

中国石化炼油催化剂 技术交流会资料汇编



中国石油化工股份有限公司催化剂分公司

二〇〇七年十月

目 录

第一部分 催化裂化催化剂

CDOS 重油裂化催化剂的研究开发及工业应用	1
降低催化裂化汽油烯烃和硫含量催化剂 (CGP-2) 的研究开发与工业应用	5
新一代催化裂解催化剂 DMMC-1 的研究开发与工业应用	12
MIP-CGP 催化裂化技术专用催化剂 CGP-1 的开发与应用	24
新一代催化裂解催化剂 DMMC-1 的研制	32
CDC 重油深度转化降低汽油烯烃催化剂的工业应用	53
MIP 工艺专用催化剂 CRMI-II 在安庆分公司的工业应用	65
✓ MIP 专用催化剂 CRMI-II 在延长石油集团 MIP 装置上的工业应用	75
✓ DMMC-1 催化剂在安庆分公司 DCC 装置上的工业应用	89
✓ RSC-2006 催化剂在重油催化装置上的工业应用	108
催化裂化催化剂 DVR-3SL 工业应用总结	129
CGP-1QD 催化剂在重油催化裂化装置上的工业应用	134
MIP-CGP 工艺专用催化剂 CGP-1 的工业应用	140
MIP 装置上两种催化剂应用对比	147
✓ 降低催化裂化汽油烯烃和硫含量催化剂 (CGP-2) 工业应用	156
催化一装置 MLC-500 催化剂试用报告	167
MLC-500 催化剂在庆阳石化工业应用总结	176
适宜催化剂的选择与应用	181

第二部分 加氢催化剂

✓ RIPP 加氢催化剂和技术新进展	189
UFR-VRDS 全系统整体优化技术及应用	223
提高尾油质量的加氢裂化催化剂的开发及应用	234
超深度加氢脱硫催化剂 RS-1000 的开发	242
✓ FRIPP 加氢裂化催化剂进展	261

✓ FRIPP 馏分油加氢精制催化剂进展·····	273
固定床渣油加氢组合催化剂的开发应用·····	287
✓ FRIPP 催化裂化原料加氢预处理催化剂的研究与应用·····	294
新型石油蜡类加氢精制催化剂 FV-10 的研制及工业应用·····	304
FDW-3 降凝催化剂研制及应用·····	317
FC-24 轻油型加氢裂化催化剂工业应用情况总结·····	324
3996、FF-16/FC-12 催化剂工业应用总结·····	335
FF-14 催化剂广州分公司的工业应用总结·····	350
FF-14 催化剂在金陵分公司的工业应用·····	357
1.5Mt/a 加氢裂化装置的运行和 FC-14 催化剂应用·····	364
FC-26 加氢裂化催化剂在广州石化应用总结·····	376

第三部分 催化重整催化剂

催化重整催化剂及技术·····	391
PS-VI 连续重整催化剂的工业应用·····	407
PS-VI 催化剂在国产连续重整装置中的应用·····	414
PS-VII 型连续重整催化剂的工业应用·····	425

第四部分 其它催化剂与助剂

RFS 催化裂化再生烟气 SO _x 转移剂的研究开发及工业应用·····	441
第二代提高催化裂化丙烯产率助剂 MP051 的研究开发及工业应用·····	445
NNI-1 型 C5/C6 烷烃催化剂在海南炼化异构化装置的应用·····	451
催化重整系列脱氯剂的开发与应用·····	464
NGO-II 型直馏汽油非临氢重整催化剂的工业应用·····	470

CDOS 重油裂化催化剂的研究开发及工业应用

中国石油化工股份有限公司

石油化学科学研究院

CDOS 重油裂化催化剂的研究 开发与工业应用

石油化学科学研究院
催化剂长岭分公司

2007年8月

1

开发背景



- 从90年代国外相继开发了降硫催化剂和助剂：
Grace公司的GSR, Saturn技术
Albemarle的RESOLVE系列
Engelhard的NaphthaMaxTM-LGS
- 但是，国内催化裂化原料：掺渣多，性质差
金属含量高，碳氢比高 } 国外降硫剂在国内催化裂化装置上降硫效果均不很理想。
平衡剂上金属含量高
- 并且，为了满足环保法规严格要求 } 开发兼具降硫及降烯烃功能的重油裂化催化剂
同时实现催化剂多功能化 } ——研究任务

石油化学科学研究院

2

在国内应用的某进口降硫催化剂的物化性能



催化剂	进口降硫剂	催化剂	进口降硫剂
元素组成, w%		比表面 (总) m ² /g	298
Na ₂ O	0.77	(分)	200
Al ₂ O ₃	54.3	(基)	98
SiO ₂	30.3	孔体积 (N ₂) ml/g	0.256
P ₂ O ₅	0.18	堆比	0.80
Fe ₂ O ₃	0.25	磨损指数	2.2
TiO ₂	0.38	水滴孔	0.40
V ₂ O ₅	0.63	MA, 800/4	67
ZnO	6.6	800/17	32
(定量) RE ₂ O ₃	2.6		

