

2

2002

重质油加工利用学术研讨会

论文集

中国石油学会炼制分会

北京石油学会

石油大学重质油加工国家重点实验室

编

中国石化出版社

2002 重质油加工利用学术 研讨会论文集

中国石油学会炼制分会

北京石油学会

石油大学重质油加工国家重点实验室

编

中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

2002 重质油加工利用学术研讨会论文集/中国石油学会
炼制分会等编.

—北京:中国石化出版社,2002

ISBN 7-80164-283-X

I. 2... II. 中... III. 重油-石油炼制-生产工艺-
学术会议-文集 IV. TE626.25-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 069393 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

河北省徐水县印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 24.5 印张 607 千字

2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月第 1 次印刷

定价:80.00 元

2002 重质油加工利用学术研讨会

学术委员会：徐承恩院士 汪燮卿院士 陈俊武院士

李大东院士 胡永康院士 时铭显院士

门存贵教授 林世雄教授 梁文杰教授

阙国和教授

组织委员会：徐承恩院士 汪燮卿院士 徐春明教授

杨朝和教授 朱孝先 张 青

[illegible]

由中国石油学会炼制分会和北京石油学会主办、石油大学重质油加工国家重点实验室承办的“2002 重质油加工利用学术研讨会”于 2002 年 9 月 26 日至 28 日在石油大学(北京)召开。

随着国民经济持续高速发展,我国石油资源不足已逐渐成为一个严重的问题。据预测,到2010年,国内原油产量只能满足原油消费量的约2/3,而且多数国产原油偏重,其中含沸点高于500℃的减压渣油达40%~50%。因此,发展重质油加工利用技术以充分利用有限的石油资源是石油工作者面临的迫切任务。本次会议的目的就是交流、研讨有关重质油加工利用技术研究方面的新思想、新成果,促进重质油加工利用技术的发展。

本次会议的论文征集工作得到了全国有关科研院所、大学和炼化企业的热情支持。这本论文集收集了 61 篇论文，其内容涉及主要的重质油加工工艺技术及与其相关的基础性研究、催化剂和新材料、环境保护和清洁燃料、润滑油和沥青产品等方面，内容丰富，具有较高的学术水平和使用价值。本论文集的出版将会为广大炼油科技人员提供有益的参考和借鉴。

催化裂化

新型重油催化裂化催化剂的研制	刘从华 高雄厚 邓友全 庞新梅 (3)
重油催化裂化装置生产环境友好清洁汽油的新型 GOR 系列催化剂及其工艺技术 研究	杨轶男 达志坚 宗保宁 何鸣元 (9)
大庆炼化公司 180 万吨/年 ARGG 装置采用 CSC 快分系统的工业运行情况 分析	李克岭 王志国 卢春喜 (15)
催化助液剂的适应性工业应用试验	黄凤林 (19)
LBO-12 降烯烃催化剂工业应用	朱天榆 王子君 王红晨 刘北松 (24)
RFCC 汽油脱臭反应器床层制备技术与改造应用探讨	胡定前 杨 军 张崇祥 (29)
重油催化裂化汽油中酚类和氮化物的分离分析	梁咏梅 刘文惠 史 权 刘耀芳 (33)
重油催化裂化乳化原料冷进料工艺研究	赵德智 曹祖宾 (38)
Molecular - Level Kinetic Research of Complex Reaction Systems (I) Monte Carlo Simulation of Feedstock	Fa shu Ma Zhi tao Yuan Hong bo Jiang Fu sheng Ouyang Hui xin Weng (43)
Molecular - Level Kinetic Research of Complex Reaction Systems (II) Simulation of Deep Catalytic Cracking	Fa shu Ma Zhi tao Yuan Fu sheng Ouyang Hong bo Jiang Hui xin Weng (51)
Interactions between Heavy Metals and Kaolin Matrix in Fluid Catalytic Cracking Catalysts	Conghua Liu Youquan Deng Xionghou Gao (59)
CPP - A New Process for Producing Ethylene and Propylene Using Heavy Oil Feeds	Dianguo Hou Chaogang Xie Xieqing Wang (66)
Sulfur Removal Additive for FCC Gasoline	Chun yi Li Feng Du Qi min Yuan Hong hong Shan Chao he Yang Jian fang Zhang (70)
Role of Two - Stage Riser on Improving the Product Distribution in FCC	Hong hong Shan Jian fang Zhang Chao he Yang Zhi gang Ye (77)
Primary Study on the Deactivation Mechanism of RFCC Catalyst	Chao he Yang Hong hong Shan Gen lin Niu Jian fang Zhang (82)
The Oxidation of Tetralin and Its Effect on the Stability of Fluidized Catalytic Cracked Diesel	Gaoyou Tian Daohong Xia Fengtao Zhan (88)
Effect of Feedstock Emulsification on FCC Product Yield	Jun pin Yao Ming si Xia (97)

