

中国炼油技术新进展

侯祥麟 主编

中国石化出版社

中国炼油技术新进展

侯祥麟 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了1990~1996年间中国炼油领域开发成功并已工业化的科技成就,这些工艺技术和催化剂都具有较高的水平。全书收录23篇专题介绍文章,分别由国内著名的专家、学者执笔,内容新,水平高,具有很高的权威性。可供炼油领域从事科研、设计、生产、管理和教学等人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

中国炼油技术新进展/侯祥麟主编. -北京:中国石化出版社,1998
ISBN 7-80043-753-1

I. 中… II. 侯… III. 石油炼制-文集 IV. TE62-53

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第21583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)64241850

凯迪万通信息咨询中心排版

中国纺织出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

787×1092毫米16开本11.5印张294千字印1-2000

1998年12月第1版 1998年12月第1次印刷

定价:40.00元

《中国炼油技术新进展》编辑委员会

主 编 侯祥麟

副主编 侯芙生 汪燮卿

编 委 (按姓氏笔画排列)

吴棣华	张德勤	李大东	李树钧	汪燮卿	闵恩泽
陆婉珍	陈庆龄	陈俊武	陈祖庇	金国干	侯芙生
侯祥麟	赵仁殿	徐承恩	梁文杰	韩崇仁	瞿国华

《中国炼油技术新进展》编辑部

主 任 汪燮卿

副主任 李秀珍 李树钧 梁文杰

成 员 (按姓氏笔画排列)

王秉钺	邓春森	吴朝华	李再婷	李秀珍
李树钧	汪燮卿	邹仲荣	屠式瑛	梁文杰

责任编辑 黄志华 王秉钺

序

中华人民共和国成立以来，中国的炼油工业获得了极大的发展。石油年加工量从1949年的12万吨跃升至1997年的1.5亿吨。在生产能力迅速发展的同时，技术水平也不断提高。

60年代初发现并开发了大庆油田后，我国石油产量激增。为了加工这些石油以生产国民经济和国防建设所需的石油产品，需拥有先进技术的炼油厂，而当时的炼油厂只有常减压蒸馏、热裂化、移动床催化裂化等主要生产装置，不能满足轻质油品在收率上和质量、品种上的需要。

60年代正是中国被国际上全面封锁的时期，从国外引进所需的先进技术几乎不可能。为此，原石油工业部组织和动员科技人员，对若干项国际上先进炼油技术进行攻关。经过几年的艰苦奋斗，在科研、设计、制造、施工、生产各路人员通力合作下，终于建成了包括流化催化裂化、催化重整在内的被称为“五朵金花”的几项先进炼油技术的第一套工业生产装置，并顺利投产。这些技术随后在全国炼油企业普遍推广，使我国炼油工业的生产技术水平有了大幅度的提高，并生产出符合需要的各类石油产品，使产品立足于国内得以实现。

70年代后期我国开始实施改革开放政策，国际封锁也逐渐放松。炼油企业开始陆续引进一些先进工艺技术，如氢氟酸烷基化、减压馏分油高压加氢裂化、渣油催化裂化和连续重整等。与此同时，继续坚持依靠自己的力量进行研究、开发，并实现工业化的政策，使得已有的工艺技术得到革新，并有所发展。到80年代末，几种形式的提升管流化催化裂化、掺渣油进料的催化裂化等工艺过程，所需的催化裂化催化剂、重整催化剂、加氢催化剂以及其他各种炼油催化剂已开发成功并在炼油厂普遍应用，所生产的产品已能满足国内市场的需要并有所出口。这个时期中国炼油工业的生产技术状况在1991年中国石化出版社出版的《中国炼油技术》一书中已作了全面的详细叙述。

中国炼油科研院所、工程公司、机械设备制造部门和生产企业，经过40年来在炼油技术上的研究开发和工业化工作，积累了大量的经验。因此，进入90年代时，中国炼油工业不仅拥有现代化工艺装备，还拥有一支技术过硬的队伍，有能力依靠自己的力量，研究开发新工艺过程并实现其工业化，以适应企业和市场的需求，迎接国际技术竞争的挑战。

高性能的新催化剂在企业应用一般不需改造装置就能增加经济效益，因此被列为研究开发的重点。特别是催化裂化催化剂，因用量很大，被优先安排。如今，国内生产的这类催化剂的性能大多已和国外生产的相当，在国内生产装置上使用的覆盖率达90%。新开发的连续重整催化剂已成功地应用在引进装置

上。其他许多催化剂如加氢精制、加氢裂化等催化剂，水平也跟国外使用的同类品种相当。针对大多数中国原油含氮量较高，研究开发了一种高脱氮活性的加氢精制催化剂。这种催化剂已在国内炼油企业普遍应用，并出口一批在欧洲的一个炼油厂使用，不仅脱氮性能好，而且对脱硫也有良好的效果。

