



## 专题论述

## 我国催化裂化工艺技术进展

许友好\*

中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083

\*通讯作者, E-mail: xuyouhao.ripp@sinopec.com

收稿日期: 2013-07-14; 接受日期: 2013-08-30; 网络版发表日期: 2013-11-01

doi: 10.1360/032013-233

**摘要** 自我国第一套流化催化裂化装置于1965年实现工业化以来,先后开发出沸石催化剂-提升管催化裂化、渣油催化裂化、催化裂解、变径串联提升管催化裂化和正在开发的高选择性催化裂化;经历了催化裂化装置从无到有,技术水平由低到高,装置规模和加工能力从小到大,研究思路从跟踪模仿到自主创新,取得了巨大的成就,已跻身国际先进水平.到目前为止,全国催化裂化装置总加工能力已达到近150 Mt/a,其中渣油占催化裂化总进料约40%,所生产的汽油和柴油组分分别占全国汽油和柴油成品总量的70%和30%左右,所生产的丙烯量约占全国丙烯总产量的40%.同时,此催化裂化装置还可为烷基化装置和醚化装置提供原料.这些成果对我国炼油行业加工重质原料、提高轻质油收率和改善产品质量,进而提高经济效益起着举足轻重的作用.

**关键词**流化催化裂化  
提升管  
变径串联提升管  
催化裂解  
高选择性催化裂化

## 1 引言

20世纪50年代以来,我国催化裂化工艺技术取得了跨越式发展,催化裂化装置实现了从无到有,研究方式实现了从跟踪模仿到自主创新的转变.到目前为止,国内催化裂化工艺技术水平处于国际先进水平,已有150多套不同类型的催化裂化装置建成投产,处理量已接近150 Mt/a,其中渣油含量占40%.从我国催化裂化技术发展历程来看,1965年实现了催化裂化工艺的工业化,催化裂化技术的开发处于起步阶段,典型的成就是建立石油二厂0.6 Mt/a密相输送流化催化裂化装置,实现了从无到有的质的飞跃;1971~1985年开发渣油催化裂化技术,催化裂化技术的开发处于跟踪阶段<sup>[1]</sup>,典型的成就是沸石催化剂的提升管催化裂化工艺的开发、快速流化床烧焦罐再生技术的开发和渣油催化裂化工艺技术的开发;1986~1990年开始进行催化裂解技术的开发,标志着我国催化裂化技术开发进入自主创新阶段<sup>[2, 3]</sup>;随后,1998

年开发了MIP工艺技术,并迅速得到大范围应用<sup>[4, 5]</sup>;2007年又开发了IHCC/HSCC技术,现正处于工业试验前期<sup>[6]</sup>.

从我国催化裂化工艺由无到有的发展经验来看,真正实现完全自力更生开发催化裂化技术,闯出一条独特的具有中国特色的发展,有3个重要因素<sup>[7]</sup>:第一重要因素是必须有一个强有力的领导核心,能够高效地组织各方面的力量,因而自开始阶段即能从工艺研究、工程设计与施工、关键设备制造和装置生产几方面齐头并进地同时展开工作,从而节省大量的时间,迅速达到较高的技术水平;第二重要因素是在关键的技术节点上必须有领军人物,如我国早期催化裂化工艺设计领军人物陈俊武院士、工艺研究与开发领军人物武宝琛博士、催化剂研究与开发领军人物闵恩泽院士,这3位杰出的科学家为我国催化裂化技术发展做出了杰出贡献,在其带领下,形成了强有力的研究开发和工程设计团队;第三重要因素是无数技术人员和生产操作人员的无私奉献.在自主

创新阶段, 科技人员的个人素质在寻找正确的研究方向上已上升为第一重要因素, 行政干预可能起到相反的作用. 爱因斯坦总结自己的科学生涯经验后感叹到: 提出一个问题往往比解决一个问题更重要, 解决一个问题也许仅是一个数学或实验上的技能而已, 而提出新的问题, 新的可能性, 从新的角度看旧的问题, 却需要创新性的想象力, 并标志着科学的真正进步. 侯祥麟曾经指出: 大的创新必须有新的思维, 光靠号召、光靠投入不见得就能引出新的思维来; 至于要靠领导确定任务, 企图用行政命令加以实现, 得到创新, 恐怕只会起到相反的效果<sup>[8]</sup>.

## 2 密相流化床催化裂化工艺

1941年2月11日, 流化催化裂化工艺正式诞生, 随后开发出第二代、三代催化裂化技术, 1952年开发出第四代流化催化裂化技术. 我国的第一套密相流化催化裂化装置于1962年开始设计, 1965年5月5日第一套0.6 Mt/a 同高并列式密相流化催化裂化装置在抚顺石油二厂建成投产, 其在处理能力、产品收率和产品质量等方面均达到了设计目标, 顺利地实现了试生产一次成功. 这表明这套完全由国内自行设计、自行制造设备、自行施工的催化裂化装置设计是先进的, 设备制造的质量是可靠的, 工程质量是优良的. 这是在石油部卓有成效的组织下, 调动了石油部内部各方面的力量, 开展石油部内外单位的大力协作, 加速了科研、设计、设备试制及必要的国外订货、施工建设和生产准备等一系列工作的步伐, 在短短的3年时间内实现了从无到有的质的飞跃. 这套催化裂化装置的建成和投产标志着我国炼油工业达到了一个新阶段, 大大缩短了我国与西方发达国家在炼油领域的差距, 为我国随后全面发展炼油新工艺、新技术提供了宝贵的经验, 同时也推动了我国炼油工业的设备和仪表制造技术的快速发展.

密相流化催化裂化反应-再生系统设备主要包括反应器和再生器, 两者并列安装于构架上, 底部用U形管相连接, 如图1所示. 新鲜原料和回炼油混合后进入加热炉加热至300~330℃, 然后送到反应器的进料喷嘴, 在蒸汽雾化下喷入稀相提升管, 与来自再生器的催化剂接触, 发生气化和反应, 随后油气和催化剂一起从进料弯管被送到密相流化床反应器床层内, 继续进行反应, 此时油气线速约为1.2 m/s. 大约