催化加氢

FRIPP 加氢裂化工艺新技术	曾榕辉 胡永康 (107)
渣油加氢处理系列催化剂的研究开发和应用	韩崇仁 刘纪端 赵愉生 王 刚 胡长禄 (116)

以钛硅为载体的钴、钼加氢精制催化剂的研究	杨晓光 董 鹏 (123)
悬浮床加氢裂化水溶性催化剂的研究	管翠诗 王宗贤 阙国和 (127)
UFR/VRDS 渣油加氢装置的技术特点及工况分析	张文慧 汤效平 (133)
FRIPP 渣油悬浮床加氢技术	张忠清 王 军 贾 丽 董志学 李鹤鸣 (138)
Hydrotreating Catalysts Developed in FRIPP	Jifeng Wang Zhengnan Yu Xiangcheng Liang Shaozhong Peng (144)
S - RHT Technology for Residue Hydrotreating	Chongren Han Gang Wang Jiduan Liu Yusheng Zhao Changlu Hu Wanfu Sun (151)
Synthesis, Characterization, and Application of Hydrotalcites in Hydrodesulfurization of FCC Gasoline	Ruiyu Zhao Changlong Yin Huiji Zhao Chenguang Liu (160)

延迟焦化

延迟焦化装置克服“瓶颈”的对策	朱天榆 王子君 王红晨 周 庆 (169)
多产轻质油品的延迟焦化工艺及工业应用	王玉章 申海平 李 锐 (175)

石油产品

HVI 润滑油基础油生产工艺的研究	李剑新 (183)
加氢法生产抗光、热安定性优良的白色环烷基橡胶油工艺研究	熊春珠 胡宇辉 何 萍 (192)
稠油重脱油丙烷脱沥青 - 加氢组合工艺增产高粘度光亮油	胡宇辉 何 萍 吕 贞 (199)
利用塔河重质原油试制重交通道路沥青	贺西宝 (205)
SBS 改性沥青研制	罗来龙 李剑新 藺习雄 (215)
乳化沥青的研制	王金勤 杨克红 (223)
塔河渣油脱沥青及沥青产品的研究	王仁辉 刘树华 郭皎河 李志军 (228)
超碱值石油磺酸镁产品的研制	牛春革 耿 炎 孟祥胜 (234)

新材料

有序超介孔材料的制备和应用研究	董 鹏 李群艳 朱 舸 陆西筠 徐春明 (245)
纳米 TiO_2 - SiO_2 复合氧化物性质研究	范小虎 周亚松 (249)
用催化裂化油浆制备高性能电流变液的研究	王春慧 董 鹏 赵锁奇 (255)
渣油沥青质结构与应用性能关系研究	阎存极 柯扬船 王 皓 徐春明 高金森 (259)
残渣油等层状结构材料制备纳米前驱体的比较	柯扬船 王 皓 阎存极 徐春明 (263)
疏水缔合水溶性聚合物的合成及表征	姜桂元 任 鲲 徐春明 高金森 林梅钦 (269)
钛硅复合氧化物异构化性能研究	张毓莹 董 鹏 徐晓燕 (275)
Properties of Petroleum Coke Derived Carbon - Platinum Composite Electrode Fuel Cell Assembly	Shujun Wang Hongyan Liu Yongfeng Zhao Keng H. Chung (280)

