

# 石油专利 战略研究



中国石油集团经济和信息研究中心



石油专利战略研究(内部发行)

经研中心 2002 年(01)

字数: 50 万

2002 年 3 月印刷

编辑: 中国石油集团经济和信息研究中心

出版: 中国石油集团经济和信息研究中心

地址: 北京安外安华里二区 3 号楼

邮编: 100011

工本费: 150 元

## 前 言

国家对石油石化工业进行战略调整和重组后,引入竞争机制,石油集团面临来自石化集团等方面的国内竞争,随着我国加入WTO的临近,国外公司加快了进军中国市场的步伐,石油集团同时又面临国外强大竞争对手的挑战,石油集团要实现国际化经营,要在国内外市场竞争中求生存和发展,制订适应市场竞争条件的技术发展战略,加速技术创新,增强竞争力,有效保护知识产权,已迫在眉睫。集团公司科技发展部和中油股份公司科技信息管理部都要求通过开展专利战略研究,掌握专利技术市场发展趋势,提高科技计划的科学性及科研水平,提高科技立项的准确性,并采取有效措施保护知识产权。

石油专利战略研究涉及面广且信息量巨大,是一项长期的复杂的研究课题,本次研究仅从多个技术领域中选取3个专题进行探索性研究,为今后全面开展研究积累经验,本课题研究内容包括:①炼油化工领域的催化裂化催化剂专利技术战略研究;②采油工程领域的抽油设备和高能气体压裂专利技术发展研究;③钻井工程领域的分支井专利战略研究,共三部分内容。

本课题研究是以Derwent专利数据库为基础,查阅美国、欧洲、日本专利及世界专利,以中国专利局专利数据库为基础,查阅中国专利,利用手检、机检及国际联机检索获得相关的专利文献,并对其进行整理、分类、采用定性与定量分析相结合的方法进行统计分析,并对重点专利进行技术分析。本课题研究成果反映了催化裂化催化剂、采油设备及高能气体压裂、分支井钻井技术领域专利技术分布的空间、发展过程及趋势,并结合国内技术水平及专利保护现状,分析了国外专利对我国的影响,指出我国的差距。提出了我们在该领域中技术研究发展方向、对策、策略和建议,其结论可供领导决策参考,还在附录中提供了大量的国内外专利技术信息,可作为背景技术,为科研管理人员、科研人员掌握国内外相关技术发展现状及趋势,提高立项的科学性、准确性避免重复立项研究,提高研究起点和水平,进一步深入研究相关技术提供借鉴和服务。

本课题研究的方法将为今后专利战略研究,提供一种借鉴模式。

# **总 目 录**

## **第 一 分 册**

催化裂化催化剂专利技术战略研究报告

(共 195 页)

## **第 二 分 册**

抽油设备及高能气体压裂专利技术发展研究报告

(共 60 页)

## **第 三 分 册**

分支井专利战略研究报告

(共 30 页)

# 目 录

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 第一章 课题设立的指导思想、目的及工作方法 ..... | 1   |
| 一、专利战略研究的必要性 .....          | 1   |
| 二、近年来世界专利制度发展趋势 .....       | 2   |
| 三、我国入世后专利保护面临的巨大压力 .....    | 2   |
| 四、课题研究的意义及目的 .....          | 3   |
| 第二章 催化裂化催化剂技术发展进步 .....     | 3   |
| 一、加氢脱硫催化剂专利技术 .....         | 4   |
| 二、抗重金属污染催化剂专利技术 .....       | 6   |
| 三、新型催化剂的专利技术 .....          | 11  |
| 四、提高轻组分收率的催化剂专利技术 .....     | 14  |
| 五、加氢催化剂专利技术 .....           | 15  |
| 第三章 催化裂化催化剂专利技术的统计分析 .....  | 17  |
| 一、专利申请和受理国家的归属情况统计分析 .....  | 17  |
| 1、申请中国专利的统计分析 .....         | 18  |
| 2、申请美国专利的统计分析 .....         | 21  |
| 3、申请日本专利的统计分析 .....         | 22  |
| 4、申请世界专利的统计分析 .....         | 24  |
| 二、我国专利在国外申请状况分析 .....       | 26  |
| 三、主要企业（公司）专利申请情况 .....      | 26  |
| 第四章 结论、企业发展策略及建议 .....      | 27  |
| 附录1 部分国内专利文摘 .....          | 30  |
| 附录2 部分国外专利文摘 .....          | 101 |
| 附录3 部分国内相关专利目录 .....        | 167 |
| 附录4 部分国外相关专利目录 .....        | 177 |

# 催化裂化催化剂专利技术战略 研 究 报 告

## 第一章 课题设立的指导思想、目的及工作方法

### 一、专利战略研究的必要性

所谓专利战略,是指运用专利及专利制度的特性和功能从法律、经济和科技的角度去寻求市场竞争有利地位的战略。也就是说专利战略的制订原则就是在专利制度的规则下针对已有的专利技术,去控制和反控制现有市场的总体谋略。世界上几乎所有经济发达国家都有自己的专利战略。他们一般都会针对自身发展的需要,制订出相应的总体原则,如什么时间向什么国家申请什么类别的专利才能更好地控制该国的技术及产品市场,保护本国的最大利益;什么时间引进什么国家什么类别的专利,才能最省钱、省时,最大限度地利用别人的先进技术等。总体讲,一个国家或国家的某行业主管部门,总会在不同时期,制订出不同政策去反映他们的专利战略意图。

不仅是一个国家有专利战略,一个行业、一个企业、科研部门都应制订自己的专利战略。因为当今世界的国际经济联系日益密切,各国之间的专利许可证贸易、产品的进出口等都不可避免地会涉及到专利权的问题。为使自己的行业、企业在市场竞争中立于不败之地,就必须制订相关专利政策,而这些相关政策的总体谋划就是专利战略。

