

# HIC-1 强化异构化催化

## 裂化催化剂的工业应用及经济效益

赵相富 (中国石化北京燕山分公司炼油厂, 北京 102500)

**摘要:** 介绍了 HIC-1 型强化异构化催化裂化催化剂在中国石化北京燕山分公司 II 套重油催化裂化装置的应用情况。应用结果表明, 在原料性质变化不大、操作条件接近的条件下, 使用 HIC-1 强化异构化裂化催化剂, 稳定汽油异构烷烃质量含量增加 3.32 个百分点, 汽油辛烷值增加 0.4 个单位, 烯烃体积含量降低 4 个百分点。使用该剂后, 液化气产率增加 0.32 个百分点, 汽油 + 液化气产率增加 0.64 个百分点, 丙烯产率增加, 产品分布得到改善, 催化剂单耗略有降低, 经济效益十分显著。

**关键词:** 强化异构化; 辛烷值; 裂化催化剂; 产品分布; 经济效益

### 1 催化剂产品开发背景

为了提高汽油中异构烃含量, 发达国家一直大力发展 C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> 异构化和烷基化技术。目前 C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> 异构化和烷基化是高辛烷值清洁汽油组分的主要生成技术, 这两种技术分别需要大量 C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> 和 C<sub>4</sub> 资源作为原料, 生产操作费用较高。因此, 国内外在进行 C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> 异构化和烷基化技术和催化剂研究以进一步提高技术先进性、降低操作费用, 另外在大力研发催化裂化汽油烃组成调整技术, 即通过催化裂化催化剂技术革新, 实现催化裂化催化剂功能调整, 达到提高 FCC 汽油中异构烃含量的目的。石油化工科学研究院 (简称石科院) 科研人员从异构化反应化学基础研究出发, 针对活性组元进行研究, 开发具有强化异构化功能的 FCC 催化剂, 与现有催化剂相比, 在原料油、操作条件和产物分布相当情况下, 汽油异构烃含量增加 2~5 个百分点, 辛烷值提高 0.2~0.5 个单位。

中国石化北京燕山分公司炼油厂 0.8Mt/a 重油催化裂化装置 (简称二催化) 反应器、再生器为高低并列式布置, 采用富氧再生、VQS 快速分离系统、KH-4 高效雾化进料喷嘴等先进技术。该装置自 2019 年 4 月 4 日开始使用石科院开发的 CHSC-1 型增产汽油催化剂。2020 年 7 月~11 月, 二催化装置试用 HIC-1 强化异构化催化裂化催化剂, 以改善产品分布, 提高汽油辛烷值, 增加装置运行效益。

### 2 异构化催化剂产品开发

石科院研究人员采用 DFT 理论研究方法, 研究烃分子在分子筛催化剂酸中心上质子化生成正碳离子的反应过程。研究发现烃分子首先在酸中心上质子化

生成正碳离子, 正碳离子与酸中心的骨架 O 存在较强的相互作用。提高骨架 O 的供电子能力, 可以强化正碳离子的异构化反应。向分子筛结构中引入电负性较小的离子, 该离子能与骨架 O 通过离子键相互作用, 降低骨架 O 的供电子能力, 提高活性中心的异构化性能。随着引入非骨架离子电负性的降低, 骨架 O 的供电子能力提高, 对提高活性中心的异构化性能有十分重要的作用。上述基础上, 研究人员在实验室制备含有不同电负性离子的活性组元, 并考察不同活性组元的异构化反应性能。综合考虑活性组元的异构化性能和结构稳定性, 确定 A 离子改性的分子筛作为强化异构化功能 FCC 催化剂主要活性组元。经筛选试验, 确定强化异构化功能催化裂化催化剂配方和制备工艺。即运用新型活性组元与其他改性分子筛的复合, 匹配相应的改性基质, 达到分子筛与基质的合理匹配, 在保证产物分布基本相当情况下, 提高汽油中异构烃, 提高汽油辛烷值, 并兼顾改善重油裂化和减少生焦。

### 3 HIC-1 催化剂性质

HIC-1 型强化异构化催化剂和 CHSC-1 型增产汽油催化剂的主要性质对比见表 1, HIC-1 强化异构化裂化催化剂新鲜催化剂初始活性较高, 水热稳定性较好。

表 1 新鲜催化剂性质

型号	单位	CHSC-1	HIC-1
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	w%	4.55	4.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	w%	52.5	51.8
灼烧减量	w%	11.2	12.2
比表面积	m <sup>2</sup> /g	281.54	308.22
微孔面积	m <sup>2</sup> /g	202.87	218.82

总孔体积	cc/g	0.177	0.179
磨损指数	w%/h	0.8	1.3
粒度分布			
0~20 $\mu\text{m}$	v%	0.5	0.4
0~40 $\mu\text{m}$	v%	14.2	13.9
0~80 $\mu\text{m}$	v%	57.5	56.9
0~105 $\mu\text{m}$	v%	76.1	75.1
0~149 $\mu\text{m}$	v%	90.8	91.6
APS	$\mu\text{m}$	72.1	72.7
微反活性 (800 $^{\circ}\text{C}$ /17h)	w%	66	69