石油化学科学研究院

3

在国内应用的某进口降硫催化剂的FFB评价



	GOR-II(污浊)		进口降硫剂(污浊)	
C/O, w/w	3.00	4.00	3.00	4.00
产品分布, w%				
干气	1.4	2.0	1.1	1.6
液化气	8.6	13.6	5.7	9.6
汽油	42.5	46.9	20.3	26.0
柴油	21.5	18.7	16.0	18.6
重油	21.5	13.2	53.7	39.9
焦炭	4.5	5.6	3.2	4.3
转化率, w%	57.0	68.1	30.3	41.5
烯烃, %	23.95	20.55	38.00	35.55
汽油硫含量, μg/g	858.2	850.0	1067.0	908.6

石油化学科学研究院

4

技术目标



- 与现有降烯烃催化剂相比，保持降烯烃幅度不变，汽油硫含量减少20%，并基本不影响裂化产品的组成。

石油化学科学研究院

5

技术思路



石油化学科学研究院

6

技术创新点



- 开发了对大分子硫化物具有吸附作用并促进其转化的复合氧化物；
- 开发了具有较强氢转移活性和抗重金属污染能力的DOSY分子筛；
- 开发了具有一定裂化活性和较大孔分布的载体，提高了催化剂的重油裂化能力，同时产品分布得到改善。
- 填补了国内该类催化剂的空白，达到了国际先进水平。

石油化工科学研究院

7

技术难点



- 难点一：如何找到这种具有脱硫作用的复合氧化物？在保持良好脱硫效果的同时，如何提高复合氧化物的稳定性？
- 难点二：引进降硫组元（复合氧化物）后，如何提高Y分子筛的活性稳定性，进一步提高催化剂的重油转化能力？
- 难点三：复合氧化物与分子筛的匹配性研究？

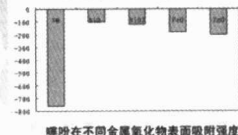
石油化工科学研究院

8

难点一：脱硫组元解决方案



1. 通过计算机分子模拟技术，考察了不同类型金属氧化物在噻吩类硫化物表面的吸附强度——找到吸附性能最好金属化合物。



2. 为了提高其稳定性，考察了不同类型钒复合氧化物降硫性能——找到最佳的FY-1（重油微反评价结果如下）。

石油化工科学研究院

9

难点一：脱硫组元解决方案



重油微反评价结果

	ROS-5	ROS-2	ROS-4	ROS-3	ROS-1	工业降硫剂
钒复合氧化物	E	B	D	C	A	
轻油微反活性	72	69	74	74	75	68
产品分布%	干气、液化气	10.4	9.90	11.0	10.9	10.2
	焦炭	2.3	1.8	1.9	1.9	2.0
	汽油	55.1	54.9	55.9	57.0	47.3
	柴油	19.8	20.2	18.6	18.8	14.9
	重油	12.4	13.2	12.6	11.5	25.6
转化率, %	67.8	66.6	68.8	69.7	69.5	59.5
汽油烯烃, m%	18.62	21.06	17.97	18.04	17.44	19.6
汽油硫含量, μg/g	386.1	403.7	414.8	491.8	498.1	772.5

➡ 将D类复合氧化物命名为FY-1。

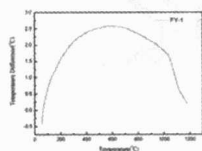
石油化工科学研究院

10

难点一：脱硫组元解决方案



3. FY-1特点：
多种元素复合；较稳定物相结构；较高结晶度。



石油化工科学研究院

11

难点二：分子筛活性稳定性解决方案



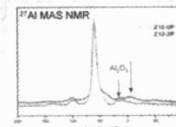
1. 提高分子筛活性中心自身稳定性

(1) 通过优化工艺，提高骨架硅铝比，优化稀土交换量及晶内位置

- 活性稳定性评价（800℃/100%水汽/17h老化）
 - 微反活性MA提高，>60
 - 晶胞收缩率，24.32-24.34Å
 - 结晶保留率提高，>40%

(2) 调变分子筛表面组成，增强表面活性。

- 改变了分子筛的六配位非骨架铝组成。



(3) 得到的DOSY-1分子筛在高钒含量下活性稳定性提高。

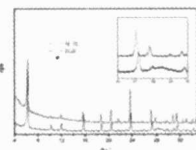
石油化工科学研究院

12

难点二：分子筛活性稳定性解决方案



2. 晶体表面形成稳定“钒陷阱”层，增加对分子筛的保护



- DOSY-II分子筛的水热稳定性提高
 - MA大幅提高, 基准+20
 - 结晶保留度提高
 - 平衡晶胞适当, 24.32-24.36Å

石油化工科学研究院

13

难点三：匹配性解决方案



分子筛	DOSY-I	DOSY-II
掺10% FY-1 混合后 800℃/100%水汽/17h水热老化	MA / % 43	56

- 中试分子筛与FY-1含钒复合氧化物混合老化，微反活性高，表明分子筛活性稳定性好，配伍性好。

石油化工科学研究院

14

工业试验



- 九江分公司一套催化裂化装置：
加工能力为1.0Mt/a，反再高低并列，再生器为设有外取热器的单段再生器，提升管采用分段进料，反应终止剂，提升管出口VQS旋流快分。
- 试验过程：空白标定；GRV-C催化剂（2005年2月）
- 加入方法：采取自然跑损和人工卸再生器内平衡剂后补充新催化剂的办法
- 试验时间：2005年9月27日开始加入CDOS催化剂，至2006年2月23日~25日，约占系统藏量约83 w%时进行总结标定

