

研究报告

催化裂解架起了炼油与化工之间的桥梁

李再婷

(石油化工科学研究院, 北京 100083)

[摘要] 催化裂解是以石油中的重油为原料, 用催化方法生产丙烯等基本有机化工原料的技术。在世界上我国首先研究开发了此新工艺及催化剂, 并于1990年成功进行了工业示范。迄今, 国内外已有七套应用该技术的工业装置建成并投产。生产的丙烯等化工原料已分别用来合成了高质量的聚丙烯、聚乙烯及丙烯腈等化学品。目前催化裂解已可应用更重质的原料, 如常压渣油, 并开发出能适合不同原料的多种催化剂。文中重点介绍了应用该技术在泰国建成的一套催化裂解装置的生产情况。

[关键词] 催化裂解; 石油化学工业; 丙烯; 异丁烯

1 前言

预期今后20年丙烯在世界上的需求量将会增加, 其主要推动力是市场对聚丙烯、丙烯腈及酚醛树脂制品的需求。丙烯是仅次于乙烯的石油化学工业的重要原料。当今世界上70%的丙烯由以轻烃为原料的水蒸气裂解法制取。其余部分从炼油厂催化裂化气中回收, 并有少量来自丙烷脱氢及其它加工工艺。

丙烯是蒸汽裂解生产乙烯时的联产品, 其产率约为乙烯产率的一半。由于丙烯需求的增长, 蒸汽裂解已不能满足丙烯与乙烯之间需求的平衡。催化裂解是由中国石化集团公司石油化工科学研究院开发的以重油为原料以生产丙烯为主要目的的新工艺。在生产丙烯的同时, 兼产异丁烯及高辛烷值汽油组分。异丁烯为新配方汽油中醚类含氧化合物的主要原料。催化裂解技术于1990年在济南炼油厂进行了工业示范, 迄今已有7套工业装置建成并投产, 尚有多套正在进行可行性研究。

2 催化裂解技术构思及反应机理

从石油烃类制取乙烯、丙烯等低碳烯烃, 国际上普遍采用以天然气及汽油等轻质原料的水蒸汽裂解技术。水蒸汽裂解为热化学反应, 反应温度在

800℃左右。发展催化裂解技术的主要考虑是采用廉价的重质石油原料, 在催化剂作用下进行裂解反应, 以开创一条用催化方法生产低碳烯烃的新技术途径。

2.1 催化裂解的主要技术构思

(1) 改变传统的原料路线, 用重质石油组分代替轻质石油组分作原料, 扩大原料范围, 降低原料成本。

(2) 以正碳离子机理为主的催化反应, 代替传统的以自由基机理为主的热反应, 在催化剂作用下降低裂解活化能, 使反应温度降低了250℃, 从而使能耗得以降低。

(3) 研制一种具有固体酸的、特定结构和孔道的催化剂, 它能使重质原料一次裂化为汽油和柴油, 并使汽油在催化剂的特定孔道中选择性地二次裂解生成以丙烯为主的低碳烯烃。

(4) 在工艺方面借鉴炼油催化剂流化、连续反应和再生技术, 而不是传统的裂解炉。利用裂解过程沉积于催化剂上的焦炭, 在催化剂再生时燃烧焦炭所产生的热量, 来提供裂解反应所需的热量, 实现反应及再生系统的自身热平衡操作。

(5) 由于反应在较低温度下进行, 减少了产物中杂质的含量, 不需要用传统的深冷分离技术, 也不需要加氢精制即可得到聚合级的丙烯, 从而降低

了装置的投资。

2.2 反应机理

催化裂解反应在酸性沸石催化剂上进行。重质烃类在催化剂的酸性表面上,通过正碳离子反应生成一次产物。一次产物中的不稳定汽油再在择形沸石上进一步进行二次反应。二次反应有裂解反应,也有异构化及氢转移等反应。在二次反应中裂解及异构化反应是需要的。但为了多得丙烯等低碳烯烃产品,需调整工艺操作参数及催化剂配方以控制氢转移反应。催化裂解的二次反应示于图 1。