基础研究

克拉玛依减压渣油及其裂化尾油氮分布的研究	文 萍 于道永 石 斌 沐宝泉 阙国和 (287)
减渣深度溶剂脱沥青油性质快速实验评价方法	赵锁奇 马建伟 王仁安 (291)
渣油组分溶解度参数的研究	赵锁奇 梁晓霏 王仁安 (297)
俄罗斯减压渣油及超临界亚组分的性质研究	周永昌 赵锁奇 (304)

多卤代卟啉氯化铁(Ⅲ)均相催化氧化超临界丙烷研究	刘依农 李红旗 赵锁奇 王仁安	(309)
酸性离子液体中异丁烷与丁烯的烷基化反应	黄崇品 刘植昌 史 权 徐春明 刘耀芳	(314)
乙烯裂解炉反应管内传递反应过程径向规律研究	蓝兴英 张红梅 高金森 徐春明	(318)
Determination of Colloidal Stability of Petroleum Residua by Mass Fraction		
Normalized Conductivity	Longli Zhang Guohua Yang Zaichun Sun Guohe Que	(323)
Residua Characterization by Modified Molecular Connectivity Index ...	Kewen Zheng Jinsen Gao Chunming Xu	(328)
Molecular Modeling of the SCFE Narrow - Cuts of Vacuum Residua ...	Jinsen Gao Kewen Zheng Chunming Xu	(336)

其他

乌石化公司加工塔河原油现状及对策	徐亚荣 迪松林	(349)
正辛烷在改性 β 分子筛上的异构化和芳构化研究	黄东永 柯 明 范志明 刘淑藩	(352)
戊烯与异丁烷的烷基化反应研究	张艳霞 柯 明 范志明 刘淑藩	(357)
芳烃抽提技术在重油加工中的应用	张庆宇 黄新龙 刘金龙	(363)
高钙稠油脱钙技术研究	罗来龙 马忠庭 牛春革 于曙艳 刘 强	(369)
重质原油微生物开采技术研究	方新湘	(375)

催化裂化

新型重油催化裂化催化剂的研制

刘从华¹ 高雄厚¹ 邓友全² 庞新梅¹

(1. 中国石油兰州石化公司石油化工研究院, 兰州 730060

2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘 要: 为解决现有重油催化裂化催化剂焦炭选择性差的问题, 本文以高岭土为原料, 通过碱改性处理获得了一种新型的 CLS 材料。通过引入适量 CLS 代替高岭土, 研制开发了一种新型的重油催化裂化催化剂。评价结果表明, 与对比重油催化剂相比较, 新型重油剂的重油转化能力强和焦炭选择性好, 是一种理想的重油裂化催化剂。

关键词: 重油 催化裂化 催化剂 CLS 焦炭选择性

重质化和劣质化原油的深度加工需求促进了重油催化裂化技术的迅猛发展。对此, 国内外近年开发的多数裂化催化剂都突出了重油转化能力^[1]。对比分析表明, 国内新型重油裂化催化剂的综合反应性能普遍优于国外催化剂^[2]。石油化工科学研究院与企业合作开发的 LV-60、DVR-1、ORBIT-3000 系列重油裂化催化剂, 具有良好的重油转化能力, 可以大幅度提高催化裂化工艺的掺渣比例。但是, 现有催化剂在突出重油转化能力的同时都在不同程度上存在焦炭选择性差的问题^[2]。

从重油大分子发生裂化反应的原理出发, 以普通催化剂中采用的高岭土为原料, 通过热和化学改性处理, 设计了一种新型的中孔基质材料(CLS), 并辅以复合元素改性的 PRSY 分子筛, 研制开发了一种新型的重油裂化催化剂。评价结果表明, 其重油转化能力和焦炭选择性优于国内对比催化剂, 产品综合性能达到了国内先进水平。

