

催化裂化催化剂实验室污染老化 方法研究

冯 利^{1,2}, 张瑞驰², 张 芳²

(1. 中国石化集团天津石化公司, 天津 300271; 2. 中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要:介绍了一种全新的催化裂化催化剂实验室污染老化方法,该方法可用于催化裂化催化剂的老化、金属污染、金属钝化和反应评价,具有可连续进料、连续老化再生、连续添加新鲜催化剂等特点。该方法所得的老化污染剂与工业平衡剂性质基本相近,所得产品分布和产品性质能完全用于模拟工业化装置。

关键词:流化催化裂化;催化剂;污染;水热老化;平衡减活

中图分类号:TE624.91

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)09-0049-03

Study on laboratory method of contaminating and aging of fluid catalytic cracking catalysts

FENG Li^{1,2}, ZHANG Rui-chi², ZHANG Fang²

(1. Tianjin Petroleum Chemical Company, SINOPEC, Tianjin 300271, China;

2. Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract: A new method for contaminating and aging of fluid catalytic cracking (FCC) catalysts in laboratory is introduced, this method can be used in the evaluation experiments which includes FCC catalyst aging, metal contaminating, metal passivation and reaction. The new technology has advantages including continuous feeding, consecutive aging and reactivating, and continuous adding fresh catalysts. The aging catalysts produced by this method are very close to those of industrial balance-catalysts, the distributing and quality of the products can be used in simulation of the industrial equipment completely.

Key words: fluid catalytic cracking; catalyst; contamination; aging under hydrothermal condition; equilibrium deactivation

催化裂化(FCC)作为最重要的石油二次加工过程之一,是重油轻质化的有效手段,在炼油工业中的地位举足轻重,因此,几十年来,催化裂化过程一直是炼油行业的一个研究重点。而所用的催化剂在试验之前都需要进行水热老化和/或重金属污染,即催化剂实验室评价的预处理过程。目前实验室所用的催化剂污染老化方法很多,如 CD 方法、Mitchell 方法、Grace 公司的方法、中国石化石油化工科学研究院(RIPP)的方法等^[1-7]。CD 方法是催化剂在固定床反应器内多次循环污染老化;Mitchell 方法是用浸渍法污染催化剂,再用水蒸气老化;Grace 公司和 RIPP 的方法与 Mitchell 方法类似,另外 RIPP 的方法根据处理量的不同,污染、老化的顺序不同。用这些方法处理催化剂,不是费时费力,就是污染老化效果不能很好模拟工业平衡剂,使得催化剂评价结果不准确。造成这些问题的原因在于近些年 FCC 工艺及催化剂技术的飞速发展:FCC 工艺由早期的固定床反应器发展到固定流化床反应器,最后到今天的提升管反应器;FCC 催化剂由硅铝小球催化剂发展

到现在的分子筛催化剂。总之 FCC 工艺和催化剂都取得了长足的进步,然而催化剂的评价技术,特别是催化剂评价的预处理技术发展却很慢,已经不能适应现有 FCC 工艺发展的需要。因此有必要研究一种新的 FCC 催化剂的污染老化方法。新方法采用的是工业上正在使用的提升管循环反应形式,可以连续污染、连续老化、连续添加新鲜催化剂,创造了与工业催化裂化反应相类似的过程,克服了老方法存在的不足,使得处理的催化剂更接近工业平衡剂。另外新方法中催化剂的裂化、再生、老化过程是在同一个加热炉内实现的,使得操作更简单,控制更平稳。

1 平衡减活方法简介

1.1 实验原料

FCC 催化剂选择工业上成熟使用的,由中国石化齐鲁石化公司催化剂厂生产的超稳 Y 分子筛改性的催化剂 MLC-500 为研究对象,对比用的平衡剂取自中国石化青岛石化公司,2 种催化剂物化性质

见表 1,原料油使用直馏柴油,钝化剂为铈。

表 1 平衡剂与新鲜剂的物化性质

催化剂	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔体积/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	活性/ %	催化剂金属含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$			
				Ni	V	Fe	Sb
新鲜剂	291	0.41	≥ 85	0	0	1960	0
平衡剂	120	0.156	61	6600	4500	4500	2600

1.2 新方法工艺流程

新方法取名为平衡减活方法。平衡减活装置工艺流程相对比较简单(见图 1),具体工艺流程是:新鲜原料油和雾化水分别由输送泵送至反应器下部的喷嘴,原料油被水蒸气雾化并喷入提升管内,在其中与已再生的高温催化剂接触,随即气化并进行反应。油气在提升管内的停留时间很短,反应产物经旋风分离器分离出夹带的催化剂后离开反应器去尾气处理系统。

