

催化裂解装置液化气收率对经济效益的影响

李娜 (抚顺矿业集团有限责任公司工程技术研究中心, 辽宁 抚顺 113000)

摘要: 我国是原油进口大国, 但我国油母页岩储备丰厚, 因此页岩油深加工为国家能源战略储备提供了一条新途径。页岩油作为天然石油的补充能源, 有着巨大的市场前景和经济效益。抚顺矿业集团有丰富的油母页岩储量, 油母页岩加工技术国内领先, 利用干馏技术每年可生产约 45 万 t 页岩油。远东页岩炼化公司的建设是抚顺矿业集团油母页岩产业链的延伸, 在把页岩油转变为清洁型能源的基础上, 进一步进行深度加工, 最终生产出各类高附加值的化工产品。本文针对远东炼化公司催化裂解装置不同的产品收率对公司经济效益的影响, 提出合理的调整方案确保公司生产运行取得最大收益。

关键词: 液化气; 收率; 催化剂; 渣油; 经济效益

0 引言

随着世界经济的发展, 石油的消耗量迅速增加, 石油资源日趋紧张。据现有探明的石油储量来看, 全球石油资源只能维持约 40 年左右的开采, 因此, 寻找可替代能源已引起全球各国的普遍关注。地球上油页岩储量大大超过天然石油的储量, 在石油资源紧缺的背景下, 沉寂多年的油页岩受到了各国的重视, 油页岩的开发和利用成为研究的热潮^[1]。

远东页岩炼化有限责任公司采用国内外成熟的加氢精制工艺、多产丙烯的催化裂解技术、成熟可靠的气分和 MTBE 技术, 把页岩油进一步进行深度加工, 最终生产出各类高附加值的化工产品。

1 装置简介

1.1 全厂工艺流程简介

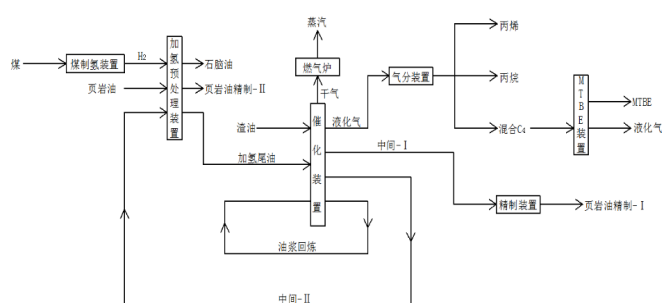


图1 全厂主要装置流程示意图

页岩油全馏分与煤制氢装置产出的氢气一起进入加氢预处理装置, 经过加氢预饱和与加氢精制, 产出少量石油脑、页岩油精制-II和加氢尾油。加氢尾油与渣油混合作为原料进到催化裂解装置, 产出干气、液化气、中间-I、中间-II和油浆。干气作为燃气炉的原料为全厂提供部分蒸汽; 液化气至气分装置, 产出丙稀、丙烷和混合C₄; 混合C₄和外购甲醇至

MTBE装置, 产出MTBE和产品液化气; 中间-I至加氢精制装置, 产出页岩油精制-I; 中间-II回加氢预处理装置; 油浆全部回炼。具体流程图见图1。

1.2 催化裂解装置介绍

远东炼化公司催化裂解装置采用中国石油大学两段提升管催化裂化多产丙烯技术(TMP), 该技术特点为组合反应器和分级进料技术、催化剂接力, 裂解汽油轻馏分循环裂化; 混合C₄回炼; 油浆循环裂化。一段进新鲜催化裂解原料, 在相对缓和的条件下, 多产丙烯和高烯烃含量的汽油; 二段进行高烯烃含量汽油的回炼(可以是全馏分, 也可以是轻汽油)和进回炼油、回炼油浆, 两者采用组合进料, 反应在相对苛刻的条件下进行。两段多产丙烯, 同时会生成大量的丁烯, 在丁烯没有好的出路的情况下, 还可以进行这部分产物的回炼, 从而进一步增产丙烯。

2 全厂物料平衡

按照公司试生产至今的实际生产情况和设计阶段的产品分布, 针对催化装置液化气不同收率对全厂物料平衡进行计算, 不同液化气收率分别为20%、26%、30%和38%, 具体物料平衡详见表1。

表1 物料平衡表

一、原料	液化气收率 20%		液化气收率 26%		液化气收率 30%		液化气收率 38%	
	总量, 万 t	原料占, %	总量, 万 t	原料占, %	总量, 万 t	原料占, %	总量, 万 t	原料占, %
页岩油	38.41	73.55	40.49	75.85	41.18	76.47	43.95	79.65
渣油	12.96	24.82	11.79	22.09	11.40	21.17	9.83	17.81
甲醇	0.85	1.63	1.10	2.06	1.27	2.36	1.40	2.54