1 实验部分

1.1 主要原材料

高岭土、粘结剂、磷铵盐、稀土溶液、NaY 分子筛、氯化铵、氢氧化钠等均为工业合格品; 盐酸为分析纯, 按需要调配。

1.2 CLS 材料的制备

在反应釜中, 按计量加入化学水、焙烧高岭土, 搅拌均匀, 逐渐加入固体氢氧化钠, 升温反应一定时间, 然后过滤、洗涤、干燥, 即得碱改性高岭土(CLS)。

1.3 PRSY 分子筛的制备

在带有搅拌的反应器中, 按计量加入蒸馏水、NaY 分子筛、稀土和铵盐, 混合均匀, 升温进行一次交换, 过滤, 水热焙烧; 二次交换采用含磷铵盐, 二次水热焙烧, 得到 PRSY 分子筛。

1.4 催化剂的制备

在带有加热的反应釜中, 依次加入化学水、高岭土、改性分子筛浆液和粘结剂, 混合均匀, 过胶体磨, 然后在 600~700℃下喷雾干燥成微球物料, 然后依次经过焙烧固化、洗涤、干燥后得到催化剂产品。

1.5 主要分析测试方法

1.5.1 微反活性(MAT)

微反活性在华阳公司生产的 CSA-B 型催化剂评定装置上进行, 老化条件: 800℃/4h, 100% 水蒸气, 反应原料为大港轻柴油, 反应温度 460℃, 反应时间 70s, 催化剂装量 5.0g, 剂油比 3.2。

1.5.2 IR 酸性表征

在 Nicolet 510P 型红外光谱仪上进行, 测试条件: 样品在 350℃/4h 下抽真空至 10^{-3} Pa, 然后降温至 200℃ 吸附吡啶, 饱和 5min。并在 10^{-2} Pa 下抽去物理吸附的吡啶, 然后测试在 1300~1800 cm^{-1} 范围的 IR 图。

1.5.3 孔性质测定

孔分布测定采用经典氮气吸附、脱附等温线, 在美国 Coulter 公司生产的 Omnisorp 360 型自动吸附仪上进行, 测试条件: 350℃/4h, 133.3×10^{-5} Pa。

1.5.4 物相分析(XRD)

X 射线衍射法, 在日本 Rigaku 公司 D/max-3C X 射线衍射仪上进行测试。

2 重油分子裂化反应原理与重油催化剂的设计

2.1 重油烃分子的裂化反应原理

重油是一种高密度、高残炭的重质油, 含有较多的大分子稠环化合物, 分子直径一般在 2nm 以上, 难以直接进入裂化催化剂分子筛主活性中心的微孔(孔直径 0.7~0.8nm)内进行裂化反应, 因此, 重油分子的裂化首先要求重油催化剂具有可接近的活性中心。一般说来, 重油分子裂化反应过程可分为^[3]:

- (1) 大分子烃先在大孔(孔直径大于 10nm)和中孔(孔直径 2~10nm)内外表面裂化;
- (2) 预裂化烃分子进一步在中孔内裂化;
- (3) 适中烃分子在沸石微孔内选择性裂化。

裂化催化剂组成中提供重油分子可接近的表面活性中心主要由基质承担, 研究表明重油转化能力与重油催化剂表面的可接近性相关, 当催化剂基质孔表面性质相近时, 增加基质中 5nm 以上中孔的孔体积和表面积有利于改善催化剂的重油转化能力。

2.2 技术开发路线

新型重油裂化催化剂开发的目标包括提高重油转化能力和轻质油收率, 降低焦炭产率, 增强抗重金属污染能力等。综合国内外重油催化剂的设计思路, 都极为重视基质的孔结构设计, 认为重油裂化催化剂应有梯度孔分布和梯度酸性中心分布, 以对付不同分子尺寸和裂化性能的复杂原料; 基质的孔结构、酸中心性质和活性必须与沸石分子筛的活性相匹配。

在已有技术和多年催化剂技术创新的基础上, 新型重油裂化催化剂的技术开发路线确立为:

(1) 采用 PRSY 分子筛作为主活性组分, 这种分子筛由水热和化学改性技术处理, 通过精细控制稀土和磷含量, 使分子筛的水热稳定性和表面酸性得到最佳匹配, 有利于重油大分子的裂化反应, 改善焦炭和干气选择性。

(2) 将高岭土进行热和化学改性处理, 制备一种新型的活性中孔基质材料(CIS)。这种基质材料的最可几孔直径 40~50nm, 酸性适中, 可以作为特殊填料部分替代常规裂化催化剂中的惰性原高岭土, 增强催化剂的重油裂化能力。