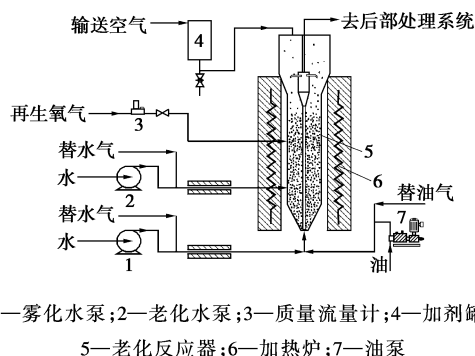


图 1 平衡减活装置示意图

积有焦炭的催化剂(称待生催化剂)由沉降器落入下面的汽提段。汽提段的水蒸气在反应器的侧线

通入,经由分布器进入装置。待生催化剂上吸附的油气和颗粒之间的空间内的油气被水蒸气置换出而返回上部。经汽提后的待生催化剂继续沉降再生段。

再生段的主要作用是烧去催化剂上因反应而生成的积炭,使催化剂的活性得以恢复。再生用氧气由气瓶供给,氧气经反应器的侧线通入,通过分布器进入流化床层。再生后的催化剂(称再生催化剂)沉降于催化剂老化段。

老化段的目的是为了加速催化剂的老化,节省实验时间。老化用的水蒸气经反应器的侧线通入,通过分布器进入流化床层与再生催化剂接触,使得催化剂的活性降低。

经过汽提、再生、老化一系列工序处理后的催化剂送回提升管反应器循环使用。该工艺的特点就是催化剂所经历的裂化反应、水蒸气汽提、氧气再生和水蒸气老化在同一个装置、同一个条件下连续完成的,节省了空间且减少了实验误差。

2 实验方法

2.1 装置性能考察实验

平衡减活装置是新建的装置,要对其一些操作参数进行考察,因此根据实验要求做了大量实验,包括:装置平稳运转的考察,装置负荷的考察,反应条件的考察,原料油性质的考察,加入钝化剂后的考察,考虑催化剂年龄分布的考察实验等。实验结果见表 2。

表 2 平衡减活装置实验结果

实验	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔体积/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	晶胞常数/A	活性/%	催化剂金属含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$				备注
					Ni ^①	V ^①	Fe	Sb	
1	160	0.176	24.350	75	3200/3400	1500/1700	2800		常规条件
2	127	0.159	24.378	76	3300/3400	1600/1700	3000	2700	加钝化剂
3	149	0.161	24.292	70	4500/4300	2200/2200	3200		高进油速率
4	98	0.121	24.392	59	6600/6800	3300/3400	2900	5300	高金属含量
5	144	0.174	24.329	71	3300/3400	1500/1700	2900		更高温度
6	127	0.171	24.351	68	6300/6800	3300/3400	3300	5000	中间加新鲜剂

注:①表内数据为实测值/计算值,计算值即是实际加入量。

经过对实验(1)的实验考察,不断完善平衡减活装置,最终使得装置能够平稳运行,而且催化剂的污染老化效果也比较理想,计算挂 Ni 率基本在 94%以上、挂 V 率基本在 88%以上,基本达到实验预期目的。

实验(2)操作条件同实验(1)相比,只是增加了

钝化剂。一般来说,钝化剂是从原料中加入的,最好是溶于原料的金属铈化合物。由于油溶性的铈化合物在市场上很难买到,并且工业应用的钝化剂基本都是水溶性铈化合物,所以,该实验中使用水溶性钝化剂。通过计算,挂铈率在 88%以上,基本达到预期目的。平衡减活方法能在污染过程中同时考察钝

剂的效果,这是其他的污染老化方法还不具备的特点。

实验(3)是对进油速率提高条件下的考察,通过实验观察,装置运行平稳,未出现管线和喷嘴的堵塞现象。从催化剂上的金属含量可知,在不改变原料油中金属含量的基础上,也可以通过提高进油量的方法增加催化剂上的金属污染量。

实验(4)是对提高原料中金属含量后的考察,从表中可以看出催化剂上的金属含量比实验(1)处理的催化剂增加了 1 倍,说明增加原料油中的金属含量,金属可以很好地沉积在催化剂上。这表明新装置适应杂质很高的油品,也就是说新装置能更好地模拟目前工业催化裂化炼重油、炼渣油的情况。这就为目前在实验室更准确地评价工业催化裂化催化剂打下了良好的基础。

