

## 摘 要

在我国催化裂化是炼油加工的主要工艺，2004 年中国石化和中国石油两大公司 77 套催化裂化装置，加工量超过了 7500 万吨。如何提高催化裂化催化剂重油裂化能力和抗金属污染能力成为炼油催化剂发展的一个重要课题。

在催化裂化过程中为了减少重金属污染造成的不良影响，本文利用磷改性的活性氧化铝和一种金属复合氧化物对催化裂化催化剂基质进行改性，显著地提高了催化裂化催化剂的抗金属污染能力；研究了在催化裂化催化剂的活性组分分子筛中应用  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{RE}^{3+}$  或其它金属元素，再经过水热处理、脱铝补硅来提高  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，经改变孔分布，获得二级孔，从而达到催化剂抗金属污染的能力；应用具有抗金属污染的催化裂化催化剂基质和改性的分子筛，研制开发 ZC-7000MM 催化剂。

论文还探讨了催化裂化装置在运行过程中，应用于气预提升抑制重金属对提升管中催化裂化反应的污染。催化裂化反应中干气预提升对重金属钒的污染有明显的抑制作用，但不能抑制金属镍的污染。

关键词：催化裂化 催化剂 重金属污染 分子筛 干气预提升

## Abstract

In China, the main process for oil processing is catalyzing and cracking. There were totally 77 catalyzing and cracking plants in SINOPEC and PetroChina in the year 2004, and the processing capacity has reached to over 75 million tons. It becomes a very important research topic as to how to improve the heavy-oil-cracking capacity and the anti-metal-contamination capacity of the cracking catalyst.

In order to decrease the effect of heavy metal contamination in the fluid catalytic cracking process, a method has been adopted in this article to modify the matrix of FCC catalyst by using the phosphorous-modified alumina and a kind of metal complex oxide, which dramatically improved the metal tolerance ability of the cracking catalyst. The modification on active component of FCC catalyst can increase the ability of metal resistance by treating it with  $\text{NH}_4^{4+}$ ,  $\text{RE}^{3+}$  or other metal element singly or jointly, by calcining it with hydrothermal vapor to increase  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , improve pore distribution and obtain second level pore. ZC-7000MM catalyst prepared by using the new matrix and the modified active component have showed the good ability of metal tolerance in commercial application.

A study has also been made in this article to discuss the effects of reductive dry gas on metal resistance by injecting pre-lift dry gas into riser in the fluid catalytic cracking operation. The pre-lifting of dry gas could restrain the catalyst from metal V contamination, but with little effect on resisting metal Ni.

**Keywords:** Fluid catalytic cracking catalyst heavy metal contamination zeolite activity unit cell constant matrix hydrogen transfer activity dry gas prelifting

# 第一章 文献综述

## 1.1 渣油裂化催化剂的基本性能

渣油与馏分油催化裂化的基本区别在于馏分油在催化裂化反应条件下是全部汽化的，且只含有很少量的沥青质、金属、氮等杂原子化合物。渣油在催化裂化反应条件下不能全部汽化，除沸点较高、氢/碳比较低外，还含有较多的沥青质、胶质、碱金属、重金属及氮化合物等杂质。这些物质的存在会影响催化裂化的化学过程。

沥青质胶束的尺寸很大，主要吸附在催化剂的外表面，而很难扩散到催化剂的孔中与催化剂的活性中心相遇。虽然沥青质在高温下也可能汽化，但在真正汽化之前大部分已经经历了热裂化<sup>[1]</sup>，热解的一次反应可进一步进行催化裂化反应。

渣油中的金属含量往往较高，对催化裂化反应有很大的影响，由于碱金属和碱土金属的影响而导致催化剂失活的机理有两种，第一种是由于酸中心被中和或中毒而失去裂化活性；第二种是由于碱和碱土金属氧化物与硅和/或铝结合的高温熔化反应造成沸石降解。这些反应常常是在有蒸汽存在下发生或由于有蒸汽存在而促进的。渣油中镍、钒、铁、铜等重金属含量比馏分油也高得多。

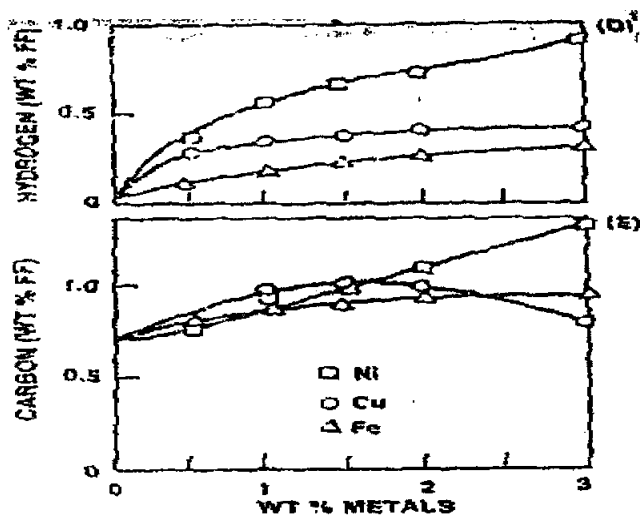


图 1.1 金属对反应选择性的影响<sup>[2]</sup>

图 1.1 为金属镍、铜、铁对催化剂污染，造成对催化裂化反应焦炭和氢选择性

的影响。所以，要求渣油裂化催化剂要具有下面的基本性能：

- 1、裂化重油的能力，催化剂中要有足够的大孔来裂化原料油中的大分子；
- 2、减少催化剂的生焦能力，改性分子筛，使其具有良好的焦炭选择性，同时保证催化剂具有合适的孔和酸性梯度分布。
- 3、增加抗金属污染能力，催化剂中目前主要是增加抗金属组分和保证足够的活性中心来达到抗金属污染镍、钒、铁、钠、氮等金属的影响。
- 4、催化剂要具有良好的水热稳定性，保证在水蒸汽条件下发挥催化剂应有的性能，催化剂的生产中要严格控制质量指标。
- 5、催化剂要具有良好的汽提性，保证催化剂进入再生器前催化剂与油气的分离，减少生焦。

## 1.2 重油分布裂化模型

图 1.2 为重油分布裂化模型<sup>[3]</sup>。

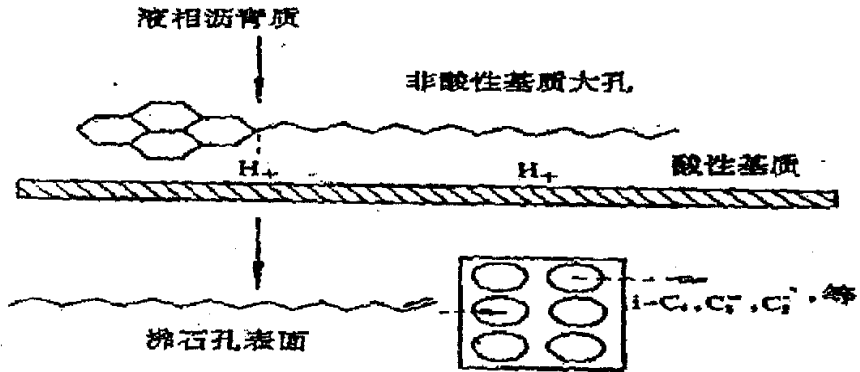


图 1.2 重油分布裂化模型<sup>[3]</sup>

催化裂化催化剂起催化反应的关键是：1、有足够的被反应物接触到的活性表面；2、活性表面上有合适的酸性。此外，为了保证上述性能的发挥，要具有必要的物理性质：催化剂的耐磨性、催化剂的粒径分布等。

## 1.3 金属及碱性氮对催化剂的污染

### 1.3.1 镍污染

目前普遍认为金属镍在催化剂上的沉积主要以两种形态存在：一种是氧化镍的颗粒，主要存在于富硅的基质上；另一种是类似于铝酸镍或硅铝酸镍相的形式高度分散于基质中，例如分散在高岭土的表面。上述第一种形态的氧化镍在催化裂化的正常反应条件下已被还原为金属镍，而第二种则在更高的温度下才能被还原。不论氧化镍或铝酸镍均有明显的脱氢作用。在具体的催化剂中，与氧化铝结合的镍比氧化镍或与氧化硅结合的镍具有更大的毒性<sup>[2]</sup>。在工业装置中由于反应和再生过程交替进行，催化剂上的镍价态在 0 ~ +2 间变动，部分还原态的镍比较容易聚集，其毒性比均匀分散时要小。此外聚集的还原态镍易于铈形成合金，被钝化的比例较大。因此在工业装置上老化的平衡剂中镍的毒性比实验室浸渍—水蒸气老化法所得的催化剂毒性要低得多。镍的毒性表现为强烈的催化脱氢作用，它使催化裂化反应选择性变差，增加氢和催化炭（在酸性中心上有催化裂化反应生成的焦炭）的产率。

我国催化裂化原料油在不断的变重，镍、钒等重金属的含量在不断的增加，镍是存在于杂环化合物上，催化裂化反应时沉积于催化剂表面，它在再生器中是以氧化态形式存在，在反应器中是以还原态形式存在，还原态的镍在常压下是很好的脱氢催化剂，在反应中镍分散的越好，脱氢活性越高，低价态的镍脱氢作用低。

目前催化剂的制作中抗镍的措施一般有：

- 1、制作小比表面积、大孔的催化剂，可减少镍的分散，使其堆积，以减少反应中镍的脱氢作用；
- 2、催化剂制作中添加捕镍组分，生成镍盐消除其活性；
- 3、使用镍钝化剂。

钝化镍的钝化剂主要有：

铈钝化剂：有机的和无机小颗粒两种；

铋钝化剂：效果比铈钝化剂低~30%；

钨钝化剂：效果比铈钝化剂低~20%；

铈锡复合钝化剂：超过无机铈钝化剂，并有一定的钝化钒的能力；小颗粒无

机铈钝化剂目前达到了有机铈钝化剂的水平。

### 1.3.2 钒污染

在催化裂化中，从原料油带来的重金属如铁、镍、钒等和碱金属及碱土金属如钠、钙、镁等都在反应过程中析出到催化剂上，引起催化剂的中毒失活。中毒失活的程度随金属的种类而异，也随金属积累的数量而增大，一般属于永久性的和不可逆性的。

一般以镍、钒、铁、铜作为代表性的重金属中，铁含量虽多，但是毒性很小，铜含量很少，不构成主要危害。通常把镍和钒列为重点对象，这两种重金属均以络合物的形式与吡咯的氮原子络合构成卟啉类化合物，存在于高沸点的减压渣油的胶质和沥青质的组分中。下表为钒和镍对催化剂和裂化反应的不同影响。

表 1.1 钒和镍对催化剂和裂化反应的影响

	Ni	V
对沸石的损害	无	有
对催化剂选择性的影响	较大	较小
产炭因数	大	较大
产氢因数	小	小

从表 1.1 中看出，镍对反应的选择性影响比钒大，但钒对活性的影响远比镍大，平衡剂（催化裂化装置中催化剂活性不段衰退，需要补充新鲜催化剂，催化剂按一定的速率补充，催化剂维持一定的平衡活性，此时系统中的催化剂叫做平衡剂）上沉积 5000ppm 以上的钒，就能对催化剂造成比较严重损害。

目前已经基本查明重金属中毒的过程和机理，含有镍和钒的卟啉化合物在还原环境中是比较稳定的，在 500℃ 时经过半小时才完全分解，其中钒的稳定度稍比镍差，因为在汽提段停留时间不长，吸附在催化剂上的卟啉化合物，在再生器的氧化环境中分解较快，这时钒卟啉和镍卟啉的分解温度分别为 360—450℃ 和 435—470℃，分解的钒转化成熔点为 690℃ 的  $V_2O_5$ ，再与催化剂上的钠在 600℃ 以上反应生成  $Na_xV_2O_5(x=0-0.44)^{[4]}$ ，这个化合物中的钒在催化剂表面以  $V^{+4}$  或  $V^{+5}$  的价态存在，但是在再生終了时均转化为  $V^{+5}$ 。再生后由于钒钠

机铈钝化剂目前达到了有机铈钝化剂的水平。

### 1.3.2 钒污染

在催化裂化中,从原料油带来的重金属如铁、镍、钒等和碱金属及碱土金属如钠、钙、镁等都在反应过程中析出到催化剂上,引起催化剂的中毒失活。中毒失活的程度随金属的种类而异,也随金属积累的数量而增大,一般属于永久性的和不可逆性的。

一般以镍、钒、铁、铜作为代表性的重金属中,铁含量虽多,但是毒性很小,铜含量很少,不构成主要危害。通常把镍和钒列为重点对象,这两种重金属均以络合物的形式与吡咯的氮原子络合构成卟啉类化合物,存在于高沸点的减压渣油的胶质和沥青质的组分中。下表为钒和镍对催化剂和裂化反应的不同影响。

表 1.1 钒和镍对催化剂和裂化反应的影响

	Ni	V
对沸石的损害	无	有
对催化剂选择性的影响	较大	较小
产炭因数	大	较大
产氢因数	小	小

从表 1.1 中看出,镍对反应的选择性影响比钒大,但钒对活性的影响远比镍大,平衡剂(催化裂化装置中催化剂活性不段衰退,需要补充新鲜催化剂,催化剂按一定的速率补充,催化剂维持一定的平衡活性,此时系统中的催化剂叫做平衡剂)上沉积 5000ppm 以上的钒,就能对催化剂造成比较严重损害。

