

Z-18 抗焦活化剂在 重油催化裂化装置上的应用

赵继昌

(中国石油大连石化公司第四联合车间, 辽宁 大连 116031)

摘要:介绍了 Z-18 抗焦活化剂在中国石油大连石化公司重油催化裂化装置中的应用, 分析了 Z-18 抗焦活化剂的作用机理, 考察了抗焦活化剂的加注对于装置产品液收率和焦炭产率的影响。结果表明, Z-18 抗焦活化剂能有效地维持催化剂的活性, 明显减少焦炭生成, 改善产品分布。

关键词:催化裂化; 焦炭; Z-18 抗焦活化剂; 产品分布; 应用

中图分类号: TQ031.3; TE624.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)07-0050-04

Application of Z-18 retarder activator in residuum fluid catalytic cracking equipment

ZHAO Ji-chang

(The Forth United Unit, Dalian Petrochemical Company, Petro China, Dalian 116031, China)

Abstract: The commercial application of the Z-18 retarder activator in the residuum fluid catalytic cracking equipment in Dalian Petrochemical Company, PetroChina, is introduced, and the mechanism of Z-18 retarder activator is analyzed. In addition, the influence of the Z-18 retarder activator on the rate of liquid product and the ratio of coke is studied. The results show that Z-18 retarder activator could keep the activity of the catalyst effectively, reduce the yield of coke, and improve the product distribution.

Key words: catalytic cracking; coke; Z-18 retarder activator; product distribution; application

随着各国炼油工业及经济的发展, 石油资源紧缺表现得越来越明显。而重油催化裂化(RFCC)装置加工能力增长速度已经超过了原油加工增长速度^[1]。炼油工业中原油的二次加工主要是通过 RFCC 来生产汽油和柴油, 这样就造成重油催化裂化原料的多样化和劣质化。为了提高 RFCC 原料的转化能力, 增加轻油的收率, 降低油浆的收率, 炼油厂通常采用高性能的催化裂化催化剂, 提高反应苛刻度等措施。但这些措施带来的副作用也很明显, 使产品的选择性变差, 干气和焦炭产率上升。同时, 随着原料结构的变化, 催化裂化装置的产品分布及总液收率等经济技术指标下降, 影响了全厂运行的经济性和对市场的油品供应能力。为了进一步适应燃料市场的需求, 保证催化裂化装置的经济效益, 笔者所在单位使用了由北京金鼎科化工科技有限公司生产的 Z-18 催化分子筛抗焦活化剂来解决这一问题。

1 装置概况

中国石油大连石化公司第二套催化装置由中国

石化集团北京设计院设计, 1988 年建成投产, 设计加工能力为 0.8 Mt/a, 原料为大庆常压重油, 反应器和再生器高度相同, 并列布置。催化剂再生器由预混合管和烧焦罐快速床组成, 催化剂经烧焦罐出口的稀相管和 4 组粗旋风分离器进入稀相。1991 年改造后装置处理能力可达 0.9 Mt/a, 2005 年对该装置技术改造, 将粗旋风分离器改为倒“L”形快分物料。反应器采用四叶形快分的短接触时间提升管, 目前喷嘴采用 KH-4 型高效雾化喷嘴。通过不断的技术改进, 在掺渣比、加工量、液收等方面比当初设计有了质的提高, 可加工常减压馏分油、丙烷脱沥青油、常减压渣油等混合原料。目前该装置还可加工不同类型的进口原料。该装置操作弹性大, 可使用不同类型催化剂, 生产方案灵活。

2 Z-18 分子筛抗焦活化剂

Z-18 催化分子筛抗焦活化剂为棕黑色液体, 由北京金鼎科化工科技有限公司研发, 能与油互溶, 凝固点 $\leq -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (GB/T 510), 密度为 $0.85 \sim 1.00\text{ g/cm}^3$,

有效物质质量分数 $\geq 70\%$ 。

Z-18催化分子筛抗焦活化剂是通过调节催化剂的活性中心,促进原料中沥青质、焦类大分子的预裂化;促进胶质、沥青质的分散,减弱分子结构的尺寸,提高原料油在喷嘴处雾化、汽化效果等作用来提高液收率,降低焦炭的产率。同时,该活化剂还含有高温乳化剂,可使沉降器和大油气管线结焦量下降,延长装置的运转周期。Z-18催化分子筛抗焦活化剂作用机理如下:

(1) 表面活性剂的作用

该活化剂含有的表面活性物质可以改变渣油胶体结构的双电层,促进沥青质、胶质的分散,从而有效地降低原料油的黏度,有利于原料油在喷嘴处雾化、汽化,提高原料的汽化速率及汽化率,减少热裂化反应的进行,降低焦炭产率。