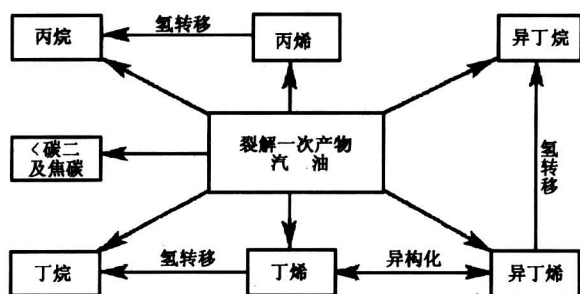


图 1 催化裂解二次反应

Fig.1 Secondary reaction mechanism

3 催化裂解工艺及催化剂

3.1 工艺

催化裂解装置由反应/再生、分馏及气体回收等部分组成。反应/再生系统的流程如图 2 所示。原料由水蒸汽雾化后在催化剂提升管的底部与来自再生器的高温催化剂接触,在提升管内进行反应后,再进入床层反应器进一步进行裂解反应。反应产物经分馏后再进一步分离。沉积焦炭后的待生催化剂流化输送到再生器用空气烧去焦炭。再生后的高温催化剂再循环至反应器,并提供反应所需热量,进行反应及再生系统的热平衡操作。催化剂的流化输送则靠压力平衡来维持。

催化裂解的主要操作参数有:反应温度、再生温度、原料与催化剂的接触时间、催化剂与原料的比值及油气分压等。可根据原料及催化剂的性质和目的产品的要求来优化工艺操作参数。

催化裂解有两种操作模式:催化裂解 I 型以大量生产丙烯为目的;催化裂解 II 型在生产丙烯的同时,兼产异丁烯、异戊烯和高辛烷值汽油。两种模式的催化剂配方有所差异。II 型的操作条件较 I 型为缓和。催化裂解 I 型装置在调整操作参数及催

化剂后可进行 II 型操作。

3.2 原料

催化裂解可应用多种重油原料。在国内外生产装置上使用过的原料有减压馏分油、加氢处理过的减压馏分油、脱沥青油、脱油蜡、焦化重油及常压渣油等。

3.3 催化剂

催化裂解催化剂设计配方的特点是:高基质活性使重油原料先进行一次裂化;在改性的五员环中孔沸石上进行一次裂化产物——汽油馏分的二次裂化;具有高异构化反应和低氢转移反应的性能。此外,作为流化循环输送催化剂,还具有良好的流化及抗磨损性能。催化裂解催化剂系列由石油化工科学院研制,在齐鲁石油化工公司催化剂厂制造。催化剂品种及其特点列于表 1。

表 1 催化裂解催化剂

Table 1 DCC catalyst characteristics

名称	特点
CHP-1	高堆比、高丙烯选择性
CHP-2	中堆比、高丙烯选择性
CRP-1	高水热稳定性
CRP-S	活性略低,开工用新鲜催化剂
CIP-1	高活性及高重油转化能力
CIP-2	高活性、高重油转化能力、抗重金属
CIP-S	活性略低,开工用新鲜剂、抗重金属

4 工业实践

催化裂解工业应用情况列于表 2。低碳烯烃

表 2 催化裂解工业装置

Table 2 DCC commercial units

地点	m (处理量) / (kt·a ⁻¹)	开工日期	装置类型	原料*
济南	60	1990-11	I	VGO+DAO
济南	150 (扩大)	1994-06	I 及 II	VGO+DAO
安庆	500	1995-03	I	VGO+CGO
大庆	120	1995-05	I	VGO+ATB
泰国	750	1997-05	I	HVGO+WAX+ATB
荆门	800	1998-09	II	VGO+VTB
沈阳	400	1998-10	I 及 II	VGO+VTB
锦州	300	1999-09	I 及 II	ATB

* VGO——减压馏分油; DAO——脱沥青油; CGO——焦化蜡油; ATB——常压渣油; WAX——石蜡; VTB——减压渣油; HVGO——加氢减压馏分油

产率列于表 3。从表 3 中可看到催化裂解可加工多种重油原料。反应温度在 530~565℃ 之间，远比水蒸汽裂解的 800℃ 要低。丙烯的产率与原料性质有关，如使用石蜡基原料，丙烯产率 w_p 为 23%，异丁烯产率 w_{ib} 为 6.9%。使用中间基原料时，烯烃产率略低。