25%~30%的裂化反应在稀相提升管中进行, 其余的在密相流化床反应器中完成. 反应后的油气携带部分催化剂以约0.8 m/s的线速流过稀相床, 其中大部分催化剂自由沉降下来; 油气仅携带3~4 kg/m<sup>3</sup>的催化剂进入旋风分离器, 由于离心力作用, 大部分催化剂被回收下来, 仅有少量的粉尘被油气带到分馏系统. 反应过程生成的焦炭, 沉积在催化剂的表面和孔隙中. 此外, 催化剂颗粒之间和表面还吸附了很多油气, 因此, 此时催化剂必须首先进行汽提, 然后进行再生. 汽提段位于流化床反应器下部, 内部设有多个层人字挡板, 催化剂沿人字挡板均匀下降, 同时与上升的水蒸气相接触, 80%~90%的油气随同水蒸气回到反应器. 含有焦炭和少量油气的催化剂(称为待生催化剂, 简称待生剂)进入待生催化剂U形管, 采用密相输送方法送入再生器. 待生催化剂沿待生催化剂U形管流到密相提升管, 在增压风提升下, 进入再生器分布板上部, 再与主风接触, 进行烧焦. 烧焦后的催化剂(称为再生催化剂, 简称再生剂)从密相床层顶部进入溢流管, 又采用密相输送方法通过再生催化剂U形管返回到稀相提升管, 与反应原料油接触. 烧焦产生的烟气, 带着部分催化剂离开密相床, 烟气经过稀相床, 由于催化剂自由沉降, 烟气仅携带15~20 kg/m<sup>3</sup>的催化剂进入旋风分离器, 大部分催化剂被旋风分离器回收下来, 烟气仅带少量催化剂从烟囱排

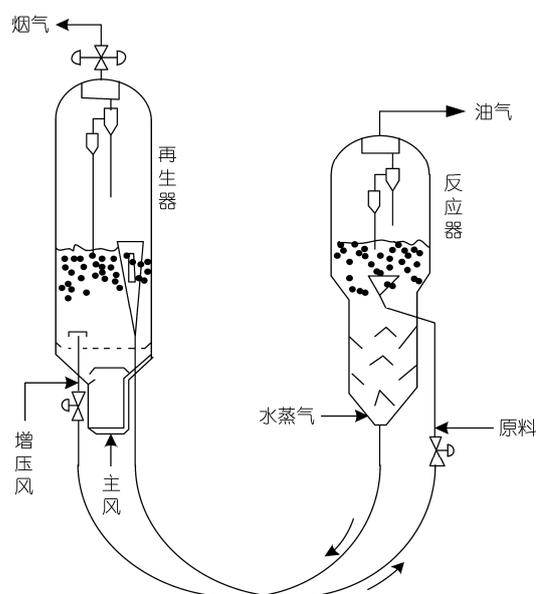


图1 密相床催化裂化反应-再生系统示意图

表1 不同类型反应器催化裂化装置典型的产物分布及产品性质

反应器类型		密相流化 <sup>a)</sup>	提升管 <sup>a)</sup>	变化幅度	提升管 <sup>b)</sup>	变径提升管 <sup>b)</sup>	变化幅度
催化剂		无定形硅铝	沸石		沸石	沸石	
大庆蜡油性质	密度(20 °C, g/cm <sup>3</sup> )	0.8410	0.8722		0.8967	0.8966	
	残炭(%)	0.15	0.13		4.0	4.68	
操作条件	反应(提升管出口)温度(°C)	467	493	+26	515	497	-18
	回炼比(%)	100	82	-18	5.5	1.15	-4.35
产率分布(%)	干气	1.48	1.42	-0.06	3.79	2.88	-0.91
	液化气	11.6	10.92	-0.68	15.44	14.63	-0.81
	汽油	44.20	49.63	+5.43	44.14	49.28	+5.14
	柴油	35.50	31.30	-4.20	22.57	21.22	-1.35
	油浆				4.64	3.04	-1.60
	焦炭	6.00	5.35	-0.65	8.92	8.64	-0.28
	损失	1.22	1.38		0.50	0.31	
	合计	100.00	100.00		100.00	100.00	
转化率		64.50	68.70	+4.20	72.79	75.74	+2.95
	总液收	92.34	92.65	+0.31	82.15	85.13	+2.98
汽油性质	烯烃	54.8	29.6	-25.2	43.1	34.3	-8.8
	芳烃	8.4	10.6	+2.2	/	14.8	
	MON	82.2	77.3	-4.9	79.2	80.2	+1.0

a) 抚顺二厂第一套装置的标定数据; b) 高桥分公司渣油催化裂化装置标定数据

入大气中。再生器烧焦所用的空气由主风机供给, 大部分空气分成两路进辅助燃烧室, 以较高的线速通过分布板小孔, 进入再生器密相床层, 与催化剂接触进行烧焦; 少量的空气经增压机增压, 增压后送到密相提升管, 作提升空气用。密相流化催化裂化装置加工大庆蜡油时典型的产物分布和汽油产品性质列于表 1<sup>[7]</sup>。

兰州炼油厂于 1965 年 12 月建成了我国第一套 3 kt/a 的微球催化剂生产装置, 生产出合格的微球催化剂。随后, 微球催化剂应用于我国第一套催化裂化装置, 并取得满意的工业应用结果。随着催化裂化装置的增多以及加工能力的增加, 1970、1976 和 1978 年相继在长岭炼油厂、齐鲁石化公司催化剂厂和石油六厂建成投产年产分别为 6、4.5 和 2 kt 的微球催化剂生产装置, 从而形成了我国 4 个裂化催化剂制备基地<sup>[9]</sup>。

### 3 沸石催化剂的提升管催化裂化工艺的开发

#### 3.1 沸石催化剂的提升管催化裂化工艺的开发

20 世纪 60 年代中期, 由美国石油公司首先成功开发了沸石催化剂的提升管催化裂化工艺。与密相流化床催化裂化工艺相比, 其具有轻质油收率高(尤

其是汽油产率大幅度增加)、生产方案灵活等优点, 从而很快地取代了密相流化床催化裂化工艺, 为沸石催化剂工业应用提供更加适宜的反应器。石油化工科学研究院于 1973 年建成了一套处理量为 0.24 t/d 的中型提升管催化裂化装置, 并在这套中型装置上进行了多种沸石催化剂和不同类型的原料油评价试验, 为大型工业化提升管催化裂化装置的设计和开工提供了有用的工艺设计基础数据。在取得满意的试验结果和工业装置所需的设计基础数据后, 石油化工科学研究院与玉门石油管理局炼油厂、石油化工规划设计院等单位合作, 于 1974 年 8 月首先将玉门炼油厂 0.12 Mt/a 同高并列装置改造成我国第一套高低并列式提升管催化裂化装置, 取得满意的工业试验结果, 其反应-再生部分工艺流程如图 2 所示。随后, 石油化工科学研究院与石油化工规划设计院、抚顺石油二厂合作, 将抚顺石油二厂的流化床催化裂化装置改造成提升管催化裂化装置, 使其处理能力提高到 0.9 Mt/a, 沸石催化剂的提升管催化裂化装置加工大庆蜡油时典型的产物分布和汽油产品性质见表 1。此后, 国内所有的改造或新建的催化裂化装置均采用提升管反应器, 迄今已有上百套提升管催化裂化装置。与此同时, 进行了稀土 X 型沸石催化剂的研究