石油化工科学研究院

15

原料油和汽油产品性质



	空白标定	总结标定
原料油		
硫 / 氮含量, w%	0.75 / 0.13	0.66 / 0.33
密度 (20℃), g/m ³	0.9456	0.9565
族组成, w%		
饱和烃	39.62	37.9
芳香烃	47.0	42.59
胶质+沥青质	13.38	19.51
汽油产品		
辛烷值, RON	93.3	93.1
诱导期, min	650	793
烯烃含量, %	43.4	35.6 (降低7.8)
硫含量, w%	0.087	0.061
汽油硫 / 原料硫, %	11.6	9.2 (降低20.3%)

石油化工科学研究院

16

产品分布



项 目	空白标定, w%	总结标定, w%	差值
干气	4.57	4.49	-0.08
液态烃	17.27	17.89	+0.62
汽油	36.07	36.46	+0.39
柴油	26.35	26.27	-0.08
油浆	6.42	5.74	-0.68
焦炭	8.87	8.67	-0.20
损失	0.45	0.48	
合计	100.00	100.00	
轻质油	62.42	62.73	+0.31
总液收	79.69	80.62	+0.93

石油化工科学研究院

17

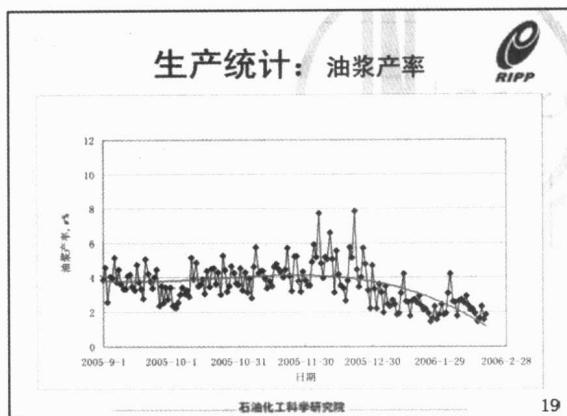
硫分布



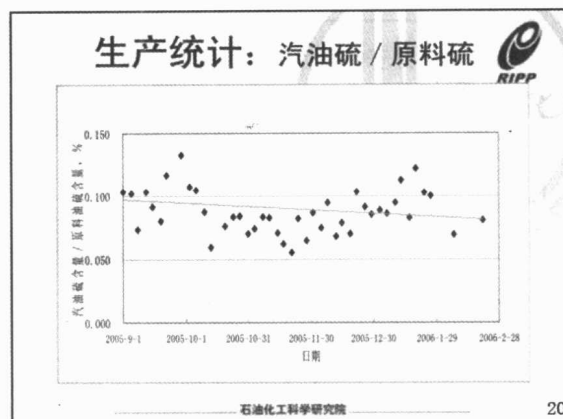
	空白标定, w%	总结标定, w%
干气	51.64	55.41 (↓)
LPG	4.34	4.52
汽油	4.18	3.37 (↓)
柴油	19.36	19.50
油浆	8.30	6.09
焦炭	10.33	9.86 (↓)
合计	98.15	98.75

石油化工科学研究院

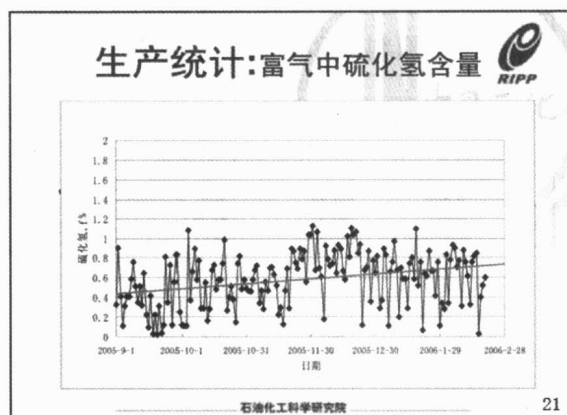
18



19



20



21

结 论

- 开发了具有降硫作用的复合氧化物FY-1, 该复合氧化物对硫化物具有较强的吸附作用, 并促进硫化物的转化。
- 通过优化稀土交换量、晶内位置和调变表面组成制备了具有适宜骨架硅铝比的DOSY-I分子筛, 此分子筛不仅水热稳定性好, 而且降低汽油烯烃能力更强; 通过表面“选择性沉淀”富铈稀土的方法, 制备了DOSY-II分子筛, 此分子筛进一步增强了抗钒能力。
- 将FY-1和DOSY分子筛作为催化剂活性组份, 与开发的大孔基质合理匹配制备了CDOS催化剂。该催化剂重油裂化能力强, 具有较强的降低汽油硫含量和烯烃含量的功能。

石油化工科学研究院

22

结 论

- CDOS催化剂的工业试验结果表明: 具有良好活性稳定性和较强重油裂化能力; 在保持重油转化的前提下, 具有较好的降硫和降烯烃功能。
- CDOS为系列重油裂化催化剂, 可以根据客户的具体需求, 量体裁衣进行设计, 使炼厂在加工劣质原料油时仍然能够生产出满意的丙烯、汽油等高附加值产品。

石油化工科学研究院

23

谢谢各位专家!