专利战略应用得最普遍、最完善的国家首推日本。日本经济的迅速增长得力于日本企业全力的专利技术开发和保护战略,专利战略已成为企业发展的生命线和护身符。在日本,企业界、经济界已将知识产权看成是并列于物力、财力、人力三大企业经营资源的“第四经营资源”,拥有专利的多少标志着企业技术水平的高低、竞争实力的强弱和发展后劲的大小。美国的专利战略相对于日本来说,起步较晚,但发展迅速,并且在很大程度上借鉴了日本的经验,近年来已呈现出超过日本的趋势。美国的专利战略有以下几大特色:一是与国家经济发展战略相结合,把运用专利战略与经济完全结合起来,运用专利制度调整国民经济,促进国家利益的发展;二是以立法形式贯彻国家专利战略,美国的专利法、技术革新法、技术转移法及其它有关国内立法包括行政法规都在不同程度上体现了其国家专利战略;三是向国际辐射强度大,美国政府运用国内立法的有关条款要求外国保护其知识产权,而且积极推进以国际法形式实现其专利战略。例如关贸总协定乌拉圭回合谈判达成的《与贸易有关的知识产权协议》、

《北美自由贸易协定》有关知识产权的条款，这些国际条约要求国际市场上的竞争主体不能再忽视专利战略的应用。我国已在《与贸易有关的知识产权协议》上签字，并加入 WTO，因此，我国企业在系统、全面地运用专利战略保护自己、发展自己方面已经到了亟需行动的阶段。

## 二、近年来世界专利制度发展趋势

进入新的世纪，世界经济发展的总体走向对国际范围内的知识产权保护产生了深刻而重大的影响。作为世界贸易组织三大内容之一的知识产权，在经济全局中的地位与作用显得更加突出。国际竞争焦点正在转向对信息资源和知识产权的争夺与控制，专利是知识前沿和技术能力的标志，也是技术创新能力的标志，在国际上的竞争出现了以下的发展态势。

1. 传统的知识产权制度面临挑战，知识产权保护范围不断扩大，在专利领域内，美国已经为有计算机程序的计算机可读载体、基因工程、网络经营模式等授予专利予以保护。许多发达国家的公司正在凭借知识产权方面的优势地位，使其知识产权覆盖了基本的研究手段和市场化产品，对包括我国在内的发展中国家进入世界市场制造困难。

2. 某些发达国家利用其信息技术的优势，近年来极力推行专利审查的国际化，提出打破专利审查的地域性限制，建立“世界专利”的设想。虽然这一设想的实现可以缓解各国专利审查工作的压力，减少人力、物力、财力的投入，但对包括我国在内的广大发展中国家来说，在形成自己的创新能力、提高自己的科技竞争力方面，将受到极大限制，同时国家的经济安全和主权也将面临严峻挑战。

3. 知识产权已经纳入世界贸易组织管辖范围之内，成为世贸组织三大支柱之一，按照世贸组织的规定，其任何成员将因知识产权保护不力，而遭到贸易方面的交叉报复。

4. 一些发达国家正在调整和制定面向新世纪的知识产权战略，并将其纳入国家经济科技发展的总体战略，对专利的认识要从我们的国情，我们要入世，我们要进入新世纪这种角度来看，在加入 WTO 以后，市场竞争的关键不是关税壁垒，而是技术壁垒，技术壁垒后面就是专利，不是一般的知识，是创新的知识，而且是法律化的创新知识，要采取措施、提高认识、创造环境。

## 三、我国入世后专利保护面临巨大压力

自从 1985 年我国实施专利法以来，到 2000 年底，国家知识产权局累计受理的发明专利申请为 28 万多件，其中国内申请占 46%，国外申请占 54%。在国内申请中，企业申请占 17% 左右；而国外申请中，企业申请比例高达 93%，为我国企业申请的 5.48 倍。

我国许多企事业单位对专利保护不够重视，存在重成果、轻专利的现象。每年有大量的科研成果由于没有申请专利而拱手让予他人。

据统计，我国每年有大约 3 万多项的各类科研成果，除极小部分申请专利和采取技术秘密方式保护外，绝大部分没有取得专利保护，这些成果通过发表论文、学术讨论、学术交流等形式公之于众，慷慨地让全世界共享。我国论文的数量已进入世界第

8位，而我国发明专利的数量是世界第23位，论文和专利之比是81:1。有些成果虽然在国内申请了专利，但没有在国外申请专利，因此在别的国家不受法律保护，可以被无偿使用。

国外许多公司非常重视利用专利、知识产权制度开拓中国市场。5年前，美国、欧洲、日本多家著名企业曾联合委托美国著名研究所，进行了“进入中国市场与中国知识产权制度”的专题研究和探讨，实施“专利先行”的策略，在我国申请大量专利，注册大量的商标，进行版权登记，充分利用他们在知识产权制度方面的丰富经验和创造的智力资产，跑马圈地抢占市场，与我国企业竞争在中国市场的发展空间。

#### 四、课题研究意义及目的

我国的企业专利战略研究起步较晚，与世界企业发展步伐还不同步。因此，开展这方面工作势在必行。催化裂化催化剂是油品加工过程中非常重要的组成部分，是直接影响油品加工产品应用领域、产品加工成本的重要因素。因此，开展催化裂化催化剂专利战略研究，对于我国催化剂研究单位、生产企业作出务实有效地发展规划非常重要。

本研究课题要达到的目的如下：

- ① 提供国内外催化裂化催化剂专利技术分析报告、发展趋势报告；
- ② 集团公司催化裂化催化剂专利技术发展战略及对策报告。

通过上述工作，掌握国外石油催化裂化催化剂技术的发展概况；提出集团公司在该领域的专利发展战略及建议，为集团公司决策提供依据。

本研究课题工作方法如下：

首先，以Derwent专利数据库为基础，分别查阅1994年以来的美国专利，1995年以来的世界专利、欧洲专利、日本专利，其中计算机检索是通过国际联机检索，获得相关的专利文献（手工检索是按照B01J、C01B和C10G三个国际专利分类号进行分类检索），截止时间为2000年11月。国内专利以中国专利局的专利数据库为基础，查阅1994年以来的中国专利申请（包括外国在中国的专利申请）及部分1994年以前的基本专利，国内专利的截止时间为1999年12月底。