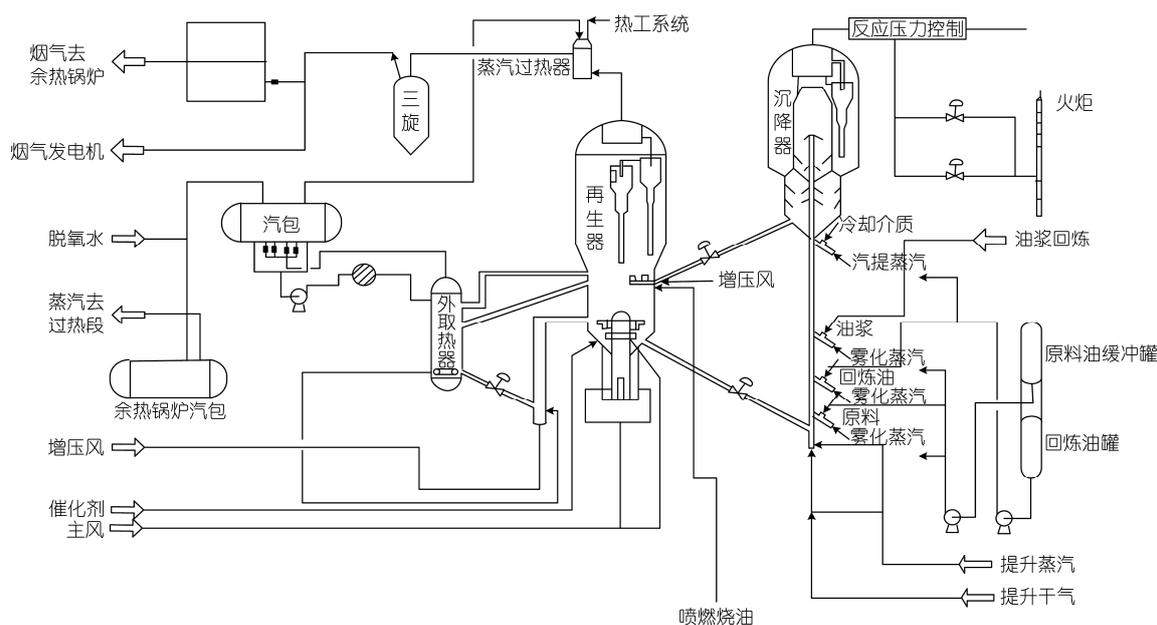


图2 提升管催化裂化反应-再生部分工艺流程

与开发, 1965 年进入中型试制阶段, 1972 年 13X 沸石催化剂在兰州炼油厂工业试制成功, 并于 1973 年在玉门炼油厂 0.12 Mt/a 同高并列式流化床催化裂化装置上进行了工业试验, 标志着我国裂化催化剂制造工业开始登上新的台阶. 同时, 还研制了 Y 型沸石, 于 1974 年在南京炼油厂进行了钠 Y 沸石合成和稀土 Y 沸石焙烧工艺的半工业生产试验. 在稀土 Y 沸石进一步制备稀土 Y 型裂化催化剂的研究过程中, 石油化工科学研究院先后开发了不同类型的催化剂. 1975 年 Y 型沸石催化剂在兰州炼油厂催化剂工业生产装置上试产成功, 使沸石催化剂的生产技术又向前推进了一大步, 稀土 Y 型沸石催化剂于 1975 年 11 月在玉门炼油厂提升管催化裂化装置上使用, 取得满意的结果<sup>[7]</sup>.

目前, 催化裂化装置均采用提升管反应器. 其根据提升管相对于沉降器的位置, 包括内提升管和外提升管; 根据再生器型式, 包括床层再生、烧焦罐再生及床层和烧焦罐之间的组合等; 根据再生器的数量, 包括单段再生和两段再生; 根据反应器和再生器的相对位置, 包括并列式和同轴式等. 反应-再生部分除了反应器、再生器外, 还有催化剂贮藏、输送和加入等设施以及主风机和烟气能量回收设施.

从表 1 可以看出, 对于加工大庆蜡油, 相对于无定形催化剂-密相流化床反应器, 沸石催化剂-提升管

反应器技术的进步表现为转化率明显提高、回炼比明显下降、柴油产率明显降低、汽油产率明显增加、液体收率略有增加. 汽油烯烃大幅度降低, 但辛烷值 (MON) 也明显降低. 其原因在于采用沸石催化剂, 强化了负氢离子转移反应, 从而既强化了双分子裂化反应, 使柴油中的大分子烷烃和环烷烃裂化为汽油, 又强化了双分子氢转移反应, 使汽油中的烯烃含量明显降低; 同时, 液化气中的烯烃发生双分子叠合, 生成汽油组分, 从而导致汽油产率大幅度增加.

### 3.2 快速流化床烧焦罐再生技术

快速流化床烧焦再生技术是国外 20 世纪 70 年代实现工业化的一项新的再生技术, 其重要特点是气体成为连续相, 而催化剂成为分散相, 正好与密相流化床气固相反, 实现了无气泡气固接触, 从而大幅度提高烧焦强度. 于 20 世纪 70 年代后期, 我国各研究单位、设计单位开始进行快速床再生的研究, 中国科学院化工冶金研究所进行了冷模试验, 洛阳石化工程公司炼油实验厂进行了热模试验, 石油化工科学研究院于 1977 年对高效再生技术进行了中型试验研究, 取得了高效再生冷模和热模试验数据. 洛阳石化工程公司和北京石油设计院分别完成了乌鲁木齐石化总厂和荆门炼油厂两套工业装置的设计. 1978 年 9 月, 洛阳石化工程公司设计的乌鲁木齐石化总厂加

工的能力为 0.6 Mt/a 的提升管加快速床再生催化裂化装置建成并试运。在这套催化裂化装置设计中, 采用具有内循环管烧焦罐的快速床再生技术, 取得了很好的效果。随后, 石油化工科学研究院、北京石油设计院和荆门炼油厂合作, 将原有的流化催化裂化装置改造为提升管反应器加快速床再生器的催化裂化装置, 也取得很好的效果。改造后, 这套催化裂化装置的加工能力由 0.6 Mt/a 提高至 0.8 Mt/a, 烧焦强度提高了 3~5 倍, 生产操作灵活性得到明显改善, 从而提高了催化裂化反应的选择性, 导致轻质油收率增加、气体和焦炭产率降低。

为了提高催化裂化催化剂的再生效率, 石油化工科学研究院于 1977 年开始研究一氧化碳助燃剂, 1978 年研制出含铂的一氧化碳助燃剂, 当年先后在玉门炼油厂和独山子炼油厂催化裂化装置中使用, 取得良好效果, 并很快在许多炼油厂得到应用。1981 年还试制成功了含钨一氧化碳助燃剂, 先后在济南炼油厂和胜利炼油厂进行工业使用试验, 其效果与铂助燃剂相近。20 世纪 80 年代以来, 我国在再生技术方面又取得了新的进展, 掌握了 3 种流化床型(鼓泡床、湍流床和快速床)、2 种再生方式(完全和不完全燃烧), 以及单段和两段(单个再生器或两个再生器)等各种床型和方式的组合型式。因此, 在选择和设计再生器时, 形成了多种床型和方式组合起来的新型再生工艺技术, 提供了更多的选择机会, 堪称百家争鸣, 百花齐放<sup>[1]</sup>。