合计	52.23	100	53.38	100	53.85	100	55.19	100
二、产品	总量, 万 t	收率, %	总量, 万 t	收率, %	总量, 万 t	收率, %	总量, 万 t	收率, %
石脑油	1.32	2.52	1.34	2.51	1.36	2.53	1.40	2.54
页岩油精制 IIa	14.94	28.60	14.29	26.77	14.10	26.22	13.28	24.06
页岩油精制 IIb	10.35	19.82	9.65	18.08	9.51	17.67	8.67	15.70
页岩油精制 I	11.04	21.14	11.04	20.68	10.00	18.60	10.14	18.37
页岩油精制 III	1.39	2.65	1	2.60	1.39	2.58	0.74	1.35
丙烯	2.98	5.71	3.83	7.18	4.42	8.22	6.78	12.28
丙烷	0.54	1.04	0.70	1.30	0.80	1.49	1.00	1.82
MTBE	2.11	4.05	2.72	5.09	3.14	5.83	3.47	6.29
液化气	1.85	3.53	2.47	4.63	2.85	5.29	3.02	5.48
合计	46.51	89.05	47.42	88.84	47.58	88.43	48.50	87.88

催化装置在前几个运行周期中可实现 83% 设计总液收, 但与设计液化气收率 38%、汽油收率 29%、柴油收率 16% 相比, 实际生产中液化气收率为 20%、汽油收率为 32%、柴油收率为 31%, 与设计偏差较大。

3 不同液化气收率下的经济效益对比

根据表 1 物料平衡, 按照 2021 年 1-5 月原料和产品市场平均价格计算原料消耗费用和产品年产值, 详见表 2。

表 2 原料消耗和年产值表

一、原料消耗	不含税单价, 元 /t	原料总价格, 万元			
		液化气收率 20%	液化气收率 26%	液化气收率 30%	液化气收率 38%
页岩油	2631	101062	106521	108355	115648
渣油	2856	37027	33682	32558	28088
甲醇	1931	1650	2121	2452	2709
合计, 万元		139739	142324	143365	146445
二、产品产值	不含税单价, 元 /t	总产值, 万元	总产值, 万元	总产值, 万元	总产值, 万元

石脑油	3504	4621	4701	4766	4912
页岩油精制 IIa	3735	55787	53371	52681	49591
页岩油精制 IIb	3735	38664	36039	35511	32371
页岩油精制 I	4071	44940	44941	40727	41263
精制 III	2531	3508	3508	3508	1883
丙烯	6607	19691	25312	29231	44773
丙烷	3777	2045	2629	3036	3790
MTBE	4178	8831	11352	13110	14500
未反应 C ₄	3367	6212	8325	9585	10174
总产值, 万元		184299	190178	192155	203257
产值 - 原料, 万元		44560	47854	48790	56812

通过表 1 和表 2 可以看出, 随着液化气收率的增加, 高附加值的化工产品丙烯、丙烷、MTBE 和液化气的产量随之增加, 产品产值随之增加。液化气收率为 20% 时, 产品年产值与原料费用差值为 44560 万元, 液化气收率为 26% 时差值为 47854 万元, 液化气收率为 30% 时差值为 48790 万元, 液化气收率为 38% 时差值为 56812 万元。随着液化气收率的不断提高, 高附加值产品丙烯产量增加, 产值不断增加。

4 催化裂解装置产品分布与设计偏差的原因

催化装置未达到设计收率要求主要原因为:

一是现有反应器设计形式导致一段反应器反应时间短, 单程转化率相对较低, 液化气和丙烯产量偏低; 进而导致二段反应器需要承担较高的二次重油 (回炼油和油浆) 和轻汽油的加工量, 影响二段反应器的反应效果。使得整个催化裂化装置的液化气产率偏低, 油品产率偏高。

二是受外购渣油质量影响。催化装置从 2017 年开工以来, 一直存在原料不稳定的问题, 使得催化装置不能正常运行。我厂所购买的渣油裂解性能不足, 重金属、盐含量超标导致生产三至四个月催化剂就会出现中毒问题, 产气量低, 在需要喷燃烧油时, 反应器还有结焦现象, 对产品收率有一定影响。

三是催化剂问题, 我厂催化剂是由中国石油大学与齐鲁催化剂按 1:1 的比例配合使用, 这两种催化剂

都是针对原油开发的,对于加氢后的尾油可以说是首次工业化使用,与中试的产品收率可能存在偏差。

四是设计的产品收率与实际有较大偏差,目前国内同类装置几乎没有能达到 38% 液化气收率的装置,而我们设计催化装置的液化气收率达到 38%,这在实际生产装置没有实现过。经过公司多次调研,在更换原料与催化剂后液化气收率初步可达到 26%,再不断通过调整催化剂配方,最终实现 30% 的收率,提高产品产值。