开发的其他催化剂如芳烃异构化、歧化及烷基转移等催化剂性能都很好，基本上覆盖了国内的市场。同时也引起了国际同行的兴趣。

由于我国在渣油催化裂化的设备上研制出高效的喷嘴、再生器、取热器和旋风分离器，并在催化剂方面研制和生产出高裂化活性、低焦炭产率、有很好的抗污染能力和水热稳定性的系列品种，因此，形成了我国的渣油催化裂化专利技术。

新的工艺过程也已在国内出现。第一个较为重大的事例是催化裂解（DCC）过程的开发。由于在催化裂化技术及催化剂方面积累了丰富的经验，加上国内外市场上出现丙烯紧缺的情况，促进了一种基于催化裂化技术，以减压馏分油为原料，丙烯为主要产品的新工艺过程的研究开发。这个工艺过程不仅在国内已有几套装置建成运转，在泰国也有一套已建成投产。

另一新工艺过程是用大庆油催化裂化干气中未经精制的稀乙烯与苯进行烃化以制乙基苯。这项工艺过程的关键技术是找到了一种能抗干气中有害物质的新催化材料。这一工艺过程已在两家用大庆油作催化裂化原料的炼油厂中实现工业化。

对于半再生式催化重整，开发成功一种分段装填催化剂的新方法。用两种性能不同的重整催化剂串联装填，能提高重整汽油的产率及辛烷值。

虽距1991年出版《中国炼油技术》时间还不太长，但这几年所取得的主要成就值得编写成书以供对中国炼油技术关心者阅读。因1997年10月在北京举行第15届世界石油大会，故先出版此书的英文版，书名为《Advances of Refining Technology in China》，便于国外同行对当前中国炼油技术水平有所了解。

为了满足国内广大读者的需要，现出版《中国炼油技术新进展》中文版。希望读者通过这本书，能对中国炼油技术近年来研究开发工作的进展以及现状有进一步的了解。

侯增麟

1998年5月

目 录

中国炼油技术的进展	侯芙生	(1)
沸石和层柱粘土用于石油炼制的研究	闵恩泽 何鸣元	(8)
流化催化裂化反应工程	陈俊武	(18)
中国渣油催化裂化工艺的发展	张立新 杨启业 陈俊武	(27)
渣油催化裂化催化剂的研究开发	陈祖庇 屠式瑛	(33)
重油催化裂化技术装备的最新成就	赖周平	(41)
催化裂解——重质原料生产低碳烯烃的新技术	李再婷	(50)
MGG 工艺技术的开发和工业应用前景	王亚民 霍永清	(58)
MIO 工艺与催化剂的开发	钟孝湘 李才英	(66)
生产醚类 (MTBE 与 TAME) 的新催化蒸馏技术	王进善 郝兴仁 方永成	(76)
催化裂化干气与苯烃化制乙苯技术	张淑蓉 王清遐	(84)
加氢裂化催化剂的新进展	童广明 赵 琰	(89)
中压加氢改质工艺	李大东 石玉林	(98)
RN-1 催化剂在高硫油加氢精制中的应用	石亚华 张馨维	(108)
石蜡加氢精制技术	戴承远 王家寰	(117)
烃类蒸汽转化制氢系列催化剂	郝树仁 张德勤	(124)
半再生催化重整技术近期进展	赵仁殿 孙作霖 孙逢铎	(129)
连续重整催化剂的研究和工业应用	杨森年	(137)
芳烃抽提过程的模拟	李族光 范俊华	(143)
甲苯歧化与烷基转移催化剂的研究和应用	程文才 陈庆龄	(153)
SKI 系列催化剂——新一代的二甲苯异构化催化剂	桂寿喜 顾昊辉	(159)
从蒸汽裂解 C ₅ 馏分中分离异戊二烯	林敏仙 瞿国华	(165)
循环冷却水处理技术进展	李本高 陆婉珍	(169)

中国炼油技术的进展

侯芙生

摘要 中国炼油工业已具有一定规模和相当的基础。1996年原油加工能力达到200Mt,在炼油技术领域取得了重大进步,开发了很多新工艺。如催化裂解技术(DCC)、最大量生产汽油和气体技术(MGG)、最大量生产异构烯烃技术(MIO)、中压加氢改质技术(MHUG)等。为满足新工艺所需的新催化剂也相应实现了工业化生产。随着国内市场石油产品需求量的快速增长,在下一个十年内,中国的炼油工业将进一步发展,到2010年炼油能力将增长到300Mt。炼油工业将继续十分重视先进技术的发展,重油改质、含硫原油加工、提高产品质量满足环境保护的需要、增产化工化纤用原料、加速计算机在过程控制中的应用以及节约能源等课题将是发展的重点。