### 3.3 渣油催化裂化工艺

渣油催化裂化是重油深度加工提高炼油厂经济效益的有效方法, 其作为一项炼油新工艺, 已被许多国家所重视, 而且正在蓬勃发展。我国原油大多数偏重, 大于 350 °C 的常压重油占原油的 70%~80%, 大于 500 °C 的减压重油占原油的 40%~50%, 因此, 渣油催化裂化很早之前便引起我国炼油界的关注。20 世纪 60 年代中期, 我国开始使用无定形硅铝催化剂, 石油化工科学研究院在中型流化床催化裂化装置上先后进行了大港、大庆和玉门常压重油的催化裂化试验, 并于 1972 年在玉门炼油厂以微球硅铝催化剂成功地进行了玉门原油全馏分催化裂化工业试验。沸石催化剂在我国 FCC 装置推广使用后, 洛阳石化工程公司炼油实验厂于 1977 年开始掺炼任丘减压渣油, 掺炼量为 16%, 得到了有用的数据。此后, 牡丹江炼

油厂、安庆石化总厂、东方红炼油厂、镇海石化总厂、九江炼油厂等十多个单位进行了掺炼各种原油的渣油工业生产和试验, 均取得了很好的效果, 为我国全炼常压重油和高残炭催化裂化原料提供了宝贵的经验。20 世纪 80 年初, 大庆常压渣油催化裂化技术的开发被列为国家科委重点攻关项目。1982 年, 石油部(后改为中国石油化工总公司)将此项目作为“十大技术”之一组织协作攻关, 成立了攻关小组, 陈俊武任组长、闵恩泽等人任副组长, 参加单位包括石油化工科学研究院、洛阳石化工程公司、北京设计院、石家庄炼油厂和九江炼油厂。同年, 根据牡丹江炼油厂的试验数据, 组织对石家庄炼油厂新建的 1.20 Mt/a 提升管催化裂化装置进行改造, 改造后进行大庆常压渣油和掺炼 80% 任丘常压渣油工业试验。随后在九江炼油厂 FCC 装置上进行了掺管输减压渣油的工业试验。这两套渣油催化裂化装置工业的试验成功, 推动了我国渣油催化裂化技术的迅速发展。

为了提高催化裂化催化剂的性能和质量, 适应渣油催化裂化工艺的要求, 石油化工科学研究院于 1979 年开始研制 Y-7 半合成沸石催化剂; 1981 年 9 月齐鲁石化公司催化剂厂按照石油化工科学研究院开发的工艺, 试生产了 Y-7-09 型半合成沸石大堆积密度催化剂, 以后在此催化剂基础上, 又开发出 CRC-1 催化剂, 于 1983 年 4 月在乌鲁木齐石化厂催化裂化装置试用成功。随后, CRC-1 催化剂应用于石家庄炼油厂大庆常压渣油催化裂化工业试验; 1983 年, 长岭炼油厂开发和生产了 KBZ 半合成大比重催化剂; 1984 年兰州炼油厂开发和生产了全白土型大比重 LB-1 催化剂; 1985 年前后, 石油化工科学研究院经过反复试验探索, 提出了多次交换和焙烧技术路线, 成功研制出以性能更好的超稳 Y 型沸石(代号 DASY)为主要成分的渣油裂化催化剂, 其商品名称为 ZCM-7 催化剂。1988 年, ZCM-7 催化剂在武汉石油化工厂引进的重油催化裂化装置上进行了工业试验, 取得了满意的试验结果, 并很快应用到其他渣油催化裂化装置。

为了适应渣油催化裂化工艺发展的要求, 解决重金属对催化剂的污染问题, 1979 年石油化工科学研究院进行了金属钝化剂的研究, 试制了二丙基二硫化磷酸铈钝化剂(MP-25), 在独山子炼油厂催化裂化装置上成功应用。1985 年, 石油化工科学研究院又研制出性能更好的油溶性液体铈钝化剂 MP-85, 其特

点是接触空气或暴露在阳光下不发生沉积和变质, 便于工业应用, 而且制造方法简便, 生产成本不高, 很快即应用于工业装置. 为了适应渣油催化裂化技术的发展需要, 中国科学院力学所、洛阳设计院和北京设计院成功地开发了多种进料喷嘴, 主要包括 KH 型、LPC 型和 BX 型, 并广泛应用于不同类型的催化裂化装置中. 取热器是渣油催化裂化装置的关键设备之一, 1982 年 10 月, 我国首套大型工业化内取热器在兰州炼油厂催化裂化装置试验应用取得成功, 同时在这套装置上应用了国内首台大型两级烟气轮机. 外取热器开发和应用也取得成功, 北京设计院开发的密相下流式外取热器, 于 1983 年 9 月在牡丹江炼油厂催化裂化装置上试验应用取得成功, 随后应用到多套催化裂化装置上; 洛阳设计院开发了上流式外取热器, 于 1985 年 2 月在九江石化厂催化裂化装置上试验应用取得成功, 随后也应用到多套催化裂化装置上. 此外, 还开发出 PV 型旋风分离器、第三级旋风分离器核心部件 EPVC 型和 PT 型两种分离单管, YL 型烟气轮机以及各种型号的隔热耐磨衬里, 这些设备广泛地应用于多套催化裂化装置<sup>[10]</sup>. 从技术角度来看, 喷嘴和取热器是渣油催化裂化装置的两项关键设备和关键技术.

同轴式渣油催化裂化装置如图 3 所示, 加工石蜡基常压渣油时典型的产物分布和汽油产品性质见表 1.