目前已经基本查明重金属中毒的过程和机理,含有镍和钒的卟啉化合物在还原环境中是比较稳定的,在 500℃ 时经过半小时才完全分解,其中钒的稳定度稍比镍差,因为在汽提段停留时间不长,吸附在催化剂上的卟啉化合物,在再生器的氧化环境中分解较快,这时钒卟啉和镍卟啉的分解温度分别为 360—450℃ 和 435—470℃,分解的钒转化成熔点为 690℃ 的  $V_2O_5$ ,再与催化剂上的钠在 600℃ 以上反应生成  $Na_xV_2O_5$  ( $x=0-0.44$ )<sup>[4]</sup>,这个化合物中的钒在催化剂表面以  $V^{+4}$  或  $V^{+5}$  的价态存在,但是在再生终了时均转化为  $V^{+5}$ 。再生后由于钒钠以  $V^{+4}$  或  $V^{+5}$  的价态存在,但是在再生终了时均转化为  $V^{+5}$ 。再生后由于钒钠

的氧化物是正方低面的锥体，其表面活性、挥发性和极性均很强，因而从催化剂表面迁移到沸石晶粒处富集起来，但是镍的氧化物的几何形状是平面型不易迁移富集。

稀土沸石 REY 与  $V_2O_5$  反应生成  $REVO_4$ （熔点  $540-640^\circ\text{C}$ ），反应从沸石中夺取氧原子可以破坏沸石晶格。氧化钠的存在可以加快反应。

另一方面， $V_2O_5$  在高温下熔化为液体（ $675^\circ\text{C}$ ），可以很方便地流到催化剂表面，堵塞其细孔，中和其酸性中心，并可能将催化剂微球粘合起来。

因此催化剂的钒中毒有两种类型，一种是对沸石的破坏，认为是永久的和不可逆的；另一种是堵塞催化剂孔隙或酸性中心，因而是暂时的和可逆的。

但是，钒的低价态的氧化物的熔点却高得多。 $V^{3+}$  还可以与催化剂其他组分化合生成无毒害的低价钒酸盐。因此使钒处于低价，可以抑制它对沸石的破坏。在含氢和水蒸汽的高温环境中，比在含氧和水蒸汽的环境中失活明显减轻。

钒一般为  $V^{+4}$  化合物存在，反应时钒析出沉积在催化剂表面以  $VO^{2+}$  离子存在，反应中经汽提和再生后在催化剂表面形成  $V^{+5}$  化合物。 $V_2O_5$ （熔点  $658^\circ\text{C}$ ）可扩散进入分子筛骨架，或与水蒸气反应生产钒酸： $V_2O_5 + 3H_2O = 2H_3VO_4$

$V_2O_5$  或  $H_3VO_4$  将与骨架中的  $Si-O-Al$  和  $Na^+$  反应脱 Al 或与 Na 生成低熔点的共熔体。

钒在反应器中是以还原态形式存在，也具有催化脱氢反应。

目前催化剂的制作中抗钒的措施一般有：

- 1、提高分子筛的硅铝比；
- 2、加大分子筛含量；
- 3、减少分子筛 Na 含量；
- 4、增加分子筛骨架外氧化铝；
- 5、催化剂中添加捕钒组分，如：碱土金属：Mg, Ca, Sr, Ba,  $Re_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $BaTiO_3$ ；
- 6、使用固钒剂（固体）或钝化剂。

固体固钒剂可以使催化剂上的钒可迁移到固钒剂上被捕捉而不再挥发或移动，从而减少分子筛受破坏。固钒剂有三种作用：固钒；裂化重油；转移  $SO_x$ 。



钝化钒的钝化剂主要有：

钒的液体钝化剂，钝化效果不如镍钝化剂效果好；

锡液体钝化剂，目前在工业上有应用，钛、锆等有机化合物也有报道，但没有看到工业数据。

由于  $V^{+5}$  有挥发迁移的特点，故可采用捕捉剂，单独颗粒或混入催化剂中，碱土金属氧化物、氧化铝、氧化稀土，凹凸棒石、海泡石等能捕钒。

工艺操作上也可以采用不完全再生、再生剂带炭(不把再生剂中的焦炭烧干净)，低再生温度 ( $<670^{\circ}\text{C}$ ) 等手段来达到钝化钒的目的。

### 1.3.3 钠的毒害作用

钠作为氧化铝的熔剂，降低了催化剂结构的熔点，在正常的再生温度下足以使污染部分熔化，把沸石和基质一同破坏，归纳起来钠对催化裂化的毒害有三种：1、中和催化剂的酸性中心；2、促进基质熔融；3、加速催化剂中分子筛结构破坏。

钠的来源有两部分，引起失活的钠主要从原料油中带入，另一部分的钠来自催化剂本身的残存，一般小于 0.5%。

制造催化剂时残存的钠，它的原子与沸石结合，并深深地埋在沸石笼中，不易与氧化铝共熔，如果残存的钠过低，活性反而降低。这时结晶度和表面积并不降低，主要是沸石在低钠含量时经水热处理脱铝较多。催化剂残存的钠过高，它能够促进熔融，对催化剂水热稳定性有影响，催化剂残存的钠含量一般尽量控制在 0.3-0.5%<sup>[5]</sup>，图 1.3，几类催化剂的钠含量与活性关系。

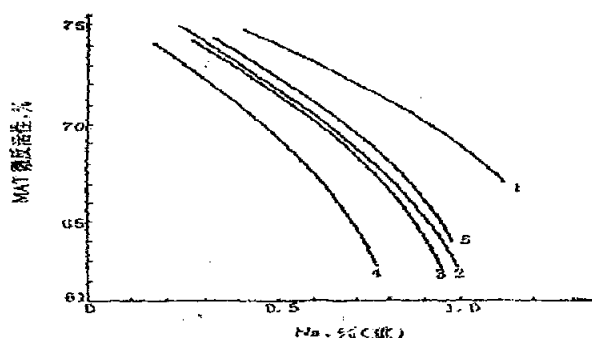


图 1.3 几类催化剂钠含量与活性关系<sup>[5]</sup>

原料油带进的钠首先中和催化剂酸性中心、降低活性，再促进熔融，对催化剂的失活起着主要的作用，图 1.4 为两种来源的钠含量对催化剂活性的影响<sup>[6]</sup>（试验条件：510℃，剂油比 3~4）。

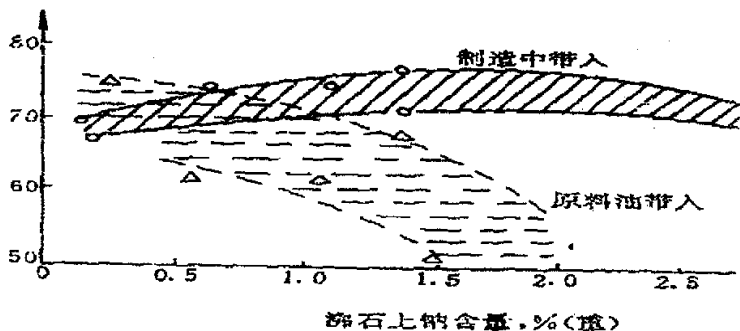


图 1.4 两种来源的钠含量对催化剂活性的影响<sup>[6]</sup>

上面提到过，钠和钒能生成低熔点共熔物，促进催化剂结构崩塌，图 1.5<sup>[7]</sup> 钠对重金属毒害的促进作用（100%水蒸气，732℃，0.1MPa（表）处理后，相对比值 5000ppm（Ni+V）污染的催化剂对无污染催化剂的百分比；RZC 代表相对沸石含量）。

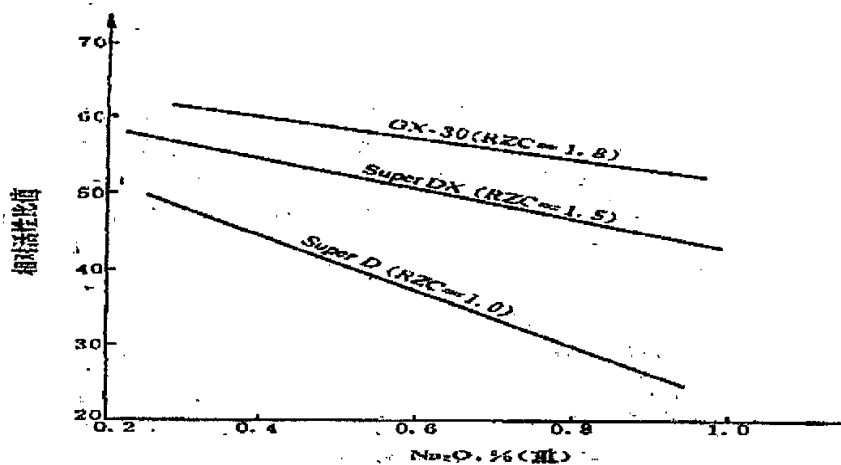


图 1.5 钠对重金属毒害的促进作用<sup>[7]</sup>

经验证明平衡剂上钒含量<2500 ppm，能容许加入<4500 ppm 的钠。

### 1.3.4 钙的毒害作用

碱金属和碱土金属以离子态存在时，可以吸附在催化剂酸性中心上起中和作用，从而降低催化剂的活性。但是这些碱金属和碱土金属一旦与沸石发生了离子交换，在苛刻的水热条件下，可以破坏沸石的结构。催化裂化原料油中一般来说，钙和镁以无机物形式进入催化装置，在再生器的高温下，易转化为氧化物，不能再与沸石发生离子交换，所以它们对工业平衡剂的毒害并不严重，但目前发现当原料油中的钙含量超过 1.5%（重）时，会造成催化剂在系统中结块，堵塞反应系统，影响系统的流化，主要是硫酸钙。前几年有些催化车间发生过这样的事情。

钙由于其碱性，故能中和催化剂酸性中心，但其碱性比钠要小，现有的催化剂能抗~1.5m%的钙。

有毒害作用的 Ca 是离子态的钙，CaO 不但不起毒害作用，还能起捕 V 的作用。

### 1.3.5 碱性氮的毒害作用

碱性氮存在于一般杂环化合物中，因为其碱性它能中和催化剂的酸性中心，使催化剂降低活性，实践证明含碱性氮高的原料油，生焦前身物(聚合大分子)也多，因此它增加了催化裂化反应焦炭产率。

不同结构的，比如杂环类型的碱氮、分子大小不同的碱氮、氮在环上的个数不同、分子的饱和度不同等，这些将造成碱性氮和其质子的亲和力不同，所以对催化剂的活性、选择性的影响也会不一样。

原料油中碱性氮含量对催化剂活性、选择性影响较大。根据经验 1000ppm 碱性氮将降低活性 10 个单位以上。

碱性氮对催化剂污染的特点是催化剂在反应时中毒，再生后活性恢复。

制作催化剂抗氮的措施：

加大催化剂中分子筛含量，牺牲部分酸性中心，以保持催化剂必要的活性；

利用 ReY 分子筛比 USY 分子筛更能抗氮；

利用大表面积、大孔酸性基质可先吸附大分子碱氮化合物，来达到抗氮的目的。

## 1.4 抗金属污染催化剂的孔组成及分子筛的晶胞

### 1.4.1 催化剂孔的组成

催化剂中各组分的比例大致是：分子筛、高岭土、粘结剂和添加物各占约三分之一。

催化剂制造可视为将元件组装为电子板，分子筛是晶体，并有其颗粒大小；高岭土也是晶体，也有其颗粒，颗粒与颗粒堆积在一起，就存在几个排列的问题，颗粒间有空隙，其空洞较大，可达到 $\sim 6000 \text{ \AA}$ 。

分子筛有原级孔和二级孔： $<10 \text{ \AA}$  -  $250 \text{ \AA}$ ；

高岭土主要有大孔： $>1000 \text{ \AA}$ ；

添加物主要有中孔： $30\text{-}300 \text{ \AA}$ 。

重油裂化和抗金属污染的催化剂要求有好的孔分布，其中基质要少含细孔，要有一定比例的酸性中心。

一般要催化剂平均孔直径 $=4PV/SA \times 10^3$ （PV：催化剂的孔体积，SA：催化剂的比表面积）。

### 1.4.2 分子筛的晶胞

用  $\text{Re}^{3+}$  交换到分子筛的骨架上，能阻碍分子筛脱铝，使分子筛晶胞较大，电场势较强，氢转移活性较高。 $\text{Re}_2\text{O}_3$  沉积在基质上，有抗钒能力。

分子筛晶胞大，可以使单位分子筛活性中心数多，晶胞小，活性中心数少，但活性较强，这样一般需要在催化剂中增加分子筛含量，以达到一定的催化剂初始活性。

## 1.5 催化剂的失活及平衡催化剂活性

### 1.5.1 催化剂的失活

催化剂在系统中的失活是由多种因素造成的，概括起来催化裂化反应中催化剂

的失活有三种：

暂时性失活：是由催化剂表面的积炭和/或碱性氮中毒引起的，再生后可活性恢复。

永久性失活：由于再生器有高温、过热水蒸气等使催化剂结构改变（烧结、崩塌），还有金属中毒（V、Na 等）引起的结构变化。

催化剂活性衰减、降活：非均相催化剂都有使用周期，固定床催化剂寿命较长，流化床催化剂寿命较短，原因复杂，主要原因是反应—再生环境高温水蒸气的作用，高温水蒸气使催化剂的物理和化学性质起变化：表面积减少、铝水解、活性中心减少等。

### 1.5.2 平衡催化剂活性

催化裂化的工艺特点在于连续再生、不断补充新鲜催化剂，工业装置的操作是反应、汽提、再生、再反应，连续循环进行，周期在十分钟内，一天循环几百次。一次循环系统中反应时间约在 2~3 秒的时间，汽提过程催化剂与油气的分离时间应该在 3~4 分钟，催化剂的烧碳再生过程有 5~6 分钟。

