

技术进展

国内重油催化裂化催化剂工业应用现状

高志伟, 张海涛

(中国化工油气开发中心, 北京 100080)

摘要:介绍了国内典型重油催化裂化催化剂工业应用现状。分别阐述高掺渣比催化剂、抗重金属型催化剂、增产低碳烯烃催化剂和加工 M-100 专用 CORH、CMO 催化剂的使用情况,并对各催化剂的性能进行了综合比较,指出不同催化剂所适用原料的特性,最后提出了新型重油催化裂化催化剂的发展趋势。

关键词:重油催化裂化;催化剂;工业应用

中图分类号:TE624

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)08-0009-04

Industrial application of heavy oil FCC catalysts

GAO Zhi-wei, ZHANG Hai-tao

(ChemChina Petrochemical Corporation, Beijing 100080, China)

Abstract: The current status of industrial applications of the typical FCC catalysts in China is introduced. The usages of catalysts with high residue blending portion, catalysts with heavy metal resistance, catalysts of increasing light olefins and CORH and CMO catalysts for processing M-100 on FCC are described. The comprehensive properties of different catalysts are compared. The characteristics of the feedstock suitable for different catalysts are pointed out. The development trends of the novel heavy oil FCC catalysts are proposed in the end.

Key words: heavy oil FCC; catalyst; industrial application

重油催化裂化是从 20 世纪 40 年代的蜡油 (VGO) 催化裂化发展而来的重油轻质化的一种手段。近年来,我国原油加工总量和对汽柴油等高附加值产品的需求不断增长,国家能源局统计数据显 示,2010 年原油加工量达 4.23 亿 t,较 2009 年增长 13.4%,创 10 年来最高增速。催化裂化作为现代化炼油企业加工重油的核心技术,发展异常迅速。据美国石油炼制者协会统计,目前重油催化裂化 (RFCC) 已占催化裂化的 25%,并将进一步上升。国内催化裂化原料中掺炼减压渣油量为 30% 左右,加工大庆油的装置掺炼减压渣油的量最高达到 60%~70%,新投产的装置也多数属于重油催化裂化。原料油的日益重质化和劣质化,重金属、残炭以及硫、氮等杂原子化合物的总量明显增加,致使催化裂化装置裂解能力明显变差,转化率降低,焦炭和干气的产率上升,平衡剂上重金属特别是镍和钒含量增加,造成目的产品选择性变差。选用性能优良的催化剂已成为炼油企业提高经济效益的关键因素。本文对近期国内催化剂的工业应用情况进行综合论述,为炼油企业根据原料及目的产品选用性能优良的催化剂提供一定参考。

1 催化裂化装置现状

1.1 原料特性

重油催化裂化装置所加工的原料是常压渣油、蜡油和减压渣油,或蜡油与脱沥青油、蜡油与焦化蜡油的掺合混合物,油品性质相当复杂。重油催化裂化原料油存在如下特点:①黏度大,沸点高。②多环芳香性物质含量高。③重金属含量高。④含硫、氮化合物较多。因此,用重油为原料进行催化裂化时会出现焦炭产率高,催化剂重金属污染严重以及产物硫、氮含量较高等问题。

1.2 对催化剂的要求

由于重质原料性质逐渐变得劣质化和复杂化,对催化剂的技术要求更加苛刻。随着催化裂化技术的不断进步,目前已有多种与催化裂化工艺相配套的催化剂。不同的工艺和加工方案对催化剂有不同的技术需求,总的来说,重油催化裂化催化剂应具有如下特点:具备大分子裂化活性,有良好的焦炭和干气选择性能,耐重金属(镍、钒等)污染性能强,水热稳定性能好,具备优良的抗碱、氮中毒性能和脱硫、氮性能,合理的酸性分布。

收稿日期:2011-04-30

作者简介:高志伟(1963-),男,硕士,高级经济师,从事炼油企业管理;王正岩(1963-),男,硕士,研究员级高级工程师,从事炼油企业管理;张海涛(1981-),男,硕士,工程师,从事炼油企业规划发展管理,通讯联系人,010-82677330, zhanghaitao@petro.chemchina.com。

2 催化剂工业应用现状

2.1 高掺渣比催化剂

2.1.1 DVR-1 型

DVR-1 全减压渣油裂化催化剂是以大庆全减压渣油为原料的催化裂化工艺装置 (VRFCC) 的配套专用剂。该催化剂由石油化工科学研究所和齐鲁石化公司催化剂厂合作开发。在催化剂生产过程中,通过对超稳分子筛改性技术处理,形成超稳分子筛的大、中孔,采用活化技术改善担体的酸性分布和孔分布,有效提高对渣油大分子的裂化能力。在生产工艺中,采用添加剂技术提高催化剂抗重金属(特别是抗 Ni)污染性能。燕山石化公司 2 套催化装置工业应用结果表明,加工大庆渣油在掺渣比高达 85% 时,轻质油收率仍能接近 70%,抗重金属污染能力强,平衡剂重金属质量含量高达 20 g/kg 左右,平衡活性仍能维持在 60 个单位以上^[1]。该剂对于国内现有的大多数裂化装置,在不需要动改的前提下,均可推广应用大比例掺炼各类渣油。