其次，对所检索专利进行分类及专利技术分析，研究其技术发展过程及发展趋势。

最后，在上述工作基础上，提出石油催化裂化催化剂专利技术发展战略及对策报告。

因此，本次分析对检索到的专利不进行删除，全部作为分析资料基础，并对其进行综述，以提供技术和市场信息。

## 第二章 催化裂化催化剂技术的发展与进步

近年来，市场对轻质油品的需求量逐步增加，而且环保法规日益严格，石油的深度加工及利用已受到世界范围的重视。重油加工改质，通常有两种方法：一是加氢，另一种是脱碳（如焦化、催化裂化），其目的是提高重油的氢碳比，一般的重油经过催化裂化、催化加氢可获得部分高饱和度和良好稳定性的轻质油品。

我国原油偏重,大多数原油经常减压处理,渣油约占原油的40~50%,不同油田,不同国家重油的性质及化学组成不同,而其性质及化学组成又是确定加工方案的基础,代表重油性质特点的主要参数有:密度、粘度、康氏残炭、氢碳比、硫含量及重金属含量。表1列出国内外有代表性的几种常压及减压渣油的性质。

表1 渣油特性表

| 主要参数                         | 阿拉伯轻油  |        | 科威特    |        | 大庆     |        | 胜利     |        |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                              | 常渣     | 减渣     | 常渣     | 减渣     | 常渣     | 减渣     | 常渣     | 减渣     |
| 收率, % (对原油重)                 | 52.5   | 25.8   | 56.7   | 31.3   | 73.4   | 43.8   | 80.2   | 49.3   |
| 比重, d                        | 0.9521 | 1.0031 | 0.9643 | 1.0148 | 0.9086 | 0.9334 | 5.9446 | 0.9806 |
| 粘度 (50℃), mm <sup>2</sup> /s | 160.2  | —      | 404.6  | —      | 139.5  | —      | 839.9  | —      |
| 康氏残炭, % (重)                  | 8.23   | 18.16  | 10.08  | 18.8   | 4.35   | 7.6    | 8.54   | 13.95  |
| S含量, % (重)                   | 3.1    | 3.93   | 4.04   | 5.05   | 0.13   | 0.17   | 1.06   | 1.39   |
| V, mg/L                      | 29.1   | 62.2   | 55     | 95.3   | 0.4    | 0.8    | 3.3    | 5.3    |
| Ni, mg/L                     | 7.6    | 16.4   | 15.3   | 27.3   | 4.8    | 7.9    | 39.2   | 64.0   |
| H/C(原子比)                     | 1.57   | 1.44   | 1.55   | 1.44   | 1.74   | 1.68   | 1.62   | 1.55   |

从这些数据知,这种油具有以下几个特点:(1)重金属含量,特别是镍、钒含量高;(3)含硫、含氮量大。因此,对于这种油品多采用固定床、沸腾床等进行处理,目的在于脱除硫、氮及重金属(Ni、V、Fe)和残炭等杂质,同时进行一定程度的裂化反应,以获得轻馏分、低硫燃料油以及焦化原料。其关键技术之一是性能优异的催化剂的开发、研究。

### 一、加氢脱硫催化剂专利技术

#### 1. 脱硫催化剂的作用

在固定床渣油加氢处理过程中,要求通过催化反应有效地脱除垢物、重金属、硫、氮及残炭等,因此,必须采用“催化剂分级装填技术”,即不同功能的催化剂,通常包括脱金属催化剂(HDM)、脱硫催化剂(HDS)和脱氮/转化催化剂(HDN/HC),根据原料油、工艺条件和对目的产品的要求,选择合适的品种及比例进行组合使用。

一般渣油进料首先接触脱金属催化剂床层,在此床层,大部分重金属如Ni和V等被脱除,部分容易反应的硫化物也被除去,此进料进入HDS催化剂床层后,进一步脱除其中的硫和金属化合物;脱除部分容易反应的氮化合物;进行部分加氢裂化反应,降低进料的粘度、残炭、芳烃、胶质和沥青质的含量。即HDS催化剂兼有适度的HDM、HDC和HDN功能,可根据实际需要强化其某一方面的功能。

#### 2. 加氢脱硫脱氮反应特点

渣油中的硫主要分布在稠环芳烃、胶质和沥青质中,多是难分解的苯并噻吩、萘并噻吩、苯并萘并噻吩等的高分子化合物。沥青质是同时含有硫、氮和金属的极其复杂的化合物,并且富含多环芳烃。这些复杂化合物的存在,使渣油的加氢脱硫反应比馏分油困难得多。这是因为:

(1) 渣油分子具有复杂的三维结构,含硫稠环芳烃侧链常常形成空间位阻,妨碍

五（六）元环中的硫原子被催化剂活性中心吸附。

（2）渣油大分子吸附并沉积在催化剂的表面或孔口，使反应物的内扩散阻力增大，造成催化剂的表观活性下降。

（3）渣油中含有较多的焦炭前身物质，在一定条件下生成焦炭并导致活性中心中毒。

（4）渣油中以卟啉镍及卟啉钒等形式存在的重金属，经过反应沉积在催化剂表面上，造成活性中心永久中毒。

### 3. 常压渣油加氢脱氮脱硫催化剂的特点

渣油加氢脱硫脱氮的基本反应是C-S键及C-N键的氢解反应，其特点在于渣油中杂原子（如S、N）、重金属（如Ni、V）和残炭的大量存在，极易导致催化剂的孔口堵塞、金属中毒和积炭等，造成催化剂失活。常压渣油与减压渣油相比，因含有比较容易加工的VGO，粘度低，再加上ARDS装置操作苛刻度略低于VRDS装置。因此，设计常压渣油加氢脱硫脱氮催化剂应注意以下几点：

