

催化裂化减焦剂的制备与评价

关建宁¹, 张金俊¹, 宋娜¹, 周健², 王锦堂¹

(1. 南京工业大学理学院, 江苏南京 210009; 2. 中国石化北京石油化工科学研究所, 北京 100083)

摘要: 为了提高催化裂化工艺中液化气、汽油和柴油的收率, 减少焦炭生成, 研究制备了 CLK 型减焦剂。采用 MF-FCC 多功能催化裂化实验装置, 对在 DVR-II 型催化剂条件下的催化裂化产品分布进行评价。结果表明, 添加减焦剂后重油转化率有明显的提高, 汽油、柴油、液化气产率提高 0.8% ~ 1.2%, 焦炭下降 0.3% ~ 1.2%。

关键词: 催化裂化; 减焦剂; 制备; 评价

中图分类号: TQ055.8; TE624.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)10-0075-04

Preparation and evaluation of scorch retarder of catalytic cracking

GUAN Jian-ning¹, ZHANG Jin-jun¹, SONG Na¹, ZHOU Jian², WANG Jin-tang¹

(1. School of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

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

Abstract: In order to increase the yield of liquefied gas, gasoline and diesel, decrease the yield of coke, the scorch retarder of CLK type is prepared. The catalytic cracking product distribution on the MF-FCC multi-function catalytic cracking device is evaluated under the condition of DVR-II catalyst. The result indicates that the conversion rate of heavy oil is improved obviously by adding the scorch retarder of CLK, the yield of gasoline, diesel and liquefied gas increases by 0.8% - 1.2%, the yield of coke decreases by 0.3% - 1.2%.

Key words: catalytic cracking; scorch retarder; preparation; evaluation

催化裂化(FCC)自 1936 年实现工业化以来, 发展很快, 现在它已经成为原油二次加工中最重要的一個加工过程。催化裂化过程是重质油、渣油在催化剂存在下, 温度 460 ~ 530℃ 和压力 0.1 ~ 0.3 MPa 条件下, 经过以裂化为主的一系列化学反应, 转化为气体、汽油、柴油以及重质油、焦炭等的生产过程^[1-3]。随着原料油性质、产品需求、催化剂和工艺装备及技术等的变化, 在催化裂化反应器、再生器、循环管线、能量回收、催化剂等关键工艺过程取得了不断进步。催化裂化经济效益的好坏需要从多方面进行评价, 最重要的是提高目标产品和高附加值产品的收率, 不降低产品品质。直观上看, 能减少焦炭生成, 提高液化气、汽油和柴油收率是催化裂化工艺追求的目标。在国家“863”项目和中国石油化工集团的支持下, 本课题重点研究了减焦剂 CLK 的合成, 在中国石化 ACE 催化裂化评价装置 4 000 多组评价条件的基础上, 在 MF-FCC (Multi-function FCC Pilot Plant) 催化裂化评价装置上进行性能评价。

1 催化裂化减焦剂 CLK 的设计和研制

在催化裂化工艺中, 原料油除了在高温状态与

催化剂发生烃类的由大分子分解为小分子的反应, 还发生小分子合成大分子的反应(如缩合成焦炭), 同时包括异构化、氢转移、芳构化等反应。通过研究发现在重油和渣油中存在着大的超分子结构, 超分子结构的存在不利于催化裂化过程的进行, 同时为使原料油中积碳、胶质得到分散, 保护催化剂的酸中心, 改善催化剂与原料油的接触能力和催化剂表面物性, 笔者设计了由乳化剂、抗氧剂、分散剂和酸中心保护剂所组成的 CLK 型减焦剂^[4-5], 主要成分为: ①抗氧剂为取代酚、杂多酚; ②分散剂为烷基酰胺、酯; ③渗透剂为聚多羟基酯、多元胺; ④酸中心保护剂为烃类酸。笔者制备了 CLK 型减焦剂, 该减焦剂为略带柴油味的深棕色黏稠液体, 密度 ≥ 0.90 g/mL, 黏度 60 ~ 200 mm²/s(40℃), 闪点 ≥ 150 ℃, 溶解于烃类溶剂。CLK 型减焦剂的制备路线见图 1。

