7) 因为有新的重整进料加入, 其掺炼比例较大且与被替换进料族组成差距较大, 装置需要重新编写进料中断应急预案, 以避免装置在中断催化裂解抽余油、替换回直馏重石脑油后对催化剂及反应器造成影响。

(8) 催化裂解抽余油因其已经过加氢精制, 因此各项杂质均满足重整进料, 但与乙烯裂解抽余油必须进预加氢反应器原因相同, 其来源工艺为芳烃抽提, 该装置

需定时或根据工况注入含硅消泡剂, 硅油会对重整催化剂造成永久性中毒。因此催化裂解抽余油必须进入预加氢反应器, 但理论上, 不会增加预加氢反应的苛刻度。

(9) 在开始加工催化抽余油过程中, 必须缓慢置换预加氢的直馏重石脑油, 避免对重整反应造成过多的波动。

6 结束语

扩大催化重整原料来源, 一直是各类形式催化重整装置的重要命题, 也是催化重整今后发展的重要方向, 即将更多种、更多样的原料可以通过优化重整催化剂、重整反应工艺等形式更好地进行重整反应, 从而为工厂提供更多的氢气来源, 将更多的石脑油组分转化为芳烃以及高辛烷值汽油组分, 进而更好地实现连续重整装置“炼油-化工转换器”的功能。

本文提到的RTC催化加氢汽油抽余油是RTC催化裂解工艺的产品, 该工艺核心功能就是“油转化”, 提高烯烃和芳烃产率的同时减少传统汽柴油产率。催化裂解抽余油若送入乙烯裂解或直接调和汽油均会增加汽油池的产量, 与“油转化”的宗旨相悖。而送入重整反应会有效降低汽油等油品产量, 增加各类芳烃产品, 提高工厂经济效益, 也有助于催化重整装置增加原料多样性并提高其在炼厂总流程的重要性。

参考文献

- [1]徐承恩. 催化重整工艺与工程[M], 2014(2):02-06.