（1）适宜的颗粒度和长度：颗粒较小或长度较短，会导致床层压力降增加，颗粒小还会加快裂化和脱金属反应速度，催化剂容易因积炭和金属中毒而失活；颗粒较大，增大了扩散距离，增加了扩散控制，不仅会影响催化剂装填重量，还可能形成沟流，影响催化剂活性的发挥。

（2）较大的孔体积、比表面积和适宜的堆积密度：较大的比表面积可提供更多的活性中心，较大的孔体积具有一定的容纳焦炭和金属沉积物的能力，但大孔容一定要保证催化剂具有适宜的堆积密度，从而保证催化剂床层适宜的孔体积和比表面积。

（3）适宜的孔分布：孔径可以略小，尽量集中的中孔分布，有利于提高催化剂内表面的利用率，从而提高催化剂的活性。

（4）略强的酸强度：酸强度略强既可促使一定的加氢裂化和加氢脱氮反应的发生，又不致于使生焦反应过于激烈。

（5）金属含量：金属含量略低，且高度分散并易硫化，可提高活性金属的利用率。

### 4. 专利技术分析

美国格雷斯公司研制一种发明专利US010035是一种以无机氧化物基质中的分子筛和以氧化铝为载体的路易斯酸催化剂（催化剂中添加了经二氧化硅改性的三羟铝石/或 $\eta$ -氧化铝），用于降低产品中的含硫量，它是一种单独组分散在无机氧化物基质中的分子筛和以氧化铝为载体的路易斯酸。

在脱硫抗氮催化剂研究方面，我国石化研究单位及企业也申请了一定数量的专利。石油化工科学研究院申请了3项脱硫脱氮催化剂，其一专利号为CN97112396，它是一种馏分油加氢裂化催化剂，具有如下组成：氟0.5~5.0重%、氧化镍2.5~6.0重%、氧化钨10~38重%，其余为载体。该载体由20~90重%的氧化铝和10~80重%的沸石组成。其中沸石为酸度值1.0~2.0毫摩尔/克的中孔或大孔沸石，氧化铝为酸度值0.5~0.8毫摩尔/克的氧化铝，所述氧化铝或沸石的酸度值指用 $\text{NH}_3$ -TPD法测定的酸度值。该催化剂在具有良好的脱硫、氮活性的同时，具有较现有技术更高的对中间馏分油的选择性。

第二种专利号为CN98101244,它是一种含结晶硅铝酸盐沸石和贵金属的催化剂,该催化剂由0.05~1.5重%还原态的贵金属、0.05~20重%的助剂及余量的含酸性沸石的载体组成,所述助剂选自元素周期表中第ⅠB族、第ⅢB族、第ⅣB族、第ⅥB族和第ⅦB族元素单质或氧化物中的一种或几种。与现有技术相比,该催化剂具有更高的催化活性和更好的抗硫中毒性能,该催化剂特别适用于含硫3000mg/L馏分油的深度处理工艺。

第三种专利号为CN98100675。它是一种含分子筛和贵金属的催化剂,制备方法包括用一种无水化学表达式为 $\text{MX}_4\text{Y}_2$ 水溶性贵金属络合物的水溶液与含分子筛的载体离子交换,或用该溶液浸渍所述含分子筛的载体,然后干燥并焙烧,其中M选自贵金属铂、钯、铑、铱,Y选自氯离子或硝酸根离子,X为动力学直径不小于0.4纳米的配体。用该方法制备的催化剂可用于高硫原料油的临氢过程并且有更高的加氢活性的活性稳定性。

## 二、抗重金属污染催化剂专利技术

### 1. 重金属污染对催化剂性能的影响

原油中的污染金属包括Ni、Fe、V、Cu、Na等,但以镍和钒的影响最大。这些重金属多以有机化合物的形态存在,少部分以无机盐的形式存在,而镍和钒几乎全部以卟啉络合物的形式存在。在裂化和再生条件下,这些重金属化合物分解,并将携带的重金属沉积在催化剂上,随着催化剂的循环使用,所沉积的重金属就会不断增多。重金属对催化剂性能的影响主要表现为反应转化率降低、氢气和焦炭产率增加而汽油产率下降等。为便于简明地说明各种污染金属的总影响,一直有人企图把镍、钒等污染金属的毒性并在一起表示。但随着人们认识的深入,现在认为镍与钒的作用机理不同,它们对催化剂的活性的选择性的影响均不一样。镍沉积在催化剂上以后,促进了脱氢反应,增加焦炭和氢气的生成,降低汽油产率,对催化剂的活性影响较小。钒虽然也有脱氢作用,但是所引起的更大影响是破坏催化剂的沸石部分,导致催化剂活性降低。对Gulf公司的专利研究分析表明,当重金属含量超过 $1 \times 10^{-3}\text{mg/L}$ 时,钒对催化剂活性的影响为镍的3~4倍,而钒产氢和生焦的影响为镍的50%~80%。对同一种催化剂分别用镍和钒进行污染,结果表明,镍污染的催化剂不受水蒸汽处理的影响,而被钒污染的催化剂在水蒸汽作用下则会出现严重失活现象。并且镍的脱氢活性随不同形态镍沉积而有明显差异。

从上述分析可看出,重金属的沉积对催化剂性能的影响很大,并且随重金属种类的不同而不同,原因是重金属的破坏机理不同。因此,要想从根本上解决并消除它们的影响,制造出性能优良的新一代抗重金属污染的催化剂,应重点研究这些重金属的沉积及破坏过程。

#### (1) 重金属在催化剂上的沉积

一般认为镍和钒的卟啉化合物为二维螯合结构。这些化合物随原料油首先在裂化反应段与催化剂接触,并随机地沉积在催化剂表面。它们既可能沉积在催化剂的基质上,也可能沉积在沸石的表面和孔隙内,但由于催化剂的基质比表面积较大,因此多数重金属化合物首先沉积到催化剂的基质上。实际工业装置中,催化剂在反应汽提段