#### 4 工业应用情况

二催化装置于2020年7月7日~8日在使用CHSC-1型催化剂时进行空白标定。7月9日,开始加注使用HIC-1型裂化催化剂。至10月29日,使用HIC-1强化异构化裂化催化剂约400t,置换达到系统总藏量的76.3w%,10月29日-30日装置进行总结标定。

##### 4.1 原料油性质

标定期间混合原料油性质分析数据见表2,标定时期原料油性质接近,从组成上看,饱和烃、芳烃、沥青质含量分别减少2.9、4.6、0.3个百分点,而胶质含量增加了7.8个百分点。

表2 混合原料油性质

分析项目	单位 空白标定	分析结果		
		总结标定		
密度	kg/m <sup>3</sup>	914.0	911.9	
残炭	w%	2.88	3.16	
馏程	初馏点	$^{\circ}\text{C}$	191.9	195.7
	10%	$^{\circ}\text{C}$	305.8	283.2
	30%	$^{\circ}\text{C}$	391.8	380.3
	50%	$^{\circ}\text{C}$	458.1	450.2
	70%	$^{\circ}\text{C}$	525.2	529.9
	终馏点	$^{\circ}\text{C}$	541.3	540.1
	终馏点收率	%	71.2	72.5
元素组成	C	w%	86.46	86.48
	H	w%	12.29	12.23
	N	w%	0.26	0.29
	S	w%	0.638	0.437
金属含量	Fe	$\mu\text{g/g}$	5.4	7.3
	Ni	$\mu\text{g/g}$	9.5	10.0
	V	$\mu\text{g/g}$	9.2	10.0
	Na	$\mu\text{g/g}$	2.0	2.6
	Ca	$\mu\text{g/g}$	1.0	0.4
四组分组成	饱和烃	w%	50.4	47.5
	芳烃	w%	29.1	24.5
	胶质	w%	20.0	27.7
	沥青质	w%	0.6	0.3
碱氮	$\mu\text{g/g}$	961	946	

通过混合原料油烃类组成分析,总结标定时原料油中链烷烃、多环芳烃含量减少2.4、1.4个百分点,环烷烃、单环芳烃、双环芳烃分别增加2.5、1.7、0.7

个百分点。在催化裂化反应过程中,饱和烃主要转化为汽油和液化气,单环芳烃主要生成汽油组分,多环芳烃则主要转化为焦炭。原料油中“饱和烃+单环芳烃”含量越高,则可裂化产生汽油+液化气组分产率越高。总结标定时“饱和烃+单环芳烃”含量增加1.9个百分点,说明总结标定时原料油可裂化为汽油+液化气组分较多。

通过再生剂性质分析,总结标定时平衡剂上铁、镍、钒含量分别增加0.2、0.2、0.14个百分点,Sb含量降低0.12个百分点。平衡剂上镍含量增加,将促进脱氢反应,会使氢气、干气烯烃及焦炭产率升高,汽油产率降低,对产品分布不利。平衡剂钒含量增加,将导致分子筛因结构坍塌造成失活。总结标定时平衡剂比表面积增加13.4m<sup>2</sup>/g,比表面积较高有利于原料油吸附,使原料油分子与催化剂活性中心充分接触,促进催化裂化反应发生。总结标定时平衡剂孔体积、微孔体积较空白标定时均有增加,其对大分子反应物的裂化能力较强。总结标定时平衡剂微反活性增加2个百分点,活性稳定性较高。

总之,试用HIC-1强化异构化裂化催化剂后,平衡剂Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量降低,具有更好异构化反应性能,平衡剂比表面积、孔体积增加明显,微反活性升高,细粉含量增加有利于催化剂流化。

##### 4.2 主要操作条件(见表3)

表3 主要工艺操作条件

名称	单位	空白标定	总结标定
新鲜原料	t/h	102	101.8
焦化汽油掺炼量	t/h	8.7	9.3
原料雾化蒸汽	t/h	3.2	3.1
预提升蒸汽	t/h	1.6	1.6
汽提蒸汽	t/h	2.7	2.7
反应压力	MPaG	0.145	0.146
反应温度	$^{\circ}\text{C}$	515.2	515
原料预热温度	$^{\circ}\text{C}$	235.9	233.5
再生压力	MPaG	0.181	0.18
再生器密相温度	$^{\circ}\text{C}$	661.0	661.3
新鲜剂单耗	kg/t	1.29	1.24
剂油比	/	8.37	8.69

由表3,标定期间,反应温度、反应压力基本相当,原料预热温度降低2.4 $^{\circ}\text{C}$ ,再生温度升高2.6 $^{\circ}\text{C}$ ,操作参数变化不大,催化剂单耗略有降低。