另外,DVR-2 催化剂是为满足燕山石化改善产品分布和适当降低催化汽油烯烃含量的要求,在 DVR-1 催化剂基础上开发的适用于 VRFCC 工艺、兼顾降烯烃性能的催化剂产品,该产品在燕山石化和胜利油田分公司取得了较好的使用效果。

2.1.2 LVR-60 型

LVR-60 型催化剂是由石油化工科学研究所针对兰州炼化公司 1.2 Mt/a 重油催化裂化装置多掺重油开发,兰州炼化公司催化剂厂生产的渣油裂化催化剂。兰州炼化公司以 LV-23 催化剂为空白剂,在 LVR-60 催化剂达到系统总藏量的 70% 和 80% 时进行了 2 次标定(简称标定 I、标定 II)^[2],产品分布如表 1。

表 1 LVR-60 型催化剂标定情况

项目	空白标定	标定 I	标定 II
原料/ $t \cdot h^{-1}$			
处理量	151.00	153.91	170.45
减压蜡油	83.20	93.83	87.11
减压渣油	59.07	60.08	73.59
粗汽油	8.73	—	9.75
掺炼比/%	41.52	39.04	45.79
产品收率/%			
干气	4.77	3.51	2.91
液化气	15.92	14.54	14.70
汽油	40.51	46.70	49.28
轻柴油	24.60	21.74	19.88

油浆	4.99	4.74	4.62
焦炭	8.48	8.25	8.27
损失	0.73	0.52	0.34
合计	100.00	100.00	100.00
轻质油收率/%	65.11	68.44	69.16
(液化气+轻质油)收率/%	81.03	82.98	83.86
单程转化率/%	58.19	66.84	68.64
总转化率/%	70.41	73.52	75.50

表 1 数据表明,当 LVR-60 催化剂达到系统藏量 80% 后,可使重油掺炼比提高 4.27%,达到 45.79%;在掺渣比上升的同时,油浆、干气产率明显下降,分别降低 0.37% 和 1.86%,(轻质油+液化气)收率上升 2.83%,具有可观的经济效益。

2000 年燕山石化公司炼油厂 1 套 0.8 Mt/a 催化裂化装置改造为 VRFCC 催化裂化装置后,采用 LVR-60 催化剂,掺渣率由改造前的 35% 提高到 75%,最高掺渣率达 87%。该催化剂也表现出较强的抗磨损性,单耗 0.49 kg/t,在平衡剂上 Ni 质量分数 1.13% 的情况下,微反活性 58%,汽油辛烷值 (RON) 可达 91.4,但烯烃含量高。

2.2 抗重金属型催化剂

2.2.1 OREBIT-3600

OREBIT-3600 催化裂化催化剂是由石油化工科学研究所和齐鲁石油化工公司催化剂厂合作,为加工含钒重油而研制出的新一代具有改性的超稳分子筛 DM-t 结构的催化剂。该催化剂生产过程中通过加胶态活性氧化铝的方式,制备出具有大分子裂化活性的优良载体,并在载体中添加了特殊的捕钒物质,开发出新型抗钒重油催化裂化催化剂。在大连西太平洋石油有限公司重油催化裂化装置上与国外的优良重油催化剂进行了工业对比应用^[3],结果如表 2。

表 2 OREBIT-3600 工业样品重油微反评价结果

项目	OREBIT-3600	国外催化剂 A	国外催化剂 B
产品产率/%			
气体	17.3	14.2	14.1
汽油	61.8	60.7	60.7
柴油	14.4	16.9	15.4
重油	4.3	6.0	6.6
焦炭	2.2	2.2	3.2
转化率/%	81.3	77.1	78.0

注:反应温度 482℃,剂油质量比 4,质量空速 16 h⁻¹。

应用结果表明,OREBIT-3600 催化剂具有良好的抗重金属污染能力,在平衡剂中镍钒含量大于 1 100 $\mu\text{g/g}$ 时仍具有较高的催化裂化活性。使用该催化剂后,装置处理能力提高 12.1%,轻质油收率高,干气和焦炭产率低,汽油辛烷值(RON)增加 1.3 个单位,催化剂单耗降低,是一种具有良好推广应用前景的加工高钒重油的催化裂化催化剂。