实验(5)是对提高老化温度的实验考察,从表中数据可以看出经过高温处理的催化剂,其物性参数如比表面积和孔体积都低于实验(1)处理的催化剂,活性也较低。这表明老化苛刻度对催化剂性能的影响在平衡减活装置上也能充分体现。

实验(6)是初步考察在老化过程中加入新鲜剂的可能性实验。实验发现,中间添加新鲜催化剂是可行的,平稳添加新鲜催化剂,对操作影响不大,对老化温度影响也不大。实验处理的催化剂,其比表面积和孔体积较实验(4)处理的催化剂都有所提高,活性也提高了。这说明添加新鲜催化剂后的催化剂污染老化程度轻,对整体催化剂的性能指标贡献大,这与工业装置观察到的结果是一致的。

从实验结果分析可知,平衡减活装置运行平稳,说明该方法是切实可行的,而且相对于其他污染老化方法具有如下几点优越性:

(1)平衡减活方法模拟工业生产装置,能实现对催化剂的连续污染老化,只是增强了污染老化的苛刻度,以节省处理时间;

(2)实验条件如进油速率、原料油中金属含量、老化温度、老化时间等可根据需要进行一定幅度的调整;

(3)装置可以用于考察钝化剂对催化剂的影响;

(4)装置可以模拟工业生产,使催化剂有年龄分布,并且具有污染金属年龄分布和活性梯度分布;

(5)装置处理的催化剂与工业平衡剂可以非常接近。

2.2 模拟工业平衡剂的实验

为了证明新装置处理的催化剂更接近工业平衡

剂的性质,将新装置处理的催化剂与工业平衡剂进行了评价对比实验,实验选用的是目前比较先进的美国制造的 ACE 评价装置,结果见表 3。此次新装置处理的催化剂完全是按照模拟平衡剂的性质进行的,使得催化剂的物化性质和金属含量更接近平衡剂,数据列于表 3。

表 3 催化剂物性及 ACE 装置评价结果

催化剂	新装置处理剂	工业平衡剂
物化性质		
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	119	120
孔体积/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	0.156	0.156
微反活性/%	61	61
金属 Ni 含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	6500	6600
金属 V 含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	4400	4500
金属 Sb 含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	2600	2600
物料平衡(质量分数)/%		
裂化气	22.22	21.84
干气	2.69	2.75
液化气	19.52	19.09
C_{5+} 汽油	44.41	45.59
柴油	13.68	12.18
重油	9.99	10.95
焦炭	9.71	9.44
转化率/%	76.34	76.87
汽油组成(质量分数)/%		
正构烷烃	5.36	5.29
异构烷烃	39.18	43.03
烯烃	25.32	23.67
环烷烃	4.33	4.01
芳烃	25.8	23.99

注:原料油是大庆减压蜡油(VGO);反应温度为 500℃;剂油质量比为 6;反应空速为 8 h^{-1} 。

从表 3 中列出的催化剂的物化性质可以看出,新装置处理的催化剂无论是比表面积、孔体积、微反活性还是各种金属的含量都与工业平衡剂的相应参数非常接近。

从 ACE 评价结果可以看出,新装置处理的催化剂的裂化气、汽油、柴油产率分别为 22.22%、44.41%、13.68%,这与工业平衡剂的产物分布裂化气产率 21.84%、汽油 45.59%、柴油 12.18% 等数值都很接近。另外从汽油的组成,如烯烃质量分数分别是 25.32% 和 23.67%,芳烃质量分数分别是 25.8% 和 23.99% 可以看出,2 种催化剂的产品性质相近。

实验说明平衡减活方法与工业装置具有较好的一致性,其处理的污染老化剂与工业平衡剂性质

(下转第 53 页)

高、环境污染等问题。我国尚未出台国家生物柴油质量标准,也无行业标准^[5],因此,针对我国的生物柴油原料现状,笔者提出固定床和活塞流反应器 2 步反应连续制备生物柴油工艺方案,并对不同的原料油(如菜籽油、桐油和地沟油)生产的生物柴油进行了试验评价。