由于反应—再生循环过程，原料油将金属带入，沉积在催化剂上，催化剂在装置上老化，活性不断衰退，需要不断补充新鲜催化剂，以补偿催化剂破损和维持系统的一定活性。一般按系统藏量的 1% 补充新鲜催化剂可维持必要的活性，日常操作要根据催化剂的污染中毒程度来调整催化剂的补充量、稳定催化剂的活性，平衡催化剂的活性高或低可以通过系统卸平衡催化剂或补充新鲜催化剂来调节。怎样控制平衡催化剂的活性，要看原料油性质、产品产率和产品性质的需要，但重要的是经济效益。

装置中的催化剂有个“年龄”分布，平衡催化剂是不同年龄催化剂的混合。下表是在新鲜催化剂加入装置 100 天后（过程中不断补充新鲜催化剂），不同粒径催化剂的分布情况<sup>[8]</sup>：

表 1.2 系统催化剂分布情况<sup>[8]</sup>

颗粒直径, $\mu\text{m}$	新鲜催化剂比例, m%	催化剂年龄, 天	催化剂活性, m%
5~20	85.0	31.7	71.5
20~40	66.9	34.5	70.4
40~60	34.0	36.8	69.7
>60	50.5	35.2	70.2

由表 1.2 可以看出, 小于  $20\mu\text{m}$  和大于  $60\mu\text{m}$  的催化剂在系统中的置换速度较快。

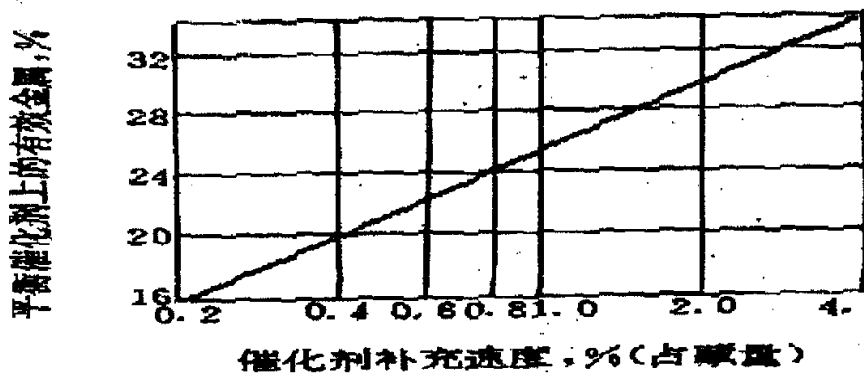


图 1.6 催化剂上有效金属百分率与新鲜剂补充速率关系<sup>[8]</sup>

由图 1.6 可知, 催化剂的金属污染影响了它的活性, 需要补充新鲜的、高活性的催化剂来弥补系统活性、裂化能力的损失。

下图是某装置不同粒经催化剂在系统中的停留时间与相对活性的关系<sup>[8]</sup>:

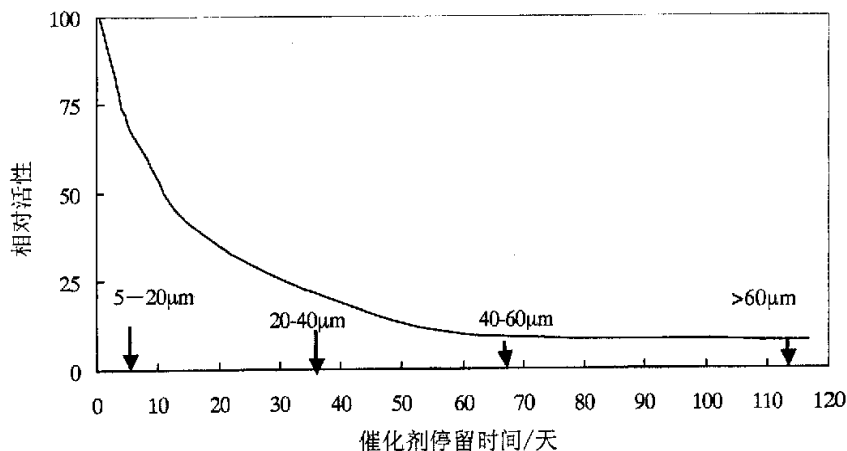


图 1.7 不同粒经催化剂的相对活性<sup>[8]</sup>

由图 1.7 可以看出,随着催化剂在系统中停留时间的增加,催化剂的活性衰减是越来越快。

## 1.6 我国目前催化裂化现状及要求

我国是一个石油资源并不丰富的国家,并且原料油较重,低硫、石蜡基居多。随着国民经济快速发展的步伐,石油产品的需求迅速增加。在我国催化裂化是炼油加工的主要工艺,2004 年中国石油化工股份有限公司和中国石油天然气集团公司两大公司 77 套催化裂化装置,加工量超过了 7500 万吨。为充分利用宝贵的自然资源,也为了炼厂提高加工效益,如何提高催化裂化催化剂重油裂化能力和抗金属污染能力成为炼油催化剂发展研制的一个重要课题。另一方面,在催化裂化过程中通过一些操作的手段来减少由于金属污染对反应和产品分布的影响,以提高掺炼渣油的比例,是目前形势的需要,也是催化裂化工作者的任务。

催化裂化是一种转化工艺,具有比其它转化工艺更优异的条件,目前和将来继续发挥其在炼油工业中的骨干作用,是炼油的骨干工艺。它是一种将重油转化为轻油的工艺,目前我国的催化裂化在整个炼油工艺中仍然占有很大的比重,而且各个炼油企业催化裂化加工的原料油越来越重、重金属含量越来越高。重油催化原料中的重金属镍、钒在催化裂化反应时沉积在催化剂上,其中钒会造成催化剂的永久失活<sup>[9]</sup>,金属镍会加大反应的脱氢作用,降低有价值产品的收率<sup>[10]</sup>,其它金属的污染也会对催化裂化反应有不同程度的影响<sup>[11~12]</sup>。因此研究催化裂化过程抑制重金属的污染有着重要的意义。

催化裂化是将重油转化为轻油,同时又是一种脱碳工艺<sup>[13]</sup>,通过脱去一些碳,来调节轻产品的 H/C 比和收率,在这个过程中催化裂化催化剂起着关键的作用。我国的催化裂化催化剂在它的发展过程中,适应了原料油重质的变化。

抗重金属污染是催化裂化催化剂的重要性能,催化裂化的原料目前掺炼渣油的比例越来越大,渣油含有从轻到重的分子分布,含有胶质、沥青质。因此催化剂需要有梯度孔分布、梯度酸分布,要求具有开放性大孔,合适酸性分布<sup>[14]</sup>。

国内外的工业实践都已经充分证明:传统的超稳分子筛催化裂化催化剂,对大比例掺炼劣质、重质原料油,提高汽油辛烷值和改善催化裂化的产品分布,是十分

有利的。但是超稳分子筛在提高 Y 型沸石的硅铝比以提高其反应选择性的同时，降低了沸石的裂化活性；因此尽管在催化剂的制造过程中，大大提高了沸石的加入量，但在工业运转中，仍然要求较高的剂油比。同时，由于沸石中活性中心密度较低，这类催化剂对覆盖的碳十分敏感，0.1%的再生碳将使催化剂的活性及选择性大大下降。因而，它要求装置具有良好的再生效果。此外，传统的超稳 Y 分子筛催化剂无法适应常规再生器的高温再生，高温再生时不可避免产生的水蒸汽，将严重降低它的平衡活性<sup>[15]</sup>。因而，使用传统的超稳 Y 分子筛催化剂的装置往往要采用两段再生，尽可能的降低再生剂的碳含量，保证它最好的平衡活性及选择性。因此国内现有的大部分催化裂化装置不适应使用传统的超稳 Y 分子筛渣油催化剂。

另一方面，催化裂化装置在运行过程中，也可以通过调整一些操作来减少重金属污染的影响。在中国石油化工股份有限公司镇海分公司重油催化裂化装置上通过通入不同量的干气进行预提升，考察了还原性的干气对提升管中催化裂化反应重金属污染的抑制的作用。用超过半年的时间通过对约 50 万个数据点的数据进行整理和分析，从原料、操作条件、产品分布、产品性质、平衡剂性质等方面来考察使用干气预提升的装置效果和对金属镍和钒的污染抑制作用。



## 第二章 催化裂化过程催化剂抑制金属污染的研究

### 2.1 催化剂基质抑制金属污染的研究

#### 2.1.1 磷改性的活性氧化铝的制备

由工业级 $\alpha$ -三水铝石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )经过焙烧得到 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。用含磷化合物的水溶液加入 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中进行反应,经过滤、洗涤、干燥和焙烧,即可得到磷改性的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (表示为 P- $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。当反应液中磷化合物的浓度不同时,可得磷含量不同的 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,表示为 P- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

#### 2.1.2 金属复合氧化物 $\text{ABO}_3$ 的制备

由金属碳酸盐(代号  $\text{ACO}_3$ )与金属氧化物(代号  $\text{BO}_2$ )经过高温反应,制得  $\text{ABO}_3$  复合金属氧化物晶体。

#### 2.1.3 催化剂的制备

##### 2.1.3.1 实验室制备

以 35%(质量分数)超稳 Y 沸石( $\text{USY}, \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比)=10.3, 结晶度为 68%)为活性组分,基质总量为 57%,基质中包括 P- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ABO}_3$  和高岭土,以催化剂总重 8%(以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计)的铝溶胶为粘结剂将各组分按比例均匀混合后磨细,再压片成型,经干燥、焙烧、破碎并筛分到所需的粒度。

##### 2.1.3.2 半工业制备

按成胶每釜 200 kg 干基计算投料量,配置与实验室相同。各组分混合均匀后

打浆,经喷雾干燥后,制备粒度、耐磨损指数合格的流化催化裂化(简称 FCC)催化剂,同时制备了原基质(仅有高岭土)的 FCC 工业催化剂,作为评价时的对比剂。

将催化剂分别浸渍在一定浓度的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  的溶液中,经过干燥和焙烧得到所需金属含量的污染催化剂样品。

#### 2.1.4 酸强度分布的测定

采用热重-程序升温脱附(TG-TPD)技术测定  $\text{p-Al}_2\text{O}_3$  的强酸度分布。样品预先经过  $650^\circ\text{C}$  焙烧 2 小时,在室温、真空条件下吸附氨气,达到平衡后,在热重仪上测 TPD 曲线。根据不同温度下解吸的氨量,得到固体表面的酸量和酸强度分布。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的弱酸量、中强酸量和强酸量所对应的  $\text{NH}_3$  解吸温区分别在  $140\text{-}260^\circ\text{C}$ 、 $260\text{-}350^\circ\text{C}$  和  $350\text{-}650^\circ\text{C}$ 。

#### 2.1.5 积炭测定

##### 2.1.5.1 积炭速率的测定

在自动动态热重实验装置上测定积炭速率。以正庚烷为原料,在临氢条件下, $\text{H}_2/\text{C7}$ (摩尔比)=4.42,在常压和  $420^\circ\text{C}$  恒温下,使样品积炭,由热重曲线的增重斜率,计算样品在裂化反应过程中的积炭速率。

##### 2.1.5.2 积炭量的测定

准确称取一定量经微反活性评价后的积炭催化剂,在反应管中氧化气氛下完全燃烧,用碱石棉吸收  $\text{CO}_2$  的方法,测定催化剂的积炭量。

#### 2.1.6 裂化反应活性的测定

##### 2.1.6.1 以正己烷单烃评价裂化反应活性

催化剂样品预先在 100%水蒸气、 $780^\circ\text{C}$  下老化 4 小时后,采用固定床微型反应

器,以正己烷为反应物,在常压、410℃ 临氢、 $H_2/C_6$ (摩尔比)为 2.4 的条件下对>0.2g(粒度 20-40 目)样品进行裂化,反应达平衡后,将正己烷转化率作为催化剂的活性指数。

### 2.1.6.2 以柴油馏分评价微反活性指数(MAT)

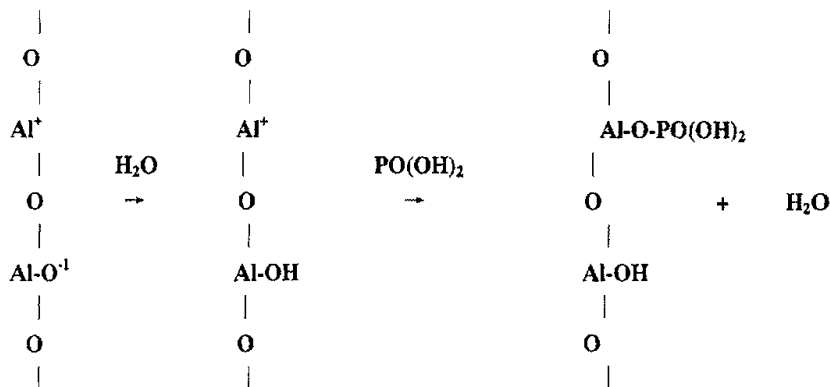
催化剂预先在 100%水蒸气、780℃ 下老化 4 小时后,原料为直馏轻柴油(235-337℃ 馏分),在常压、460℃ 下反应 70s,催化剂装量为 5.0g,剂油比为 5.0/1.56=3.2,在此规定条件下柴油原料裂化的转化率为微反活性指数(MAT)。