#### 4 串联变径提升管催化裂化

串联变径提升管催化裂化工艺基于常规的提升管催化裂化工艺开发而成<sup>[11]</sup>. 串联变径提升管反应器将提升管分为两个反应区: 第一反应区以裂化反应为主, 反应温度高, 油气和催化剂接触时间短, 生成较多的烯烃, 此反应区的结构以及预提升段的结构与常规提升管反应器相似; 第二反应区以增加异构化和选择性氢转移反应, 从而提高汽油中的异构烷烃, 或将来自第一反应区油气中的烯烃裂化为低碳烯烃. 第二反应区反应温度可控, 当降低催化裂化汽油烯烃含量时, 可补入冷却的再生催化剂、待生催化剂或采用取热设备等措施以降低第二反应区的反应温度; 当生产低碳烯烃(如乙烯、丙烯和丁烯)时, 可补入热再生催化剂等措施以提高第二反应区反应温度. 第二反应区重时空速为  $4\sim 80\text{ h}^{-1}$ , 为此在提升管中部增加了一个扩径段(即第二反应区), 从而形成了串联变径提

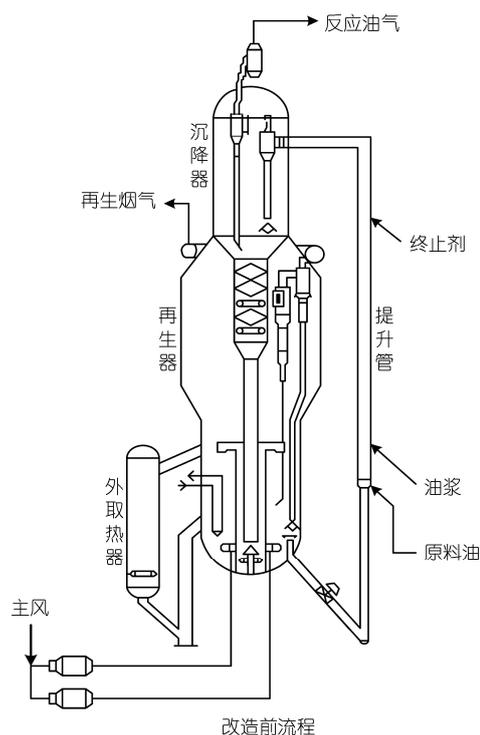


图 3 渣油催化裂化提升管反应-再生系统流程图

升管, 其直径约为第一反应区的  $1.5\sim 4.5$  倍, 高度约为  $5\sim 10\text{ m}$ . 从流态化角度来看, 第二反应区是一个快速流化床, 床层气速在  $1\sim 3\text{ m/s}$  之间, 催化剂密度约为  $100\text{ kg/m}^3$ , 从而保证其能有合适的催化剂藏量满足重时空速要求. 而常规的提升管为稀相垂直输送, 管内催化剂密度一般低于  $60\text{ kg/m}^3$ , 提升管入口处催化剂密度为  $60\sim 80\text{ kg/m}^3$ , 而出口处催化剂密度为  $20\sim 40\text{ kg/m}^3$ . 第一反应区和第二反应区之间设置大孔低压降分布板, 以保证两个反应区之间的平稳过渡和第二反应区内油气与催化剂的均匀分布.

多产异构烷烃的串联变径提升管催化裂化工艺反应-再生部分工艺流程如图 4 所示. 其串联变径提升管预提升段直径、反应段直径与常规提升管(图 3)相同, 提升管上部直径与第一反应区直径相当, 在提升管中部增加了一个扩径段(即第二反应区), 其直径约为第一反应区直径的  $2.0\sim 3.5$  倍, 高度约为  $10\text{ m}$ , 沉降器新增的两个溢流斗中的一个在沉降器壁上有抽出口, 通过循环待生管线和提升管反应二区连通, 此管线内的催化剂流量用单动滑阀控制. 改造前为常规提升管反应-再生系统(图 3), 改造后为串联变径提升管反应-再生系统(图 4).

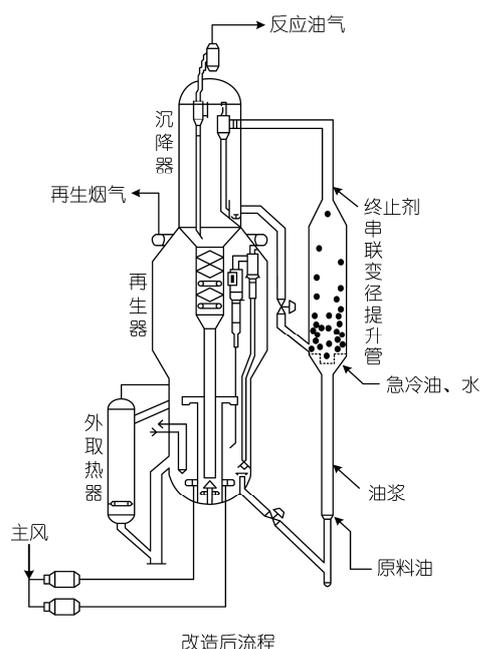


图4 串联变径提升管反应-再生系统流程图

多产异构烷烃的串联变径提升管催化裂化工艺于2002年2月4日在高桥分公司1.40 Mt/a催化裂化装置上实现了工业化,于10年内已应用到50多套催化裂化装置,另有多套装置正准备采用串联变径提升管催化裂化工艺。串联变径提升管的催化裂化工艺典型产物分布和汽油产品性质见表1。从表1可以看出,加工石蜡基渣油,相对于等直径提升管催化裂化工艺,串联变径提升管催化裂化工艺技术进展表现为转化率增加、干气产率明显降低、汽油产率明显增加、柴油产率降低、油浆产率明显下降、回炼比明显降低、液体收率明显增加,汽油产品特点表现为汽油烯烃降低、MON略有增加。

从表1两组数据对比可以看出,串联变径提升管催化裂化工艺技术所导致的产物分布和汽油产品性质的变化与沸石催化剂-提升管催化裂化工艺基本类似,在液体收率和汽油辛烷值方面进步更加突出。其原因在于串联变径提升管反应器第二反应区采用快速流化床反应器,此部位具有较多活性分布均匀的带炭催化剂,极大地强化了负氢离子转移反应。既强化了双分子裂化反应,使柴油中的大分子烷烃和环烷烃裂化为汽油,造成柴油产率降低、柴油性质变差;又强化了双分子氢转移反应类型I反应(烯烃转化为异构烷烃和芳烃),使汽油中的烯烃含量明显降低,

异构烷烃和芳烃含量增加,汽油的氢分布合理;同时改善了提升管反应器的温度分布,明显降低了热裂化反应,从而使干气产率明显降低。快速流化床反应器部位具有较多活性分布均匀的带炭催化剂,强化了双分子氢转移反应类型I反应。此方面与沸石催化剂不同,单纯依靠沸石含量和沸石类型来改善催化裂化反应,其负面效果较为明显。从表1可以看出,沸石催化剂提升管催化裂化的汽油辛烷值明显降低,原因在于简单地提高沸石催化剂活性会促进双分子氢转移反应类型I和II反应,尤其类型II反应(烯烃转化为异构烷烃和焦炭)更加明显,从而造成汽油中烷烃含量大幅度增加,导致汽油辛烷值降低,同时使汽油产品消耗过多原料中的氢。这是串联变径提升管反应器在产物分布和汽油产品性质上优于沸石催化剂-提升管反应器的原因。

