

RICC-1型催化裂化催化剂在 胜炼II催化装置工业应用

侯铁军 孙立军 闫霖 鞠海京

(中国石化齐鲁分公司胜利炼油厂, 山东淄博, 255434)

摘要 根据胜炼II催化装置 MGD 工艺改造后的特点和生产需要, 采用了 RIPP 开发的 RICC-1 催化剂, 工业应用标定结果表明, 在催化剂占系统藏量 100% 时, 催化裂化汽油荧光法烯烃含量降低了 2.6 个百分点, 汽油产率增加 3.5 个百分点, 回炼油产率降低 3.7 个百分点, 总液收增加 3.4 个百分点, 产品分布明显改善, 经济效益显著。

关键词 催化裂化 催化剂 产品分布 烯烃

中图分类号: TE624.9 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2010)03-0187-07

1 前言

20 世纪 90 年代以来, 催化裂化的原料油趋于重质化、劣质化^[1]。为适应催化原料变化的需要, 追寻效益的最大化, 中国石化齐鲁分公司胜利炼油厂(简称胜炼)II 催化装置在 2002 年进行了改造, 由蜡油催化改为重油催化。同时为满足市场对汽油中烯烃含量的要求, 胜炼 II 催化装置于 2003 年 3 月开始使用一种具有重油大分子裂化能力强、抗重金属污染性能好及适度降低汽油烯烃含量等特点的 RMS-8 催化剂。2005 年 3 月, 胜炼 II 催化装置再一次进行了 MGD 工艺改造, 目的是为了增产柴油和液化气, 降低汽油烯烃含量和硫含量。

为了改善胜炼 II 催化装置的原料性质, 2006 年 4 月胜炼实施了由中国石化石油化工科学研究院(简称 RIPP)开发的 RFCC-VRDS 双向组合工艺改造, 简称 RICP 工艺。RICP 工艺将传统的催化裂化回炼油由自身回炼改为经 VRDS 加氢改质后再返回催化裂化作为进料处理, 从而改善了催化裂化原料性质, 并且优化了 VRDS 装置的反应条件。

至此, 胜炼 II 催化装置已不再是普通的重油催化裂化装置, 无论是加工原料还是工艺条件都发生了很大变化, 而原来使用的 RMS-8 催化剂已经不能满足生产实际需要。为此在 2006 年 12 月开始试用石科院新开发的 RICC-1 型催化裂

化催化剂。

2 装置简介

胜炼 II 催化装置为重油催化裂化装置, 两器为高低并列式, 内提升管, 前置烧焦罐, 两段再生, 带有外取热器、烟机-主风机-电机三机组和余热锅炉系统。装置加工能力为 800 kt/a, 原料来源较复杂, 性质较差, 目前掺炼 VRDS 常渣, 掺渣率 80% 左右, 该装置具有以下特点:

(1) 装置处理的原料由全厂原料平衡决定, 主要为 VRDS 常压渣油, 另外还加工部分常压渣油、VRDS 减压渣油、焦化蜡油、减压渣油、进口重油等, 加工的油种变化频繁且性质差别较大。

(2) 由于装置加工原料总体偏重, 同时催化剂系统总藏量较大, 导致催化剂剂耗偏高, 催化剂单耗 1.2~1.3 kg/t 先后使用过 GOR-2、ZC700Q、RMS-8 等催化剂品种。

(3) 为适应国家汽油新标准 GB17930-1999 的执行, 出于全厂汽油调合的需要, 装置对产品汽油烯烃含量要求较高, 汽油中烯烃含量控制不大于 4.5%。

收稿日期: 2010-04-21 修回日期: 2010-05-18

作者简介: 侯铁军(1975-), 男, 山东淄博人, 工程师。1996 年 7 月毕业于石油大学(华东)石油炼制专业, 现在中国石化齐鲁分公司胜利炼油厂第二催化车间从事技术管理工作。电话: 0533-7573037。