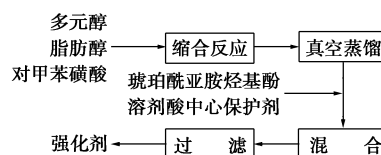


图 1 CLK 型减焦剂制备流程图

2 催化裂化减焦剂 CLK 的性能评价

2.1 原料油的性质

实验中采用的是大庆减压蜡油(VGO) + 30% 质量分数的渣油(VR)为原料油,原料油的性质见表 1。

表 1 原料油的性质分析

密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	运动黏度/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	凝点/ $^{\circ}\text{C}$	折光 指数 n_{D}^{70}	质量分数/%				
				残碳	饱和 烃	芳烃	胶质	沥青 质
0.9073	29.54(80 $^{\circ}\text{C}$)/ 16.27(100 $^{\circ}\text{C}$)	50	1.4905	3.72	59.5	23.6	16.3	0.6

2.2 MF-FCC 中型催化裂化试验条件

催化裂化生产效率的高低主要取决于原料油、催化剂的活性、再生剂含碳量、预热温度、反应温度、反应压力、反应时间、剂油比、回炼比等诸多因素。笔者通过多种实验条件和工艺,对原料油添加减焦剂和空白油品进行对比试验,分析产品油的成分组成和分布,评价催化活性促进剂的性能,探讨使用减焦剂的催化裂化工艺和经济效益。实验采用中国石化石油化工科学研究院 MF-FCC 中型评价装置考察,在原料油中添加 200 $\mu\text{g}/\text{g}$ CLK 减焦促进剂情况下的催化裂化反应情况。具体的实验条件见表 2。

表 2 MF-FCC 实验条件

试验编号	MTJ0412-1	MTJ0412-2	MTJ0412-3	MTJ0412-4
原料油	DQVGO + 30% VR		200 $\mu\text{g}/\text{g}$	
催化剂	DVR-II			
物料平衡时间/h	1	1	1	1
反应压力/MPa	0.15	0.15	0.15	0.15
提升管进料量/ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	4	4	4	4
提升管出口温度/ $^{\circ}\text{C}$	480	500	480	500
旋分料腿壁温/ $^{\circ}\text{C}$	450	450	450	450
汽提器温度/ $^{\circ}\text{C}$	450	450	450	450
汽提器料位/mm	420	420	420	420
催化剂循环量	24	24	24	24
剂油体积比	6	6	6	6
原料预热温度/ $^{\circ}\text{C}$	300	300	300	300
分馏塔顶控制 温度/ $^{\circ}\text{C}$	约 70	约 70	约 70	约 70
分馏塔底控制 温度/ $^{\circ}\text{C}$	约 240	约 240	约 240	约 240
操作方式	单程	单程	单程	单程
装置催化剂藏量/kg	32	32	32	32

2.3 MF-FCC 中型催化裂化试验结果

MF-FCC 中型试验的物料及选择性结果参见表 3。

表 3 MF-FCC 试验结果

试验编号	MTJ0412-1	MTJ0412-3	MTJ0412-2	MTJ0412-4
原料油	DQVGO + 30% VR	DQVGO + 30% VR	DQVGO + 30% VR	DQVGO + 30% VR
添加剂含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	—	200	—	200
催化剂	DVR-2	DVR-2	DVR-2	DVR-2
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	480	480	500	500
反应压力/MPa	0.15	0.15	0.15	0.15
剂油体积比(C/O)	6.0	6.0	6.0	6.0
物料平衡(质量分数)/%				
干气	2.15	1.78	2.62	1.95
液化气	21.92	22.12	20.50	23.14
C ₅₊ 汽油	43.90	45.26	43.79	44.35
柴油	14.32	14.60	13.70	13.53
重油	11.62	10.41	11.81	7.95
焦炭	6.09	5.82	7.58	9.09
总计	100.00	100.00	100.00	100.00
有损产率损失 (质量分数)/%	0.33	-0.87	4.30	0.76
转化率(质量分 数)/%	74.06	74.99	74.49	78.52
汽油 + 柴油	58.22	59.86	57.49	57.88
液化气 + 汽油 + 柴油	80.14	81.99	77.99	81.02
产品选择性				0
干气转化率	0.029	0.024	0.035	0.025
液化气转化率	0.296	0.295	0.275	0.294
汽油转化率	0.593	0.604	0.588	0.566
焦炭转化率	0.082	0.078	0.102	0.116