内停留时间较短,且处在烃类蒸汽和裂化所产生的氢所形成的还原气氛中,因此这些重金属有机化合物来不及完全分解就随催化剂进入再生器中。在再生器的高温(700℃左右)氧化环境下,卟啉化合物分解加速(氧化环境中镍卟啉和钒卟啉的分解温度分别为430~470℃和360~450℃),并最终被氧化成氧化态( $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{V}^{4+}$ )形式沉积在催化剂上。当再生后的催化剂重新返回反应器时,将有部分高价金属氧化物被还原( $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ 、 $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ )。这些沉积在催化剂上的重金属将随催化剂的循环而不断发生氧化和还原反应。

## (2) 镍的作用机理

通常,金属越易被还原,则其生炭性越高。沉积在催化剂上的镍由于反应和再生过程的交替进行,镍的价态在0~+2之间变动,被还原后的金属镍是很好的加氢和脱氢催化剂,在临氢和压力条件下,它是加氢催化剂;在常压下,它成为脱氢催化剂。由于催化裂化在常压下进行,故镍主要起脱氢作用。它能使部分进料和裂化产物脱氢而生成油状多环芳烃聚合物或焦炭,从而导致催化剂的选择性变差(氢气和焦炭产率增多,而轻组分收率下降)。如果脱氢后的生成物堵塞了催化剂的微孔,再生过程中又未被完全烧掉,就会降低催化剂的表面积,从而影响其活性。镍被还原成金属的难易程度与镍的氧化态存在形式(或与载体表面的结合紧密程度)有关。通常镍的氧化物沉积主要有两种形态,一是氧化镍状颗粒,主要存在于富硅的基质上(氧化硅或脱铝沸石),这种形式易被还原;另一种是与氧化铝形成 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 表面尖晶石结构。此时尖晶石中镍离子可存在于四面体和八面体中,这两种结构的镍都较难还原,尤其是四面体中心的镍离子比八面体中心的镍离子活性低很多,更难以还原。

镍的脱氢活性还与其分散性有关。还原态的镍比较容易聚集,其毒性比均匀分散时要小。聚集后镍微粒的大小与镍的浓度、氧化铝的数量、反应器和再生器内的温度等因素有关。当催化剂上镍含量为5mg/L时,微粒直径平均为1.6nm;含量为1%时,微粒直径约为7.6nm;而含量为2%时,平均直径可达10.2nm。并且高温水蒸汽处理不影响镍微粒的大小。另外,金属镍聚集以后,更容易与锆形成合金,被钝化的比例较大。

再生器内的高温氧化环境也可能引起镍的部分迁移。利用XPS对分子筛表面的镍迁移进行研究,发现镍能向体相进行移动,并且 $\text{H}^+$ 的存在有利于此种移动,而骨架外金属阳离子(如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、非骨架 $\text{Al}^{3+}$ )能阻抑此种移动。在高温水蒸汽作用下,铝在分子筛表面富集,同时也促进镍向分子筛内移动。而沉积在USY型沸石催化剂上的镍,会由于表面扩散而引起迁移,但这种迁移率很低,一般小于3%。

## (3) 钒的作用机理

处于裂化反应段的钒,受还原气氛的影响,其价态一般较低( $\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ ),对催化剂不会造成较大的影响。当低价钒随同催化剂一起进入再生器后,便处于高温氧化环境中,很容易被氧化生成高价的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 。由于 $\text{V}_2\text{O}_5$ 的熔点较低(675℃),在再生器中将以液态流体形式存在,钒的可迁移性增强,利于它在分子筛周围聚集并进而对其进行破坏。对专利文献的分析表明,当钒开始在催化剂表面沉积时,其分布是随机的,但随着在装置内停留时间的增长,钒将发生颗粒内迁移而聚集于沸石相上。钠的存在

将加速此种迁移。这是因为钠与钒的氧化物在温度高于  $600^{\circ}\text{C}$  时会生成  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ，随着氧化过程的进一步深入， $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  将转变成低熔点的钒酸钠 ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{Na}_2\text{O}$ )，该化合物的表面活性、挥发性和极性都很强，更容易从催化剂表面迁移到沸石晶粒处聚集起来。

$\text{V}_2\text{O}_5$  所引起的催化剂失活可分为两种情况，一种是  $\text{V}_2\text{O}_5$  堵塞催化剂的孔隙或酸性中心而引起的可逆失活；另一种是  $\text{V}_2\text{O}_5$  与沸石组份反应破坏其晶格而引起的不可逆失活。当  $\text{V}_2\text{O}_5$  熔融时会在催化剂表面流动，堵塞孔道或进入沸石及其酸性中心。如果  $\text{V}_2\text{O}_5$  浓度较高而催化剂表面较小时，该熔融体会覆盖在催化剂微球表面，使颗粒发生粘结，从而影响其流化性。在再生器的高温环境中，由于水蒸汽的存在， $\text{V}_2\text{O}_5$  可与水蒸汽反应生成挥发性的钒酸。钒酸与沸石作用时能促进 Y 沸石水解而破坏其晶体结构，所以沉积钒的沸石样品经水蒸汽处理后结晶度下降幅度较大。

同时，当  $\text{V}^{5+}$  进攻沸石时，无论是否通过钒酸机理脱氧，沸石上的反应中心均在骨架铝的中心上，脱除骨架铝后形成  $\text{AlVO}_4$  的形式，这种化合物很容易被还原成  $\text{V}_2\text{O}_5$ ，使钒对沸石结构造成破坏。

另外， $\text{V}_2\text{O}_5$  还可以与其它一些金属氧化物进行反应。由于  $\text{V}_2\text{O}_5$  属酸性氧化物，因此碱性氧化物对其亲和性较高，其强弱顺序为： $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{Re}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 。在催化剂中加入镁时发现，它能与钒生成钒酸镁而使其固定在颗粒内部。而沉积在催化剂上的稀土氧化物可优先与钒反应，从而使催化剂的分子筛得到保护。