3 标定前后数据对比

工业应用期间共进行了 3次标定。第一次是 2006年 12月 12日进行的试剂前的空白标定,第二次是 2007年 3月 28日进行的 RICC-1型催化剂占系统藏量 75%的对比标定,第三次是 2008年 10月 23日的进行的系统藏量 100%为 RICC-1型催化剂的对比标定。标定的物料平衡数据中,原料油、汽油、轻柴油、油浆采用罐区检尺^[2],干气和液化气采用油表累计,生焦量根据主风和烟气分析计算^[3]。

3.1 催化剂置换过程及性质对比

2006年 12月 RICC-1催化剂在中国石化催化剂公司齐鲁分公司实现了工业化生产。该催化剂采用孔道通畅的、稳定性好的分子筛,大孔基质材料,控制微化学环境的催化剂组装技术。主要特点是催化剂的活性有所提高,从而可以增产汽油;催化剂的酸中心密度加大,促进氢转移反应,

进而降低汽油烯烃含量;可以促进重油大分子的裂化。

RICC-1催化剂于 2006年 12月 15日正式加入系统。置换过程中,采用以新剂补充自然跑损、人工卸剂的方法进行置换。系统中两种催化剂的跑损和卸出按等比例进行计算,2007年 3月 28日系统中 RICC-1型催化剂含量达到 75%,2007年 6月以后系统内 RICC-1型催化剂含量达到 100%。不同的平衡催化剂性质对比见表 1。

3.2 原料性质对比

标定时的原料性质见表 2。

3.3 操作条件

主要操作参数见表 3。

由表 3数据可以看出,三次标定期间的工况是比较稳定的,各关键参数均变化较小。

3.4 标定结果

3.4.1 产品分布 (见表 4)

表 1 催化剂性质数据

项目	空白标定	75% 标定	100% 标定
标定日期	2006- 12- 12	2007- 03- 28	2008- 10- 23
催化剂型号	RMS- 8	RICC- 1	RICC- 1
占装置藏量, %	100	75	100
物理性质			
比表面积 /m ² · g ⁻¹	113	118	101. 3
孔体积 /mL· g ⁻¹	0. 177	0. 190	0. 310
密度 /g· cm ⁻³			
充气	0. 76	0. 77	0. 79
沉降	0. 78	0. 79	0. 81
密实	0. 90	0. 90	0. 96
骨架	2. 67	2. 77	2. 64
筛分组成, %			
0~ 20 μm	4. 0	3. 9	6. 9
0~ 40 μm	25. 7	25. 3	27. 2
0~ 80 μm	71. 3	72. 7	79. 9
0~ 105 μm	87. 3	88. 6	95. 1
0~ 149 μm	97. 2	97. 7	99. 8
金属含量 (w), %			
Sb	0. 07	0. 16	0. 06
Ni	0. 27	0. 41	0. 35
Ca	0. 11	0. 19	0. 20
V	0. 38	0. 52	0. 59
待生剂 /再生剂含碳量 (w), %	1. 17/0. 02	1. 54/0. 04	1. 23/0. 05
微反活性, %	60	63	62

表 2 混合原料性质

项目	空白标定	75% 标定	100% 标定
标定日期	2006-12-12	2007-03-28	2008-10-23
催化剂型号	RMS-8	RICC-1	RICC-1
占装置藏量, %	100	75	100
密度 (20 °C) / kg·m ⁻³	943.7	937.6	933.2
残炭 (w), %	4.54	4.93	4.18
硫含量 (w), %	0.79	0.38	0.59
总氮 (w), %	0.32	0.44	0.35
金属含量 / μg·g ⁻¹			
Fe	2.0	2.7	1.7
Ni	3.2	5.0	2.6
Na	0.6	0.7	1.9
V	2.3	5.6	6.9
馏程 / °C			
初馏点	341	267	243
10%	411	394	384
50%	496	486	473
538 °C 馏出量 / mL	56	65	67