5 提高催化裂解装置液化气收率的解决方案

5.1 原料问题

催化裂解催化剂最怕重金属污染,尤其是金属钒,原料里的钒超过 1ppm,催化剂就会被破坏,液化气收率就会降低。我公司加工的渣油油品成分混乱、质量差,掺炼后导致催化剂里含有大量的钒,还有镍,钙,铁等重金属,破坏了催化的分子筛结构,机械强度也被破坏了,催化剂性能变的非常差,导致液化气收率降低,催化剂细粉大量增加,影响装置的稳定生产。

市场上很难买到合格的渣油,且市场不稳定,渣油性质不能保证,对装置影响大。日后开工要解决外购渣油质量问题,只能找到大的生产厂家寻求长期合作,与渣油厂家签订长期供应合同,以保证原料性质的稳定。

5.2 催化剂问题

公司要根据实际生产和加工原料的性质,去寻求适合本装置的催化剂,不能只局限于现有催化剂。催化剂的选型和配比要根据实际生产去调整,并同国内知名催化剂生产厂家多交流。国内主要的催化裂解催化剂如下:

中国石化石油化工科学研究院、洛阳工程建设公司、巴陵石化分公司 2011 年研发出了掺炼渣油原料的 DCC 专用催化剂 RMMC-1。试验表明,RMMC-1 催化剂具有较高的重油转化能力和高丙烯产率,产品性能和各项指标均达到产品要求^[2]。

MMC-1 催化剂的液化气产率高,乙烯产率由 2.63 增加到 3.06,丙烯产率由 15.63% 增加到 16.94,裂解汽油中烯烃质量分数由 23.78% 降低为 21.90,说明 MMC-1 催化剂具有多产低碳烯烃,特别是丙烯并降低裂解汽油烯烃的能力^[3]。

石油化工科学研究院开发的高丙烯选择性催化裂解催化 MMC-2 在工业应用中催化剂的液化气产率高,液化气中的丙烯体积分数增加约 5%,丙烯产率增加

约 2.6%;汽油中的烯烃质量分数下降 4~8%,辛烷值略有增加,汽油质量有所改善;装置总液收相当,经济效益显著^[4]。

以大庆常压渣油(AR)为原料,采用两段提升管催化裂解多产丙烯(TMP)技术,应用 LCC-200 催化剂,在一段提升管回炼混合 C₄,二段提升管回炼轻汽油的情况下,丙烯的收率和总液收分别达到 19.64% 和 81.57%;干气收率仅为 4.68%,其所含乙烯质量分数为 45.93% 是制乙苯的理想原料;稳定汽油产品的研究法辛烷值为 96.5。轻柴油收率仅为 13.36%^[5]。

6 结论

催化装置因渣油质量和催化剂问题,导致催化装置产品分布与设计偏差较大。为实现企业转型发展,充分利用自有有限的页岩油资源,最大量增产丙烯等化工原料,实现区域优化,增加企业经济效益。日后开工要解决好所采购渣油的质量问题,以保证原料性质的稳定;根据实际生产去调整催化剂的选型和配比,并同国内知名催化剂生产厂家多交流。经过公司多次调研,在更换原料与催化剂后液化气收率初步可达到 26%,再不断通过调整催化剂配方,尽量减少汽油、柴油收率,最终实现 30% 的收率,多产化工产品,以达到优化产品结构并提高产品附加值的目的,实现装置经济效益最大化。

参考文献:

- [1] 曲涛.页岩油加氢精制及掺炼劣质催化柴油工艺研究[J].石油化工,2019,48(7):694-700.
- [2] 刘毅.“高掺渣油比催化裂解催化剂的开发”通过中国石油化工股份有限公司技术鉴定[J].石油炼制与化工,2011,42(10):1.
- [3] 杨义华,谢朝钢,王鹤洲,吴小平.高丙烯选择性催化裂解催化剂 MMC-1 的工业应用[J].石油炼制与化工,2007,38(1):24-26.
- [4] 余达荣.高丙烯选择性催化裂解催化剂 MMC-2 的工业应用[J].石油炼制与化工,2004,35(10):1-4.
- [5] 李春义,徐占武,姜国骅,丁海中等.两段提升管催化裂解多产丙烯技术的工业试验[J].石化技术与应用,2008,26(5):436-441.

作者简介:

李娜(1986-),女,汉族,辽宁抚顺人,硕士研究生,注册安全工程师,中级化学工艺工程师,从事页岩油深加工项目研究工作。