石油化工科学研究院

24

降低催化裂化汽油烯烃和硫含量催化剂 (CGP-2) 的研究开发与工业应用

中国石油化工股份有限公司 石油化学科学研究院

降低催化裂化汽油烯烃和硫含量 催化剂(CG-2)的研究开发 与工业应用

石油化学科学研究院
中国石化沧州分公司
催化剂齐鲁分公司
2007年8月

1

报告内容

1. 技术背景
2. CGP-2催化剂的开发思路
3. 实验室研究结果
4. 工业应用情况
5. 结论

石油化学科学研究院

2

技术背景

石油化学科学研究院

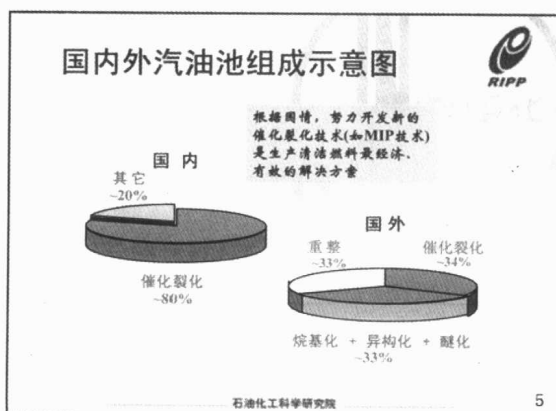
3

环保法规日益严格—汽油标准变化

类别	GB17930-1999	欧洲 II 号	欧洲 III 号	欧洲 IV 号
烯烃, $\varphi\%$	≤ 35	无规定	≤ 18	≤ 18
芳烃, $\varphi\%$	≤ 40	无规定	≤ 42	≤ 35
苯, $\varphi\%$	≤ 2.5	≤ 5.0	≤ 1.0	≤ 1.0
硫含量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	≤ 1000 (≤ 800) ^①	≤ 500	≤ 150	≤ 50
氧含量, $w\%$	≤ 2.5	≤ 2.5	≤ 2.7	≤ 2.3

石油化学科学研究院

4



国内外降硫催化剂/助剂(固体)

催化剂/助剂名称	Kristal-243GFS	MS011	LGSA	LGSA	RESOLVE-750
研发单位	Grace Davison	石科院	石科院	石科院	Akzo Nobel
脱硫率, %	35%	40%	21%	16%	10.02%
使用厂家	意大利 Priolo 炼厂	荆门炼厂	长岭炼厂	石家庄炼厂	洛阳炼厂
平衡剂金属含量	很低	10000Ni, 1000V	5000Ni, 2000V	7000Ni, 5000V	5000Ni, 10000V

石油化学科学研究院

6

技术目标



降低FCC汽油硫含量的问题日益突出，2003年以来，石科院、沧州分公司、催化剂齐鲁分公司共同承担了“降低汽油硫含量MIP工艺专用催化剂CGP-2”开发任务。

技术目标——与现用CGP-1催化剂相比，在重金属含量相当的情况下，裂化产品分布基本不变，汽油硫含量减少20%以上。

石油化工科学研究院

7

与现有技术的比较



CGP-1催化剂

良好的产品分布
较低的FCC汽油馏分的烯烃含量
多产丙烯
高汽油辛烷值

CGP-2催化剂

兼备上述特点，同时汽油硫含量再降20%以上。

石油化工科学研究院

8

CGP-2催化剂的开发思路



创新点:

选取稳定的L酸碱对作为大分子硫化物的有效吸附中心；
以适宜的方式将L酸碱对添加到基质中，限制该组分向分子筛迁移，将部分硫化物转移到焦炭和干气中；
更高的分子筛氢转移活性。

——与CGP-1催化剂相比

石油化工科学研究院

9

CGP-2催化剂的开发思路



实施目的:

CGP-2催化剂涵盖了上述技术创新点，其结果是不同类型活性中心相互匹配，适宜的L酸碱对引入及基质制备方式，使得第二反应区带炭催化剂的总酸量损失较小，具有适宜的孔结构，控制了催化剂表面的积炭位置，保护了分子筛的微孔和基质大孔。

石油化工科学研究院

10

CGP-2催化剂的开发思路



实施结果:

CGP-2催化剂具备良好的焦炭选择性和水热稳定性，尤其适合MIP-CGP技术在第二反应区所进行的氢转移、裂化等反应。

——可以有效降低催化裂化汽油烯烃、硫含量同时多产丙烯。

申请了相关中国专利。

石油化工科学研究院

11



石油化工科学研究院

12

实验室研究结果

石油化工科学研究院

13

主要研究内容

- L酸碱对的影响
- 分子筛的研究
- CEM-2基质的研究
- CGP-2催化剂的抗重金属污染性能

石油化工科学研究院

14

不同类型L酸碱对的影响
——重油微反评价结果

		RGC-5	RGC-2	RGC-4	RGC-3	RGC-1	对比剂-1
L酸碱对类型		E	B	D	C	A	
MA		72	69	74	74	75	68
产品分布, ω %	液化气	10.4	9.90	11.0	10.9	10.9	10.2
	焦炭	2.3	1.8	1.9	1.8	1.9	2.0
	汽油	55.1	54.9	55.9	57.0	56.7	47.3
	柴油	19.8	20.2	18.6	18.8	19.3	14.9
	重油	12.4	13.2	12.6	11.5	11.2	25.6
转化率, ω %		67.8	66.6	68.8	69.7	69.5	59.5
汽油硫含量, μ g/g		386.1	403.7	414.8	491.8	498.1	772.5