## 2.1.7 分析与讨论

### 2.1.7.1 磷元素调变 $\gamma-Al_2O_3$ 的酸性,作为钝化 Ni 的组分

金属镍原子是烃类脱氢的活性组分,镍的存在使催化剂表面的积炭量增加,积炭覆盖分子筛的活性中心,导致催化剂失活。在催化剂基质中加入  $p-Al_2O_3$ ,它能与氧化镍(镍在再生条件下以 NiO 形态存在)生成  $NiAl_2O_4$  尖晶石结构,将  $Ni^{2+}$  封闭,使其难以还原成零价的金属镍原子,达到抑制镍污染的作用。 $\gamma-Al_2O_3$  的强酸中心数多,主要是 Lewis 酸,在烃类裂化反应过程中,不饱和烃类在强酸中心部位进行缩合反应而生成积炭。用磷元素对  $\gamma-Al_2O_3$  进行化学改性,调变其酸强度分布,达到降低生焦的目的。随着  $\gamma-Al_2O_3$  磷含量的增加,强酸量逐渐降低;中强酸量变化呈峰形曲线;弱酸量和总酸量的变化呈谷形曲线,其峰、谷对应的磷含量均在 0.75% 附近。

图 2.1 所示的规律的原因在于:当磷酸盐与  $\gamma-Al_2O_3$  反应时,磷酸盐水解生成  $H_3PO_4$ ,它与水介质中的  $\gamma-Al_2O_3$  表面羟基发生如下反应<sup>[16]</sup>:



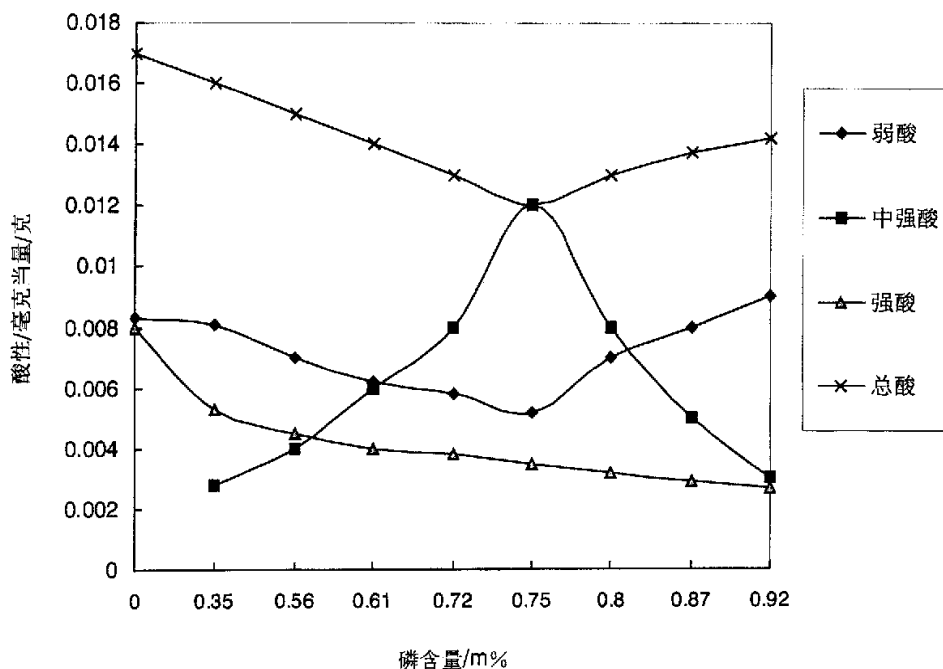


图 2.1 磷元素调变对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的酸性的影响

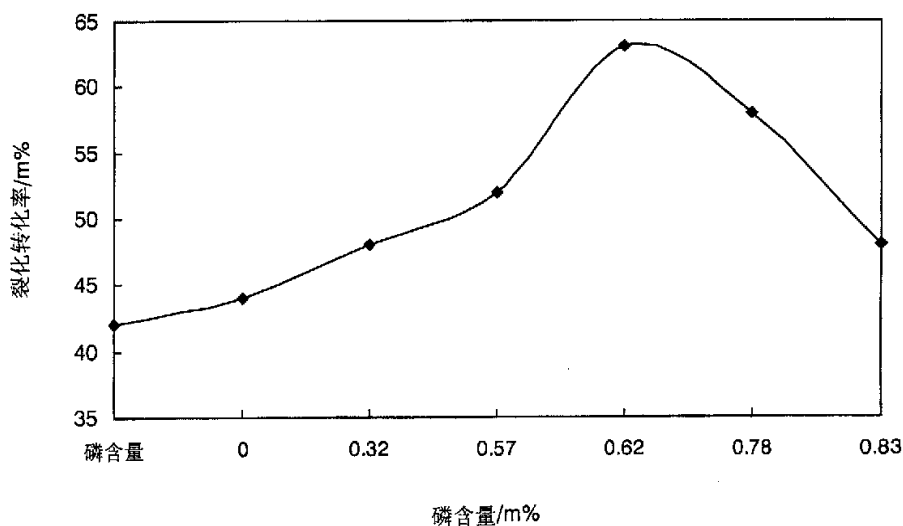


图 2.2 磷元素调变对裂化转化率的影响

反应后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上的铝羟基被两个磷羟基取代，由于磷羟基的酸强度弱于铝羟基，使强酸量随磷含量的增加而降低，中强酸量随磷含量增加而增加（ $P <$

0.75%时); 当  $P > 0.75\%$  时,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上的 Al 原子所链接的磷羟基增多, 导致部分基团间的缩合反应, 使中强酸反而下降。同时,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中过多的磷酸经焙烧后生成  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 使弱酸量增加。上述规律表明磷对  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的化学改性可以有效地调变酸量和酸强度分布。烃类在固体酸中心上的积炭主要是在强酸部位产生<sup>[17]</sup>, 故积炭速率随着强酸量的下降而减少(图 2.3), 相应的裂化活性增加, 当 P 含量大于 0.75% 后, 由于有部分磷以  $\text{P}_2\text{O}_5$  形态存在, 它能堵塞  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的微孔口, 增加了烃类裂化的扩散阻力, 加剧了缩合生焦反应, 同时使活性降低, 所以磷对  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  改性时控制好磷含量, 才能适度地调变酸性和抑制积炭, 达到钝化镍的目的(图 2.2)。

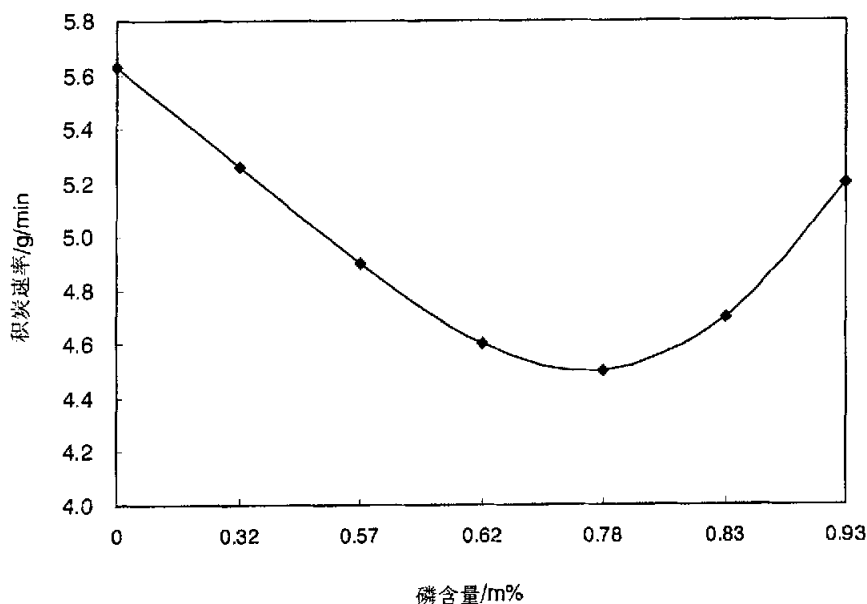


图 2.3 磷元素调变对积炭速率的影响

### 2.1.7.2 金属复合氧化物 $\text{ABO}_3$ 作为钝化钒的组分

催化裂化中原料油中的钒沉积在催化剂表面上, 钒以  $\text{V}^{5+}(\text{V}_2\text{O}_5)$  的形态, 与水蒸汽发生如下反应<sup>[18]</sup>:  $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{VO}_4$

$\text{H}_3\text{VO}_4$  是一种强酸, 相当于  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的酸强度, 它能促进沸石骨架铝的脱除而破坏沸石的晶体结构, 造成催化剂的不可逆中毒<sup>[18]</sup>。对钝化剂的要求是与  $\text{H}_3\text{VO}_4$  反应能力强, 反应速度快, 且对催化性能无不利影响。<sup>9</sup> 如碱土金属氧化物虽能与  $\text{H}_3\text{VO}_4$  反

应,但其强的碱性对以固体酸中心起催化作用的烃类裂化反应有抑制作用。金属复合氧化物  $ABO_3$  是一种碱性物质,能与  $V_2O_5$  酸性氧化物发生如下反应:



该反应在  $677^\circ\text{C}$  的平衡常数为  $2.58 \times 10^{19}$ ,说明它可以有效地捕获金属钒。未反应的  $ABO_3$  与反应产物  $AV_2O_6$ 、 $BO_2$  对催化性能均无不利影响, $ABO_3$  组分对钒的捕获可以抑制钒对沸石晶体的破坏。如 USY 沸石的结晶度为 68%,当在 USY 沸石中加入 5000. g/g 钒,经  $700^\circ\text{C}$ 、100%水蒸气处理 4 小时后,结晶度下降为 52%。如果在 USY 沸石中加入 10%的  $ABO_3$  组分,在同样条件下,沸石的结晶度为 61%,提高了催化剂的活性。

## 2.2 分子筛改性的研究

分子筛改性是应用  $NH_4^{4+}$ 、 $RE^{3+}$  或其它金属元素,单独或共用,经水热处理脱铝补硅来提高  $SiO_2/Al_2O_3$ ,改变孔分布,获得二级孔。

DM-4 分子筛是一种经过后续性能改进、适合加工炼制重油和抗重金属污染的工业化二交二焙分子筛,主要作为高活性、抗重金属污染催化剂产品的活性组分使用。整个工业试生产中对生产配方、工艺流程、操作条件进行了大量的探索工作,最终确定了较为适宜的配方及生产条件。目前已实现该产品的大规模批量化生产。

图 2.4 是 DM-4 分子筛工业试生产流程及指标:

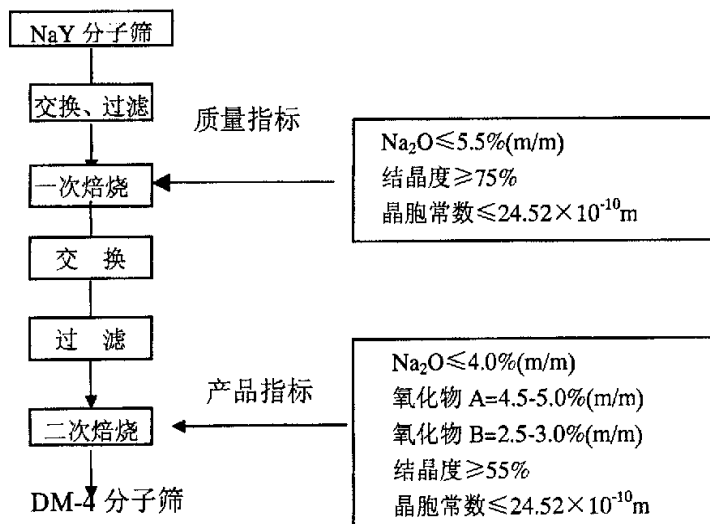


图 2.4 DM-4 分子筛工艺流程简图

### 2.2.1 DM-4 分子筛制备方法

(1) NaY 合成采用高效低排放工艺及导向剂水热合成法

(2) 一次交换过滤洗涤

NaY 分子筛采用带式滤机滤去母液并经 5%硫酸溶液交换，然后用脱阳离子水洗掉交换下来的  $\text{Na}^+$  及过剩硫酸。

(3) 一次焙烧

在水蒸汽气氛下，控制气氛温度，焙烧 2-3 小时，促进脱铝补硅，把小笼中  $\text{Na}^+$  移到易交换位置。

(4) 二次交换过滤水洗

在一定 pH 值范围内，沉淀金属氧化物 A 和 B，进行过滤水洗。

(5) 第二次焙烧 2~3 小时，使 A 和 B 沉积在分子筛上。

### 2.2.2 试验原料及分析方法

(1) 原料及工作溶液

NaY 浆液：固含量 11%，结晶度 85%，硅铝比 5.0

一次交换硫酸溶液：浓度 5% (m/m)，pH：3.0-5.0

碱性洗涤液

(2) 分析测试方法

用原子吸收光谱法测定沸石中的  $\text{Na}_2\text{O}$ ；用 X 光荧光法测分子筛中 A、B 含量；结晶度、晶胞常数用理学 D-MAX/III X 光衍射仪进行检测。

### 2.2.3 工业试生产

#### 2.2.3.1 第一次工业试生产

此次工业试生产采用的是三次交换三次焙烧流程：NaY，交换水洗，焙烧，打浆，交换水洗，焙烧，打浆，沉淀氧化物 A 和 B，焙烧，DM-4 分子筛。

表 2.1 分子筛结晶度、晶胞常数及 A、B 利用率情况

二 焙 结晶度 %	二 焙 晶胞常数 $\times 10^{-10} \text{m}$	二 焙 $\text{Na}_2\text{O}$ % (m/m)	氧化物 A 含量 % (m/m)	A 利用率 %	氧化物 B 含量 % (m/m)	B 利用率 %
47	24.451	0.7	3.6	71.5	2.3	52.8
51	24.476	0.8	4.6	79.5	2.2	48.7
49	24.483	1.0	4.2	77.1	2.2	48.7
51	24.484	1.2	4.6	79.5	2.2	48.7