经 MMFCC 装置 24 天运转,催化裂化的主要产品汽油、柴油和重油的性质分析见表 4 至表 6。

2.4 MF-FCC 试验小结

经过 MF-FCC 装置试验,加入 CLK 减焦剂后重油转化率增加,液化气、汽油、柴油等有价值产品收率增加。由表 3 实验数据表明使用 DVR-2 催化裂化催化剂,向大庆 70% VGO + 30% VR 原料油中添加 200 $\mu\text{g}/\text{g}$ CLK 减焦促进剂,反应温度 480 $^{\circ}\text{C}$,反应压力 0.15 MPa,剂油体积比(C/O)为 6.0 的工艺条件下,催化裂化产品的收率分别为:干气 1.78%,液化气 22.12%,

表4 MF-FCC汽油性质

项目	标准	MTJ0412-1	MTJ0412-2	MTJ0412-3	MTJ0412-4
密度(20℃)/g·cm ⁻³	ASTM D4052	0.7566	0.7536	0.7501	0.7434
腐蚀(铜片试验 50℃, 3 h) ^①	ASTM D130	1a	1a	1a	1a
实际胶质/mg·100 mL ⁻¹		< 2	4	5	4
总酸值/mg·g ⁻¹	GB/T 258	0.05	0.06	0.07	0.11
硫醇硫含量/μg·g ⁻¹	ASTM D3227	14	17	17	19
二烯值/gI·100 g ⁻¹	容量法	0.3	1	0.6	1.3
诱导期/min	ASTM D525	> 1000	882	> 1000	904
碱性氮含量/μg·g ⁻¹	SH/T 0162	60	60	51	53
族(饱/烯/芳)体积分数/%	ASTM D1319	36.7/39.8/23.5	32.4/44.3/23.3	39.0/38.5/22.5	35.3/43.5/21.2
辛烷值(ROX/MON)	GB5487/GB503	90.4/80.0	90.2/80.0	89.6/79.8	91.2/80.1

注:①腐蚀(铜片试验 50℃, 3 h)为美国标准,分为 a、b、c 3 个级别;1a 为级别,表示几乎没有腐蚀。

表5 MF-FCC柴油性质

项目	标准	MTJ0412-1 柴油	MTJ0412-2 柴油	MTJ0412-3 柴油	MTJ0412-4 柴油
密度/g·cm ⁻³	ASTM D4052	0.8881	0.8885	0.8874	0.8892
凝点/℃	GB/T 510	- 43	- 31	- 36	- 45
腐蚀(铜片试验 50℃, 3 h) ^①	ASTM D130	1a	1a	1a	1a
实际胶质/mg·100 mL ⁻¹	GB/T 509	95	116	107	104
总酸值/mg·g ⁻¹	GB/T 7304	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
闪点(闭口)/℃	ASTM D93	96	98	96	88
颜色/色号	ASTM D1500	1.3	1.8	1.3	2.3
硫醇硫含量/μg·g ⁻¹	ASTM D3227	57	48	54	51
碱性氮含量/μg·g ⁻¹	SH/T 0162	128	168	125	181
十六烷值(实测)	GB/T 386—1991	29.0	30.7	30.1	27.7
苯胺点/℃	GB 262—1988	27.2	33.0	27.4	23.5
折光指数(<i>n</i> _{D70})	GB 648	1.4880	1.4888	1.4880	1.4895
运动黏度/mm ² ·s ⁻¹					
80℃	GB 265—1988	1.320	1.308	1.268	1.195
100℃		1.041	1.043	1.016	0.963
碳摩尔分数/%		86.2485	85.0709	86.3404	87.6832
氢摩尔分数/%		11.2433	11.2045	11.2889	11.2496
总氮摩尔分数/%		0.2008	0.2036	0.2020	1.4330
总硫摩尔分数/%		0.184	0.201	0.186	0.198
馏程/℃	ASTMD86	(D86)	(D86)	(D86)	(D86)
初馏点		214.8	211.0	213.3	200.7
终馏点		324.9	324.6	323.8	320.9