## 2. 抗重金属催化剂的研究

### (1) 抗镍催化剂

由前边分析可以看出，被还原后的金属镍在其分散性好的状态下脱氢及降低生焦活性最好。为了提高催化剂的抗镍性能，要从镍的还原及其分散性两方面进行研究。

#### 1) 控制镍的还原态

沉积在催化剂基质表面的镍在再生器中处于氧化态，随催化剂循环至反应器后，经还原才生成金属镍。为控制其还原态，可利用化学方法使镍与其它物质结合生成不易还原的稳定结构而使其失去活性。基于这一点，UOP 公司开发出了  $\beta$ -SM 系列催化剂，它是在基质中加入 10%~40% 的活性氧化铝，使其与镍反应生成尖晶石类化合物而起到钝化效果。Grace 公司的 MMP 低焦基质也利用了这一原理，该公司以此为最先生产了 Orion 系列抗镍催化剂，以后的 XP、Ultima、Ramcat 系列催化剂也利用了该技术。该系列催化剂的工业应用表明，当平衡剂上镍含量达 1% 时，装置仍能正常运转。Engelhard 公司在催化剂中加入磷的氧化物以增强催化剂的抗重金属能力，而利用最新 Metagator 技术开发的基质，能很好地捕获镍并将其转化为非活性物质。Gulf 公司在基质中加入  $\text{AlPO}_4$  或  $\text{MgO-AlPO}_4$  而达到降低氢气和焦炭产率的目的。石油化工科学研究院以铝基粘结剂和活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$ （包括结晶态和自由态）与高岭土相搭配制备了具有抗镍能力的载体。也有在制备催化剂时加入锡、锑等钝镍剂，提高催化剂的抗金属性能。齐鲁石化公司在催化剂基质中加入磷调变的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ （表示为 P- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）时，不仅能起到固定镍的作用，而且由于磷元素调变了  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的酸强度分布，也能起到很好的降低生焦的目的。石油大学在研究催化剂的抗镍性能时发现，铝

和磷均能降低裂化产物中氢含量,铝能提高催化剂的裂解活性,而磷能减少催化剂的积炭。

## 2) 控制镍的分散性

为了使镍聚集而达到降低其活性的目的,可以制备大孔径、低比表面积 of 的催化剂基质。Akzo 公司在 MZ 和 MC 系列催化剂中采用了孔径 3.0~6.0nm 的基质,其后的 KMP 和 KOB 系列催化剂基质孔径更大。工业应用表明,即使催化剂上的金属含量达到 1%,仍具有较好的焦炭选择性和高的渣油转化率。随着该公司 ADZ 分子筛生产技术的成熟和新型中孔活性催化材料的发展,在不使用金属钝化剂且平衡剂上镍含量达 1~3% 时,也能保证装置的正常运转。日本专利认为,催化剂的孔径在 6.0~20.0nm 之间比较适合重质油的裂化。国产 LB-1、ZCM-7 等催化剂,比表面积约为 230m<sup>2</sup>/g,在工业应用中显示了很好的抗镍性能。兰州炼油厂生产的 Lanet-35 催化剂富含稀土,具有梯度分布的孔结构,在大港油田炼油厂的的实际应用中,表现出了很好的抗镍性能,配合钝化剂的使用,平衡剂上镍含量达 1.5%~2% 时装置仍能正常运转。齐鲁催化剂厂生产的 MLC-597、长岭催化剂厂生产的 CHZ-2、Comet-400 在实际工业应用中平衡剂上镍含量 > 1% 时也能保持较好的活性。Gulf 公司开发了富硅催化剂以减弱基质与镍的亲合力,同样达到了使镍聚集的目的。Grace 公司的 Spectra-600 高硅催化剂也属此类型。石油大学利用外加硅源的方法以提高催化剂的抗镍性能。另外,还可以开发小孔径、大比表面积的基质,使镍分散于小孔中,然后在高温水蒸汽作用下造成小孔崩塌,将镍埋入其中以达到钝化镍的目的。

## (2) 抗钒催化剂

由前边分析可以看出,钒对催化剂的破坏主要是攻击沸石(分子筛),导致其结晶崩溃而失去活性,因此提高分子筛本身的抗金属性是提高催化剂性能的一个重要方面。另外,由于原料中的钒首先是在基质上沉积的,因此,如果在基质中使用固钒剂将其稳定下来,同样能起到很好的钝化效果。

### 1) 提高沸石的稳定性

在催化剂中提高沸石的含量,减少晶粒度以改善其分散性,降低晶体的缺陷等均能提高沸石的稳定性。近年来,国内外对于 Y 沸石的研究都已深入到骨架本身。国外合成了某些杂原子(如硼和镓等)骨架的沸石,其抗重金属污染性能优于硅铝骨架的沸石。国内石油化工科学研究院研究开发了富铈、富硅沸石,其中命名为 SRY、RPSA 的分子筛具有很高的水热稳定性和抗重金属污染能力。石油大学开发的富硅稀土 Y 沸石,在提高抗重金属能力的同时,也提高了催化剂的活性和稳定性。Akzo 公司的超稳 ADZ-50 分子筛与中孔基质(平衡剂平均孔径 > 2nm)相匹配的 Octavision527 型催化剂,在工业装置上表现出优良的抗重金属性能,平衡剂上镍含量为  $7.823 \times 10^{-3}$ ,钒含量为  $6.89 \times 10^{-4}$ ,钠含量为  $2.4 \times 10^{-3}$  时,其微反活性和比表面积与新型催化剂相差无几。Grace 公司的 Z-17 和 CSSN 沸石,也具有很好的耐钒能力和活性稳定性。Engelhard 公司把先进的 In-SIL-ation 技术与成熟的 Pyro Chem 沸石稳定工艺相匹配,并用专有的硅源修复晶体缺陷,可获得高稳定性和基本没有晶体缺陷的沸石。而 Magnasiv 系列催化剂通过把沸石晶体在基质内高度分散而起到抗重金属效果。