从表 2.1 数据可以看出,这次试生产存在的质量方面的问题是:产品结晶度低、A 和 B 的利用率很低。而该工艺本身还存在流程过长,在一套装置上难以实现大规模生产;物料损失大,产品成本高等缺陷。因此必须采取措施,将三次交换三次焙烧工艺简化为二次交换二次焙烧工艺,即在二次交换过程中直接沉淀氧化物 A 和 B。但由于 A 和 B 对分子筛骨架有稳定作用,阻止焙烧过程中脱铝补硅,所以在一次焙烧过程中晶胞常数要一步收缩到位,这是实现二次交换二次焙烧工艺生产 DM-4 分子筛的关键。为此在生产装置上专门对一次焙烧条件进行了几次试生产。

### 2.2.3.2 第二次工业试生产

为了对一次焙烧条件进行优化,在保证结晶度的前提下,促进晶胞收缩,催化剂齐鲁分公司进行了第二次工业试生产。试生产中将气氛温度提高,并将转筒频率由 60 转/小时降到 50 转/小时,可以相应将焙烧时间由 2 小时延长到 2.5 小时。试生产数据如表 2.2 所示。

由表 2.2 和表 2.3 数据可以发现,在提高了焙烧温度和延长了焙烧时间后,晶胞常数进一步收缩的趋势比较明显,但离指标仍有较大的差距,分析原因主要是焙烧温度和时间仍然不够,转筒内蒸汽分压偏低所致,但受焙烧炉设计参数的限制,条件无法进一步优化。



表 2.2 提高焙烧温度和延长了焙烧时间分子筛结晶度、晶胞常数及  $\text{Na}_2\text{O}$  情况

气氛温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	焙烧时间 h	结晶度 %	晶胞常数 $\times 10^{-10}\text{m}$	$\text{Na}_2\text{O}$ % (m/m)
550-580	2.5	80	24.585	5.3
		80	24.551	4.6
		78	24.531	3.8
		77	24.551	4.2
		79	24.55	4.2
		81	24.572	4.9
		76	24.57	4.5
		75	24.541	4.2
		75	24.578	5.0
		76	24.566	4.7
		76	24.555	4.5
		77	24.56	4.4
		76	24.565	4.3
		77	24.545	4.2

正常条件下一焙质量数据如表 2.3 所示。

表 2.3 焙烧气氛温度对分子筛分子筛结晶度、晶胞常数及  $\text{Na}_2\text{O}$  的影响

气氛温度 $^{\circ}\text{C}$	焙烧时间 h	结晶度 %	晶胞常数 $\times 10^{-10}\text{m}$	$\text{Na}_2\text{O}$ % (m/m)
530-550	2.5	82	24.602	5.1
530-550	2.5	81	24.613	4.8
530-550	2.5	79	24.598	3.8
530-550	2.5	77	24.587	4.3
530-550	2.5	79	24.601	4.5
530-550	2.5	81	24.625	5.3
530-550	2.5	76	24.57	4.7
530-550	2.5	76	24.580	4.5

### 2.2.3.3 第三次工业试生产

第三次工业试生产投用了两台新的一次焙烧炉。这两台焙烧炉转筒长度比二次焙烧炉延长了 5m，物料停留时间达到 3h 以上，焙烧时间比原来延长了半小时。焙烧温度可以进一步提高，过热蒸汽增加分布管，并在炉尾安装了负压仪，试生产条件更加完善。根据前面试生产的经验，主要从一次交换  $\text{Na}_2\text{O}$ 、过热蒸汽、焙烧温度三方面进行了探索。

### (1) 一次交换 $\text{Na}_2\text{O}$ 对焙烧质量的影响

为了考察一次交换  $\text{Na}_2\text{O}$  对焙烧质量的影响，试生产选取了气氛温度在  $620\text{--}650^\circ\text{C}$ ，蒸汽通入量在  $420\text{--}450\text{kg/h}$  条件下，一次交换  $\text{Na}_2\text{O}$  与焙烧质量的关系如图 2.5 所示。

根据 2.5 可以更直观地看出一次交换  $\text{Na}_2\text{O}$  的存在对超稳化反应具有双重不利影响：一方面，它阻止焙烧过程中脱铝补硅，使晶胞常数不易收缩到位；另一方面，它在水热焙烧过程中非常不稳定，会使晶格结构崩塌，从而降低分子筛的水热稳定性和活性。因此，降低一次交换  $\text{Na}_2\text{O}$  对提高一次焙烧质量有非常重要的意义。

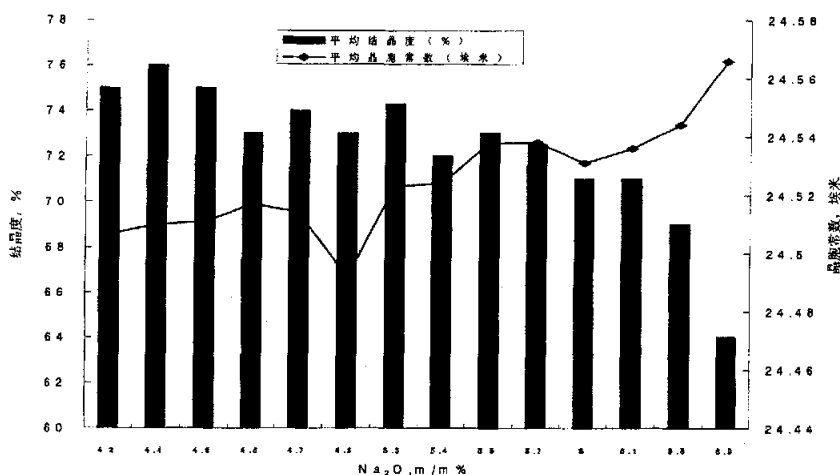


图 2.5 分子筛  $\text{Na}_2\text{O}$  含量对结晶度、晶胞常数的影响

### (2) 蒸汽量对焙烧质量的影响

在气氛温度  $620\text{--}65^\circ\text{C}$  热蒸汽通入量对焙烧质量的影响，如图 2.6 所示。图 2.6 直观地表明了蒸汽通入量与焙烧质量的关系：由于焙烧过程中发生的脱铝反应需要有水参加，因此通入一定量的过热蒸汽，保持一定的水蒸汽气氛，是超稳化反应的必要条件。过热蒸汽的通入量和通入方式对焙烧质量都有显著的影响。蒸汽量大，脱铝反应剧烈，晶胞收缩幅度就大，而结晶保留度相应降低。故要选择适宜的过热蒸汽流量使结晶度和晶胞都保持在适宜范围内。

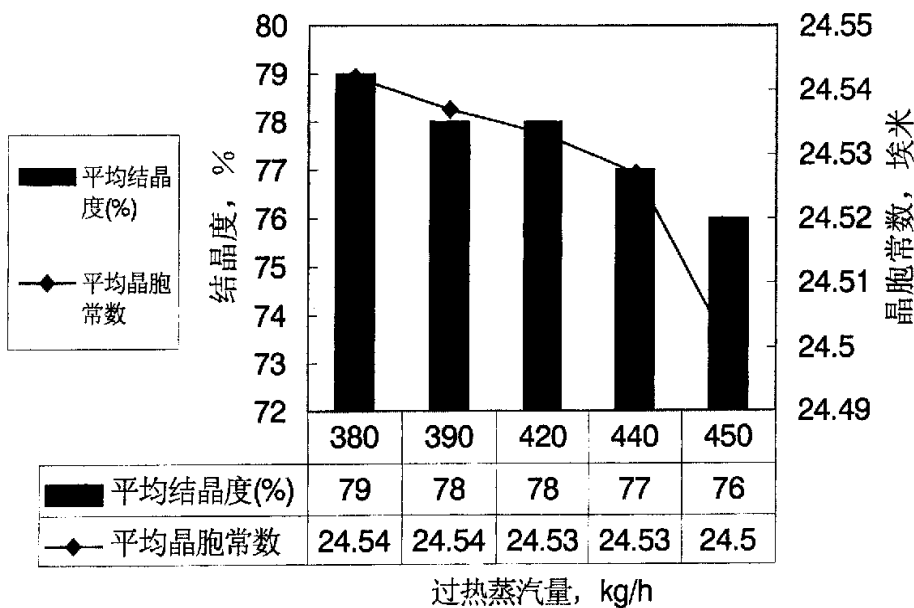


图 2.6 蒸汽量对分子筛结晶度和晶胞常数的影响

(3) 焙烧温度对焙烧质量的影响

根据超稳分子筛的生产机理，脱铝补硅反应必须有足够的能量，尤其是硅迁移反应，若没有热量为其提供足够的动能，分子筛脱铝后形成的空位不能及时得到补充，晶体结构就很容易破坏。因此，适当提高气氛温度不仅能促进晶胞收缩，对提高结晶保留度也十分有利。

(4) 分析讨论

根据以上试生产情况，初步确定了以下操作要点：

- 合成 NaY 硅铝比要达到 5.0 以上；
- 一次交换后  $\text{Na}_2\text{O}$  要降到 5.5% 以下；
- 提高焙烧温度；
- 焙烧时间延长到 3 小时以上；
- 适当提高蒸汽分压；
- 降低引风量。

2.2.3.4 第四次工业试生产

这次试生产除了对第三次生产摸索出的一次焙烧条件进行微调外，还要打通全部流程，生产中试 DM-4 成品分子筛。本次质量数据如表 2.4 所示：

表 2.4 第四次工业试生产分子筛质量情况

编号	一焙 结晶度 (%)	一焙晶 胞常数	一交 氧化钠 (%)	二焙 结晶度 (%)	二焙 晶胞 常数	二交 氧化钠 (%)	氧化物 A (%)	氧化物 B (%)
0718-16	78	24.511	4.4	59	24.512	2.6	4.0	1.7
0719-00	77	24.516	4.0	55	24.514	2.7	4.1	1.8
0719-08	78	24.519	3.8	54	24.519	2.6	4.2	1.8
0719-16	78	24.512	4.0	55	24.503	2.7	4.2	1.5
0720-00	77	24.507	4.0	58	24.513	3.1	4.1	1.9
0720-08	78	24.52	3.9	57	24.501	2.5	4.3	2.0
0720-16	76	24.518	4.0	57	24.513	2.8	4.4	1.8
0812-16	75	24.491	3.9	58	24.487	2.6	4.5	1.6
0813-08	75	24.520	3.9	56	24.516	2.6	4.1	1.7
0814-08	75	24.507	3.6	56	24.520	2.8	4.2	1.9
0815-08	77	24.51	4.0	57	24.500	2.5	4.0	2.0

第四次试生产的一次焙烧分子筛质量完全达到质量指标，表明所用的一次焙烧条件是适宜的；同时由于采用了二次交换二次焙烧工艺，产品结晶度比第一次试生产时提高了 7-9 个单位，分子筛的裂化活性更高。由于一次焙烧收缩到位，二次焙烧晶胞也达到了指标要求。这次试生产存在的主要问题是氧化物 A 和 B 的利用率仍然很低，浪费严重。分析原因可能与碱性洗涤液 C 加入方式、交换液的 pH 值、投料顺序及水洗时间有关。为此进行了第五次工业生产。

2.2.3.5 第五次工业试生产

第五次试生产主要目的是为优化二次交换及二次焙烧条件，提高金属氧化物 A 和 B 的利用率。生产中重点考察了以下因素的影响：

(1) 交换液的 pH 值

不同 pH 值 对 A 和 B 利用率的影响如表 2.5 所示。

表 2.5 交换液的不同 PH 值对 A 和 B 利用率的影响

PH	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
A 利用率(%)	44.6	68.3	75.5	78.3	78.6
B 利用率(%)	79.8	91.3	93.2	94.6	94.8

因此，交换液的 pH 值控制在 8.0-8.5 之间较适宜。

## (2) 加料顺序

交换反应是在碱性环境下进行的，通过优化加料顺序，可以提高 A 和 B 的利用率。

## (3) 水洗时间

二次交换后的水洗目的是洗掉浆液中残存的离子，如果水洗时间长、水的 pH 过低都可能是滤饼表面 A 和 B 的以离子形态损失掉，故水洗时间控制在 30 分钟以下为宜。

## (4) 碱性洗涤液 C 加入方式

碱性洗涤液 C 用来调节 pH，若混合不均匀，A 和 B 不能完全沉淀，从而造成损失，增加分布管改善混合效果。

## (5) 二次焙烧

二次焙烧的主要目的是将交换过程中形成的 A 和 B 分解为活性氧化物，而不希望出现太多二级孔，因此二焙温度不需要太高，也不需要通过热蒸汽，焙烧条件较一焙要宽松得多。

采取以上措施后，DM-4 质量趋于稳定，综合合格率达到 92% 以上。表 2.6 数据为试生产典型数据。

表 2.6 第五次工业试生产分子筛质量情况

一焙结晶度 %	一焙晶胞 $\times 10^{-10} \text{m}$	二焙结晶度 %	二焙晶胞 $\times 10^{-10} \text{m}$	Na <sub>2</sub> O m%	A 氧化物 m%	B 氧化物 m%
74	24.514	58	24.512	2.2	4.8	2.5
75	24.512	57	24.511	2.0	4.9	2.5
77	24.519	58	24.514	2.0	4.8	2.5
75	24.516	61	24.516	2.1	4.8	2.5
75	24.517	61	24.512	2.3	4.7	2.6
75	24.52	60	24.494	2.2	4.8	2.7
78	24.515	60	24.510	2.2	4.8	2.6
77	24.517	60	24.491	2.1	4.8	2.6