(3) 对现有铝溶胶粘结剂进行特殊改性处理, 改善其粘结能力, 从而在不增加粘结剂量的条件下, 提高催化剂中沸石分子筛和功能组分等固体粉末的允许量。

(4) 在基质中引入部分酸强度适中的大孔氧化铝组分, 增强重油大分子烃与活性中心表面的可接近性, 进一步改善催化剂裂化重油的能力, 以达到减少油浆的目的。

(5) 引入部分高硅铝比的择形分子筛, 在最大限度不牺牲轻质油收率的前提下, 提高汽油辛烷值。

3 结果与讨论

3.1 CLS 材料的表征

分别采用红外光谱、X 光衍射分析和氮吸附法等仪器分析手段, 对所制备的 CLS 中孔催化材料进行了表征, 结果分别见图 1、图 2。从图 1 看, 原高岭土的主要物相为高岭石和石英($2\theta = 26.5^\circ$), 焙烧高岭土中的氧化硅和氧化铝主要以无定形存在, 并形成了一定量的莫来石相($2\theta = 26.1^\circ$), 同时, 石英含量有所增加。与焙烧高岭土相比, 碱改性产物(CLS)的 X 光

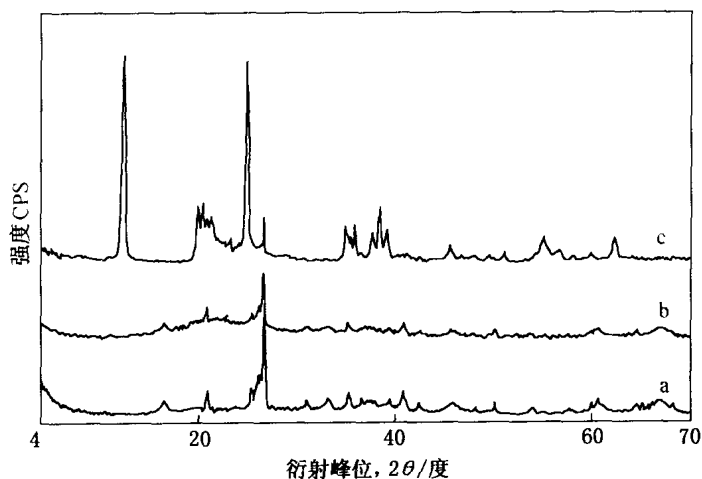


图 1 高岭土改性前后的 XRD 分析
a—CLS 材料; b—焙烧高岭土; c—原高岭土

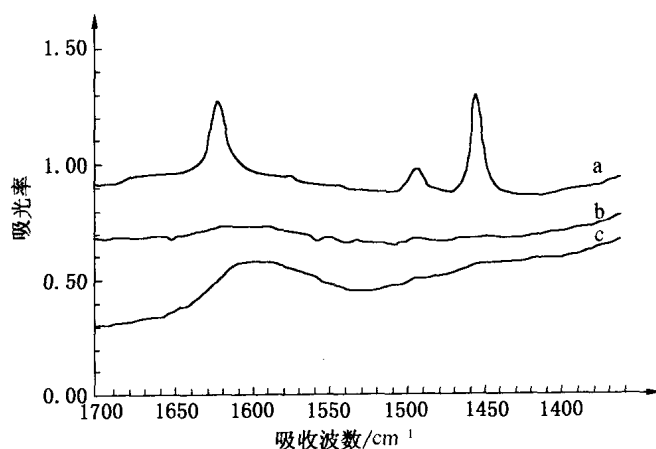


图 2 高岭土碱改性前后的吡啶吸附 IR 酸性图
a—CLS 材料; b—焙烧高岭土; c—原高岭土

衍射图谱的背底较平,莫来石和石英有所增加,这是因为焙烧高岭土中呈无定形状态的二氧化硅被碱抽提出来后,莫来石和石英含量相对增加了,因此要求原高岭土的石英含量尽可能低。吡啶吸附的红外光谱可以检测出样品所具有的固体酸种类和相对大小,而催化剂的反应活性与其酸性密切相关。从图 2 看出,原高岭土基本上不具有任何酸性,而碱改性高岭土 (CLS) 产生了明显的 L 酸性中心,这对改善催化剂的反应活性是有利的。氮吸附法可以检测样品的表面吸附性质和孔分布状况。图 3 的孔分布曲线表明原高岭土的吸附量低,比表面