表 3 标定主要操作条件

项目	空白标定	75% 标定	100% 标定
标定日期	2006-12-12	2007-03-28	2008-10-23
催化剂型号	RMS-8	RICC-1	RICC-1
占装置藏量, %	100	75	100
处理量 / t·d ⁻¹	2 798	2 812	2 904
掺渣比, %	45.41	45.66	55.60
剂油比	8.1	8.4	8.6
回炼比	0	0	0
压力 / MPa			
沉降器顶压力	0.215	0.220	0.220
再生器压力	0.225	0.230	0.230
温度 / °C			
提升管出口	501	501	501
原料预热	210	210	210
烧焦罐出口	675	676	678
二再床层	720	716	710
再生器外集气室	678	675	670
流量 / t·h ⁻¹			
终止剂 (含硫污水)	1.5	1.5	2.0
预提升干气 (标准态) / m ³ ·min ⁻¹	1 600	1 600	1 600
预提升蒸汽	0.350	0.350	0.350
雾化蒸汽	7.3	7.5	7.5
汽提蒸汽	5.8	5.8	5.8
外取热产汽	42	46	53
总产汽	53	56	65
主风流量 (标准态) / m ³ ·min ⁻¹	1 980	1 990	1 990
二密风 (标准态) / m ³ ·min ⁻¹	410	415	410
密度 / kg·m ⁻³			
沉降器汽提段	540	538	550
烧焦罐	143	162	168
二密	268	273	275
催化剂单耗 / kg·t ⁻¹	1.17	1.10	1.12

表 4 标定产品分布对比

项目	空白标定	75% 标定	100% 标定
标定日期	2006- 12- 12	2007- 03- 28	2008- 10- 23
催化剂型号	RMS- 8	RICC- 1	RICC- 1
占装置藏量, %	100	75	100
产品分布 (w), %			
干气	3.36	3.31	3.51
液化气	12.19	12.23	13.05
汽油	32.88	33.71	36.40
柴油	29.95	30.05	29.03
回炼油	10.79	9.86	7.02
油浆	2.79	2.63	3.24
焦炭	7.69	7.81	7.33
损失	0.36	0.39	0.41
总计	100	100	100
转化率, %	56.22	57.06	60.30
收率, %			
汽油 + 柴油	62.83	63.76	65.43
液化气 + 汽油 + 柴油	75.02	76.00	78.48
液化气 + 柴油	42.14	42.28	42.08
干气 + 焦炭	11.15	11.12	10.84

由表 4 可以看出, 在混合原料的性质变化不大的条件下, 与先前使用的 RMS- 8 催化剂相比较, 采用 RICC- 1 催化剂后, 液化气产率增加了 0.86 个百分点, 汽油产率增加了 3.52 个百分点, 轻质油收率总计增加了 2.6 个百分点, 总液收提高了 3.46 个百分点, 说明高附加值产品的产量有所增加, 经济效益明显提高。

2008 年 5 月胜利炼油厂第三焦化装置投产后, 催化原料性质发生了一些隐性变化, 从各种化验分析数据中并不能反映出该变化, 但是在产品分布中表现明显, 100% 状态标定中产品分布变化在一定程度上也影响了对催化剂所做贡献的量化。

3.4.2 产品性质 (见表 5~ 8)

表 5 稳定汽油性质数据

项目	空白标定	75% 标定	100% 标定
标定日期	2006- 12- 12	2007- 03- 28	2008- 10- 23
催化剂型号	RMS- 8	RICC- 1	RICC- 1
占装置藏量, %	100	75	100
密度 (20℃) /kg·m ⁻³	734.0	732.1	729.4
馏程 /℃			
初馏点	38	34	36
10%	53	52	52
50%	95	98	95
90%	164	164	165
终馏点	187	186	197
含硫 /μg·g ⁻¹	341	146	140
硫醇硫 /μg·g ⁻¹	47	34	32
RON	93.0	92.4	93.2
MON	81.1	81.2	80.6
烯烃 (Φ), %	44.2	42.3	41.6

表 6 柴油性质数据

项目	空白标定	75% 标定	100% 标定
标定日期	2006-12-12	2007-03-28	2008-10-23
催化剂型号	RMS-8	RICC-1	RICC-1
占装置藏量, %	100	75	100
密度 (20°C) /kg·m ⁻³	919.7	917.8	930.6
馏程 /C			
初馏点	170	185	168
10%	224	226	222
50%	271	284	275
90%	351	363	359
终馏点	368	381	376
闪点 /C	66	71	70
凝点 /C	-7	-6	-9
十六烷值	19.4	22.8	23
含硫量 (w), %	0.69	0.34	0.4