前 言

中国的炼油工业经过近半个世纪的努力,达到了一定规模,已成为中国最重要的工业部门之一。

为有助于了解中国炼油工业的发展,现对中国炼油工业的历史作一简要的回顾。1949年中华人民共和国成立以前,仅有甘肃玉门油矿生产少量原油,几乎所有的石油产品依靠进口。新中国成立后,既致力于天然原油的勘探开发,又重视发展人造原油的生产。

在50年代,辽宁抚顺生产页岩油,最高年产量达到0.7 Mt。经蒸馏、裂化(热裂化和加氢裂化)、脱蜡和其他工艺,可以生产很多石油产品,如汽油、煤油、柴油和石蜡等。同时还进行了以煤为原料的低温干馏和费-托合成法工艺生产合成燃料。

在天然原油方面,由于成功地开发了玉门油田和克拉玛依油田,使中国原油的年产量超过了1.0 Mt。因而于1958年在兰州建设了一个年原油加工能力为1.0 Mt的燃料/润滑油综合型炼油厂。同时在新疆也建设了几个炼油厂。此外还对地处沿海的大连和上海的老炼油厂进行了技术改造。

60年代初,位于黑龙江的大庆油田的发现,使中国原油产量大幅度向前迈进。1965年原油产量超过了10Mt,1978年超过了100Mt。原油产量的快速增长,大大促进了中国炼油工业的发展。

与此同时,加强了对炼油技术和石油新产品的科研开发,掌握了当时比较先进的炼油工艺技术,如流化催化裂化、催化重整、延迟焦化以及相应的催化剂和添加剂,并建设了工业生产装置。这些先进技术的工业化和大范围的推广应用,为中国炼油工业的进一步发展打下了坚实的基础。

1983年中国石油化工总公司的成立是促进中国炼油和石化工业发展的重大之举。中国石油化工总公司是一个从事炼油和石油化工的经济实体,为中国的炼油和石油化学工业带来

了巨大的活力，在过去 14 年里，建设了许多新的炼油厂和石油化工联合企业。

现在中国有 50 个主要炼油厂分布在中国各地，1996 年底炼油总能力达到 212Mt，其中中国石油化工总公司占 87.5%。当年共加工了 142Mt 的原油，生产了 79Mt 汽油、煤油、柴油和润滑油产品，满足了国内市场的需要。

中国大多数原油不含硫，重金属含量低。但密度比较大，轻馏分含量相对较少，石脑油约占 6%~10%，中间馏分占 20%~24%。中国主要原油的典型性质见表 1。

针对中国原油的现状，炼油工业采取深度加工的方针，开发和采用一系列先进的渣油改质技术。流化催化裂化作为主要的催化转化工艺得到了迅速发展。1996 年中国拥有催化裂化加工能力 66.6 Mt，占原油加工总能力的 31.4%，见表 2。

表 1 中国主要原油的典型性质

原油	°API	硫/%(质)	镍/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	钒/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
大庆	32	0.07	3.9	0.10
胜利	25.4	0.73	30	1.80
辽河	24.3	0.18	32.5	0.60
任丘	27.9	0.31	15	0.70
新疆	33.4	0.05	5.6	0.07
中原	34.8	0.52	3.3	2.40

表 2 中国主要的重油转化加工能力

项目	能力/ $\text{Mt}\cdot\text{a}^{-1}$	所占比例/%
原油加工	212	100.0
催化裂化	66.6	31.4
延迟焦化	16.0	7.6
减粘裂化	10.3	4.9
加氢裂化	9.2	4.3

中国炼油工业的快速发展，大大加快了石油化学工业的发展。1996 年底，中国乙烯生产能力达到 3.82 Mt，随着乙烯生产能力的提高，石油化工下游加工也得到了相应的发展。1996 年全国合成树脂生产能力达到 6.75 Mt，合成橡胶 0.6 Mt，合成纤维 4.05 Mt。当年相应的产量分别为 4.3 Mt，0.45Mt 和 2.88Mt。

1 技术成果

科学技术的进步对推动中国炼油工业的发展，起到了重要的作用。在过去几十年里，中国把炼油工业领域的科学技术放在非常重要的地位。通过科研开发，取得了一批重大成果，并迅速实现工业化，从而提高了整个炼油工业的技术竞争能力。现将近几年的主要技术进展简述如下。

1.1 重油催化裂化

第一套由馏分油催化裂化装置改造的 1.2 Mt/a 的重油催化裂化装置于 1983 年在石家庄炼油厂建成投产。此后，在重油催化裂化领域取得了重大的进展，发展和应用了许多新的工艺和设备。例如催化剂两段再生技术、内外取热技术、新型进料喷嘴、PV 型高效旋风分离器、回收能量的烟气轮机等。同时，开发了一系列焦炭选择性好的分子筛重油裂化催化剂，并进行工业生产。