石油化工科学研究院

15

L酸碱对含量对反应性能的影响
—— FFB评价结果

		RGC-6	RGC-7	RGC-8	对比剂-1
催化剂					
轻油微反活性 (800℃/8h)		71	72	67	73
产品分布 ω %	干气	1.9	1.8	1.6	1.9
	液化气	14.2	14.8	14.0	14.4
	焦炭	6.4	6.3	6.2	6.9
	汽油	46.3	45.8	44.9	46.8
	柴油	19.0	19.8	20.3	18.7
	重油	12.2	11.5	13.0	11.3
转化率, ω %		68.8	68.7	66.7	70.0
总液体收率, ω %		79.5	80.4	79.2	79.9
汽油硫含量, μ g/g		898.9	857.9	872.2	1135.8

石油化工科学研究院

16

分子筛的研究

降硫活性组元L酸碱对的加入——

对分子筛酸性中心产生一定的破坏作用,降低其氢转移活性,原料中的高重金属含量会加剧这种破坏作用。

为了达到降硫、降烯烃的目的——对CGP-1催化剂分子筛a进行改性,增加酸密度,提高其氢转移活性和抗重金属污染能力,得到分子筛b。

石油化工科学研究院

17

分子筛的研究

样品编号	基质	分子筛a+MFI	分子筛b+MFI
RGC-14	✓	✓	
RGC-15	✓		✓

石油化工科学研究院

18

分子筛的研究-重油微反应结果

催化剂	对比剂-2	RGC-14	RGC-15
剂油比	3	3	3
反应温度, °C	500	500	500
产品分布, w %			
干气	2.3	2.2	2.0
液化气	19.2	19.7	19.4
汽油	38.7	39.6	40.3
柴油	20.2	19.8	20.3
重油	16	15.2	14.5
焦炭	3.6	3.5	3.5
转化率, w %	63.8	65.0	65.2
汽油烯烃含量, w %	27.4	27.8	26.5
汽油硫含量, μg/g	652.6	320.3	311.8

石油化学科学研究院

19

CEM-2基质的研究

高反应苛刻度的MIP-CGP技术——

要求基质对分子筛提供良好保护：有效的L酸碱对引入及CEM-2基质制备方式，使得CGP-2催化剂具备适度酸性和适宜的孔结构。在第二反应区，积炭催化剂的总酸量损失较小，不会因为焦炭的进一步堆积而阻塞孔道，从而影响活性中心作用的发挥。

石油化学科学研究院

20

CEM-2基质的研究

——积炭后催化剂的酸性下降幅度

催化剂	酸性下降幅度, %		总酸量, %	炭含量, w %
	弱酸 (B酸)	强酸 (B酸)		
CGP-2催化剂	39	63	8	0.95
对比剂	55	100	24	0.88

——积炭后CGP-2催化剂的总酸量损失较小，更多的B酸中心得以保留，表明分子筛受到良好保护。

石油化学科学研究院

21

CEM-2基质的研究

——积炭后催化剂的孔体积下降幅度

催化剂	炭含量, w %	孔体积下降幅度, %				
		< 20 Å	20-40 Å	40-100 Å	100-350 Å	> 350 Å
CGP-2催化剂	1.57	7.9	25.7	9.1	10.0	3.7
对比剂	1.23	12.0	18.7	12.5	21.0	18.1

积炭后CGP-2孔体积的下降主要集中在20-40Å，其它孔径范围孔体积的下降幅度均低于对比剂——适宜的孔结构对积炭位置有选择，保护了分子筛的微孔及基质大孔，提高了各功能组分的利用率。

石油化学科学研究院

22

CGP-2催化剂的抗重金属污染性能

——催化剂的物化性质

催化剂	对比剂-2	CGP-2-1	CGP-2-2
Al ₂ O ₃ , w %	50.7	51.6	52.1
Na ₂ O, w %	0.11	0.17	0.14
ABD, g/ml	0.75	0.74	0.76
PV _(H₂O) , ml/g	0.32	0.35	0.36
SA, m ² /g	246	254	270

石油化学科学研究院

23

CGP-2催化剂的抗重金属污染性能

——污染后的FFB评价结果(1500ppmV, 1500ppmNi)

催化剂	对比剂-2	CGP-2-1	CGP-2-2
反应条件/剂油比	反应温度 500°C/4		
产率分布, w %			
干气	1.6	1.9	2.1
液化气	20.2	23.2	22.0
汽油	39.4	37.5	39.0
柴油	16.8	16.4	16.5
重油	17.1	15.8	15.1
焦炭	4.9	5.2	5.3
转化率, w %	66.1	67.8	68.4
丙烯, w %	6.80	7.92	7.33
总液收, w %	77.0	77.1	77.5
汽油硫含量, μg/g	520.5	459.8	509.3