## 2) 提高基质的固钒能力

由于 $V_2O_5$ 在水蒸汽作用下可生成钒酸,很多人对在基质中加入碱性化合物以中和其酸性进行了研究,被研究的碱性化合物包括 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $BaTiO_3$ 等。在USY型沸石中分别加入 $Al_2O_3$ 、 $Al_2O_3-MgO$ 和 $Al_2O_3-AlPO_4$ 三种基质时,发现含 $Al_2O_3-MgO$ 的催化剂具有最高的抗重金属能力,认为这是碱性 $MgO$ 中和了钒酸的结果。日本石油公司和Gulf公司也进行了类似的研究。有专利报道在催化剂基质中加入含 $Mg$ 粘土(如海泡石)对镍和钒的钝化都有效。

在基质中加入锡、锑的混合氧化物而制备的催化剂,可以处理高钒原料。很多专利认为在硅酸铝基质中加入 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 或 $AlPO_4$ 、 $MgO-AlPO_4$ 均能起到很好的捕钒效果。Engel-hard公司利用新型 $Al_2O_3$ 基质制成的Dimention系列催化剂在水热环境中仍可成为稳定的金属载体,该公司在催化剂中加入 $MgO$ 或 $Mg(OH)_2$ 能起到很好的抗钒效果。最新研制的Metagator基质可成功地将钒捕获在表面,而使其在再生条件下失去迁移能力,达到保护沸石晶体的目的。Katalitiks公司开发的ZETA(Z)型基质在工业应用中表现出优异的抗钒、镍中毒能力,在钒含量达到 $6 \times 10^{-3}$ 时催化剂的失活速率仍较低,( $Ni+V/4$ )值在 $4 \times 10^{-3}$ 以上时生焦及产氢因数也较低。而该公司以无定形 $Al_2O_3$ 为固钒剂的BMZ系列催化剂在金属含量( $Ni+V$ ) $\geq 8 \times 10^{-3}$ 时仍保持很好的活性。Intevep公司开发的INT-FCC-1催化剂可容忍钒含量高达1%。Grace公司的GRZ-1催化剂的平衡剂上重金属含量达1.2%时微反活性仍能保持60%。国内石油化工科学研究院与长岭催化剂厂合作开发的CHV-1催化剂以氧化铈作为捕钒组份,工业应用表明,平衡剂上钒含量达0.9%~1%时,装置仍能正常运转。兰州炼油厂生产的LV-23催化剂以活性 $Al_2O_3$ 作为基质的固钒组份,在工业应用中也表现出了较好的抗钒性能。该厂生产的LB-2催化剂也具有很高的抗重金属能力,在人工污染0.5%的钒和0.3%的镍时,活性和选择性都较好。淄博催化剂厂生产的RHZ-300催化剂,当平衡剂上镍和钒含量分别为 $4.02 \times 10^{-3}$ 和 $9.74 \times 10^{-3}$ 时,其活性保留度仍可达62%。国产SRNY、Orbit等系列催化剂也具有很好的抗钒性能。另外对于抗钒剂的研究也可以采用小孔径、大比表面积的基质,使钒分散其中,当细孔崩塌时将钒埋藏其中。国产CHZ-1(REUSY沸石)催化剂具有发达的比表面积( $326m^2/g$ )和较小的孔径(2nm),当平衡剂上的钒含量达1%时,其活性保留度仍可达70%~80%。另外,有关抗重金属催化剂的研究也有使用涂层技术的,这种催化剂一般内部是具有高活性和选择性的核,外部由多孔高渗透率的金属捕获剂包裹。

## 3. 专利技术分析

日本触煤合成工业株式会社开发了高活性、高选择性和高金属容量的催化剂(专利号JP17212285),它是一种催化剂组合物,其制备方法是将磷加入到一种纤维状假勃姆石(直径为0.05~0.3微米,长度 $\geq 0.5$ 微米)的水凝胶浆中,然后与一结晶硅铝酸盐沸石和一粘土矿物混合,再将此混合物进行喷雾干燥和煅烧。该组合物的总的孔体积(PV)为0.3~0.7立方厘米/克,直径为600nm或600nm以下的孔的体积(PV-[a])为0.1~0.3立方厘米/克,  $PV-[b]/PV-[a]$  比( $PV-[a]-PV-[b]$ )为0.5~2.0。该组合物用于重质油(特别是渣油)的流化催化裂化时具有优越的活性、选择性和

金属容限。

美国切夫尔昂研究公司(专利 US047084)通过将少量的含铋钝化剂沉积在催化剂上的方法,抑制在含污染金属的烃进料的流化催化裂化过程中镍、钒和铁之类的污染金属对裂化催化剂的毒害。最理想的是,铋对镍当量(镍+0.2钒和0.1铁)之重量比为约0.01:1~1:1。钝化剂还可包含铋和锑以及铋和锡的化合物的混合物。

巴西石油公司(专利 BEPI9203110)将一种改性氧化铝用作裂化催化剂中的钝化剂。该改性氧化铝是由水合氧化铝(譬如三水铝矿)与一种低分子量的有机酸(例如乙酸)反应形成铝盐来制备的。将改性氧化铝焙烧导致了该铝盐的分解。其方法是:在温度25~110℃之间将一种水合氧化铝与一种酸的水溶液接触反应1—100小时,该酸选自甲酸、乙酸和丙酸,反应终点pH值为4或更低,然后将固体反应产物离析即得到催化剂。

我国企业及研究部门也着手进行这方面的研究工作,齐鲁石化与石油大学共同公开了涉及用于烃类催化裂化的一种对基体进行化学改性的沸石催化剂及其制备方法(专利号 CN94119408)。特别涉及该催化剂的一类新的基体,采用碱土金属的钛酸盐与含磷的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复配作为催化剂基体的新组分。这种催化剂特别适用于重油、渣油及掺炼渣油的催化裂化。该催化裂化催化剂的新基体,配合Y型沸石活性组分,使催化剂更具有高活性、高抗碳和强的抗重金属污染能力。<sup>9</sup>