1 工艺流程

1.1 实验流程

生物柴油中试系统工艺如图 1 所示。

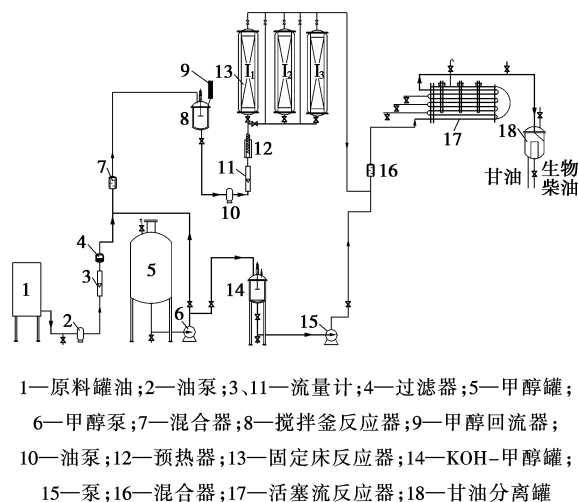


图 1 中试系统工艺流程图

整个反应系统包括 4 个部分:

(1)固定床反应系统,用于高酸值油料的预处理。固定床反应器内填充固体酸催化剂,以将原料油的酸值降低到一个较低的水平,如 1 mg/g[每克原料中和反应所需要的 KOH 质量(mg),下同],使其达

到进行下一步酯交换反应的条件。

(2)活塞流反应器系统,用于甘酯和甲醇的酯交换反应。活塞流反应器是一种高效的化工反应装置,又称管式反应器或平推流反应器,与传统釜式反应器相比,其具有更大的长径比($L/D > 50$)。其特点是沿着物料的流动方向,物料的温度、浓度不断变化,而垂直于物料流动方向的任何截面上,物料的所有参数如温度、浓度、压力、流速都相同。因此,反应器中没有返混现象,反应速度较快,过程连续稳定,容易实现自动控制,非常适合于均相反应过程。

(3)生物柴油精制系统。包括甘油分离、粗甲酯水洗及蒸馏过程。

(4)自动控制系统。用于控制各个反应器的温度,主要用于蒸馏系统塔釜、塔体的温度控制。

1.2 分析方法

试验采用日本岛津 GC-2010 气相色谱,2010 色谱工作站,对生物柴油脂肪酸甲酯成分进行分析,以确定酯交换反应的进行程度。色谱分析条件如下:采用 DB-1HT 30 m × 0.250 mm × 0.10 μm 高温毛细管柱,FID 检测器,分流进样,分流比为 50:1;载气为 N₂;柱前压为 100 kPa;H₂ 流量为 45 mL/min;空气流量为 400 mL/min;进样口温度为 370℃;检测器温度为 375℃。柱温采用程序升温,初始温度 150℃,按升温速率为 10℃/min 将温度升高到 205℃;然后以 2℃/min 的升温速率将温度升到 215℃;再以 10℃/min 的升温速率将温度升到 360℃。

另外,通过水分测定仪、低温运动黏度测试仪、热值测定仪、残碳测试仪、冷滤点和凝点测试仪、硫含量测试仪、闭口闪点测试仪、铜片腐蚀测试仪等,

(上接第 51 页)

非常相近,在相近操作条件下,产品分布和产品性质非常相近。

3 结语

平衡减活方法是一种很好的催化裂化催化剂实验室污染老化方法,与实际工业生产密切结合,克服了原有方法的不足,处理的催化剂从物化性质参数和 ACE 反应性能评价可以看出基本与工业平衡剂相同。

参考文献

[1] Gonzalez F, Pesquera, Benito I, *et al.* Pillared clays: Catalytic evaluation in heavy oil cracking using a microactivity test[J]. Applied Catalysis A:

General, 1999, 181: 71 - 76.

[2] Aanderson J R, Pratt K C. Introduction to Characterization and Testing of Catalysis[M]. 北京: 烃加工出版社, 1985: 165 - 335.

[3] 石油化工科学研究院 208 室. 分子筛裂化催化剂微活性测定[J]. 石油炼制, 1975(5): 47 - 55.

[4] Gilbert W R. Catalyst evaluation for atmospheric residue cracking, the effect of catalyst deactivation on selectivity[J]. ACS Div Pet Chem Date, 1999, 44(4): 534 - 536.

[5] Sarrazin P, Boitiaux J P, Berthelin M, *et al.* Catalysts deactivation: Pilot plant ageing tests and correlation with industrial data[J]. Catalysis Today, 1991(11): 93 - 101.

[6] Gerritsen L A. Cyclic deactivation: A novel technique to simulate the deactivation of FCC catalysts in commercial units[J]. Catalysis Today, 1991(11): 61 - 72.

[7] Mitchell B R. Metal contamination of cracking catalysts[J]. Ind Eng Chem Prod Res, 1980, 12(19): 209 - 213. ■