## 5 催化裂解工艺开发

催化裂解工艺是我国自主创新的典型成就,与1988年完成中型试验研究。研究结果表明,对于大庆蜡油,丙烯产率超过20%,乙烯、丙烯和丁烯之和超过40%<sup>[2]</sup>。随后,中国石化总公司对催化裂解技术的工业应用试验进行了安排,决定于安庆石化总厂建立第一套大型工业催化裂解装置。在这之前,先于济南炼油厂0.06 Mt/a催化裂解装置上进行工业试验。催化裂解首次工业试验装置规模为0.06 Mt/a,由济南炼油厂0.3 Mt/a催化裂化装置按催化裂解工艺要求改造而成(图5)。石油化工科学研究院、北京设计院、济南炼油厂和齐鲁催化剂厂通力合作,于1990年11月11日10时40分喷油,实现了催化裂解装置一次投料开车成功,装置运行了6个月;正式考核标定于1991年5月24日进行,共进行5次标定,取得了完整的工业运行数据。工业催化裂解装置考核标定结果表明,对于非石蜡基原料,丙烯产率为20.6%,液化气经气体分馏后丙烯的纯度可达99.58%,不需要加氢精制即可达到化学级丙烯质量;裂解汽油与FCC汽油调合后符合当时的90号汽油的质量规格;裂解轻油与直馏柴油及FCC柴油调合后符合当时的0号轻柴油,实现了反应-再生系统热平衡操作。由此,催化裂解工艺技术正式诞生<sup>[3]</sup>。

DCC工艺试验正式考核标于1991年5月24日进行,标定结果列于表2。从表2可以看出,以临商

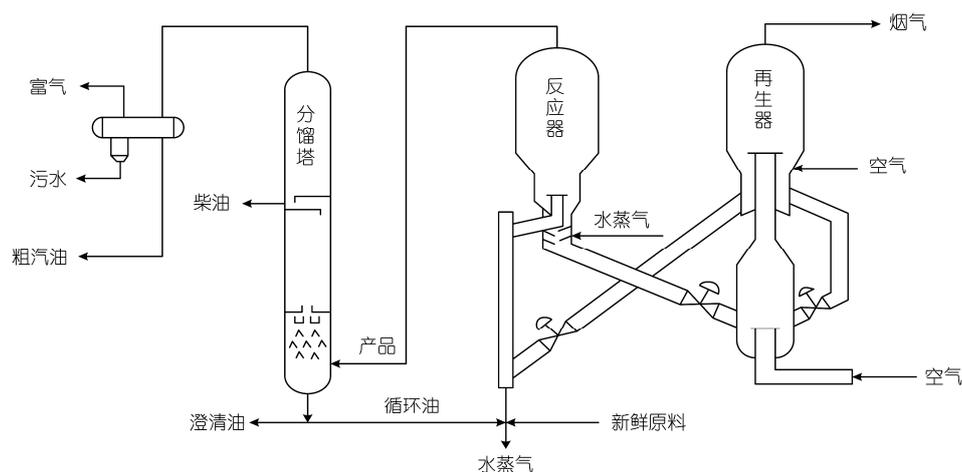


图 5 催化裂解工业试验装置反应-再生流程图

表 2 不同类型 DCC 装置的操作条件

企业名称		济南炼油厂	济南炼油厂	安庆石化总厂
催化剂类型		CHP-1	CRP-1	CRP-1
标定时间		1991-05-24	1994-07-19	1995-08-16
原料性质	密度(20 °C, g/cm <sup>3</sup> )	0.8862	0.9085	0.8934
	残炭(%)	1.41	0.71	0.29
操作条件	反应压力(MPa) (g)	0.079	0.080	0.08
	再生压力(MPa) (g)	0.080	0.095	0.10
	反应床层温度(°C)	564	546	550
	再生床层温度(°C)	662	720	700
	空速(h <sup>-1</sup> )	2.7	2.9	4.0
	剂油比	12.5	9.45	10.47
	回炼比	0.31	0.04	0.15
产物分布(%)	注水量(%)	24.4	25.9	29.54
	干气	11.74	9.16	8.44
	液化气	42.13	42.00	38.35
	汽油	17.40	26.60	24.37
	轻油	18.37	13.49	20.22
	焦炭	9.39	8.24	7.62
	损失	0.97	0.51	1.00
合计	100.00	100.00	100.00	
低碳烯烃产率(%)	乙烯	5.35	3.49	3.68
	丙烯	19.25	18.32	17.34
	总丁烯	13.25	14.02	14.04
	异丁烯	5.33	5.91	5.75

及胜利蜡油为原料, 采用 CHP-1 专用催化剂, 工业标定的产物分布及低碳烯烃的产率和气体中的烯烃含量与中型试验结果相一致, CHP-1 具有良好的活性、选择性、水热稳定性及流化输送性能。

为了加快催化裂解成套技术的开发, 将济南炼油厂 0.06 Mt/a 催化裂解工业试验装置改造为 0.15

Mt/a 催化裂解工业应用装置, 并于 1994 年 6 月 21 日实现一次开车成功. 0.15 Mt/a DCC 工业应用装置正式考核标于 1994 年 7 月 19 日进行, 考核标定结果列于表 2. 此次工业应用采用了更加先进的 CRP-1 裂解催化剂, 该催化剂以 ZRP 沸石为活性组元. 安庆石化总厂 0.40 Mt/a 的 DCC 装置于 1995 年 3 月 27 日投料

试车一次成功, 一直运行至今, 期间经过多次改造, 目前处理能力约为 0.70 Mt/a. 该套 DCC 装置为新建装置, 当时充分考虑到 DCC 工艺特点, 采用最先进的催化裂化技术进行设计. 该 DCC 装置于 1995 年 8 月 15 日至 20 日进行全面考核标定. 标定结果(表 2)表明, 装置处理能力、产品收率等均达到设计指标, 丙烯产率达 17%~18.5%, 处理能力达到 0.50 Mt/a. 随着 DCC 工艺成套技术的开发不断取得进展, DCC 工艺技术在国内石化企业得到广泛应用, 最典型的应用装置为沙特亚美 4.50 Mt/a 的 DCC 装置.

## 6 高选择性催化裂化工艺开发

从现有炼油技术的一体化角度来看, 现有的渣油催化裂化技术为重油转化能力最好, 而现有的催化裂解技术是丙烯产率最高. 对于轻质油品收率和丙烯产率, 现有催化裂化技术和催化裂解技术仍具有较大的优化空间, 这是因为重油转化对不同反应阶段中烃类碳-碳键的断裂位置、碳链的骨架结构变化、氢原子的分配仍不处于优化控制之中.