大多数中国原油的重油中硫和重金属含量较低，是重油催化裂化的好原料，轻质产品收率高。中国石油化工总公司有 48 套催化裂化装置用常压渣油或减压馏分油掺炼减压渣油为原料，1996 年催化裂化加工的渣油超过了 13Mt。典型的操作数据见表 3。

表 3 中国原油重油催化裂化典型操作数据

项 目	数 据	项 目	数 据
进料	大庆常压渣油	收率/%	
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.89	干气	5.7
残炭/%	4.6	液化气($\text{C}_3 + \text{C}_4$)	9.9
$\text{Ni} + \text{V}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5.5	汽油	44.8
硫/%	0.12	轻循环油	27.2
操作条件		油浆	4.1
提升管出口温度/ $^{\circ}\text{C}$	513	焦炭	6.1
循环比	0.20	汽油 <i>RON/MON</i>	90.8/80.8
反应器压力/ MPa	0.13		
剂油比	5.6		
催化剂	REHY 型		

1.2 催化裂化家族技术

在催化裂化技术的基础上,中国石油化工总公司开发了许多新的催化裂化家族技术,如 DCC、MGG、MIO 等,可用重质原料生产不同的轻烯烃产品。

1.2.1 催化裂解工艺(DCC)

催化裂解是以最大量生产丙烯为目的的新工艺。1990 年在济南炼油厂将一套现有的催化裂化装置改造成为 60kt/a 的 DCC 示范装置。在此装置上用临盘原油(中间基原油)的减压馏分油为原料,采用择型分子筛催化剂进行试验。当反应温度 $< 560^{\circ}\text{C}$ 时,乙烯收率为 4%~5%,丙烯收率为 19%,丁烯收率为 14%。这一技术已在几个炼油厂中应用。1995 年在安庆石油化工总厂建成了一套公称能力 400kt/a 的 DCC 工业装置,并投入生产。由该装置生产的丙烯已用作 50kt/a 腈纶化纤装置的原料。

1.2.2 最大量生产汽油和液化气的工艺(MGG)

MGG 是又一种新工艺,其目的是最大量生产高辛烷值汽油和液化气。第一套能力为 500kt/a 的工业生产装置于 1992 年在兰州炼油化工总厂建成投产,汽油和液化气的总收率高达 80%,其中汽油和液化气的比例约为 4:3。

1.2.3 最大量生产异构烯烃的工艺(MIO)

MIO 也是一种新工艺,用以最大量生产异丁烯和异戊烯。MIO 催化剂采用一种新催化材料。1995 年兰州炼油化工总厂将一套催化裂化装置改造为 MIO 装置,成功地实现了工业化。异丁烯和异戊烯的总收率超过 10%,汽油收率 45%,其 *RON* 为 93。

1.3 加氢裂化工艺

中国石油化工总公司也重视开发加氢裂化技术和催化剂。两套加工能力分别为 0.8Mt/a 和 1.0Mt/a 的工业生产装置已在镇海炼油化工股份有限公司和辽阳石化化纤公司建成投产。

3825 为一种新的加氢裂化催化剂,于 1991 年成功地应用于上海石油化工股份有限公司的高压加氢裂化装置,重石脑油收率 52%,喷气燃料收率 13.7%。用于生产中间馏分油的 3903 催化剂经工业长期运转,证实具有良好的活性、选择性和稳定性。

渣油加氢处理催化剂,包括脱金属、脱氮和脱硫剂,中国石油化工总公司作了系统的研

究开发。在工业装置上加工孤岛原油（属环烷基含硫高氮原油）的减压渣油取得了良好的结果，脱金属率 80%，脱硫率 83%，脱氮率 50% 和脱残炭率 55%。一套渣油加氢处理工业装置（SRHT）正在建设中。

1.4 中压加氢处理技术

1.4.1 近几年成功地开发了缓和加氢裂化技术。这一工艺用 VGO 作原料，是一条为蒸汽裂解制乙烯提供原料的新路线。一套示范装置在齐鲁石油化工公司建成并投产。当采用胜利 VGO 作进料，在氢分压 6.4 MPa 和 325 ~ 410℃ 的温度条件下，其轻质产品收率为 32%。未转化的尾油收率为 60%，其 BMDI 值为 17.3，作为蒸汽裂解装置的原料，乙烯单程收率为 26.6%，而用胜利 VGO 作原料，其收率仅为 22%。