表 3 催化裂解低碳烯烃产率

Table 3 DCC gaseous olefins yields

炼厂	大庆	安庆	TPI	济南	济南
操作模式	I 型	I 型	I 型	I 型	II 型
原料	石蜡基油	中间基油	阿拉伯油	中间基油	中间基油
	VGO+ATB	VGO	HVGO+DAO+WAX	VGO+DAO	VGO+DAO
反应温度/℃	545	550	565	564	530
烯烃产率/%					
w_e (乙烯)	3.7	3.5	5.3	5.3	1.8
w_p (丙烯)	23.0	18.6	18.5	19.2	14.4
w_b (丁烯)	17.3	13.8	13.3	13.2	11.4
其中 w_{ib} (异丁烯)	6.9	5.7	5.9	5.2	4.8
w_{ip} (异戊烯)	—	—	—	—	5.9

5 TPI—向国外出售专利技术的第一套催化裂解装置

泰国石油化学工业公司的催化裂解装置于

1997 年 5 月投产。该装置采用石油化工科学研究院专利技术 & 设计基础，由美国石伟工程公司进行工程设计。

该装置的反应/再生及分馏系统与炼油中的催化裂化类同。其设备的主要区别是催化裂解装置反应部分除了提升管反应器外，在提升管出口处增加了一个床层并增加了分馏塔的气相部分。液体产品中的粗汽油经选择性加氢以饱和少量的双烯，而裂解汽油的辛烷值仍可保留。

裂解主要产品——丙烯的精制，包括脱除各种硫化物 (H₂S、硫醇及 COS 等)，砷化物及水等杂质。丙烯的分离包括一个脱乙烷塔和丙烷丙烯精馏塔。经过精制及分离后达到了聚合级丙烯的规格。由于该厂在附近已建立了一个蒸汽裂解制乙烯的装置，故催化裂解的乙烷/乙烯并入乙烯装置进一步分出乙烯。TPI 催化裂解装置及其配套设施的流程示意图 3。

TPI 催化裂解装置开工时应用活性较低的 CRP-S，以防止新鲜催化剂活性过高而造成碳堆积等不良影响。运转过程的补充剂则用正常运转用催化剂 CRP-1。当系统中催化剂基本上为 CRP-1 时进行标定，并和开工初期作了比较。产品产率及汽油辛烷值列于表 4。

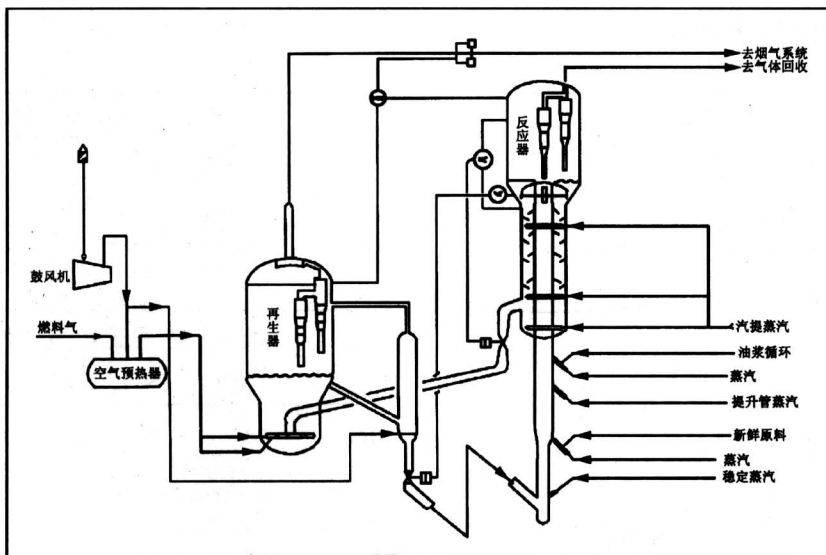


图 2 催化裂解 I 型工艺流程

Fig.2 DCC type I process flow diagram

两次标定的丙烯产率分别为 17.4% 及 18.5%，均超过了 16.7% 的设计值。汽油辛烷值很高，研究法 (RON) 及马达法 (MON) 分别达到 99 及 85 左右。总丁烯中的异丁烯比例达到了热力学平衡值，两次标定均为 44%。异丁烯可作为高辛烷