注:①腐蚀(铜片试验 50℃, 3 h)为美国标准,分为 a、b、c 3 个级别;1a 为级别,表示几乎没有腐蚀。

表6 MF-FCC重油产品性质

项目		MTJ0412-1 重油	MTJ0412-2 重油	MTJ0412-3 重油	MTJ0412-4 重油
密度/g·cm ⁻³	GB/T 2540	0.9292	0.9259	0.9329	0.9395
康氏残碳摩尔分数/%	ASTM D4530	1.21	1.31	1.31	1.77
凝点/℃	GB/T 510	38	42	38	38
总酸值/mg·g ⁻¹	GB/T 7304	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05

续表

项目		MTJ0412-1 重油	MTJ0412-2 重油	MTJ0412-3 重油	MTJ0412-4 重油
四组质量分数/%	吸附分离	56.7	56.4	54.2	56.0
芳烃		32.9	32.5	34.6	40.0
胶质		10.3	11.0	11.1	3.9
沥青质		0.1	0.1	0.1	0.1
折光指数(n_{D70})		1.5134	1.5121	1.5178	1.5233
运动黏度/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$					
80℃		24.69	23.25	23.78	26.00
100℃		7.756	8.058	7.785	7.303
碳摩尔分数/%		87.6830	87.6586	87.1034	89.6117
氢摩尔分数/%		11.7929	12.1677	11.8100	11.8021
总氮摩尔分数/%		0.2251	0.1216	0.1379	0.4374
总硫摩尔分数/%		0.268	0.257	0.273	0.307
馏程/℃	ASTM D1160	(D1160)	(D1160)	(D1160)	(D1160)
初馏点		359.3	354.5	356.5	307.5
5%		380.6	385.4	380.9	375.4
10%		391.9	395.3	392.7	387.3
30%		432.1	436.2	427.8	428.6
50%		478.6	479.9	476.5	479.4
70%		523.9	524.1	523.4	530.1
90%		583.9	579.6	587.9	
终馏点		594.4	593.2	596.3	596.5

C₅₊ 汽油 45.26%, 柴油 14.60%, 重油 10.41%, 焦炭 5.82%。对比不添加 CLK 减焦促进剂的实验数据, 液化气、汽油摩尔分数提高 1% ~ 2%, 重油摩尔分数减少 1.0% ~ 1.5%, 焦炭摩尔分数下降 1%, 催化裂化高附加值产品的转化率提高, 对主要催化裂化工艺的液化气、汽油、柴油等主要产品的品质没有影响。

3 结语

为了提高催化裂化工艺中液化气、汽油和柴油收率, 减少焦炭生成, 以往的研究主要集中在开发新型的催化剂。笔者通过在原料油中添加新型 CLK 型减焦剂, 利用减焦剂在高温条件下能防止原料油的聚合生焦, 提高原料油与催化剂的接触能力, 强化催化裂化反应过程, 减少焦炭的生成, 提高高附加值产品的收率, 提高催化裂化工艺的经济效益。实验数据表明向大庆 70% VGO + 30% VR 原料油中添加

200 $\mu\text{g/g}$ CLK 减焦促进剂, 在催化剂 DVR-2 存在条件下, 催化裂化高附加值产品的转化率提高, 液化气、汽油摩尔分数提高 1% ~ 2%, 重油摩尔分数减少 1.0% ~ 1.5%, 焦炭摩尔分数下降 1%, 对主要催化裂化工艺的液化气、汽油、柴油等主要产品的品质没有影响。

参考文献

- [1] Shinichi Moue, Akihiro Muto, Hidehiko Kudou, *et al.* Preparation of novel titanic support by applying the multi-gelation method for ultra-deep HDS of diesel oil[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 269: 7 - 12.
- [2] Torres-Maneera P, Ramirez J, Cuevas R, *et al.* Hydrodesulfurization of 4, 6-DMDBT on NiMo and CoMo catalysts supported on B203-Al2O3[J]. *Catalysis Today*, 2005(107/108): 551 - 558.
- [3] 闵恩泽. 工业催化剂的研制与开发[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
- [4] 南京化工大学, 中国石化集团扬子石油化工有限公司. 石油加氢过程催化活性促进剂: 中国, 00112597.4[P]. 2002 - 05 - 01.
- [5] Nanjing University of Technology. Catalytic activity accelerant used in petroleum hydrogenation: US, 7022639[P]. 2003 - 05 - 22. ■