

MIP-CGP 工艺专用催化剂 CGP-1HN 的工业应用

白 锐 王振卫 韩剑敏

(中国石化海南炼油化工有限公司, 洋浦 578101)

摘 要 中国石化海南炼油化工有限公司 2.8 Mt/a MIP-CGP 催化裂化装置自首次开工以来, 一直使用与之工艺相配套的, 由中国石油化工科学院研究院开发的 CGP-1HN 催化剂, 其工业应用结果表明该催化剂可提高液化气中的丙烯的收率, 降低汽油中的烯烃。

关键词 催化裂化 MIP-CGP 催化剂 降烯烃 丙烯 工业应用

中图法分类号 TE624.4; **文献标志码** A

MIP-CGP (Maxing Iso-paraffin-Cleaner Gasoline Propylene Proless) 是由中国石油化工研究院 (RIPP) 近来开发的多产丙烯、降低汽油中烯烃的工艺。在 MIP-CGP 工艺 (Maxing Iso-Paraffin-Cleaner Gasoline Propylene process) 技术中, 催化剂的作用至关重要, 因为 MIP-CGP 工艺中反应器的结构、工艺条件以及催化剂的机理均与传统催化裂化工艺有着较大的差别, 这样就对催化剂性能提出了新的要求, 需要开发与之相匹配的专用催化剂来发挥 MIP-CGP 工艺技术的优势。为此中国石油化工研究院 (RIPP) 紧密结合海南炼化重油催化裂化 MIP-CGP 工艺的特点, 开发了与之相匹配的专用催化剂, 商品牌号 CGP-1HN。

中国石化海南炼化公司重油催化裂化装置设计加工能力为 2.8 Mt/a, 主要加工性质较差的加氢处理后的渣油混合原料。2006 年首次开工以来, 一直使用专用催化剂 CGP-1HN, 平稳运行四年, 产品分布良好, 轻液收率在 80% 以上, 汽油中烯烃含量较低, 体积分率基本维持在 30% 以下, 丙烃收率较高, 维持在 7.6% ~ 8.1%, 实现了预期的目标。

1 MIP-CGP 专用催化剂特点

MIP-CGP 专用催化剂在反应性能上必须满足 MIP-CGP 工艺技术两个反应区的典型特征, 突出每个反应区的优势反应特征。鉴于第一反应区突出体现裂化反应性能、减少生焦和过度裂化的特点, 催化剂采用了重油裂化能力强、焦炭选择性较好的沸石分子筛组分, 并且通过对基质进行改性来优化基质的孔结构以得到合适的比表面积和更好的沸石分子筛活性中心的分布情况, 来提高油气与活性中心的可接触性。同时要考虑到第二反应区强调氢转移、异构化等二次反应, 需强调催化剂在经过第一反应区后保持合适的反应活性。因此在催化剂中引入改性择形沸石分子筛, 促进烯烃的芳构化和异构化, 在降低汽油烯烃的同时维持汽油的辛烷值, 并可与 MIP-CGP 工艺结合得到较高的丙烯产率。

2 工业应用

2.1 装置概况

中国石化海南炼化公司重油催化裂化装置设计加工能力为 2.8 Mt/a, 主要加工加氢处理后的渣

2010 年 11 月 30 日收到, 12 月 6 日修改

第一作者简介: 白 锐 (1978—), 河南唐河人, 工程师, 硕士, 研究方向: 催化裂化生产技术。

油混合原料,由 EPC 工程项目总承包单位中国石化建设公司(SEI)设计。为了满足全厂汽油烯烃的需要,提升管部分采用中国石油化工科学研究院(RIPP)近来开发的多产异构烷烃和丙烯的 MIP-CGP 工艺,与之配套的催化剂是由中国石油化工科学研究院(RIPP)研究开发的 CGP-1HN 催化剂。2006 年 8 月首次投料试车成功。系统总产量在 650 吨,四年来的平均耗剂在 1.0 kg/t 左右。

2.2 催化剂性能

GP-1HN 专用催化剂主要物化性能见表 1。

表 1 CGP-1HN 催化剂性质

项目	单位	新鲜剂	平衡剂
Al ₂ O ₃	w%	50.5	
Na ₂ O ₂	w%	0.066	
Fe ₂ O ₃	w%	0.3	
SO ₄ ²⁻	w%	1.5	
孔体积	mL/g	0.33	0.148
磨损指数	w%	0.99	
比表面积	m ² /g	251	98
表观密度	g/mL	0.74	0.86
微反活性 (800℃/4 h)	w%	77	61
0~20 μm	v%	3.8	4.1
0~40 μm	v%	18.9	23.69
0~80 μm	v%		70.4
0~149 μm	v%	92.9	97.2
平均粒径	μm	70.8	
Ni	μg·g ⁻¹		8 749
V	μg·g ⁻¹		5 867
Ca	μg·g ⁻¹		1 253
Fe	μg·g ⁻¹		4 652