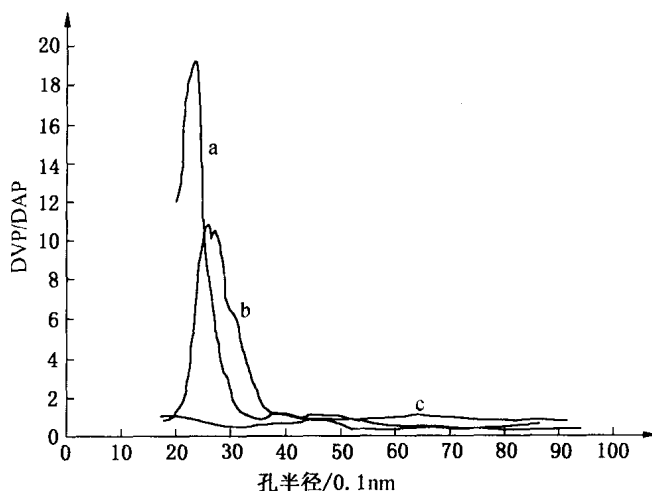


图 3 高岭土碱改性前后的孔分布曲线
a—CLS 材料; b—老化后的 CLS; c—原高岭土

小,且只存在少量的大孔;碱改性产物具有较大数量的中孔(孔直径 2.0~10.0nm)和较大的比表面,经过老化处理(800℃/10h, 100%水蒸气),其吸附量明显降低(曲线 b),平均孔径有所增加。

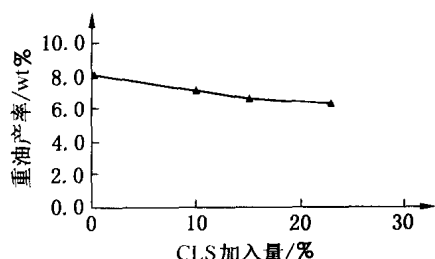


图 4 CLS 材料加入量对
催化剂重油产率的影响

上述实验表明,焙烧高岭土经过碱改性处理,制备的 CLS 催化材料具有了一定的酸性(L 酸)和中孔结构,为重油大分子的裂化提供了理想的反应场所,这对改善裂化催化剂的重油转化能力无疑是十分有利的。

3.2 CLS 中孔催化材料加入量对重油产率的影响

在小型固定流化床反应装置上,对含有不同 CLS 中孔材料的催化剂(在制备过程中,以 CLS 替代部分原高岭土,其他如分子筛含量等都不变)进行了评价,图 4 结果表明,随着催化剂中 CLS 含量增加,重油产率呈现下降趋势,但当 CLS 含量超过 15% 以后,催化剂的重油产率下降趋于平缓。这是因为重油分子的裂化反应是与催化剂中各组分的协同作用和梯度孔分布和酸度分布相关,CLS 的加入可以增加催化剂的活性中孔体积,但是过量的 CLS 对重油分子裂化反应的作用将大为减少,因此,应控制催化剂中的 CLS 含量。

3.3 新型重油催化剂的制备

3.3.1 理化性质

由于 CLS 是经过特殊改性处理的固体粉末,丧失了原高岭土颗粒内在的粘结性,因此

在催化剂中引入 CLS，势必降低催化剂的抗磨损强度。为了克服这个技术难度，可对现有粘结剂进行改性处理，大幅度提高其粘结性能^[4]；另外，在催化剂基质中引入部分大孔氧化铝，一方面可以进一步提供重油分子的裂化反应场所，另一方面经过胶溶处理的氧化铝还可增加粘结性能。表 1 是实验室制备的四批催化剂的重复性实验结果。从表 1 看出，与对比重油剂相比，稀土和孔体积高，其他理化性质相近，表现出较高的微反活性和高的孔体积，预期对于重油的裂化有利。