1.4.2 中压加氢改质技术（MHUG）是用于改善催化裂化轻循环油质量的新工艺。催化裂化轻循环油在中等氢分压下，经加氢改质可以得到低硫和高十六烷值的柴油或喷气燃料，石脑油可作为催化重整的优质原料，未转化尾油也是蒸汽裂解的好原料。

1.4.3 常压重馏分油（AGO）、减压馏分油（VGO）、催化裂化轻循环油（LCO）和焦化瓦斯油（CGO）在中等氢分压下的加氢技术发展也很快。各种加氢精制装置的总加工能力 1996 年达到 20.6 Mt。由中国石油化工总公司开发的一种具有脱氮和脱硫活性都好的 RN-1 催化剂已在 33 套加氢精制装置上应用。

1.5 催化重整技术

50 年代初，中国就开始研究催化重整工艺和有关的催化剂。1965 年在大庆石油化工总厂建成了第一套催化重整工业装置，到 1996 年催化重整的总加工能力达到 8.4 Mt。

CB-7 是一种高铈铂比的重整催化剂，在 12 套半再生催化重整装置上应用，证明具有高活性、高选择性、高稳定性和良好的再生性能。催化剂 3861 为铂锡型重整催化剂，1990 年成功地应用在抚顺石油化工公司石油三厂 0.4 Mt/a 的 IFP 连续催化重整装置上。另一种 GCR-10 重整催化剂于 1994 年在广州石油化工总厂 0.4 Mt/a 的 UOP 连续催化重整装置上应用成功。具有更高活性和水热稳定性的 3961 催化剂，于 1996 年在上海石油化工股份有限公司的 0.4 Mt/a UOP 连续催化重整装置上应用。

1.6 润滑油和石蜡

中国拥有一整套润滑油的生产工艺。1996 年末润滑油的生产能力为 3.4 Mt。原料包括生产高粘度指数润滑油的石蜡基原油和生产低凝点润滑油的环烷基原油。由大庆原油生产的高质量润滑油基础油，可满足现有发动机润滑油和工业润滑油的需求。

大多数中国原油属石蜡基原油，蜡含量高于 25%。为此开发了脱蜡、脱油、加氢精制以及成型、包装等制蜡工艺。1996 年中国生产了 0.95 Mt 各种牌号的石蜡，满足国内和国际市场的需求。中国石蜡在国际市场占有相当的份额。

1.7 二甲苯新催化剂

为满足中国对合成纤维增长的需要，特别是聚酯纤维，中国石油化工总公司成功地开发了两个系列的二甲苯催化剂。

1.7.1 ZA 型催化剂（ZA-90, 92, 94）是甲苯歧化和烷基转移催化剂，已广泛应用于芳烃联合装置。从运行结果表明 ZA 型催化剂具有好的活性和选择性（见表 4）。

表 4 ZA 系列催化剂的典型数据

项 目	ZA-90	ZA-92	ZA-94
原料 (C ₇ A:C ₉ A)	85:15	65:35	65:35
操作条件			
反应温度/℃	384	370	368
反应压力/MPa	2.8	3.0	2.8
WHSV/h ⁻¹	0.8	1.0	1.2
氢油摩尔比	8	9	8
结果			
转化率(C ₇ A + C ₉ A)/%	41	42	44
选择性(B + C ₈ A)/%	97	97	97

表 5 SKI 系列催化剂的典型数据

项 目	SKI-300	SKI-400
操作条件		
反应温度/℃	387	383
反应压力/MPa	1.20	1.19
WHSV/h ⁻¹	3.1	2.7
氢油摩尔比	5.6	5.0
结果		
PX/∑X/(质)	21.3	21.7
PX 收率/(质)	84.2	84.5

1.7.2 早在 70 年代初, 中国就开始为芳烃联合装置研究二甲苯异构化催化剂。中国石油化工总公司开发的二甲苯异构化催化剂系列 (SKI-300 和 SKI-400), 已经在 7 套二甲苯异构化装置上应用, 在操作过程中无需补加氯气。从操作结果看出, 催化剂具有很高的对二甲苯 (PX) 收率, 见表 5。

1.8 催化裂化干气烃化制乙苯新工艺

一项新的用催化裂化干气中的稀乙烯和苯进行烃化制乙苯的新工艺, 1993 年在抚顺石油化工公司石油二厂成功地实现了工业化。开发了一种新的沸石催化剂 3884 用于烃化工艺。该催化剂抗硫、水热稳定性好, 还可以抗干气中的其他杂质。干气可以不经任何预处理直接作原料。经长期运行, 结果表明催化剂选择性好, 转化率高, 见表 6。

1.9 重油组合工艺

通过对现有的重油加工技术进行组合和改造, 已经开发了一些可以增加轻质油收率的组合工艺。如催化裂化和溶剂脱沥青的组合工艺, 经工业试验, 其轻质产品的总量比常规的催化裂化高出 8 个百分点。催化裂化和芳烃抽提的组合工艺, 经工业试验, 催化裂化的加工能力比常规催化裂化提高 10%。