石油化学科学研究院

24

CGP-2催化剂工业应用

石油化工科学研究院

25

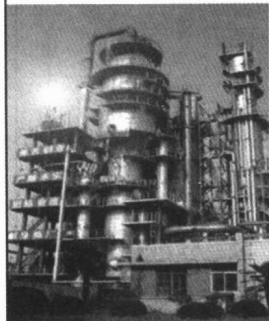
MIP-CGP技术

两年来,多套装置的工业应用结果表明:
MIP-CGP技术很好地协调了裂化、氢转移反应之间的关系,尤其是在第二反应区相对缓和的反应条件下,经过第一反应区后的积炭催化剂,对于汽油馏分中的烯烃仍然具有高的裂化、氢转移活性。

石油化工科学研究院

26

沧州催化装置概况—MIP-CGP



- 沧州分公司原油加工能力350万吨/年,原油品种以胜利原油和进口低凝含硫中间基原油为主(1:2混输),重油催化裂化装置加工能力120万吨/年
- 2004年5月采用石科院的MIP-CGP技术
- 加工原料主要是减压蜡油、常压渣油并掺炼部分焦化蜡油,催化汽油硫含量相对较高,一般在800 $\mu\text{g/g}$ 左右或更高。

石油化工科学研究院

27

工业应用情况

- 采用自然补剂方式进行催化剂置换,由于CGP-2催化剂的使用效果要在其藏量达到一定比例后才能显现,为保证催化汽油硫含量在催化剂置换阶段仍然维持在600-700 $\mu\text{g/g}$,在CGP-2催化剂自然补剂过程中,一直维持降硫助剂的正常加入,如果汽油硫含量呈明显下降趋势或者在CGP-2的标定期间,择机减少降硫助剂的加入量或者停用降硫助剂。
- 为了考察CGP-2催化剂的应用结果,除了日常应用的统计数据作为参考外,在CGP-2约占系统藏量50W% (按等比例跑损计算)时,进行中间标定;在藏量约占70W%时,进行总结标定。

石油化工科学研究院

28

再生催化剂性质

项目	空白标定	中间标定	总结标定
孔体积/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0.28	0.16	0.2
比表面/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	103	99	
MAT, %	62	59	60
Ni/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	7600	12000	8800
V/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4290	5900	5300

石油化工科学研究院

29

原料性质

项目	空白标定	中间标定	总结标定
密度(20℃)/ $\text{kg}\cdot\text{m}^3$	931.7	926.5	931.4
残碳(w), %	2.56	2.35	3.69
硫(w), %	0.68	0.67	0.67
C(w), %		87.00	87.22
H(w), %		12.04	11.91

石油化工科学研究院

30

主要操作条件

项目	空白标定	中间标定	总结标定
一反温度/℃	510	507	510
提升管出口温度/℃	488	488	488
反应压力/MPa	0.2	0.2	0.2
二反藏量/t	4.5	4.9	4.5
回炼油/t·h ⁻¹	11	6.67	0.0

石油化工科学研究院

31

催化汽油降硫效果-日常统计

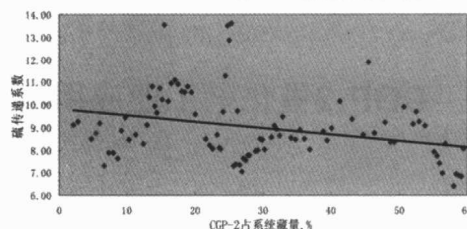


图1 硫传递系数与CGP-2催化剂藏量的关系(日常统计)

石油化工科学研究院

32

催化汽油降硫效果-标定结果

项目	原料S(ω), %	稳汽S(ω), %	硫传递系数
空白标定值	0.68	0.084	12.4
中间标定值	0.67	0.061	9.1
总结标定值	0.67	0.0579	8.64
中间比空白下降/%			26.61
总结比空白下降/%			30.32

石油化工科学研究院

33

对产品分布的影响

项目	空白标定	中间标定	总结标定
加工量, 吨/天	3317.7	3481.4	2992.12
产率, %			
干气	3.53	3.42	3.21
LPG	19.44	19.25	20.35
汽油	35.11	32.17	32.70
柴油	27.52	30.94	29.59
油浆	5.61	5.04	4.54
焦炭	8.62	8.83	9.51
损失	0.17	0.35	0.10
合计	100.00	100.00	100.00
总液收	82.07	82.36	82.64

石油化工科学研究院

34

催化剂对LPG组成的影响

项目	空白标定	中间标定	总结标定
丙烯(w), %	33.81	34.37	37.56
异丁烷(w), %	22.77	19.97	21.07
丁烯(w), %	16.92	17.89	15.75

石油化工科学研究院

35

对汽油性质的影响

项目	空白标定	中间标定	总结标定
密度(20℃)/kg·m ⁻³	734.0	721.1	727.3
干点/℃	175	176	175
辛烷值MON/RON	79/93.5	81/93.1	81/93
硫(ω), %	0.084	0.061	0.0579
芳烃(φ), %	20.6	16.6	21.8
烯烃(φ), %	33.7	37.4	33.9