(2) 调节酸性中心

由于助剂中富含多种杂多酸,在提升管反应器反应时,某些化合物在固体催化剂表面的富集,有效地提高了催化剂的酸性,使催化剂在反应过程中维持较强、较稳定的酸性,从而具备较稳定的活性、选择性,加上表面活性物质对原料油中沥青质、胶质大分子的高度分散,可以促进原料油中胶质类大分子在催化剂表面的预裂化,减少反应物分子尺寸,使其易于进入催化剂内反应,相对提高了催化剂表面有效活性中心数目,增加了催化裂化反应,减少了热裂化反应,促进了分子筛内催化裂化反应的进行,减少了油浆的产率,增加了轻质油收率。

(3) 稀土作用

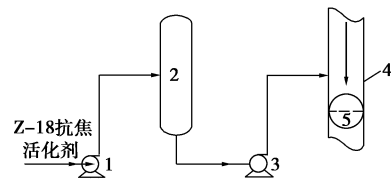
Z-18催化分子筛抗焦活化剂含有稀土元素,稀土元素对大分子碱氮化合物具有优先吸附作用,并使其裂化,阻止碱氮化合物与催化剂活性中心吸附,阻止催化剂酸性中心及活性中心数目的降低,因为大分子碱氮化合物与催化剂活性中心吸附后,不仅将破坏催化剂酸性,而且难以脱附,将引起脱氢生焦反应,生焦量增大,催化剂活性也降低。

3 工业试用过程

3.1 Z-18分子筛抗焦活化剂的加注

Z-18分子筛抗焦活化剂的加注简单,在原有工艺基础上,增加一台抗焦活化剂储罐和一台抗焦活化剂计量泵即可,抗焦活化剂的加注流程见图1。

活化剂加注时用气动隔膜泵将抗焦活化剂从助剂桶内抽进抗焦活化剂储罐后,根据助剂实际性质及现场实际情况,未与任何溶剂配合,直接利用计量



1—气动隔膜泵;2—抗焦活化剂罐;3—计量柱塞泵;
4—原料管线;5—原料流量表

图1 抗焦活化剂加注流程

柱塞泵注入到原料管线内,使助剂与原料在进入喷嘴前充分混合,提高了助剂使用效果。

3.2 工业试用

在2006年6月4日至2006年7月14日期间,试用Z-18抗焦活化剂,希望解决再生器烧焦问题,提高装置整体效益。采用计量泵进行加注该活化剂,抗焦活化剂加注在进装置原料泵入口前,加注分为3个阶段:第一阶段,快速加入期(2006年6月4—10日),加入量为 $216 \mu\text{g/g}$;第二阶段,稳定加入期(2006年6月11—17日),加入量为 $108 \mu\text{g/g}$;第三阶段,平衡维持期(从2006年6月18日—7月14日),加入量为 $72 \mu\text{g/g}$ 。

从2006年5月1日开始,每天对试验进行数据跟踪,收集在加入该活化剂前后条件下的液收率、生焦炭及各产品的收率变化情况。该次试采用数据跟踪统计的监测方法,观察活化剂的长效性,这样更能说明活化剂的实际运行效果。

试用前后原料性质随着全厂生产平衡需求而发生变化,生产过程执行低烯烃汽油生产方案。加入活化剂前后操作条件不做大的调整。在这种条件下,进行加入前后干气收率、油浆收率及液收率、生焦炭的对比,从而对Z-18催化分子筛抗焦活化剂做出评价。

3.2.1 原料性质

工业试验期间,催化装置加工原料为常减压渣油,加入活化剂前后原料流量不发生变化。常减压渣油在原料罐内混合后进入提升管反应器。空白标定期间催化混合原料性质与添加活化剂后催化原料性质见表1。

3.2.2 装置主要操作条件

在抗焦活化剂试验期间,装置操作条件基本保持不变,新鲜催化剂每日补充速率保持稳定,各物料进料及流量的差异均属调节范围内的正常波动。主要操作条件见表2。

表 1 原料性质

| 项目 | 空白标定 | 加入活化剂后标定 |
|--|-------|----------|
| 密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 906.0 | 908.7 |
| 残炭质量分数/% | 5.03 | 5.07 |
| 馏程/ $^{\circ}\text{C}$ | | |
| 初馏点(HK) | 270 | 298 |
| 10% | 367 | 365 |
| 50% | 504 | 521 |
| 531 $^{\circ}\text{C}$ 时馏出体积分数/% | 62 | 58 |
| 盐质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 4.19 | 4.24 |
| S 质量分数/% | 0.18 | 0.20 |
| Ni 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | 4.94 | 4.99 |
| 水质量分数/% | 0.04 | 0.04 |