从表 1 不难看出,虽然平衡剂上的金属含量相对较高,尤其是对催化剂分子筛结构起破坏作用的 V 和 Ca 含量较高,平衡剂活性仍能保持在 61 左右,表明催化剂具有较好的活性稳定性和抗重金属污染能力。其中 V 含量为 5 867μg·g⁻¹,Ca 含量为 1 253 μg·g⁻¹。一般而言,平衡剂上沉积 5 000 × 10⁻⁶(ppm)的钒时^[1],会对沸石结构造成严重损害;

而当 Ca 含量超过 1 000 × 10⁻⁶(ppm)时^[2],也可以破坏沸石结构。另外从催化剂的筛分数据可以看出,细粉(0~40 μm)含量为 23.69%,表明催化剂具有较好的水热稳定性。

2.3 原料性质

从运行四年来原料性质数据(见表 2)可以看出,原料密度已达 0.933 g·cm⁻³,高于设计值 0.930 g·cm⁻³,亦突破了催化裂化重油原料的密度一般不大于 0.92 g·cm⁻³的常规要求^[3]。康氏残炭高达 6.75%(w),而这与全渣油原料较重的特性一致。从原料的族组成数据来看,原料中饱和烃含量在 40%(w)以上,芳烃含量约占 50%(w),胶质沥青质含量高达 13.8%(w),表明该原料催化裂化性能相对稍差。一般而言,催化原料氮含量的限制指标为 0.3%~0.4%。但从标定期间原料中元素组成来看,原料氮含量为 0.302%(w),属于高含氮催化裂化原料。考虑到碱氮含量一般约占总氮含量的 1/3,故原料中碱氮含量约高达 0.101%(w),碱性氮化合物易于吸附在催化剂的酸性中心,从而会导致催化剂暂时性中毒,不利于催化剂裂化反应的进行。原料中的金属同样会对催化裂化中的反应产生重要影响:金属 V 可以通过破坏沸石骨架结构或堵塞孔隙影响催化剂的活性;金属 Ca 可以吸附在催化剂的酸性中心上,一旦与沸石发生了离子交换,在苛刻的水热条件下,也可以破坏沸石结构,降低催化剂的活性。而从标定期间原料性质中的金属含量来看,原料中的 V 和 Ca 含量分别高达 6.8 μg·g⁻¹和 1.2 μg·g⁻¹,无疑较高的 V 和 Ca 含量会使标定期间催化剂的活性和反应的选择性降低。综上所述,装置加工的原料属于稍差的催化裂化原料。

2.4 操作条件及产品分布

从表 3 中操作条件和产片分布数据可以看出,一反温度为 520~540℃,二反温度为 505~520℃,提升管出口温度为 485~490℃,二反重时空速约为 20 h⁻¹。从上述操作参数来看,工艺参数在 MIP-CGP 工艺操作推荐参数范围之内。虽然原料性质整体稍差,但总液收数据仍在 81%(w)以上,丙烯收

率高达 7.8% (w) 以上,高于设计保证值 7.5% (w),说明与 MIP-CGP 工艺配套的 CGP-1HN 催化剂具有较好的选择性和显著提高丙烯收率的效果。

表 2 原料性质

分析项目	数据
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.933
康氏残碳/w%	6.75
四组分/w%	
饱和烃	41.5
芳烃	48.6
胶质+沥青质	13.8
元素组成/w%	
C	86.78
H	12.46
S	0.498
N	0.302
金属含量/(μg·g ⁻¹)	
Fe	4.2
Ni	9.7
Ca	1.2
V	6.8

表 3 操作条件及产品分布

反应压力	MPa	0.200~0.228
反应进料温度	℃	200
提升管出口温度	℃	495~500
一反出口温度	℃	525~540
再生器压力	MPa	0.250~0.299
一再密相温度	℃	600~700
二再稀相温度	℃	700~715
二再密相温度	℃	670~690
产品分布 w %	2008 年	2009 年
干气	3.0~5.1	3.2~5.4
液化气	20.2~25.1	19.8~24.5
汽油	36.2~40.5	36~42.3
柴油	17.5~22.1	16.5~20.4
油浆	4.2~5.6	4.3~5.8
焦炭	7.9~11.1	8.0~11.6
总液收	>80	>80
丙烯	>7.5	>7.5