大庆蜡油在小型固定流化床装置上, 采用催化裂化催化剂 MLC-500 进行试验, 通过改变剂油质量比来控制烃类转化率, 转化率的变化范围为 5%~95% (图 6). 从图 6 可以看出, 随着转化率增加, 干气产率和焦炭产率增加幅度较小; 当转化率大于 80% 时, 干气和焦炭产率随转化率增加而大幅度增加, 此时重油的转化选择性变差, 即转化率与干气和焦炭选择性之间存在着明显的矛盾. 根据此矛盾可明显看出, 采用单一炼油技术, 往往顾此失彼, 难以实现烃类的碳氢分配最佳化和石油产品最大化. 对于催化裂化装置加工大庆蜡油, 最佳转化率为 70% 左右, 此时,

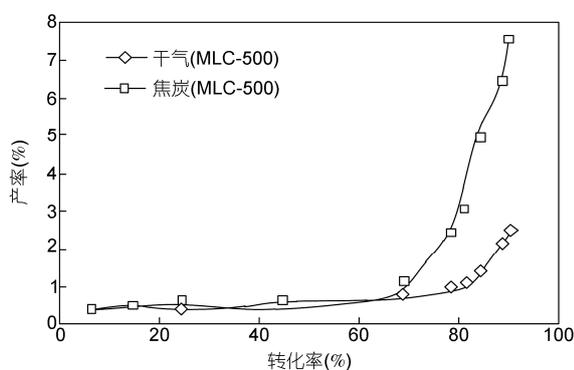


图 6 干气和焦炭产率与转化率的关系

干气产率和焦炭产率增加幅度随转化率增加而增加较小, 即干气和焦炭产率之和与转化率之比处于最低. 但此时存在较多重油未转化的难题. 在实验装置上, 原料油催化裂化所产生的试验现象表明, 重质原料油在催化裂化装置上转化, 所生成的干气和焦炭随转化率增加而缓慢增加; 当转化率达到一定值后, 干气和焦炭产率随转化率增加而急剧增加. 因此, 在催化裂化工艺中, 转化率处于较高值区间时, 干气和焦炭产率之和与转化率之比处于较低值区间, 从石油资源高效利用的角度来看, 该区间是重质原料在催化裂化装置上的最佳转化率区间. 因此, 实现石油资源高效利用, 目标是将不同类型的原料油在最佳转化率区间内转化, 减少干气和焦炭的生成, 同时强化现有炼油技术的一体化, 将组成异常复杂的重质原料选用不同的炼油技术经多次转化反应生成各种不同类型的石油产品, 以满足市场需求, 从而实现大量地生产轻质油品和高价值化工原料. 鉴于此, 中国石化石油化工科学研究院针对劣质原料油的特点, 对目前催化裂化过程反应化学进行了认真的总结和分析, 进行了大量的试验工作, 提出了多产轻质油的 FGO 选择性加氢处理工艺与选择性催化裂化(又称缓和催化裂化)工艺集成技术(Integration of FCC gas oil hydrotreating and highly selective catalytic cracking for maximizing liquid yield, IHCC)的构思<sup>[6]</sup>. 其主要思路是对重质原料油不再追求重油单程转化率最高, 而是控制催化裂化单程转化率在合理的范围, 使干气和焦炭选择性最佳, 未转化重油经加氢处理工艺后再采取适当的催化裂化技术加工, 从而使高价值产品收率最大化. 该工艺的核心技术包括 3 部分: (1) 选择性催化裂化工艺(Highly selective catalytic cracking, HSCC). 常规渣油 FCC 工艺为了提高转化率、降低油浆产率, 尽可能转化原料中的多环芳烃, 从而造成多环芳烃芳核生焦. HSCC 工艺与之不同, 其基于原料油中的多环芳烃反应有效时空约束概念, 使原料油中的烷烃结构基团发生选择性裂化, 而多环芳烃芳核结构被保留, 实现了干气产率和焦炭产率之和与转化率之比最小. HSCC 工艺降低缩合生焦趋势方法包括: ① 降低反应物中多环芳烃含量, 即时间约束或时间阻碍; ② 利用多环芳烃自身结构和性质, 形成空间约束或空间阻碍. 因此, 原料中多环芳烃上的侧链被裂化, 而多环芳烃芳核被留在反应物中; (2) HSCC 工艺所生产的 FGO 中芳烃和胶质经选择性加氢处理工艺进行

芳烃饱和(Hydrogenation of aromatic and resin of FCC gas oil, FGO 加氢处理工艺, 简称 HAR 工艺). 该工艺的开发目标是通过开发多环芳烃和胶质定向加氢技术, 定向饱和 FGO 中的多环芳烃和胶质生成多环环烷烃, 同时尽可能地保留所生成的多环环烷烃; (3) 加氢后的 FGO 作为 HSCC 工艺、FCC 工艺或 MIP 工艺的原料, 采用相适宜的催化剂和工艺条件, 进行再次催化裂化反应, 从而实现催化裂化反应仅选择性裂解烷烃结构基团, 而留下芳烃结构基团由 HAR 工艺对其多环芳环进行定向饱和成为环烷烃或单环芳烃. 由此可以看出, IHCC 工艺技术是在原料油分子结构水平上, 深度强化了现有的炼油技术协同和整合, 开创了炼油技术发展由追求更高转化率向追求更好选择性的转变, 这一重大转变过程必将导致对现有炼油过程反应化学的重新认识和控制、对现有炼油过程及其工艺参数重新匹配与设计、对与新的炼油过程相适应的催化材料及催化剂的重新开发, 从而推动炼油过程反应化学的知识创新、工艺和工程技术以及新的催化材料和催化剂的技术进步, 实现有限石油资源的高效利用, 为低碳能源技术开发提供了一条新的研究探索途径.

IHCC 技术探索试验于 2007 年 3 月进行, 2008~2009 年进行中型试验研究, 2010 年 7 月 22 日通过中国石化科开部组织的中型试验评议. IHCC 中型试验原则流程如图 7 所示. HSCC 中型试验装置试验所用的原料油为加氢渣油, 试验结果列于表 3, 同时, 表 3 中列出了加氢渣油 MIP 中型试验结果以便比较.