表 2 主要操作条件

| 项目 | 空白标定 | 加入活化剂后标定 |
|---|-------|----------|
| 反应温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 503 | 503 |
| 反应压力/MPa | 0.204 | 0.203 |
| 反应器汽提段催化剂藏量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ | 24 | 24 |
| 反应器汽提蒸汽量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ | 3.7 | 3.9 |
| 原料预热温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 253 | 252 |
| 再生器稀相床温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 703 | 702 |
| 再生器密相床温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 708 | 708 |
| 再生压力/MPa | 0.205 | 0.204 |
| 再生器密相床层密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 510 | 511 |
| 再生器二密床藏量/t | 10 | 8 |
| 再生器烧焦罐藏量/t | 9 | 9 |
| 再生器旋风分离器压降/kPa | 9 | 8 |
| 再生器烟气氧气体积分数/% | 4.3 | 4.2 |
| 主风流量/ $\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ | 1876 | 1780 |
| 再生器二密床风流量/ $\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ | 60 | 60 |
| 新鲜原料流量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ | 104 | 103 |
| 回炼油回炼流量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ | 4.0 | 4.0 |
| 油浆回炼流量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ | 3 | 3 |

3.2.3 催化剂性质

工业试验过程中装置所使用的催化剂为兰州催化剂厂生产的 LRC-99 和 LBO-16 型催化剂, 标定前后平衡催化剂性质见表 3。

表 3 平衡催化剂性质

| 项目 | 空白标定 | 加入活化剂后标定 |
|--------------------------------------|------|----------|
| 微反活性/% | 60 | 58 |
| 比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | 92 | 89 |
| 孔体积/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ | 0.12 | 0.13 |

| | | |
|---------------------------------------|------|------|
| 充气密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ | 0.93 | 0.87 |
| 沉降密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ | 0.96 | 0.88 |
| 压实密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ | 1.05 | 0.93 |
| 筛分粒度组成/ μm | | |
| 0~20 | 1 | 0 |
| 20~40 | 8.8 | 5.4 |
| 40~60 | 20.8 | 22.2 |
| 60~80 | 22.0 | 25.4 |
| 80~111 | 24.8 | 27.2 |
| >111 | 22.6 | 19.8 |
| 金属含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | | |
| Ni | 6245 | 8832 |
| V | 2141 | 2815 |
| Fe | 5669 | 4869 |
| Na | 2956 | 2889 |
| Ca | 1069 | 923 |
| Sb | 1524 | 2272 |

从表 3 可以看出: Z-18 催化分子筛抗焦活化剂加入后, 催化剂性质基本未发生变化, 操作过程中, 催化剂流化也正常。

3.3 Z-18 催化分子筛抗焦活化剂的使用对产品分布和产品性质的影响

抗焦活化剂加入系统前后, 分别对催化装置的运行数据进行了收集, 主要目的是考察该剂对催化物料平衡及产品性质的影响^[2]。其结果见表 4~表 8。

表 4 干气组成 体积分数/%

| 项目 | 空白标定 | 加入活化剂后标定 |
|-------------------------------|-------|----------|
| H ₂ | 24.65 | 23.27 |
| O ₂ | 0.29 | 0.22 |
| N ₂ | 10.32 | 10.94 |
| CO ₂ | 1.85 | 1.59 |
| CH ₄ | 25.33 | 28.64 |
| C ₂ H ₆ | 15.58 | 13.03 |
| C ₂ H ₄ | 20.58 | 20.81 |
| C ₃ H ₈ | 0.09 | 0.06 |
| C ₃ H ₆ | 0.61 | 0.07 |
| 正丁烷 | 0.03 | 0.09 |
| 异丁烷 | 0.04 | 0.12 |
| 异丁烯 | 0.03 | 0.12 |
| 正丁烯 | 0.04 | 0.12 |
| 反丁烯 | 0.04 | 0.18 |
| CO | 0.52 | 0.47 |

表5 液态烃组成 体积分数/%

| 项目 | 空白标定 | 加入活化剂后标定 |
|-------------------------------|-------|----------|
| CH ₄ | 0.87 | 1.19 |
| C ₂ 烃 | 0.00 | 0.03 |
| C ₃ H ₈ | 7.87 | 8.28 |
| C ₃ H ₆ | 35.93 | 39.39 |
| 正丁烷 | 4.36 | 4.10 |
| 异丁烷 | 22.35 | 16.39 |
| 丁烯 | 17.02 | 16.77 |
| 反丁烯 | 6.94 | 7.72 |
| 顺丁烯 | 4.54 | 5.61 |
| C ₅ 烃 | 0.10 | 0.52 |