表 6 FCC 干气中的稀乙烯与苯烃化制乙苯的典型数据

项 目	数 据
进料	
FCC 干气中乙烯含量/(%) (体)	10.3
操作条件	
反应温度/℃	360
反应压力/MPa	0.7
苯/乙烯比	5.1
WHSV/h ⁻¹	1.0
结果	
乙烯转化率/%	98
乙苯选择性/%	99
乙苯纯度/%	99.6

2 发展新技术

中国 2000 年人均国民生产总值将比 1980 年翻两番, 2010 年实现国民生产总值比 2000 年翻一番。由于国民经济的快速增长, 炼油工业将面临石油产品需求量增长的形势。按照中国石油化工总公司的长远规划, 本世纪末原油加工能力将增加到 220Mt, 乙烯生产能力 5.0 Mt。2010 年原油加工能力将增加到 300Mt, 乙烯生产能力 8~10Mt。为实现这一目标, 科学技术将放在首位, 炼油新技术的开发将更受重视。

2.1 发展先进的大型炼油厂

为满足原油加工能力增长的需要, 应考虑地处沿海的炼油厂采用先进技术和设备进行技术改造, 扩大加工能力适应加工含硫原油的需要。在广东、浙江等地的一些沿海炼油厂将优先改造到 10Mt/a 以上。为满足加工含硫原油的需要, 正在设计建设一些大型炼油装置。

2.2 提高原油加工深度

虽然各种转化装置的总能力对原油总加工能力的比例已达到 48.5%, 但轻质油品收率仍只有原油加工量的 64.5%。希望到 2000 年轻质油品的收率能增长到 70%~75%, 因此要采取一些重大的措施来实现这一目标。计划建设一批新的重油加工装置, 现有的催化裂化装置也要进行改造, 以多掺炼渣油, 还要把研究开发的重点放到催化剂和助剂上。

由中国石油化工总公司开发的渣油加氢裂化技术 (SRHT), 可以处理高硫和高金属含量的渣油。一套规模为 2Mt/a 的渣油加氢裂化装置正在茂名石油化工公司建设中。

2.3 提高产品质量

中国汽车保有量将从现有的 1000 万辆增加到 2000 年的 2000 万辆, 车用汽油的需要量也将从 1994 年的 27.5 Mt 增加到 2000 年的 45Mt。为满足发动机的高压缩比和环保的需要, 国内市场将供应 90% 辛烷值 (RON) 为 90 的常规汽油和 10% 辛烷值为 95 的优质汽油。2000 年将实现汽油无铅化生产。提高汽油质量的主要技术措施有:

- 开发新的重整催化剂, 提高操作苛刻度, 建设新的连续催化重整装置, 增产高辛烷值的重整汽油。
- 发展 MIO 工艺以最大量生产异构烯烃, 发展相应的 MTBE、TAME 和烷基化工艺, 增加高辛烷值的含氧化合物的生产。
- 开发新的裂化催化剂, 提高催化裂化汽油的辛烷值。

近几年来, 由于中间馏分油需求量的快速增长, 大量的催化裂化循环油用作柴油燃料, 将引起柴油密度增大和点燃性能降低。因此, 提高轻循环油质量的炼油工艺也要加快发展。

2.4 开发制备化工原料的新技术路线

中国既缺少天然轻烃, 原油中的直馏石脑油收率又低, 因此多数乙烯装置采用 AGO 作裂解原料, 导致乙烯收率很低。AGO 也是生产喷气燃料和柴油的主要组分, 大多数中国原油 AGO 的收率仅为 20%~24%, 不能满足各方对 AGO 需量的要求。为此中国将发展以重油

为原料生产化工原料的新技术路线。其中之一就是在高压或中压下一次通过的加氢裂化技术，所生产的未转化尾油可作为蒸汽裂解的原料以提高乙烯收率。

中国将优先发展合成纤维，目标是到 2000 年生产 4 Mt 或更多的合成纤维。中国石油化工总公司将提供 98% 的合成纤维单体，为此已计划增加 PX 的生产以供 PTA 和聚酯纤维的生产之用。催化裂化的家族技术 DCC，可最大量生产丙烯，将在炼油厂发展，用以生产丙烯腈和腈纶纤维。

2.5 加快计算机的应用

将加强用微电子技术对现有装置进行技术改造，骨干装置的老仪表将更换集散型控制系统（DCS），在此基础上发展先进控制和优化控制。信息管理系统也将进一步完善。

2.6 节能和环保

炼油工业消耗大量的燃料，因此节能工作非常重要，是炼油工业的一项长期战略任务。一些先进的技术措施，如工艺技术的优化、热电联合技术、低温位热量的利用等将继续发展。同时，炼油厂将继续采取技术措施控制污染和保护环境。