表 3 IHCC 和 MIP 产品分布和汽油组成

工艺类型	IHCC	MIP
试验编号	N-H-Q	QD0502-5
原料油名称	齐鲁加氢渣油	青岛加氢渣油
密度(20 °C, g/cm <sup>3</sup> )	0.9482	0.9477
残炭值(%)	6.54	6.16
H	11.62	11.60
催化剂/活性	ACS-1	CGP-1/65
产品收率(%)		
NH <sub>3</sub>	0.05	/
H <sub>2</sub> S	0.50	0.11
H <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	2.07	2.83
液化气	13.77	20.81
汽油	43.38	34.30
柴油	29.37	19.83
重油	2.46	9.03
焦炭	8.38	12.61
损失	0.53	0.48
总计	100.51	100.00
转化率(%)	68.68	71.14
轻质油收率(%)	72.75	54.13
液体收率(%)	86.52	74.94
汽油组成(%)		
芳烃	23.2	30.9
烯烃	38.2	28.5

从表 3 可以看出, 在两种加氢渣油性质相同的情况下, 与 MIP 工艺产物分布相比, IHCC 工艺产物分布得到明显改善, 表现为焦炭产率明显降低, 降低 4.23 个百分点, 降低幅度为 33.54%; 油浆产率大幅度降低, 降低 6.57 个百分点, 降低幅度为 72.76%; 干气

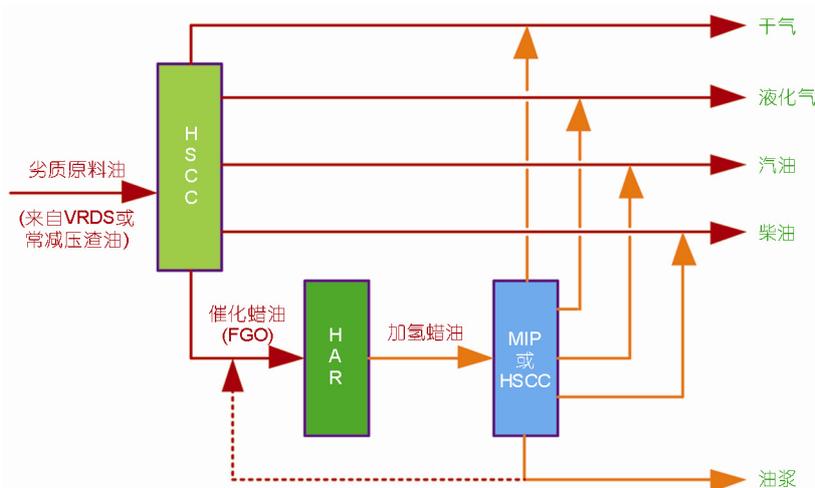


图 7 IHCC 技术原则流程示意图

产率明显降低,降低 0.76 个百分点,降低幅度为 26.86%;汽油产率大幅度增加,增加 9.08 个百分点,增加幅度为 26.47%;液体收率为 86.52%,相比 MIP 工艺的液体收率(74.94%),增加了 11.58 个百分点;轻质收率为 72.75%,增加 18.62 个百分点.

## 7 结论与展望

我国第一套流化催化裂化装置于 1965 年实现工业化以来,催化裂化工艺作为炼油的主要转化技术,发展极为迅速.近 50 年来,我国催化裂化装置从无到有,技术水平由低到高,装置规模和加工能力从小到大,研究思路从跟踪模仿到自主创新,取得了巨大的成就,已跻身国际先进水平.到目前为止,全国催化裂化装置总加工能力已达到近 150 Mt/a,其中渣油

占催化裂化总进料约 40%,超过了延迟焦化装置,成为我国加工渣油的最主要手段.我国催化裂化装置所生产的汽油和柴油组分分别占全国汽油和柴油成品总量的 70%和 30%左右,所生产的丙烯量约占全国丙烯总产量的 40%.同时,催化裂化装置还可为烷基化装置和醚化装置提供原料.因此,催化裂化工艺对炼油行业提高轻质油收率和改善产品质量、提高经济效益起着举足轻重的作用.

由于石油仍是运输燃料的主要来源,且世界石油资源有限,以及 21 世纪石油需求持续增长,因此,发展重油深度转化,增加轻质油品仍将是 21 世纪我国炼油行业的重大发展战略.流化催化裂化工艺仍将发挥不可取代的作用,但流化催化裂化技术在产品质量优质化、生产过程清洁化和重质原料高效利用方面仍面临着重大挑战<sup>[10, 12]</sup>.

## 参考文献

- 1 陈俊武. 催化裂化工艺与工程. 第二版. 北京: 中国石化出版社, 2005
- 2 李再婷, 蒋福康, 闵恩泽, 汪燮卿. 催化裂解制取气体烯烃. 石油炼制, 1989, 20: 31-33
- 3 李再婷, 蒋福康, 谢朝钢, 许友好. 催化裂解工艺技术及其工业应用. 当代石油石化, 2001, 9: 31-35
- 4 许友好, 张久顺, 龙军. 生产清洁汽油组分的催化裂化新工艺 MIP. 石油炼制与化工, 2001, 32: 1-5
- 5 许友好, 张久顺, 马建国, 龙军. 生产清洁汽油组分并增产丙烯的催化裂化工艺. 石油炼制与化工, 2004, 35: 1-4
- 6 许友好, 戴立顺, 龙军, 聂红. 多产轻质油的 FGO 选择性加氢工艺和选择性催化裂化工艺集成技术(IHCC)的研究. 石油炼制与化工, 2011, 42: 7-12
- 7 许友好. 催化裂化化学与工艺. 北京: 科学出版社, 2013
- 8 侯祥麟. 我与石油有缘. 北京: 石油工业出版社, 2012
- 9 闵恩泽. 工业催化剂的研制与开发—我的实践与探索. 北京: 中国石化出版社, 1997
- 10 侯祥麟. 中国炼油技术. 第二版. 北京: 中国石化出版社, 2001
- 11 许友好, 张久顺, 徐惠, 郝希仁. 多产异构烷烃的催化裂化工艺的工业应用. 石油炼制与化工, 2003, 34: 1-5
- 12 陈俊武, 卢捍卫. 催化裂化在炼油厂中的地位 and 作用展望—催化裂化仍将发挥主要作用. 石油学报(石油加工), 2003, 19: 1-11

## Advance in China fluid catalytic cracking (FCC) process

XU YouHao \*

Research Institute of Petroleum Process, SINOPEC, Beijing 100083, China

\*Corresponding author (email: xuyouhao.ripp@sinopec.com)

**Abstract:** Since the first Chinese fluid catalytic cracking (FCC) unit was commercialized in 1965, these milestone innovations and developments have been achieved in the historical sequence events of zeolite catalyst-riser FCC process, residue FCC process, DCC (deep catalytic cracking) process, multi-cascade riser FCC process and the ongoing high-selective FCC process in China. In the course of the development of Chinese FCC technology, many breakthroughs have been made, such as the quantities of FCCU increased dramatically from the blank beginning, the technical level of FCCU enhanced higher and higher, the capacity of FCCU grew larger and larger, and the R&D on FCC technology was from the tracking mode to the independent innovation mode. Up to now, the total capacity of FCCU in China has been reached 150 Mt/a, in which the residue ratio of FCCU feedstock is around 40%. The outputs of FCCU are roughly taking up the components of 70%, 30% and 40% to gasoline pool, diesel pool and propylene pool respectively, as well as raw materials of alkylation units and etherification units. Now FCC is playing a decisive role in the aspects of heavy oil processing, higher light oil recovery, products qualification improving, and better economic benefits in the oil industry of China.

**Keywords:** fluid catalytic cracking (FCC), *iso*-diameter riser, multi-cascade riser, deep catalytic cracking (DCC), highly selective catalytic cracking (HSCC)