表6 汽油性质

| 项目 | 空白标定 | 加入活化剂后标定 |
|--------------------------|-------|----------|
| 密度/kg·m ⁻³ | 722.3 | 720.6 |
| 馏程/°C | | |
| 初馏点(HK) | 35.2 | 34.3 |
| 10% | 52.6 | 52.8 |
| 50% | 94.4 | 96.2 |
| 90% | 170.9 | 161.4 |
| 干点(KK) | 196.6 | 187.7 |
| 全馏出体积分数/% | 97.7 | 98.1 |
| 硫质量浓度/mg·m ⁻³ | 50.9 | 49.0 |
| 硫醇含量/μg·g ⁻¹ | 4.2 | 5.2 |
| 铜片腐蚀(Cu) ^[3] | 1a | 1a |
| 诱导期/min | 406 | 410 |
| RON(研究法辛烷值) | 89.4 | 90.0 |
| MON(马达法辛烷值) | 79.0 | 79.6 |
| 烯烃体积分数/% | 34.6 | 35.0 |

表7 柴油性质

| 项目 | 空白标定 | 加入活化剂后标定 |
|-----------------------|-------|----------|
| 密度/kg·m ⁻³ | 896.3 | 899.8 |
| 馏程/°C | | |
| 初馏点(HK) | 188.2 | 190.0 |
| 10% | 224.5 | 226.3 |
| 50% | 275.9 | 276.8 |
| 90% | 340.0 | 343.5 |
| 干点(KK) | 362.1 | 364.7 |
| 凝固点/°C | -4 | -5 |
| 闪点/°C | 69 | 70 |
| 铜片腐蚀(Cu) | 1a | 1a |
| 十六烷值 | 38.2 | 38.0 |

表8 物料平衡数据^[4]

| 项目 | 空白标定 | 加入活化剂后标定 |
|-----------------------|------------------|---------------------|
| | 2006年5月7— 28日 | 2006年6月4日— 7月14日 |
| 干气收率/% | 3.23 | 3.33 |
| 液化气收率/% | 12.98 | 13.10 |
| 汽油收率/% | 44.84 | 44.79 |
| 柴油收率/% | 21.23 | 22.20 |
| 油浆收率/% | 7.19 | 7.37 |
| 焦炭产率/% | 10.23 | 8.91 |
| 液收率/% | 79.05 | 80.09 |
| 轻油收率/% | 66.07 | 66.99 |
| 装置产汽/原料量 ^① | 0.019 | 0.017 |

注:①指使用该装置,原料为1t时的产汽量(t)。

表4和表5数据表明:加入该活化剂后,该剂对产品干气和液态烃质量影响不大,但值得关注的是,干气中氢气含量有所下降,氢气甲烷体积比也有明显下降,液态烃中丙烯含量有所增加。由表6汽油性质变化中可以看出,汽油诱导期由助剂前的406 min增加到410 min,其他性质基本未变。

由表7数据可以看出:活化剂的加入对柴油性质影响不大。从物料平衡表8可以看出,随着Z-18催化分子筛抗焦活化剂的加入,催化产品分布发生了变化,其中干气收率增加了0.10%,液态烃收率提高了0.12%,汽油收率降低了0.05%,柴油收率提高了0.97%,油浆产率增加了0.18%,焦炭产率降低了1.32%,轻油收率(汽油收率和柴油收率之和)增加0.92%,总液收率提高了1.04%,装置产汽/原料量降低了0.002 t/t,这些数据充分说明,在操作条件变化不大,原料基本稳定的情况下,该助剂的加入有明显改善产品分布的效果。

经过试验,Z-18抗焦活化剂能有效地维持催化剂的活性,明显减少焦炭生成,改善产品分布,对重油催化裂化来说,将是一个较明显的经济效益增长点。

参考文献

- [1] 催化裂化协作组. 催化裂化协作组第十届年会报告论文选集[C]. 洛阳:《炼油技术与工程》编辑部,2005:409-411.
- [2] 陈俊武,曹汉昌. 催化裂化工艺与工程[M]. 2版. 北京:中国石化出版社,2005:302-322.
- [3] 中国石油化工股份有限公司科技开发部. 石油和石油产品试验方法国家标准汇编:下册[M]. 北京:中国标准出版社,1985:505-511.
- [4] 曹汉昌,郝希仁,张韩. 催化裂化工艺计算与技术分析[M]. 北京:中国石油工业出版社,2000:97-107. ■