## 2.2.4 生产工艺的优化

DM-4 二次交换过滤一直在板框滤机上进行, 由于这种物料粘度较大, 卸料和转料都很困难, 不得不用水冲稀, 对焙烧进料有不利影响。通过工艺优化, 在带式滤机上进行 DM-4 二次交换过滤试验, 通过控制滤饼厚度, 解决了卸料困难的问题; 采用胶管泵转料, 解决了转料困难的问题; 通过调节滤机频率, 大幅度提高了过滤能力; 通过优化过滤流程和水洗量, 使氧化物 A 和 B 的利用率得到保证。带式滤机取代板框滤机进行 DM-4 过滤后的产品质量数据如表 2.7 所示:

表 2.7 优化工艺后的分子筛质量情况

一焙结晶度 %	一焙晶胞 $\times 10^{-10}\text{m}$	二焙结晶度 %	二焙晶胞 $\times 10^{-10}\text{m}$	Na <sub>2</sub> O m%	A m%	B m%
76	24.524	55	24.516	2.3	4.5	2.6
78	24.535	57	24.521	2.0	4.6	2.6
75	24.509	59	24.504	2.1	4.6	2.5
76	24.530	61	24.516	2.1	4.5	2.7
77	24.524	60	24.515	2.5	4.8	2.6
76	24.521	58	24.499	2.1	4.5	2.8
78	24.515	62	24.51	2.0	4.6	2.6
76	24.507	59	24.481	2.1	4.7	2.7

## 2.2.5 DM-4 分子筛反应性能评价

为了验证 DM-4 分子筛的重油裂化能力, 分别以 DM-4 分子筛和原“三次交换二次焙烧”工艺制备的超稳分子筛为活性组分在催化剂齐鲁分公司中型装置上制备成中试催化剂, 并进行了小型固定流化床对比评价试验。

### 2.2.5.1 试验原料

DM-4 分子筛: 工业级, A 氧化物: 4.5-5.0% (m/m); B 氧化物: 2.5-3.0% (m/m);

“三次交换二次焙烧”工艺制备的超稳分子筛: 工业级, A、B 氧化物含量与 DM-4 相同;

高岭土: 工业级 苏州高岭土公司

拟薄水铝石: 工业级 山东铝厂

铝溶胶：工业级 催化剂齐鲁分公司

### 2.2.5.2 催化剂制备

催化剂制备选用了 MLC-500 催化剂的配方，DM-4 分子筛以同比例替代原“三次交换二次焙烧”工艺制备的超稳分子筛，其余配比不变。

活性组分、载体、粘结剂按一定配比分别打浆混合后，按相同的工艺条件在中型喷雾装置上制备成催化剂样品。

### 2.2.5.3 催化剂评价数据及分析

表 2.8 是两种催化剂的小型固定流化床评价结果。原料油为管输油，催化剂中镍含量为 3000ppm、钒含量为 5000ppm。

表 2.8 改性 DM-4 分子筛评价

样品编号	D-1	D-2
分子筛种类	“三交二焙”的超稳分子筛	DM-4
评价条件		
反应温度, °C	510	510
剂油比	5.0	5.0
平衡剂微反活性, %	59	59
物料平衡, m%		
干气	2.84	2.69
液化气	8.81	8.64
C <sub>5</sub> +汽油	40.12	41.44
柴油	16.47	15.92
重油	25.82	25.52
焦炭	5.94	5.79
转化率, m%	57.71	58.56
总液收, m%	65.40	66.00

从表 2.8 中数据看出，利用 DM-4 分子筛制备的催化剂与原“三次交换二次焙烧”工艺制备的催化剂相比：平衡剂微反活性相当，干气、焦炭产率下降，总液收升高，转化率提高。证明 DM-4 分子筛具有较好的重油转化能力，能够取代原“三次交换二次焙烧”工艺制备的适于裂化重油的超稳分子筛。

## 2.2.6 分析讨论

合成高质量 NaY 是制备 DM-4 分子筛的基础,在相近的结晶度下,提高 NaY 硅铝比有利于促进一次焙烧过程中晶胞收缩到位;

Na<sub>2</sub>O 对结晶度和晶胞有双重不利影响,将一次交换 Na<sub>2</sub>O 稳定地控制在 5.5% 以下是制备 DM-4 分子筛的重要条件;

适当提高气氛温度对结晶保留度和晶胞常数都有利;

提高焙烧炉转筒内蒸汽分压可以降低焙烧的苛刻度;

一次焙烧过程要有足够的焙烧时间;

优化加料顺序和交换 pH 可以提高金属氧化物的利用率;

DM-4 分子筛生产工艺简单,产品质量稳定,成本比采用“三次交换二次焙烧”工艺显著降低,可以实现大批量规模化生产;

中型对比评价试验结果证实,DM-4 分子筛具有较强的重油裂化能力和抗金属污染能力,可以替代原“三次交换二次焙烧”工艺生产的适于重油裂化的超稳分子筛。

## 2.3 催化裂化催化剂的研究

### 2.3.1 对催化裂化催化剂的基础认识

目前催化裂化催化剂的基本组成为:分子筛、基质或载体、添加物或助剂组分。其中:

(1) 分子筛是催化剂的主要活性组元,目前主要是 Y 型分子筛和 ZSM-5 分子筛。

(2) 载体目前主要是高岭土和粘结剂,粘结剂有硅溶胶、铝溶胶和硅—铝凝胶。FCC 催化剂所用高岭土为高岭石(kaolinite)或多水高岭石(Halloysite),它除了含有少量杂质外,主要是  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  一般夹在  $\text{SiO}_2$  片之中。X 光衍射可显出晶相。我国有不少高岭土矿石,一般有片状、管状片管状混合,目前采用的是苏州高岭土,它的结构比较合适,杂质含量较少。高岭土



的作用是作为填料稀释分子筛、对催化剂增重、提供大孔收容污染物、增加催化剂硬度和抗磨损。粘结剂中, Si 溶胶有好的粘结性能, 但是基本无活性, 由于便宜而在国外广泛使用, 它作为粘结剂和高岭土一起可产生大的比表面积和较大的孔体积 ( $>0.3\text{cc/g}$ ) 所制基质 500-2000A 的孔占总体积约 50%; 铝溶胶是氢氯酸铝以金属铝和盐酸反应而成, 有很好的粘结性, 但是价格较贵, 拟薄水铝石酸化生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  凝胶, 有好的粘结性, 焙烧脱水可转化为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 有酸性 (L 酸、B 酸), 有较大的比表面积和中孔 (可几孔径在 30-100A 范围内);  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  凝胶有一定的粘结性, 但较差。

(3) 添加物和助剂, 对于重油裂化抗金属和碱、氮等污染可加入不同的添加物来达到一定的效果。

(4) 分子筛的晶粒大小, 目前工业合成分子筛的晶粒大小在 1. 左右, 其外表面积约为  $10\text{m}^2/\text{g}$  (内表面积约为  $800\text{ m}^2/\text{g}$ ), 占总面积的 1-1.5%。小晶粒分子筛增加外表面积, 有利于裂化大分子, 但是小晶粒分子筛水热稳定性较差<sup>[19]</sup>, 工业生产也有困难, 目前的主要措施是增加分子筛的二级孔, 二级孔可达到~250A, 不同的改性方法对产生二级孔有不同, 水热脱铝能产生较多的二级孔, 化学脱铝基本不产生二级孔<sup>[19]</sup>。

(5) 关于  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比较高, 酸中心数较少, 单位分子筛活性较低, 一般  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  在 7-15 分子筛活性最好, 根据 Lowenstein 定律, 对 Y 型分子筛来说, 每个 Al 原子都有 4 个 Si 原子作为它的“最近邻” (Nearest Neighbors), 4 个 Si 原子又以 O 桥和其它 Si 或 Al 相连, 成为“次最近邻” ( Nest Nearest Neighbors, NNN), 可有 9 个, Si/Al 高, Al 中心之间隔离度大, O—NNN 含量多, 酸强度大。

### 2.3.2 ZC-7000MM 催化剂配方的研究

制备富含氧化铝的基质, 在基质中添加捕钒的组分。从钒污染的机理上来说, 无论是  $\text{V}_2\text{O}_5$  污染还是钒酸污染的机理, 它们对催化剂活性的危害都牵涉到钒向沸石的迁移并进一步破坏沸石的骨架结构。增加基质中氧化铝的比例主要是利用氧化铝在载体中形成小孔和大比表面, 使钒分散于其中并在细孔崩塌时

将钒包埋在其内，从而部分阻止钒的迁移。另外，根据多年以来对抗钒裂化催化剂的研究，富铈稀土作为捕钒组分添加到基质中，能够优先与钒形成稳定的化合物，最大程度地阻止钒对分子筛的破坏，具有很好的抗钒污染效果。但是在基质中引入稀土也带来了裂化反应中焦炭的增加，下一步的措施就要涉及到减少这方面的负面效应。

通过调整催化剂基质组分比例，增加氧化铝的含量。改善催化剂基质的孔结构，控制催化剂的孔分布，增加大孔的比例，降低焦炭的产率。研究表明，催化剂生焦具有四种主要形式<sup>[20, 21]</sup>：催化焦 ( $C_{cat}$ )、附加焦 ( $C_{add}$ )、污染焦 ( $C_{cl}$ ) 和剂油比焦 ( $C_{st}$ )，其中剂油比焦（也可称为汽提焦）与孔结构有很密切的关系，它的生成主要是由于催化剂在汽提段汽提不完全而导致重质烃类的大分子滞留在催化剂孔内，既而在再生过程中形成焦炭。若是提高催化剂中基质大孔的比例，则可以使重质烃类的大分子难以在孔结构中停留，从而提高了汽提的效率，减少了焦炭的生成，ZC-7000MM 催化剂的开发，考虑了催化剂的综合性能来减少催化裂化过程中重金属对反应的影响。

### 2.3.2.1 试验条件

#### (1) 主要原料

高岭土：苏州高岭土， $Al_2O_3$ ：.37w%， $Fe_2O_3$ ：<0.8%， $Na_2O$ ：<0.2w%， $SiO_2$ （石英砂）：<3.5w%。

拟薄水铝石：胶溶指数>92w%， $\beta$ -三水杂晶<6w%， $Na_2O$ ：<0.3w%，相对结晶度.60w%。

铝溶胶： $Al_2O_3$ 含量为21~23w%， $Al/Cl$ 比为1.1—1.3。

磷酸：工业级

盐酸：工业级

氨水：工业级

分子筛：

a：MOY 分子筛： $Na_2O$ <1.5w%， $Re_2O_3$  8.0-9.5w%，P 1.0—1.5w%晶胞常数  $24.59 \pm 0.03nm$ ，相对结晶度.50%；

b: DM-4 分子筛:  $\text{Na}_2\text{O} < 3.5\text{w}\%$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_3$  3.0-5.0w%, 晶胞常数  $24.50 \pm 0.03\text{nm}$ , 相对结晶度. 50%;

c: REHY 分子筛:  $\text{Na}_2\text{O} < 1.5\text{w}\%$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_3$  16.0w%, 晶胞常数  $24.70 \pm 0.03\text{nm}$ , 相对结晶度. 45%;

d:  $\text{NH}_4\text{-ZRP-1}$  择形分子筛:  $\text{Na}_2\text{O} < 0.2\text{w}\%$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (mol): 20-60。相对结晶度. 80%

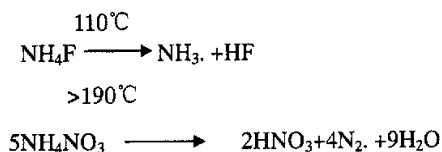
## (2) 试验设备

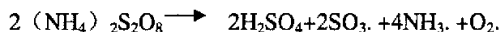
- (1) 2L 不锈钢实验室成胶罐
- (2) 160 瓦搅拌马达及恒温水浴
- (3) 过滤设备: 真空泵、布氏漏斗、吸滤瓶
- (4) 马福炉
- (5) pH-3 型 pH 计
- (6) 50、100L 不锈钢成胶釜
- (7) 胶体乳化剂
- (8) 喷雾干燥装置
- (9) 转筒焙烧炉
- (10)  $1\text{m}^3$  不锈钢洗涤罐
- (11) 离心式过滤机: 转鼓直径 600mm
- (12) 气流干燥装置

## (3) 试样处理

溶弹分解法: 试样在密封的容器中加热进行分解, 可以增加压力, 提高酸的沸点, 从而提高酸的分解能力。该溶弹分解法就是在增压下用盐酸分解催化剂试样, 待测组分生成溶于水的氯化物, 过滤分离二氧化硅后, 滤液供测定各化学成分含量。

铵盐熔解法: 铵盐在加热时, 分解出相应的无机酸, 在高温熔融状态对试样有很强的溶解能力, 试样中二氧化硅与氢氟酸反应生成易挥发的四氟化硅逸出, 用硫酸驱赶剩余的氟离子, 待测组分用盐酸提取进入溶液, 反应式如下:





试液供测定各成分的含量。

#### (4) 分析方法

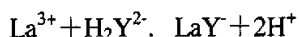
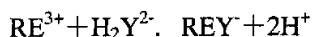
$\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{RE}_2\text{O}_3$  测定: X 光荧光光谱法, 将粉末样品压片成型后, 在 X 射线荧光光谱仪上测定各元素特征谱线的强度, 用外标法求出各稀土元素含量。