表 7 催化干气组成

项目	空白标定	75% 标定	100% 标定
标定日期	2006-12-12	2007-03-28	2008-10-23
催化剂型号	RMS-8	RICC-1	RICC-1
占装置藏量, %	100	75	100
组成 (φ), %			
甲烷	22.75	21.48	22.57
乙烷	9.86	9.15	9.39
乙烯	9.92	9.01	8.98
丙烷	0.12	0.16	0.15
丙烯	0.70	0.73	0.80
异丁烷	0.10	0.25	0.37
正丁烷	0.07	0.12	0.07
正异丁烯	0.07	0.17	0.24
反丁烯-2	0.09	0.21	0.12
顺丁烯-2	0.05	0.21	0.10
异戊烷	0.26	0.32	0.07
正戊烷			
C ₆ 以上	0	0	0
CO	2.00	2.26	3.47
CO ₂	3.53	3.61	3.89
H ₂ S	4.79	1.96	2.18
H ₂	27.35	31.37	26.68
空气	18.34	18.99	20.91
合计	100.00	100.00	100.00

表 8 液化气组成

项目	空白标定	75% 标定	100% 标定
标定日期	2006- 12- 12	2007- 03- 28	2008- 10- 23
催化剂型号	RMS- 8	RICC- 1	RICC- 1
占装置藏量, %	100	75	100
组成 (φ), %			
甲烷			
乙烷	0. 01		0. 06
乙烯			
丙烷	10. 76	10. 71	6. 95
丙烯	43. 56	47. 79	51. 75
异丁烷	15. 02	15. 09	15. 8
正丁烷	4. 72	3. 88	2. 77
正异丁烯	14. 42	13. 82	13. 35
反丁烯- 2	6. 50	5. 25	5. 35
顺丁烯- 2	5. 01	3. 46	3. 93
异戊烷			0. 04
合计	100	100	100

由表 5~ 8 中数据可以看出, 采用 RICC- 1 催化剂后, 汽油烯烃含量降低 2. 6 个百分点, 硫含量也有较大幅度降低, 当然这与原料硫含量降低也有一定的关系, 对汽油其他性质基本无影响, 柴油性质基本变化不大。特别是在催化原料中的 Ni+ V 平均含量大幅上升的情况下, H₂/CH₄ 平均体积比值还略有下降, 说明 RICC- 1 抗重金属污

染能力较强。

4 经济效益估算

由于全厂原料平衡发生变化, 100% 状态产品分布并不具有代表性, 故以比较典型的空白标定和 RICC- 1 藏量为 75% 两个状态对比, 经济效益计算数据列于表 9。

表 9 经济效益估算

标定内容	催化剂单耗	掺减渣	干气	液化气	汽油	柴油	油浆
内部单价 元· t ⁻¹	- 19 000	1 200(减渣), - 1 800(蜡油)	1 300	2 360	2 500	2 400	1 100
收率差, %	- 0. 07 kg· t ⁻¹	0. 43	- 0. 05	0. 05	0. 83	0. 10	- 0. 16
RICC- 1 效益 元· t ⁻¹	1. 33	2. 60	- 0. 68	1. 09	20. 80	2. 40	- 1. 72

根据表 9 数据, 使用 RICC- 1 催化剂后, 在系统藏量为 75% 的条件下, 经计算, 产生的经济效益为 25. 82 元/t, 以装置年加工量 800 kt/a 计, 使用 RICC- 1 催化剂带来经济效益为: 800 kt/a × 25. 82 元/t = 2 065. 6 万元/a, 而后续系统藏量升为 100%, 因此整体效益贡献更大。