石油化工科学研究院

36

对柴油性质的影响



项目	空白标定	中间标定	总结标定
密度(20℃)/ kg·m ³	926.6	921.2	936.7
馏程/℃			
初馏点	161	126	154
50%	264	265	258
95%	342	355	360
凝点/℃	-25	-15	-18
硫含量(ω), %	0.792	0.460	0.530

石油化工科学研究院

37

结论



- (1) CGP-2基质中添加的L酸碱对，可作为硫化物的选择吸附中心；有效的L酸碱对引入及基质制备方式，使第二反应区积炭催化剂的总酸量损失较小并具有适宜的孔结构，控制了积炭位置，保护了分子筛微孔及基质大孔；通过分子筛改性，加强氢转移活性，更加适合于二反的氢转移裂化等一系列反应，达到降低催化汽油烯烃、硫含量，同时多产丙烯的目的。

石油化工科学研究院

38

结论



- (2) CGP-2催化剂具有较好的降低催化汽油硫含量的效果。CGP-2降硫催化剂单独使用时可降低催化稳定汽油硫含量30.32%。
- (3) 工业生产结果表明：CGP-2催化剂对装置操作和产物分布无不良影响。标定结果显示，与空白标定相比总液收增加0.57个百分点，对丙烯还具有更好的选择性。

石油化工科学研究院

39

结论



- (4) 与CGP-1催化剂相比，CGP-2催化剂还能继续有效地改善汽油性质。CGP-2催化剂降低汽油烯烃含量的效果与CGP-1催化剂相当。
- (5) 针对沧州分公司开发的CGP-2催化剂，是在RIPP开发的降低汽油烯烃含量和较高丙烯选择性的CGP-1催化剂基础上，增加了降硫功能，同时延续了良好的产品分布和汽油性质的特点，使得沧州MIP-CGP装置生产的汽油，可直接满足2005年7月1日全国实施的新汽油标准。

石油化工科学研究院

40

新一化催化裂解催化剂 DMMC-1

的研究开发与工业应用

中国石油化工股份有限公司 石油化工科学研究院

新一代催化裂解催化剂DMMC-1 的研究开发与工业应用

石油化工科学研究院
安庆分公司
催化剂分公司
2007年8月

1

内容

- 前言
- 催化剂开发
- 评价与表征
- 工业生产与应用
- 结论

石油化工科学研究院 2

DCC技术概况

- 重质原料，五元环高硅沸石催化剂，提升管+密相流化床反应器，主要目的产品为丙烯
- 1990年进行工业示范试验，现已建成多套工业生产装置，处理能力为15-80万吨/年
- 在国外，泰国IRPC建有一套72（现已扩能到90）万吨/年工业装置，并已平稳运转近10年，另外在建项目有沙特PetroRabigh公司450万吨/年工业装置和俄罗斯NHR公司110万吨/年工业装置

石油化工科学研究院 3

不同原料DCC 烯烃产率

	大庆	安庆	济南	泰国
操作模式	DCC-I	DCC-I	DCC-I	DCC-I
原料	VGO+ ATB	VGO+ CGO	VGO+ DAO	VGO+ DAO
反应温度, °C	545	550	564	565
乙烯产率, m%	3.7	3.5	5.3	5.3
丙烯产率, m%	23.0	18.6	19.2	18.5
丁烯产率, m%	17.3	13.8	13.2	13.3
其中异丁烯	6.9	5.7	5.2	-

石油化工科学研究院 4

DCC工业催化剂品种

- CHP系列—高丙烯产率
- CRP/CIP系列—高丙烯产率，高活性稳定性，强的抗金属污染能力
- MMC系列—高丙烯选择性，高活性稳定性，强的抗金属污染能力
- DMMC系列—进一步提高丙烯产率

石油化工科学研究院 5

新形势下DCC催化剂的新要求

- DCC催化剂保持世界领先，国内外多家炼化公司应用
 - 安庆、荆门、沈阳、大庆继续应用，安庆、沧州、广州、巴岭、天津等准备采用DCC技术建设新装置
 - 泰国IRPC、沙特PR、俄罗斯NHR采用RIPP全部工艺和催化剂技术，另外印度、俄罗斯、沙特以及韩国还有大量潜在用户
- 追求利润，主导市场，DCC仍在进行重大革新
 - 原料发生变化，掺渣油以及加氢中间基原料为主
 - 装置大型化，对催化剂也提出了更高要求
- 拓宽原料，提高丙烯收率，改善汽油质量，提出新型DCC催化剂技术

石油化工科学研究院 6

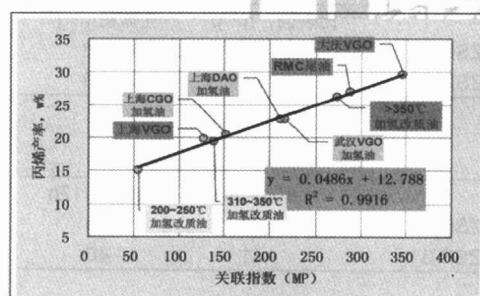
几种催化裂解原料的主要性质

油品性质	大庆VGO	上海VGO	上海 加氢裂化尾油	>350℃ 加氢改质油
密度, g/cm ³	0.8773	0.9077	0.9320	0.8562
H, %	13.42	12.34	14.22	13.50
链烷烃, %	29.9	23.8	49.7	36.5
环烷烃, %	44.1	31.2	49.0	58.5
总芳烃, %	18.4	41.5	1.3	5.0
胶质, %	7.6	3.5	0	0.0
S/N, μg/g	1100/1300	18000/1200	2.4/1.6	<100/<5
苯胺点, °C	120.7	84.4	110	110.2
50%馏程, °C	432	442	401	435