沸石和层柱粘土用于石油炼制的研究

闵恩泽 何鸣元

摘要 开发了两种独特的用于催化裂化的高硅 Y 型沸石，它们具有优异的水热稳定性和焦炭选择性。采用异晶导向法合成了一种 MFI 型沸石——ZRP，并通过后合成改性使得其在苛刻反应条件下，具有高的活性稳定性。此外，还回顾了作为微孔材料的层柱粘土的研究与开发进展。

前 言

催化技术在石油炼制中一直扮演着十分重要的角色。大量实例证明：创造性地使用一种新型催化材料可以在石油炼制催化工艺和催化剂方面产生实质性的进展或突破。石油炼制中多数烃类的转化是酸式催化反应。固体酸性材料，特别是具有微孔结构的分子筛，对许多炼油催化剂的制备是最为重要的。因此，在分子筛和微孔材料领域，石油化工科学研究院 (RIPP) 长期广泛地开展了导向性的基础研究 [Directed Basic Research (DBR)]。下面列举在 Y 型沸石、MFI 型沸石和层柱粘土方面的新进展。

1 高硅 Y 型沸石

迄今为止，在石油炼制中最为广泛使用的沸石分子筛是 Y 型沸石。许多石油炼制催化工艺，例如催化裂化、加氢裂化等，均使用 Y 型沸石作为其催化剂的活性组元。因此，RIPP 一直集中致力于 Y 型沸石的合成和改性研究。下面将介绍取得的主要进展。

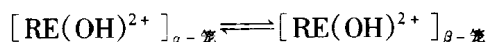
对于流化催化裂化 (FCC) 工艺，为了改善渣油裂化的焦炭选择性和提高汽油辛烷值，目前广泛使用基于高硅 Y 型沸石的催化剂。常用的高硅 Y 型沸石——超稳 Y 型沸石 (USY)，一般是通过水热脱铝制成的。该法所得产品的主要缺点是沸石结晶度较低并伴有非骨架铝堆积。通常，高硅 Y 型沸石是在合成 NaY 型沸石后，采用离子交换、焙烧、水热焙烧和化学处理等步骤制备的。RIPP 在实验室的研究工作证明^[1]：较好地理解在焙烧和水热焙烧步骤中的沸石化学，尤其是有效地应用已获得的知识来优化所涉及的反应具有重要的实用意义。在沸石特别是改性沸石的水热处理过程中，涉及的化学反应是复杂的。一般来说，水热环境极大地活化了沸石骨架中 Si—O 和 Al—O 键，并且还影响了沸石中包括非骨架物种的化学变化，如：

- 骨架硅铝 - 非骨架硅铝碎片；
- 阳离子 - 羟基或水合阳离子；
- 非骨架氧化物 - 氢氧化物 - 羟基或水合阳离子；
- 阳离子和表面物种的迁移。

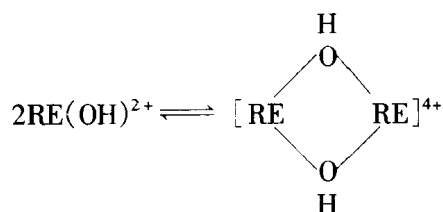
在 USY 的水热制备过程中, 发生在沸石骨架中的化学变化被公认为包括如下两个反应: 骨架脱铝形成羟基空位; 非骨架硅铝碎片中的硅再插入到骨架空位。由于硅的插入反应只能进行到一定程度, 所以常规 USY 的骨架规整度和结晶保留度是不能令人满意的。由于骨架脱铝的速率远远大于硅插入的速率, 因此, 平衡上述两种反应的速率是制备高结晶保留度的高硅 Y 型沸石的关键。

众所周知^[2], 稀土离子可抑制 Y 型沸石的骨架脱铝。在水热条件下, 稀土离子可从 Y 型沸石的超笼 (α -笼) 迁移到方钠石笼 (β -笼), 随后稀土离子可在方钠石笼中聚合。具体过程如下:

- 稀土离子迁移



- 稀土离子的聚合



可见, 方钠石笼中存在的稀土配合物发挥着抑制骨架脱铝的作用。但是, 如果用全稀土交换的 Y 型分子筛 (REY) 作为制备 USY 的起始原料, 即使在苛刻的水热条件下, 骨架脱铝也很难发生。RIPP 在实验室发现^[3,4]: 当对沉淀稀土氢氧化物的 NH_4Y 型沸石进行水热处理时, 由于沉淀的稀土氢氧化物与带电荷的沸石骨架发生相互作用, 可解离出稀土羟基阳离子, 然后它从超笼迁移到方钠石笼, 并形成稀土配合物, 从而使骨架脱铝在可控制的速率下进行。另外, RIPP 在实验室还发现^[5]: 当对 NH_4Y 或 REHY 型沸石进行水热处理时, 加入含硅物种, 可以促使其单位晶胞收缩, 并可观察到硅的插入。