2.5 汽油性质

表 4 汽油性质

分析项目	催化稳定汽油
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.735 1
诱导期/min	435
硫醇硫/(μg·g ⁻¹)	38
S/(mg·L ⁻¹)	147
N/(mg·L ⁻¹)	38
馏程/℃	
初馏点	34.85
10%	46.1
50%	87.6
90%	174.35
终馏点	201.85
烯烃/(% (w))	23.3
芳烃/(% (w))	22.5
MON	82.1
RON	93.5

从表 4 中数据可以看到,即使原料性质相对常规催化稍差,汽油产品质量性质仍然较好,在没有采用工艺调整的情况下,烯烃含量在 25% 以下,不但起到了显著降烯烃的效果,而且还增长了催化汽油的诱导期,而汽油中芳烃含量较高可达 22.5% (w),从而使其具有较高的辛烷值。

3 结论

- (1) 从工业应用结果可知,MIP-CGP 工艺专用催化剂 CGP-1HN 具有提高 LPG 中丙烯收率的特性,能够保证丙烯收率在 7.5% (w) 以上,最高年收率可达 8.08% (w)。
- (2) 从工业应用结果可知 MIP-CGP 工艺专用催化剂 CGP-1 具有进一步降低汽油中烯烃含量的特性,在烯烃含量下降的同时,芳烃增加,故而汽油能够在烯烃降低的情况下具有较高的辛烷值。

参 考 文 献

1 Elvin F J. Tin passivates vanadium of FCC catalyst. Oil and Gas J,

1987; 85(9): 42—48

2 陈俊武,邓先樑,刘太极,等. 催化裂化工艺与工程(第二版). 北京:中国石化出版社,2005:319

3 陈俊武,邓先樑,刘太极,等. 催化裂化工艺与工程(第二版). 北京:中国石化出版社,2005:401

Commercial Application of Catalyst CGP-1HN for MIP-CGP Process

BAI Rui, WANG Zhen-wei, HAN Jian-min
(Hainan Petrochemical Com. Ltd, SINOPEC, Yangpu 578101 ,P. R. China)

[Abstract] Commercial application of CGP-1HN, a special catalyst developed by Research Institute of Petroleum Processing For Mxing Iso-Paraffin-Cleaner Gasoline Propylene process, was carried out in 2 800 000 t/a RFCC unit of Hainan Petrochemical Co. Ltd. The commercial application result shows that catalyst CGP-1HN has an evident effect on gasoline olefin reduction and liquefied petroleum gas propylene increment.

[Key words] fluid catalytic cracking MIP-CGP catalyst decreasing olefin propylene commercial application

(上接第 1549 页)

(3) 暂堵注入解堵剂工艺适用于北东块三元复合驱。

庆石油地质与开发, 2003;22(6):57—59

2 于 涛,姜 波. 三元复合驱堵垢机理研究. 大庆石油学院学报,2001;2(3):28—31

3 张衍臣,刘传明. 油水井结垢原因分析及解堵剂评价研究. 油气田地面工程,2004;5(2):38—41

参 考 文 献

1 谢朝阳,李 国,王 鑫,等. 大庆油田注聚井解堵增注技术. 大

Study of the Surfactant Broken and Increase the Injection Technology on Lamadian Oil Field ASP Flooding Tentative

LI Dong
(No. 6 Oil Production Plant, Daqing Oilfield Co. ,Ltd. ,Daqing 163114 ,P. R. China)

[Abstract] With the injection of ASP flooding system size increases, the injection pressure Increased、large section of high permeability oil-bearing do not absorb water and other problems appearance. To ease the contradiction of the relationship between injection and recovery. the measure of surfactant broken in the field and taking the better results is adopt. Basised on laboratory and analyzes the sampling, the effect of measure is statistics and analyzed, the mechanism and laws of plugging in reservoir systematically are analyzed. The mechanism of surfactant broken is clarified and increased the injection, optimized the reagent calculation method and applied asp flooding watch live agent solution plugging increase note craft ways. The study for ternary recognition test implementation watch live agent solution plugging increase note provide theoretical basis for measures.

[Key words] ASP flooding broken mechanism optimization