2.2.2 CHV-1 型

石油化工科学研究院、洛阳石油化工总厂和长岭炼油化工总厂通力合作,集多年研究开发和工业生产的经验,于 1997 年 9 月初在洛阳石油化工总厂重油催化裂化装置上首次试用 CHV-1 催化剂,取得了较好效果。CHV-1 催化剂与普通国产剂和某进口催化剂工业标定对比结果如表 3。

表 3 抗钒催化剂 CHV-1 工业标定

项目	原国产剂	进口剂	CHV-1
原料油性质			
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (20℃)	0.9043	0.9043	0.9108
残炭/%	6.0	6.1	6.3
镍含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5.2	2.6	5.6
钒含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	13.6	14.0	18.0
平衡剂性质			
活性/%	57	56	57
镍含量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	3.50	3.88	3.50
钒含量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	7.6	8.7	8.7
催化剂单耗/ $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$	1.80	1.35	1.40
产品质量分数分布/%			
液化气	9.97	9.03	10.22
汽油	40.24	43.11	43.13
柴油	27.80	29.81	28.08
油浆	8.77	4.60	4.92
焦炭	9.57	9.48	9.34
干气+损失	3.65	3.97	4.31
轻质油产率/%	68.04	72.82	71.21
(液化气+轻油)产率/%	78.01	81.95	81.43
汽油辛烷值(RON)	88.9	90.1	90.7

CHV-1 催化剂与国产普通催化剂相比,催化剂单耗下降,平衡催化剂上钒质量含量由 7 600 $\mu\text{g/g}$ 增加到 8 700 $\mu\text{g/g}$,CHV-1 催化剂仍保持了较好的容纳钒的能力和裂化活性。与进口催化剂相比,平衡催化剂上钒质量含量接近,裂化活性及其他性能亦基本相当^[4]。目前 CHV 抗钒催化剂已经系列化,用户可根据装置的实际情况选择专用剂。

另外,石油化工科学研究院研究开发,兰州炼油化工总厂催化剂厂生产的高转化能力 LV-23 抗钒裂化催化剂具有更强的抗重金属镍和钒污染的

能力^[5]。

2.3 增产低碳烯烃催化剂

2.3.1 DMMC-1 催化剂

DMMC-1 催化剂是石油化工科学研究院最新研制开发的催化裂解专用催化剂,目的是针对国内外市场不断增长的丙烯需求和环保法规对汽油清洁化的要求。通过进行催化剂制备技术创新并引入新型催化材料,该催化剂具有多产丙烯和降低汽油中烯烃质量分数的特点。日常统计数据表明,使用 DMMC-1 催化剂后,在操作条件不变、原料性质基本相当的情况下,液化气产率明显增加,而液化气中丙烯质量分数也有所上升,相应丙烯产率明显增加;汽油烯烃质量分数有所下降,如表 4。

表 4 DMMC-1 催化剂的工业标定情况

项目	空白	DMMC-1 催化剂
物料平衡质量分数/%		
干气	7.71	7.89
液化气	34.60	38.90
汽油	29.90	26.10
柴油	19.42	19.57
油浆	0.25	0
焦炭	7.61	7.05
损失	0.51	0.50
低碳烯烃质量分数/%		
乙烯	2.69	3.11
丙烯	15.37	17.80
丁烯	12.60	13.01

日常统计数据进一步说明,DMMC-1 催化剂能很好地与 DCC 工艺相匹配,可明显提高丙烯产率,同时提高产品质量,是 DCC 工艺比较理想的专用催化剂^[6]。

2.3.2 RAG-7 催化剂

ARGG 工艺是石油化工科学研究院开发的以掺炼渣油的重质油为原料、多产液化石油气(尤其是丙烯、丁烯)和高辛烷值汽油的工艺技术,与其配套的是 RAG 系列催化剂。该催化剂自 1993 年在扬州石油化工厂工业应用以来,取得了令人满意的结果。其中 RAG-7 催化剂是为高桥石油化工公司炼油厂第二套 ARGG 装置开发的专用大堆积密度催化剂,以确保装置的烧焦能力和压力平衡。1999 年 10 月进行工业应用试验,丙烯产率达到 10.3%,取得了预期的效果,使该厂获得了良好的经济效益。

2.4 加工 M-100 专用 CORH 和 CMO 催化剂

中国石化催化剂长岭分公司根据各装置工艺的

原料油专用催化剂,分别为常规 CORH 催化剂和增产轻烯烃的 CMO 催化剂。中国化工集团公司所属山东炼油企业目前主要以 M-100 为催化进料,这部分企业多数在原来民营企业基础上组建,炼厂的电脱盐等配套设施有待完善。而 M-100 原料密度大,黏度高,脱盐难度大,重金属含量很高,催化剂在这些企业使用过程中所受到的污染非常严重。另外, M-100 原料油中的胶质和沥青质含量高,氢质量分数低(小于 12%),饱和烃质量分数低(55%),这些性质增加了裂化的难度。