值汽油组分——甲基叔丁基醚的原料。

用催化裂解汽油可调合成低苯及低芳烃含量的新配方汽油。泰国 TPI 厂用催化裂解汽油调合的 97 号无铅汽油的两个配方及其性质分别列于表 5 及表 6。

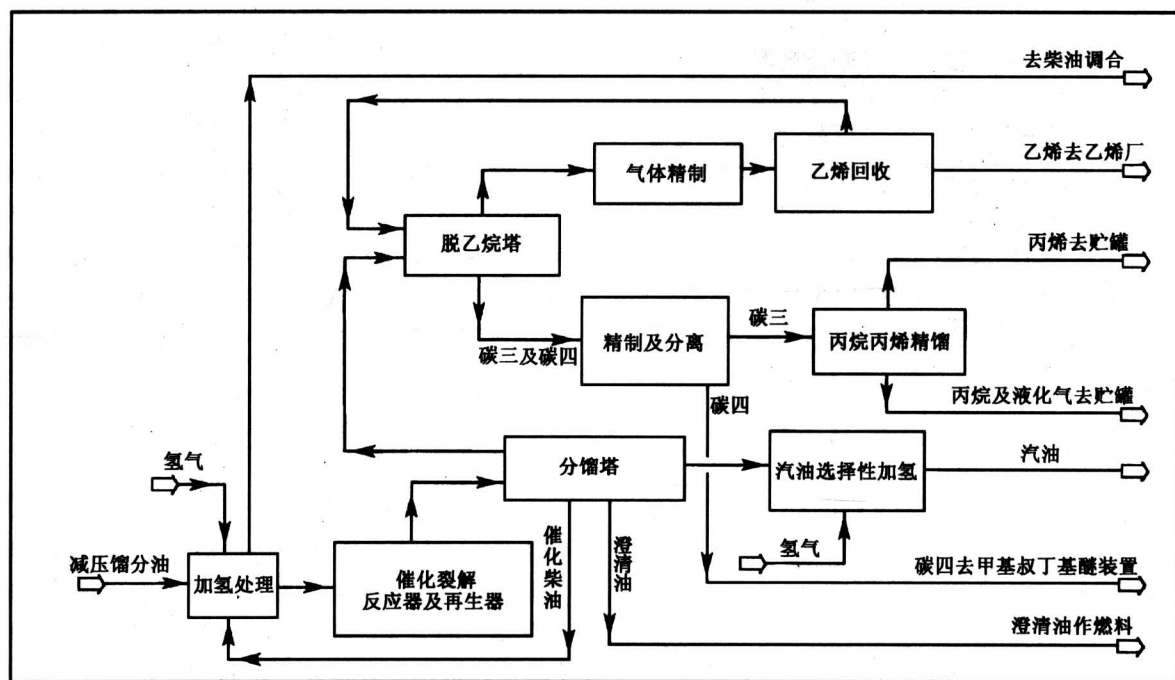


图3 TPI 催化裂解装置及其配套设施

Fig.3 TPI DCC plant & integration block flow diagram

表4 TPI 催化裂解装置产率^[1,2]

Table 4 Products yields of TPI DCC plant

标定日期	1998	1997
原料	加氢 VGO (阿拉伯) + 6.5% DAO + 11% WAX	加氢 VGO (阿拉伯) + 7% WAX
催化剂	CRP-1	20% CRP-1, 80% CRP-S
反应温度/°C	565	559
产率/%		
$w_{C_2^-}$ (碳二以下烃)	11.6	10.3
$w_{C_{3,4}}$ (碳三、碳四烃)	41.5	40.0
$w_{C_5^+}$ (碳五以上烃)	35.7	31.9
汽油辛烷值		
RON (研究法)	98.5	99.3
MON (马达法)	85.3	85.3
烯烃产率/%		
w_e (乙烯)	5.3	5.1
w_p (丙烯)	18.5	17.4
w_b (丁烯)	13.3	11.0
其中 w_{ib} (异丁烯)	5.9	4.8

表5 97号无铅汽油配方^[3]