5 结论

(1) RICC- 1 型催化剂具有良好的降烯烃性能, 催化裂化汽油烯烃含量降低了 2. 6 个单位, 降烯烃效果明显。

(2) RICC- 1 型催化剂具有较好的汽油选择

性和重油转化能力。工业标定结果表明, 液化气产率增加了 0. 86 个百分点, 汽油产率增加了 3. 52 个百分点, 轻质油收率总计增加了 2. 6 个百分点, 总液收提高了 3. 46 个百分点, 说明高附加值产品的产量有所增加, 经济效益得到提高。

(3) 与 RMS- 8 型催化剂相比, RICC- 1 型催化剂具有较好的抗重金属污染能力, 在原料中重金属 Ni+ V 含量大幅上升的情况下, 换剂后干气中的 H₂/CH₄ 反而略有下降。

(4) 与 RMS- 8 型催化剂相比, RICC- 1 型催化剂完全适应二催化装置目前工艺生产的需要, 达到了换剂预期的目的。

参考文献

- 1 陆庆云 . 流化催化裂化 . 北京: 中国石化出版社, 1989: 1~ 540
- 2 马伯文 . 催化裂化装置技术问答 . 2 版 . 北京: 中国石化出版社, 2005: 1
- 3 陈俊武 . 催化裂化工艺与工程 . 2 版 . 北京: 中国石化出版社, 2006: 1

INDUSTRIAL APPLICATION OF RICC-1 TYPE CATALYTIC CRACKING CATALYST ON NO. II CATALYTIC UNIT IN SHENGLI REFINERY

Hou Tiejun, Yan Lin, Sun Lijun, Ju Haijing

(Shengli Refinery of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo Shandong, 255434)

Abstract According to unit characteristics and production demand of Shengli refinery No. II catalytic unit after making MGD process revamp, RICC-1 type catalyst developed by RIPP was adopted. Calibration results of industrial application show that under the condition of catalyst occupying 100% system inventory, olefin content determined by fluorimetric method decreases by 2.6%, gasoline yield raises by 3.5%, productive rate of recycle oil decreases by 3.7%, total liquid yield raises by 3.4%. And components distribution of the final products is dramatically improved, which achieves remarkable economic profits.

Key words catalytic cracking catalyst product distribution olefin

《上海化工》月刊

《上海化工》1972年创刊,大 16开、56页,国内外公开发行

定位大化工、体现前沿性的大型综合性化工月刊

《上海化工》荣获“第六届全国石油和化工行业优秀期刊一等奖”

荣获“第三届华东地区优秀期刊”奖

《上海化工》国内化工行业惟一的中外合作科技期刊

世界化工行业巨头德国拜耳公司协办

本刊“环境保护”“技术进步”“综述”“情报调研”“工作研究”“技术经济”“热点项目评析”等栏目论文荟萃,“要闻与动态”“海外化工”等专栏信息及时,“市场动态”、“市场焦点”、“进出口信息”等信息直击市场。

三大订阅理由:

1. 内容丰富、分析精辟,展示海派化工之风采,洞察化工市场之需求,是您必读的刊物。
2. 信息量大、时效性强,全国化工生产、经营单位长年订阅,海外订户逐年增加。
3. 印刷精美、注重实效,杂志广告为您架起与国内外知名厂家沟通的桥梁。企业形象、产品供求等多种宣传形式全方位为您服务。

主办:上海市化工科学技术情报研究所

国内订价: 180元/年

上海市化工行业协会

海外订价: US\$ 180/a

地址:上海市斜土路 2421号 邮编: 200030

国内统一刊号: CN 31-1487

电话: 021-64383389 64383287(Fax)

国际标准刊号: ISSN 1004-017X

订阅:全国各地邮局 邮发代号: 4-501

广告许可证: 沪工商广字 3101034000032

订阅办法:

(1)订户可直接去邮局订阅(邮发代号: 4-501)。(2)订户可由银行汇款(户名: 上海市化工科学技术情报研究所; 开户行: 建设银行天钥桥路支行; 帐号: 31001600802050004702)订阅。(3)订户也可通过邮局汇款至编辑部订阅。采用第(2)、(3)种订阅方法者请仔细填写以下订单寄回本刊发行部,本刊将寄回发票。