$\text{Na}_2\text{O}$  测定: 原子吸收光谱法控制酸溶系统液为一定酸度, 选择仪器的适宜工作条件, 在原子吸收光谱仪上测定, 并绘制工作曲线; 在同样条件下测试样品。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  测定: (磺基水杨酸比色法) 以酸法处理样品, 在氨性介质中, 当 PH 值为 8--11.5 时, 三价铁离子与磺基水杨酸形成稳定的黄色络合物, 颜色深度与铁含量成正比。在最大吸收波长 420nm 处, 用分光光度法测定氧化铁含量。

P 测定: 比色法取系统分析溶液, 用钒--钼酸铵混合液显色, 在分光光度计上比色测定。

稀土总量的测定: 在 pH 4—6 的溶液中, 以六次甲基四胺为缓冲剂, 偶氮胂 I 为指示剂, 用 EDTA 滴定稀土总量。



比表面测定: 通过测量微球催化剂样品在不同低压下所吸附的氮气的体积, 测定微球催化剂的表面积。测量由于把一定表面积的微球催化剂导入有固定体积氮气的试验装置内所引起的压力差, 用此计算 BET 表面积。

孔体积测定: 当催化剂粒子的内孔吸满水达到饱和时, 粒子表面覆盖一层水膜, 由于水的表面张力作用, 粒子互相粘结, 使催化剂突然失去流动性, 依据此原理测定炼油催化剂的孔体积。

表观松密度测定: 自由沉降法, 使经 540°C/3h 灼烧的催化剂在三十秒钟内通过一固定位置的漏斗, 倒入 25mL 专用量筒中, 由催化剂的质量可计算出实验条件下样品的表观松密度。

磨损指数测定: GMZ 测定法 将一定量的试样放入磨损指数的测定装置中, 在恒定的风速下吹磨五小时。第一小时吹出的试样弃去不计, 收集后四小时吹出的试样, 计算出每小时平均磨损百分数, 作为试样的磨损指数。

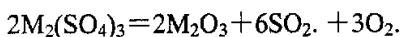
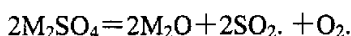
粒度测定：本方法是利用激光光束通过镜头聚集，放大激光光束，使之穿过流动槽，并对流动槽内的样品颗粒进行衍射，大粒子小角度散射，小粒子大角度散射。散射光环离检测器中心越远，说明颗粒越小，反之则越大。由计算机进行体积分布计算。

微反活性指数测定：在一定条件下，用水蒸汽对新鲜催化剂进行老化处理后，装入固定床反应器内，以轻柴油为原料油，使其在反应器预热段充分汽化后进入经预先老化处理的催化剂床层，在规定的条件下进行裂化反应，得到的液体产物经色谱分析并通过数据处理求出微反活性。

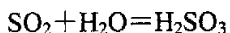
平衡剂中钒的测定（PAR 分光光度法）：钒(V)与 PAR 形成的络合物，其最大吸收在 535nm 处，在 530--550nm 之间光密度变化甚小；大部分金属干扰离子可用 CyDTA 掩蔽，加入氟化钠可加速显色，并可作为铝、钛、锆、钽等的掩蔽剂。钒含量在 5--120. g/50mL 时，工作曲线线性关系良好。方法一般适合测定样品中十万分之几至百分之几的钒。

平衡剂中铜（镍）的测定（原子吸收法）：试样用氢氟酸--高氯酸分解，以一定浓度的盐酸提取，制备成 2--5% 的盐酸溶液，按设定的工作条件，在 AAS--9442 型原子吸收光谱仪上测定。

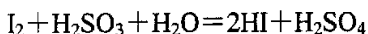
硫酸根的测定（燃烧法）：试样在 1250℃ 的空气流中，硫酸盐被分解为二氧化硫：



生成的二氧化硫导入吸收液中被吸收，生成亚硫酸：



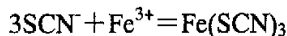
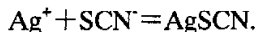
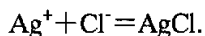
以淀粉为指示剂，用碘液滴定：



然后以标准试样为基准，换算试样中的硫酸根含量。

催化剂中氯离子的测定（容量法）：在硝酸介质中，硝酸银与氯离子反应，生成难溶性的氯化银沉淀。以铁铵矾  $[NH_4Fe(SO_4)_2]$  为指示剂，用硫氰酸铵标准滴定溶液回滴剩余量的硝酸银。当银离子全部被沉淀后，微过量的硫氰酸根和高价铁生成

$\text{Fe}(\text{SCN})_3$  红色络合物以指示终点。



### (5) 评价方法

新鲜催化剂加速老化条件为：100%水蒸汽、800°C 下处理一定时间，一般为 4 小时或 17 小时。

微反评价条件为：催化剂量 5g，反应温度 460°C，空速：16h<sup>-1</sup>，进油量 1.56g。

重油微反评价条件: 催化剂量 4g, 反应温度 482°C, 空速: 16h<sup>-1</sup>, 剂油比 2.5-6.

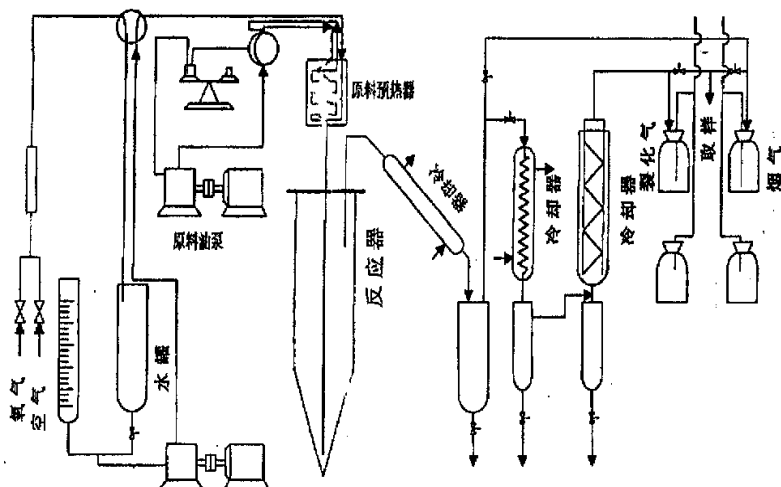


图 2.7 小型固定流化床流程图

#### 2.3.2.2 大孔活性担体的应用

在催化裂化降烯烃催化剂的基础上,为了满足中国石油化工股份有限公司茂名分公司 1#催化裂化装置的要求,采用了适合裂化石蜡基渣油的大孔活性担体技术,以保证此催化剂在适当降烯烃效果的同时,有足够的重油裂化能力和抗重金属污染能力。表 2.9 是在相同活性组份下,应用大孔活性担体后的重油微反评价结果,从表 2.9 中可见,二者均具有较强的重油裂化能力,应用大孔活性担体后的 MM-1 催

化剂重油裂化能力要更强一些。

### 2.3.2.3 活性组份类型的确定

在成功应用大孔活性担体后,为了从活性组份上进一步强化重油裂化和抗金属污染能力,在借鉴了降烯烃催化剂活性组份 P-REHY 分子筛的基础上,采用复合分子筛作为催化剂的活性组份。表 2.10 是复合分子筛类型的筛选情况,四种催化剂分子筛比例相同。从表 2.10 可见,800°C/4h 老化之后四种催化剂重油裂化能力相差不多,MM-9 重油裂化能力略差,从 800°C/17h 老化后的微反活性看,MM-11 和 MM-12 催化剂微反活性要高一些,说明这两种催化剂的活性稳定性较好,但是,从产品分布看 MM-11 催化剂在与 MM-12 催化剂转化率相当的情况下,焦炭选择性明显要好于 MM-12,说明 MM-11 的活性组份具有较好的复合效果,因此选择 DM-4 分子筛作为与 P-REHY 的复合活性组份。

以下评价都经过了催化剂人工污染,其中镍含量为 3000ppm、钒含量为 5000ppm。

表 2.9 大孔活性担体的应用

项 目	MM-1	MM-2
单体	大孔活性担体	普通担体
MA 800°C/4h	80	79
C/O	3	3
产品分布, w%		
气体	16.7	17.1
焦炭	1.6	1.6
汽油	63.2	61.6
柴油	13.6	14.2
>330°C	4.9	5.5
转化率, w%	81.5	80.3
$\Sigma C_4^0 / \Sigma C_4^=$	1.48	1.38

### 2.3.2.4 复合活性组份比例的确定

在确定复合分子筛活性组份的类型 P-REHY 和 DASY 之后,为了进一步优化催化剂的性能,在降烯烃和重油裂化能力上均取得较好的效果,对两种分子筛的比例进行了考察。表 2.11 是不同比例复合分子筛催化剂的重油微反评价结果。从表

2.11 中可见, 三种比例的复合分子筛催化剂重油裂化能力随 DASY 分子筛比例的增加而略有上升, 催化剂氢转移活性指数( $\Sigma C_4^0 / \Sigma C_4^=$ )随着 DASY 分子筛比例的增加而下降, 这说明 DASY 分子筛在氢转移活性上比 P-REHY 分子筛差, 但它可以改善催化剂的稳定性和重油裂化能力。

表 2.10 复合活性组份类型的筛选

项 目	MM-9	MM-10	MM-11	MM-12
分子筛类型	MOY* RHY	MOY P-RHY	MOY DM-4	MOY REHY(H)
MA 800°C/4h	76	78	79	79
800°C/17h	52	53	58	57
C/O	3	3	3	3
产品分布, w%				
气体	15.3	15.7	15.2	16.0
焦炭	1.2	1.3	1.2	1.4
汽油	59.2	60.2	60.1	60.1
柴油	16.9	15.8	16.8	15.9
>330°C	7.4	7.0	6.7	6.6
转化率, w%	75.7	77.2	76.5	77.5
$\Sigma C_4^0 / \Sigma C_4^=$	1.41	1.68	2.03	1.74

\*: MOY 为氧化物改性 Y 型分子筛

表 2.11 复合分子筛不同比例的重油微反评价结果

项 目	MM-3	MM-4	MM-5
MOY: DASY	4:4	5:3	6:2
MA 800°C/4h	80	79	78
C/O	3	3	3
产品分布, w%			
气体	16.2	15.7	15.6
焦炭	2.1	2.1	2.1
汽油	65.2	65.0	64.6
柴油	13.0	13.6	13.9
>330°C	3.5	3.6	3.8
转化率, w%	83.9	82.8	82.7
$\Sigma C_4^0 / \Sigma C_4^=$	1.97	2.03	2.06

2.3.2.5 活性组份上稀土含量的影响

为了改善 DM-4 分子筛的氢转移活性, 需要增大分子筛酸中心密度。分子筛上稀土含量的增加是增加酸中心密度的有效方法。表 2.12 是不同稀土含量 DM-4 分子



筛制备的两种催化剂的比较,从表 2.12 可见,稀土含量增加后,氢转移活性有较大改善,对其它反应性能的影响不大。在小型固定流化床装置上对这两个催化剂进行了进一步评价,结果列入表 2.13 中,从表 2.13 中可见,二者重油裂化性能基本相当,MM-16 降烯烃效果明显优于 MM-15,与重油微反结果一致。说明稀土含量增加,氢转移活性上升,汽油烯烃含量降低,这也导致了汽油辛烷值的下滑。因此在催化剂配方中加入择型分子筛(结构介于 A 型和八面沸石之间),以改善汽油辛烷值。

### 2.3.2.6 中试配方的确定

根据上述研究结果,确定了催化剂的中试配方,即运用大孔活性担体,以 P-REHY 和高稀土 DM-4 为活性组份,并加入一定量的择型分子筛。制备的催化剂为 MM-6 和 MM-8,二者的区别在于 MM-8 的担体中加入了一种添加剂,以进一步改善性能。二者的物化性能列入表 16 中,重油微反评价结果和小型固定流化床评价结果分别如表 17 和表 18 所示。从表 16 可见,MM-6 和 MM-8 催化剂满足工业催化剂的物化性能要求。从表 15 和表 16 可见,MM-6 和 MM-8 催化剂汽油烯烃含量明显低于 LV-23,说明 MM-6 和 MM-8 催化剂氢转移活性高,从重油裂化性能、抗重金属污染能力和产品分布来看,MM-6 和 MM-8 催化剂重油裂化能力比 LV-23 催化剂强,轻质油收率也比 LV-23 催化剂高,二者汽油辛烷值均达到了 90。MM-8 催化剂担体中加入了添加剂,目前由于此添加剂还不具备大规模生产的条件,因此此次生产推荐 MM-6 催化剂工艺配方。

表 2.12 不同稀土含量催化剂的重油微反评价结果

项 目	MM-15	MM-16
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /DASY, w%	基准	基准+4
MA 800°C/4h	80	81
C/O	3	3
产品分布, w%		
气体	14.1	14.1
焦炭	2.1	2.2
汽油	64.6	65.1
柴油	13.6	13.0
>330°C	5.6	5.6
转化率, w%	80.8	81.4
$\Sigma C_4^0 / \Sigma C_4^=$	2.03	2.21