石油化工科学研究院

7

原料油性质与丙烯收率的关系



石油化工科学研究院

8

原料油性质与其丙烯产率的
关联指数

- 通过对加氢和裂解单元试验数据的分析处理, 发现原料油的丙烯产率与其族组成和密度等性质关系密切
- 若定义原料油性质与其丙烯收率的关联指数为 MP , 则:
 $MP = f(\text{密度, 族组成, } \dots)$
- 该关联指数与裂解丙烯收率之间具有较好的线性关系, 相关系数达到0.99以上

石油化工科学研究院

9

DMMC催化剂开发思路

- 原料加氢: 开环能力
- 原料重质化: 重油裂化能力
- 油剂充分接触: 活性中心可接近性

石油化工科学研究院

10

实现目标依赖两种主要科研创新

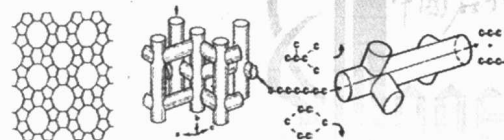
- 催化新材料
- 新的催化剂技术平台

石油化工科学研究院

11

催化材料研究新突破—新型分子筛配方

(1) 新型MFI分子筛—ZSP



- 特殊孔道结构, 汽油分子择形裂化的场所
- 引入P、过渡金属, 深度裂解活性, 选择性脱氢活性, 提高丙烯浓度
- 高硅铝比和适宜酸中心, 避免丙烯衍化
- ZSP-3, 提高活性稳定性和比表面保留度

石油化工科学研究院

12

BET分析结果		
	比表面, m ² /g	孔体积ml/g
ZSP-2	345	0.198
ZSP-3	378	0.199

轻油微活评价结果		
	800℃/4h	800℃/17h
ZSP-2	39	38
ZSP-3	41	40

石油化工科学研究院 13

轻油微活评价结果		
分子筛	ZSP-2	ZSP-3
老化条件	800℃/4h	800℃/4h
转化率/wt%	45.35	45.45
物料平衡/wt%		
干气	1.55	1.51
液化气	17.96	19.18
汽油	25.84	24.76
柴油	54.65	54.55
丙烯	5.29	5.37
丙烯选择性, %	11.66	11.82

石油化工科学研究院 14

(2) 多产C₅~C₈烯烃的新组元—ZBP分子筛

化学组成: %: Al₂O₃ 7.4, SiO₂ 92.6
 BET参数: S_{mes}/m²·g⁻¹: 564; S_{tot}/m²·g⁻¹: 526; P₀/mL·g⁻¹: 0.27
 1988年构造模型模拟粉末衍射β沸石的堆垛层错结构

美国Mobil公司于1967年首次合成β分子筛, 大孔三维结构高硅沸石, 十二圆环骨架结构, 硅铝比为20~300。
 广泛应用于烷基化、加氢裂化、重整、醚化、酯化等催化过程。但在催化裂化领域仍未见有工业应用报道。

[001]晶面的孔道孔径0.56nm × 0.56nm
 [100]晶面平行的孔道孔径0.66nm × 0.67nm

石油化工科学研究院 15

烯烃在MFI分子筛上裂化产品分布, 反应温度510℃

原料	转化率, wt%	产品选择性, %				
		C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	iC ₄ /C ₄ , %
戊烯	7.7	31.7	38.3	11.9	—	35.4
己烯	65.5	7.5	83.4	7.9	0.7	34.2
庚烯	94.1	0.9	47.3	47.7	0.9	74.2
辛烯	85.0	—	27.5	44.4	28.0	44.0

C₅~C₈是适于在MFI上裂化生成丙烯的前身物。

石油化工科学研究院 16

ZBP分子筛对重油 (VGO) 的裂化		
	对比	ZBP
转化率/%	63.65	63.70
物料平衡/%		
干气	1.35	1.72
液化气	23.08	26.67
汽油	36.06	31.36
柴油	7.31	7.58
重油	29.04	28.72
焦炭	3.16	3.95
丙烯/%	7.01	9.75
C ₃ /转化率, %	11.01	15.30

石油化工科学研究院 17

三种分子筛对不同原料催化裂解反应性能的比较				
原料		DASY	ZBP	ZSP
正己烷	转化率, wt%	18.03	53.02	65.64
	C ₃ 收率, wt%	4.31	11.38	15.54
正癸烷	转化率, wt%	51.06	83.72	74.29
	C ₃ 收率, wt%	7.43	14.23	13.60
轻柴油	转化率, wt%	76.41	71.71	39.02
	C ₃ 收率, wt%	7.44	11.64	9.85
加氢尾油	转化率, wt%	92.44	79.45	33.21
	C ₃ 收率, wt%	5.57	9.94	5.56

石油化工科学研究院 18