3.3.2 孔分布对比

新型重油裂化催化剂和对比重油裂化催化剂的孔分布曲线见图 5、图 6。在孔半径 2.0~4.0nm 之间，这两种催化剂都出现两个集中分布，新型重油催化剂的孔集中分布分

表 1 催化剂的理化性质

编 号	Na ₂ O/wt%	RE ₂ O ₃ /wt%	P/wt%	孔体积/ mL·g ⁻¹	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	磨损指数/%	微反活性
1	0.30	3.84	1.46	—	334	0.8	81
2	0.15	3.31	1.60	0.40	—	1.8	79
3	0.11	3.43	1.45	0.41	238	1.7	81
4	0.12	3.36	1.40	0.44	262	1.7	80
对比重油剂	0.32	2.11	0.94	0.35	247	1.5	81

别在 2.5nm 和 3.0nm 左右出现，而对比重油催化剂则在 2.5nm 和 3.5nm 出现；在孔半径 4.0~8.0nm 之间，对比重油催化剂只在 6.0nm 左右出现了一个小的集中分布，而新型重油裂化催化剂则表现出了明显宽的分布。对比分析表明，这两种催化剂的孔结构都表现出了明显的梯度分布，对重油分子的裂化反应都是较为有利的，但是由于新型重油裂化催化剂基质组分中引入了特殊的活性中孔材料，使 2.0~3.0nm 之间的孔分布更为合理，预期更有利于重油分子的裂化反应。

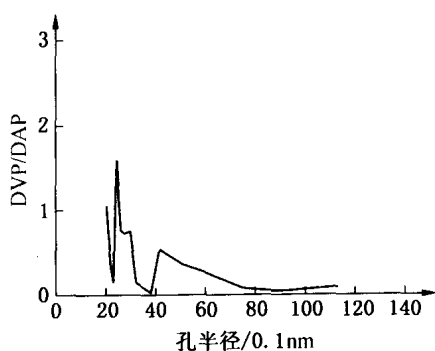


图 5 新型重油裂化催化剂的孔分布曲线

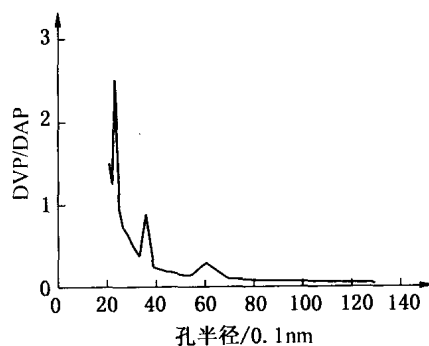


图 6 对比重油剂的孔分布曲线

从表 2 中看出，与对比重油剂相比，新型重油裂化催化剂的汽油收率高 2.7 个单位，柴油产率低，轻收和总液收均高 1.0 个单位；转化率高 1.9 个单位，重油、焦炭和干气产率略低。对比分析表明，LR-2000 催化剂的重油裂化能力强，焦炭选择性好。与国外重油裂化催化剂 Centrion-55L (Akzo 公司生产) 相比，这两种重油裂化催化剂的重油裂化能力都强得多，总液收高，Centrion-55L 催化剂的特点是轻收较高，焦炭选择性较好，这与其转化率较低有关。

4 结论

(1) 以高岭土为原料, 通过碱改性过程获得的 CLS 材料显示了较强的 L 酸中心和一定的中孔结构; 催化剂中引入适量 CLS 代替原高岭土, 重油转化能力增强。

(2) 与对比重油催化剂相比, 所研制的新型重油裂化催化剂的总液收高 1.0 个单位, 转化率高 1.9 个单位, 重油、焦炭和干气产率略低, 表现为重油转化能力强和焦炭选择性好, 是一种理想的重油裂化催化剂。