针对其劣质性, M-100 专用催化剂制备过程中使用了 PSRY/CDY/REUSY 多种分子筛复合,通过调配其比例,使该专用催化剂具有恰当的酸中心强度和密度,从而保证专用催化剂具有优异的重油转化能力和良好的抗污染能力,并尽可能降低汽油中的烯烃含量。通过复合改性的 ZSM-5 辅助分子筛,有效增加了液态烃和轻烯烃产量。

表 5 是 CORH 和 CMO 实验室评价数据^[7]。

表 5 CORH 和 CMO 产品实验室评价

项目	对比剂 A	CORH	对比剂 B	CMO
产品质量分数/%				
干气	1.92	2.27	1.86	1.88
LPG	15.14	16.26	16.44	18.06
汽油	42.57	47.40	47.29	48.26
柴油	21.09	17.02	14.95	14.09
重油	13.37	10.80	13.10	11.11
焦炭	5.92	6.25	6.36	6.59

注:A 使用山东某装置催化(M-100)原料油,同条件比较,反应温度 500℃,剂油质量比为 6; B 使用广东某装置催化(M-100)原料油,同条件比较,反应温度 520℃,剂油质量比为 6。

表 6 平衡剂组成及活性

项目	CORH 样品	CMO 样品
Fe 含量/mg·g ⁻¹	5.0	4.7
Ni 含量/mg·g ⁻¹	4.3	4.2
V 含量/mg·g ⁻¹	5.3	5.8
Na 含量/mg·g ⁻¹	11.4	4.7
Ca 含量/mg·g ⁻¹	4.9	2.2
Cu 含量/μg·g ⁻¹	10	12
微反活性/%	54.9	67.0
比表面积/m ² ·g ⁻¹	80.4	105.0
孔容/mL·g ⁻¹	0.14	0.16
定碳/%	0.07	0.05

从表 5、表 6 数据可以看出, CORH 和 CMO 都有较高的活性,并且有很好的活性稳定性,重油转化能力都较强, CMO 还具有多产液化气的功能。在受到严重金属污染时,仍具有较好的活性,证明 CORH 和 CMO 2 类催化剂都具有优异的抗污染能力。这 2 种催化剂在中国化工山东部分炼厂使用,取得了显著的经济效益。

3 结束语

国内研究机构近年来通过自主研究,开发出了多种新型 FCC 催化剂产品,这些催化剂品种在很大程度上可满足炼油企业对重质油品加工及多产低碳烯烃工艺的要求。本文摘取典型的品种进行综合描述和评价,希望炼油企业根据原料的性质和产品的目的选择合理的催化剂,使经济效益能够最大化。

随着世界原油加工日趋重质化、劣质化以及催化裂化加工工艺的进步和新型材料的发现及合成,重油催化裂化催化剂的使用将更加广泛并将不断推陈出新:

(1) 非晶态合金、负载型杂多酸、纳米分子筛等新材料将引领重质油催化裂化催化剂的发展。

(2) 当今炼油工业面临环境保护方面的严格要求,适合生产低硫低烯烃低芳烃清洁产品的催化剂将会更加受到重视。

(3) 适用于催化蒸馏和膜催化等新型反应工程专用新型催化剂将得到研发和应用。

参考文献

- [1] 隋述会. 渣油裂化催化剂 DVR-1 的研制及其工业应用[J]. 齐鲁石油化工, 2001, 29(4): 284-286.
- [2] 蒋小龙, 杨社明, 李玉平, 等. LVR-60 渣油催化裂化催化剂的工业应用[J]. 兰州石化职业技术学院学报, 2008, 8(3): 9-10.
- [3] 刘环昌. Orbit-3600 抗钒重油裂化催化剂的开发与应用[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(5): 3-4.
- [4] 薛稳曹, 赵振辉, 叶晓东. CHV-1 抗钒裂化催化剂的工业应用[J]. 炼油设计, 1999, 29(3): 23-25.
- [5] 张久顺, 王亚民, 范中碧, 等. 新型重油抗钒裂化催化剂 LV-23 开发与工业应用[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(8): 6-9.
- [6] 黄晓华. 新一代增产丙烯 DCC 工艺催化剂 DMMC-1 的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2010, 38(10): 30-31.
- [7] 谈文芳, 张正义, 余胜阳. RFCC 加工劣质原料油专用催化剂的研发[J]. 工业催化, 2007, 15(6): 17-18. ■