##### 4.3 稳定汽油性质

表4 稳定汽油分析

分析项目	单位	空白标定	总结标定
密度	kg/m <sup>3</sup>	738.2	746.0

辛烷值	RON	89.7	90.1	91.2
	MON	79.2	79.2	80.1
蒸汽压		kPa	63.5	61.5
馏程	HK	°C	37.5	33.8
	10%	°C	55.8	54.0
	30%	°C	81.0	84.3
	50%	°C	115.3	119.0
	70%	°C	145.0	147.3
	90%	°C	177.3	181.0
	KK	°C	204.3	210.3
色谱法组成	nP	w%	7.93	7.45
	iP	w%	27.36	30.68
	O	w%	25.78	23.86
	N	w%	7.65	7.83
	A	w%	31.13	29.93

由表4, 总结标定时稳定汽油密度增加  $7.8\text{kg/m}^3$ , 终馏点升高  $6^\circ\text{C}$ , 稳定汽油 PONA 组成分析中, 正构烷烃、烯烃、芳烃含量分别减少 0.48、1.92、1.2 个百分点, 异构烷烃、环烷烃含量增加 3.32、0.18 个百分点。HIC-1 强化异构化催化剂的使用, 汽油中异构烷烃含量大幅增加, 弥补辛烷值较高组分烯烃、芳烃含量减少造成的辛烷值损失, 使稳定汽油 RON 值增加 0.4 个单位、“汽油辛烷值桶 (汽油收率  $\times$  RON)” 为 40.82 增加 0.47 个单位。

#### 4.4 标定期间物料平衡数据 (见表5)

表5 物料平衡表

序号	物料名称	空白标定 (w%)	总结标定 (w%)	产品分布对比 (w%)
一 原料				
1	常四、常渣	58.92	55.58	-3.33
2	加氢精制蜡油	33.22	36.05	2.82
3	焦化汽油	7.86	8.37	0.51
	混合原料油	100	100	0
二 产品				
1	干气	4.06	3.99	-0.08
2	液化气 (含丙烯)	14.31	14.63	0.32
3	汽油	44.99	45.31	0.32
4	0# 柴油	21.23	21.40	0.17
5	油浆	7.83	6.76	-1.07
6	焦炭	7.32	7.68	0.36
7	损失	0.26	0.23	-0.03
8	合计	100	100	0
9	丙烯 (对原料)	4.69	5.03	0.34
10	总液收	80.53	81.34	0.81

由表3, 总结标定与空白标定时原料组成接近, 油浆产率较空白标定时减少 1.07 个百分点, 总液收增加 0.81 个百分点, 说明 HIC-1 裂化催化剂重油转化能力和产品选择性优于 CHSC-1 裂化催化剂。

从产品分布上看, 使用 HIC-1 强化异构化催化剂后, 液化气、汽油、柴油、焦炭产率分别增加 0.32、

0.32、0.17、0.36 个百分点, 而干气、油浆产率降低 0.08、1.07 个百分点, 丙烯产率增加 0.34 个百分点, 总液收增加 0.81 个百分点, 转化率增加 0.9 个百分点。高附加值的汽油、液化气及丙烯产率增加, 产品分布明显改善。

#### 5 经济效益

根据产品价格计算因产品分布改善吨油增加利润见表5。

表5 效益计算

项目	产品分布变化 (%)	单价 (元 / t)
燃料气	-0.08	1204.9
液态烃	0.32	2723.2
催化汽油	0.32	2409.9
催化柴油	0.17	2120.7
催化油浆	-0.17	1445.9
焦炭	0.36	241.0
吨油增加利润 (元)	/	4.46

由于稳定汽油辛烷值增加 0.4 各单位, 根据测算稳定汽油辛烷值每增加 1 个单位, 效益增加 32 元, 则加工每吨原料油因汽油辛烷值增加增加效益为:

$$1 \times 45.31\% \times (2409.9 + 32) - 1 \times 44.99\% \times 2409.9 = 16.84 \text{ 元}$$

则, 由于使用 HIC-1 强化异构化催化剂, 增加吨油加工利润为:

$$4.46 + 16.84 = 21.3 \text{ 元}$$

以装置设计加工量按 80 万 t/a 估算, 可产生效益 1704.2 万元/a。

HIC-1 型强化异构化催化裂化催化剂在燕山石化二催化装置的应用结果表明, 该催化剂能适应催化原料重质化和劣质化性质的要求, 具有较强的裂化能力。在掺炼常压渣油比例 50wt% 以上时, 汽油收率达到 45wt% 左右。使用该剂后, 稳定汽油异构烷烃质量含量增加 3.32 个百分点, 汽油辛烷值增加 0.4 个单位, 烯烃体积含量降低 4 个百分点。使用该剂后, 液化气产率增加 0.32 个百分点, 汽油 + 液化气产率增加 0.64 个百分点, 产品分布良好, 新鲜催化剂平均单耗略有降低, 给企业带来可观的经济效益。

#### 参考文献:

- [1] 路勇, 何鸣元, 宋家庆等. 重油裂化催化剂活性中心可接近性的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(5): 46-49.

#### 作者简介:

赵相富, 本科, 工程师, 主要从事催化裂化工艺技术管理工作。