表 2 小型固定流化床的反应结果

催 化 剂	新型重油催化剂	对比重油剂	国外 Centron - 55L
反应温度/℃	500	500	500
剂油比	3.8	3.8	3.8
干气/wt%	2.2	2.6	2.8
液化气/wt%	22.2	22.2	18.6
汽油/wt%	50.8	48.1	47.0
柴油/wt%	12.8	14.5	17.6
重油/wt%	3.3	3.5	6.2
焦炭/wt%	7.0	7.4	6.2
转化率/wt%	82.2	80.3	74.6
汽油 RON	94.74	94.45	91.75
汽油 MON	81.86	80.86	79.22
轻油收率/wt%	63.6	62.6	64.6
总液收/wt%	85.8	84.8	83.2
焦炭/转化率	0.0852	0.0922	0.0831
干气/转化率	0.0268	0.0324	0.0375

参 考 文 献

- [1] NPRA Annual Meeting, AM-98-43, 1998
- [2] 第七届催化裂化协作组年会报告汇编, 石油化工科学研究院, 上海, 2000 年 5 月
- [3] 魏晓波. 催化裂化, 1996, 15(4)
- [4] 中国发明专利申请号 00105234.9

重油催化裂化装置生产环境友好清洁汽油的新型 GOR 系列催化剂及其工艺技术研究

杨轶男 达志坚 宗保宁 何鸣元

(中国石化集团公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘 要: 为解决原油深加工带来的催化裂化原料重质化与生产环境友好清洁汽油燃料的矛盾, 石油化工科学研究院开发出新型降低催化汽油烯烃含量的 GOR 系列催化剂及其工艺技术。通过向催化剂中引入新研制的具有独特的选择性氢转移性能的 MOY 新组分, 结合针对不同催化装置和原料的特有工艺条件调整, 实现在裂化条件下对氢转移活性的调控, 从而改变原料中的氢在各产物中的分配, 达到直接降低催化汽油烯烃含量的目的。目前该技术正成功应用在多套重油催化裂化装置上, 实践证明: 它具有显著降低汽油中烯烃含量, 保证汽油 RON 基本不变, 安定性能改善, 同时具有较强的重油转化能力, 较好的产品选择性和较强的抗重金属污染能力等特点。

关键词: 重油加工 催化汽油 烯烃 催化剂 工业应用

1 前言

从源头解决汽车尾气污染, 生产环境友好的清洁燃料是石化企业当前亟待解决的课题。我国炼油厂的二次加工能力以催化裂化为主, 生产优质高辛烷值汽油组分的装置(催化重整+异构化+烷基化+醚化)能力仅占 5.09%, 催化裂化汽油在汽油池中比例高达 80% 左右, 汽油中烯烃含量约 40v% ~ 60v%, 明显高于 1999 年国家环保局颁布的“车用汽油有害物质控制标准”。烯烃是不饱和烃类化合物, 具有比较好的抗爆性, 但烯烃热稳定性差, 容易堵塞发动机喷嘴, 在发动机进气阀及燃烧室中生成沉积物, 影响汽车排放及使用性能。另外, 烯烃挥发性较强, 蒸发排放进入大气后, 会加速对流层臭氧的生成, 形成光化学烟雾。在不改变现有装置设备的条件下, 影响汽油辛烷值和烯烃含量的最重要因素是操作工艺条件和催化剂。研究发现: 剂油比和反应温度对汽油烯烃度的影响最大, 汽油中的烯烃含量随着剂油比的增加和反应温度的降低而显著降低^[1]。但剂油比和反应温度的变化是受装置热平衡限制的。降低汽油烯烃含量的另一途径是使用降烯烃催化剂。1995 年石油化工科学研究院开始进行降低催化裂化汽油烯烃的分子筛和催化剂的基础研究。认识到降低催化裂化汽油烯烃的主要途径是氢转移反应, 而氢转移反应会导致生焦增加。在深入研究 Y 型分子筛的酸强度及其分布与催化裂化条件下氢转移活性的关系的前提下, 提出了选择性氢转移的新概念, 开发出独特的氧化物改性分子筛表面的技术。可以在加强氢转移的同时, 抑制焦炭产率的增加。现已申请了中国发明专利。

2 GOR 催化剂的研制开发思路

研究表明: 具有高酸中心密度和三维大孔结构的分子筛显示出高的裂化活性和氢转移活性, 同时催化剂晶胞的大小与催化剂的活性、选择性、汽油辛烷值等密切相关, 因此选择合