Table 5 Formulations of RON 97 unleaded gasoline

组分	辛烷值 RON	蒸汽压 RVP	w_a (芳烃) %	w (质量分数)/%	
				配方1	配方2
催化裂解汽油	99	9	38	85	65
重整油	100	3.5	68	0	15
烷基化油	81	13.5	3.5	5	6
甲基叔丁基醚	120	8.4	0	6	8
直馏汽油	50	1.5	10	4	6

表6 97号无铅汽油性质^[3]

Table 6 Properties of RON 97 unleaded gasoline

性质	配方1	配方2
密度/($g \cdot cm^{-3}$)	0.7452	0.7498
研究法辛烷值 (RON)	98.2	97.4
马达法辛烷值 (MON)	84.2	85.5
w_a (芳烃含量)/%	34.6	34.3
蒸汽压 (RVP)	8.1	8.9
沸程/°C		
初馏点	36.8	39
10%	48.7	51.2
50%	73.3	81.8
90%	167.8	155.2
干点	197	193.1

目前 TPI 催化裂解装置已满负荷运转，并在原料中掺入 1/3 的常压渣油。虽然原料更重，但丙烯产率仍能达到设计值。

6 结论

催化裂解作为以重油为原料生产丙烯等低碳烯烃的新工艺，已受到石油化工界的重视。由于工程上可借鉴炼油催化裂化装置的经验，易于建设且操作灵活。它可以变换操作模式，最大量地生产丙烯，或生产新配方汽油所需高辛烷值组分，以适应炼油及化工市场多变的需求。催化裂解技术被国际石油化工界誉为架起了炼油工业与化学工业之间的

桥梁。

参考文献

- [1] Fu A, Hunt D, Bonilla J, et al. Deep catalytic cracking plant produces propylene in Thailand [J]. Oil & Gas Journal, 1998, (1): 49
- [2] Fu A, Hunt D. The DCC operations update [C]. Third FCC Forum of Stone Webster Engineering Corporation, The Woodlands, Texas, 1998
- [3] Fu Andrew H C. Deep catalytic cracking operation in Thai Petrochemical Industry Co. Ltd. [C]. Asia - Pacific FCC Technology, Shandong, China, 1999

Deep Catalytic Cracking Technology Bridging Petroleum Processing with Chemical Industry

Li Zaiting

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

[Abstract] Deep catalytic cracking (DCC) is a novel technology for producing basic organic raw material, especially propylene, from heavy oil. Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC developed the process and catalyst, and a commercial demonstration was successfully completed in 1990 at Jinan Refinery, China. Up to now, 7 units have been constructed and put into production worldwide. The low carbon olefins produced have been further synthesized to high quality polypropylene, polyethylene, acrylonitrile and other chemicals. Currently, the feedstock has been extended to atmospheric residue and tailor-made catalysts are available. The commercial experience of the first DCC plant outside China, TPI DCC in Thailand, is presented.

[Key words] deep catalytic cracking; petrochemical industry; propylene; isobutylene

磁悬浮列车与轮轨列车的比较

朱镕基总理在 1998 年 6 月的两院院士大会上曾提出我国发展高速铁路的问题。为此中国工程院机械与运载工程学部就“磁悬浮高速列车与轮轨高速列车的技术比较和分析”专题进行了研究。近 30 位院士和专家通过调查研究，对于两种技术的优缺点和发展有了进一步认识：建设京沪高速铁路是我国发展高速铁路的首选，无论从综合运输体系中各种运输方式协调发展的角度看，还是从京沪经济区的发展需求来看，都是如此；轮轨高速技术从国际上看，既是成熟技术，又是正在不断发展中的高、新技术，在京沪线上采用轮轨技术方案是可行的，但

由于其技术难度大，我国尚无实践经验，故应统一规划，充分论证，分段实施，加强管理，确保建设的高质量；磁悬浮高速列车有可能成为 21 世纪地面高速运输新系统，具有明显的技术优势，因目前世界上尚未建成商业运营线，所以至少在近 10 年内，不能在京沪全线采用磁悬浮列车方案进行工程建设。但应加强研究开发，组织精干队伍，加大投资强度，突破关键技术，在合适的地段建设一段试验运行线，以取得工程和运行经验，为我国今后发展长距离高速磁悬浮列车商业运营线打下基础。

(李仁涵)