基于对 $[\text{NH}_4\text{Y} + \text{RE}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2]$ 体系水热化学的研究, 发明了一种制备高硅 Y 型沸石的新方法, 该类型沸石是目前开发的许多工业催化剂的重要活性组元。因为首先是在 NaY 型沸石表面上沉淀稀土氢氧化物和 SiO_2 物种, 然后再进行铵交换和水热焙烧。因此, 可以认为, 在水热过程中, $[\text{NH}_4\text{Y} + \text{RE}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2]$ 体系的化学行为如下:

- 骨架脱铝——提高硅铝比;
- 硅插入骨架——提高骨架规整度和稳定骨架;
- 稀土氢氧化物解离;
- 稀土羟基阳离子迁移;
- 稀土羟基阳离子聚合——抑制脱铝和稳定骨架。

根据这种新方法制备的高硅 Y 型沸石的商品名是 SRNY^[5], 其单位晶胞常数为 2.438 ~ 2.442 nm, 结晶保留度大于 80%。采用 IR 光谱法, 以 EDTA 脱铝的沸石样品为参比, 测定了不同方法制备的高硅 Y 型沸石中硅插入脱铝空穴的百分率, 结果列于表 1。可见, a_0 值为 2.443 nm 的 SRNY 型沸石的硅插入率达到 63.9%, 而 a_0 值为 2.445 nm 的常规 USY 只达到 34.4%。SRNY 具有较高的水热稳定性可归结于其较高的晶体结构规整度。XRD 的研究发现, 样品在 $2\theta = 27^\circ \sim 29^\circ$ 处可检测到一弥散峰, 说明一部分稀土沉积在沸石的外表面。氩离子刻

蚀的 XPS 研究表明, 镧和铈在晶体的不同深度处呈均匀分布, 这说明沉积的稀土氢氧化物发生迁移。吸附吡啶的 IR 研究发现, 谱图上出现吡啶分子与稀土离子相互作用所产生的吸收峰, 证实了稀土离子位于 Y 型沸石的超笼。含 SRNY 的裂化催化剂的商品名为 CHZ-1, 与以 USY 和与 CHZ-1 相同基质制备的催化剂比较, CHZ-1 表现出高的稳定性, 如表 2 所示。

CHZ-1 催化剂的高稳定性可以归结于超笼中存在稀土物种, 它阻止了方钠石笼中羟基铝的迁移, 因此抑制了进一步的脱铝过程。CHZ-1 的工业应用结果列于表 3。可以看出, 对掺减压渣油的 VGO 进料, CHZ-1 的汽油加轻循环油的收率高于参比剂。

除水热法外, 化学和二次合成法也可用于制备高硅 Y 型沸石。1985 年, Skeels 和 Breck^[6] 首次报道了用氟硅酸铵溶液对 NaY 型沸石进行化学处理制备骨架富硅的 Y 型沸石的新方法。由于该法制得的高硅 Y 型沸石的结构规整和非骨架铝量最少, 所以它具有高的热稳定性和水热稳定性和极好的焦炭选择性。

表 1 不同方法制备的高硅 Y 型沸石的骨架结构空穴和硅的插入率

样品	单位晶胞 a_0/nm	骨架组成 $\text{Al}_x\text{Si}_y[\]_z^{\text{D}}/\%$ (摩尔)			硅的插入率/ % (摩尔)
		x	y	z	
NaY	2.465	0.285	0.699	0.016	0
USY	2.445	0.077	0.770	0.153	34.4
SY ^②	2.444	0.076	0.773	0.151	35.5
FSY ^③	2.445	0.078	0.832	0.090	64.2
SRNY	2.443	0.076	0.832	0.092	63.9

① 骨架结构空穴。

② $[\text{HY} + \text{SiO}_2]$ 体系的水热处理产物。

③ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 法制备的骨架富硅样品。

表 2 CHZ-1 裂化催化剂的水热稳定性

项目	CHZ-1	参比剂
结晶保留度/%		
800℃, 100% H ₂ O, 4h	86.7	55.0
820℃, 100% H ₂ O, 4h	81.5	40.0
微反活性/%		
800℃, 100% H ₂ O, 4h	65.4	60.2
820℃, 100% H ₂ O, 4h	58.7	54.4
比表面积		
新鲜剂/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	315	287
面积保留/%		
800℃, 100% H ₂ O, 4h	61.9	49.5
820℃, 100% H ₂ O, 4h	57.1	43.6