抚顺石化院公开了一种高硅铝比高结晶度的Y型分子筛及其制备方法(专利号 CN96120016)。所得的分子筛晶胞常数2.425—1.436nm,硅铝摩尔比15—100,比表面700—780m<sup>2</sup>/g,相对结晶度100~125%。制备方法是以 $\text{NH}_4\text{NaY}$ 分子筛为原料,首先用六氟硅酸铵水溶液脱铝补硅,然后进行饱和水蒸汽下水热处理,最后再用铝盐溶液处理。制备的分子筛具有高抗氮能力、高裂解活性和对中间馏分的选择性,可作为烃类裂化催化剂,特别是烃类加氢裂化催化剂的理想酸性组分。

兰州炼化总厂公开了一类高抗钒催化剂及制造方法(CN96114116),其组成包括:5~35%,最好是10~25%的颗粒I,和/或95~65%,最好是90~75%的现有裂化催化剂颗粒II。其中颗粒I由0~30%,最好10~20%的主要以氧化铈存在的氧化稀土/碱土金属氧化物、10~95%的酸抽提偏高岭土,和/或0~40%的沸石/分子筛、0~50%的高岭土以及0~15%的碱式氯化铝溶液组成。在高钒含量时,制备的烃类裂化催化剂可与钒形成明显的钒酸稀土相和钒—莫来石相,对钒进行了有效固定。生产的裂化催化剂具有优良的裂化性能,抗钒污染能力达8000~10000mg/L。

### 三、新型催化剂的专利技术

对于催化裂化、新型催化剂的开发研究一直是热点,在开发的新型催化剂中,力求它具有:高重油转化能力,抗金属污染、廉价、水热稳定性好等功能。世界FCC催化剂主要生产家新开发的FCC催化剂大多是针对渣油加工的。

Grace Davison公司新开发的渣油催化剂有:①XP系列超稳催化剂。采用Grace Davison公司专利技术开发的新型白土基质,该系列催化剂强度大、塔底油裂解性能好。这种系列催化剂已用于30多套各种构型的装置上。②Astra系列催化剂。Grace Davison公司将其最早开发的USY型沸石Z-14US经酸性处理制备成Z-14US/G,再

用 Z-14US/G 和 REHY 这两种改性沸石、以改性硅溶胶为粘结剂制备成 Astra 系列催化剂。我国燕山石化炼油厂和抚顺石油二厂使用过这种系列催化剂,效果良好。③ Ramcat 系列催化剂。采用活性氧化铝基质,这种基质钝化钒和镍的能力强,塔底油裂解性能好。目前已在包括我国镇海炼油厂在内的几套装置上使用。④“选择性活载体技术”(SAM)催化剂,基质为作铝钒土溶胶粘结剂配制的活性钒土。采用 SAM 技术的催化剂有 Spectra、Residcat 和 Ultima 系列催化剂,它们除了适用于渣油加工外,还适用于“短接触时间”(SCT)提升管操作。⑤ Orion 系列催化剂。Grace Davison 研制的化学改性硅溶胶技术(MMP)具有防止沉积镍还原的功能,Grace Davison 采用这种溶胶和 Z-14G 沸石开发出了 Orion 系列催化剂。目前已有两代 Orion 系列催化剂。工业应用表明,这种系列催化剂与 Precision 和 Dimension 系列催化剂相比,焦炭和氢气产率下降。

1953 年至今, Akzo Nobel 公司已开发出了 8 代催化裂化催化剂, 1995 年推出的 Eclipse、Cobra、Conquest、Aztec 和 Centurion 系列催化剂是其第 8 代产品,其中 Cobra 和 Centurion 系列催化剂特别适合于渣油加工。Cobra 系列催化剂的特点是水热稳定性好、塔底油裂解能力强、干气和焦炭产率低,而 Centurion 系列催化剂的特点是油浆转化率高、抗重金属污染能力强、可汽提性好。

Cosmo 公司新近开发了一种名为 CHZ 的含 USY 型沸石的渣油裂化催化剂,这种催化剂具有良好的水热稳定性和抗金属污染性,既能改善塔底油的转化,又能降低气体和焦炭收率,在 Cosmo 公司所属炼油厂提炼渣油的 FCC 装置使用良好。

Engelhard 公司最新开发一种新的 FCC 催化剂制备技术 Flex-Tec,这种技术结合了原位晶化工艺与掺合工艺的的优点,既具有原位晶化工艺制备催化剂分子筛粒度小、选择性及耐磨性好的特点,又具有掺合工艺基质设计的灵活性。用 Flex-Tec 制备的渣油催化剂有 Millennium 和 Ultrium 系列催化剂。Millennium 系列催化剂具有独特的孔结构,这种孔结构允许重烃分子进入并选择性裂化,金属沉积在基质表面并与专门设置的活性中心反应从而粘结在基质表面。在再生条件下,吸附金属部位发生崩塌、将金属密封起来。Ultrium 系列催化剂采用尖晶石/氧化铝基质,能钝化多种金属。

### 典型专利分析

美国恩格尔哈德公司研究了一种新型微球催化剂(US08414071),这是一种原位制备改进的流化催化剂。催化剂制备方法包括喷雾干燥水合高岭土、三水铝矿和基本上不含变高岭土的尖晶石高岭土混合物;焙烧生成的微球,使水合高岭土转变成变高岭土,而三水铝矿水热转变成过渡氧化铝;由尖晶石高岭土、过渡氧化铝和高岭土的混合物组成的微球与加晶种的碱性硅酸钠溶液反应即可得到催化剂。

挪威的阿克佐诺贝尔公司公开了一种催化剂制备方法(NL94201592.6),该方法涉及一种含至少 50% 外表面涂有预先形成的无机氧化物层的沸石颗粒的流化催化裂化催化剂,其中,层厚度在 10nm 至 5  $\mu\text{m}$  范围,一般在 10nm 至 2  $\mu\text{m}$  范围,氧化物粒径与沸石颗粒平均粒径的比值在 0.001:1 至 0.5:1 范围。颗粒的涂布是通过将具有平均粒径 0.1 至 10  $\mu\text{m}$  未涂布沸石颗粒与含粒径在 10 至 5000nm,优选 10 至 1000nm 范围要施用氧化物颗粒的水介质接触,此后可选择干燥或焙烧颗粒。氧化物优选为氧化