2.3.2.7 中试大样制备

根据小试配方研究的结果，MM-6 作为催化剂大样的配方，在 100L 中型成胶反应设备上制备了数批 50 公斤规模的中试大样。

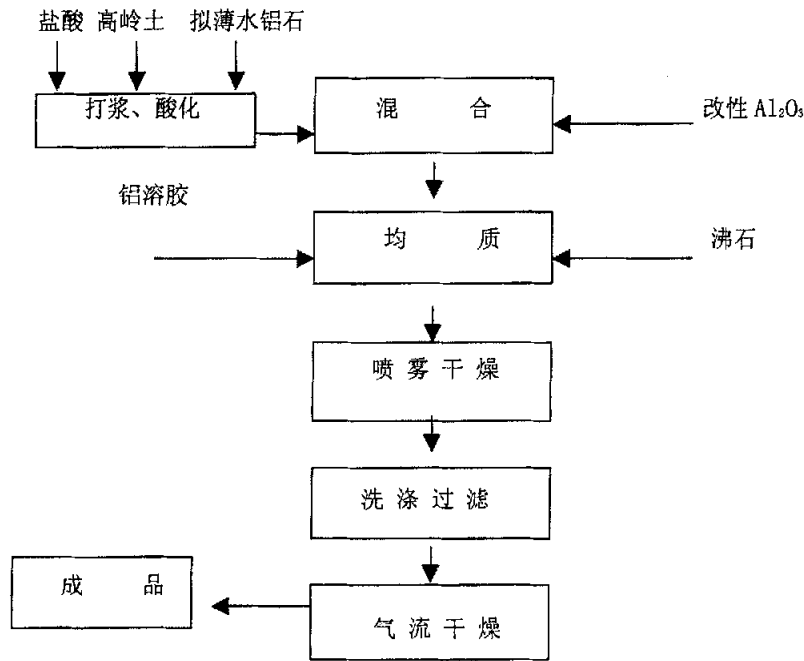


图 2.8 MM-6 催化剂的制备流程示意

表 2.13 不同稀土含量催化剂的小型固定流化床评价结果

项 目	MM-15	MM-16
MA 800°C/4h	79	80
产品分布, w%		
干气	2.5	2.7
液化气	16.1	16.2
焦炭	6.9	7.0
汽油	50.4	50.6
柴油	17.3	17.0
>330°C	6.8	6.5
转化率, w%	75.9	76.5
汽油辛烷值 RON	89.5	89.1
汽油组成, w%		
正构烷烃	4.56	4.84
异构烷烃	43.8	44.7
烯烃	24.3	22.6

环烷烃	6.37	6.92
芳烃	21.0	21.0

\*原料油：武混三，反应温度：520°C， C/O：3，重时空速：20h<sup>-1</sup>

表 2.14 中试催化剂的物化性能

项 目	MM-6	MM-8
化学组成, w%		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.2	54.3
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.9	2.9
Na <sub>2</sub> O	0.17	0.24
P	1.3	2.9
物理性质		
ABD, g/ml	0.68	0.66
A.I., %h <sup>-1</sup>	2.2	2.4
PV(H <sub>2</sub> O), ml/g	0.38	0.40
MA 800°C/4h	79	80
800°C/17h	58	58
SA <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	275	258

表 2.15 中试催化剂的重油微反评价结果

项 目	MM-6	MM-8
MA 800°C/4h	79	80
C/O	2.5	2.5
产品分布, w%		
气体	15.5	15.1
焦炭	1.4	1.5
汽油	59.5	60.0
柴油	16.1	16.0
>330°C	7.5	7.4
转化率, w%	76.4	76.6
$\Sigma C_4^0 / \Sigma C_4^+$	1.97	2.03

表 2.16 中试催化剂的小型固定流化床评价结果

	MM-6	MM-8	LV-23
MA	72	74	65
产品分布, w%			
干气	1.64	1.81	1.55
液化气	19.53	21.18	15.63
焦炭	5.94	52.01	5.81
汽油	52.96	11.65	52.08
柴油	12.37	7.15	14.01
>330°C	7.56	81.12	10.92

转化率, w%	80.07		75.07
干气选择性	0.02	0.02	0.02
焦炭选择性	0.07	0.08	0.08
RON	90.2	90.0	89.6
汽油组成, w%			
正构烷烃	4.16	4.25	4.39
异构烷烃	41.45	42.34	38.80
烯烃	24.67	20.77	28.80
环烷烃	7.95	7.48	8.44
芳烃	21.48	24.89	18.96

\*原料油：大庆油掺 30%减渣，反应温度：510℃，C/O：4，重时空速：25h<sup>-1</sup>

表 2.17 是催化剂大样(根据中试的数据进行了调整)的物化性能数据。表 2.19 是催化剂大样的 FFB 评价结果。从表 2.19 的数据可以看出，与对比剂相比，MM-6 催化剂的降烯烃幅度大 1.4 个百分点左右，焦炭产率高 0.5 个百分点左右，抗重金属污染能力及重油转化能力强，高价值产品收率高；MM-8 催化剂的降烯烃幅度对比剂大 0.8 个百分点左右，焦炭产率小于对比剂，重油转化能力强，高价值产品收率高。

表 2.17 大样催化剂的物化性能

	DMM-6	DMM-8	对比剂
化学组成, w%			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.9	56.0	53.6
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.6	3.6	3.4
Na <sub>2</sub> O	0.18	0.21	0.56
物理性质			
ABD, g/ml	0.79	0.82	0.78
A.I., %h <sup>-1</sup>	2.1	2.0	6.7
PV(H <sub>2</sub> O), ml/g	0.36	0.35	0.37
比表面积, m <sup>2</sup> /g	244	249	226
MA 800℃/4h	79	79	79
800℃/17h	69	63	62

表 2.18 大样的 FFB 评价原料油

项目		项目	
密度, kg/m <sup>3</sup>	909.1	馏程, °C	
凝点, °C	36	5%	300
粘度(100°C), mm <sup>2</sup> /s	42.32	10%	333
残炭, w%	6.5	30%	416
水份, w%	痕迹	50%	474
金属含量, . g/g		68%	554

Ni	7.4	族组成, w%	
V	17.4	饱和烃	53.3
Fe	21.4	芳烃	28.7
Cu	< 0.1	胶质	16.7
Ca	9.5	沥青	1.3

表 2.19 大样的 FFB 评价结果

项 目	DMM-6	DMM-8	对比剂
反应温度, °C	500	500	500
产品分布, w%			
干气	2.63	2.53	2.39
液化气	15.76	17.05	16.81
焦炭	10.42	9.59	9.94
汽油	50.97	50.60	48.52
柴油	14.22	13.84	15.04
重油	6.00	6.37	7.29
转化率, w%	79.78	79.78	77.67
汽柴油, w%	65.19	64.44	63.56
HTI	7.55	6.34	6.72
RON	89.3	89.0	89.0
MON	78.0	78.1	78.2
汽油组成, w%			
正构烷烃	4.76	4.76	4.79
异构烷烃	40.82	40.75	38.99
环烷烃	8.40	8.65	9.09
烯烃	13.13	13.79	14.58
芳烃	32.50	31.52	31.85

\*对比剂: OPEL; \*C/O: 6, 重时空速: 25h<sup>-1</sup>

### 2.3.2.8 分析讨论

研究开发的 DMM-6 催化剂在降低汽油烯烃效果和重油转化能力和抗金属污染上都明显优于对比剂。

## 2.3.3 ZC-7000MM 工业生产

### (1) 分子筛改性工业生产制备流程

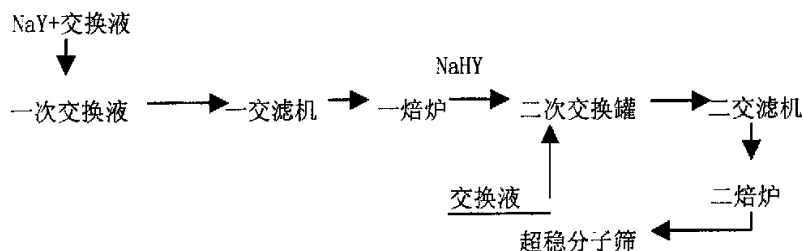


图 2.9 二交二焙改性分子筛工艺流程

(2) ZC-7000MM 催化剂，生产流程简单，如图 2.10 所示。

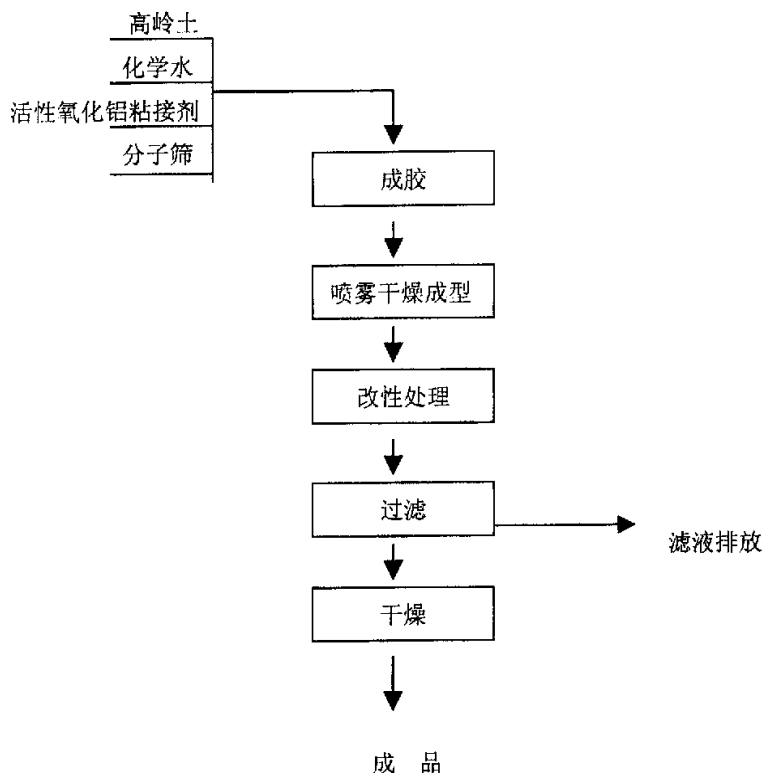


图 2.10 生产流程示意图

### 2.3.4 ZC-7000MM 工业应用

ZC-7000MM 工业生产完成后，在中国石化股份有限公司茂名分公司 1#催化裂化装置上进行了应用，此装置年加工能力 90 万吨，装置为外提升管催化裂化装置，原料油主要为常压四线和减压二、三线馏分油，还有少部分焦化蜡油和蜡下油，还可以配炼 5%到 10%的减压渣油。

装置在使用 ZC-7000MM 催化剂之前,是使用 RMS-8 催化剂和 CC-15M 催化剂,系统主要还是 RMS-8 催化剂。RMS-8 催化剂具有较好的重油裂解性能,较好的汽油和液化气选择性,降低汽油烯烃性能也较强。装置于 2004 年 7 月 23 日 22:00 至 7 月 24 日 22:00 进行了一次使用 ZC-7000MM 前的空白标定,空白标定使用的是 RMS-8 催化剂。在加入 ZC-7000MM 催化剂大约两个月后,在 9 月 14 日 22:00 时至 15 日 22:00 时,对装置进行了对比标定,此时大约使用 ZC-7000MM 催化剂 150 吨左右,占系统藏量 65%左右。标定期间按柴油方案生产。

### (1) 原料油性质

工业试验期间原料油性质见表 2.20。从表 2.20 看出,对比标定原料油的金属含量比空白标定时的高,而原料残炭则比空白标定时稍低,两次标定的原料油主要性质基本相当。

表 2.20 原料油性质

项 目	空白标定	对比标定
密度 (20℃) /kg.m <sup>-3</sup>	898.7	899.1
残炭, %	0.31	0.32
硫含量, %	0.98	1.04
氮含量, ug.g <sup>-1</sup>	760	599.8
金属含量, ug.g <sup>-1</sup>		
Na	0.02	0.18
Fe	1.18	5.61
Ni	0.54	0.70
V	0.43	1.65
馏程/℃		
HK	260	217
10%	386	356
30%	428	401
50%	452	428
70%	480	453
90%	520	488
350℃馏出, %	8	5
400℃馏出, %	13	12
500℃馏出, %	90	89

### (2) 催化剂性质

RMS-8 与 ZC-7000MM 新鲜剂的主要性质见表 2.21,工业试验期间平衡剂性质见表 2.22。从表 2.19 中看出, RMS-8 的磨损指数要比 ZC-7000MM 的高,微反活性

相当, RMS-8 的孔体积比 ZC-7000MM 的大, ZC-7000MM 催化剂大颗粒较少。从表 2.22 中看出, 空白标定时平衡剂重金属 (Ni+V) 含量低, 而且两种催化剂活性都保持在 73 左右, 表明 ZC-7000MM 催化剂抗重金属污染能力好。

表 2.21 新鲜催化剂性质

项 目	RMS-8	ZC-7000MM
堆积密度/kg.m <sup>-3</sup>	0.70	0.67
孔体积/ml.g <sup>-1</sup>	0.39	0.34
磨损指数, %	1.8	1.4
催化剂活性, %	79	78

表 2.22 平衡催化剂性质

项 目	RMS-8	ZC-7000MM
孔体积/ml.g <sup>-1</sup>	0.32	0.32
微反活性, %	73	73
金属含量/ug.g <sup>-1</sup>		
Na	1411	1352
Fe	1700	5465
Ni	558.9	769.6
V	1009	3599
Cu	8.33	6.66

### (3) 操作参数

空白标定与对比标定时的主要操作条件见表 2.23。从表 2.23 中看出, 对比标定时装置回炼油较大, 空白标定时没有回炼油。其它操作参数基本不变。

表 2.23 主要操作参数

项 目	空白标定	对比标定
混合馏份油,m <sup>3</sup> /h	118	118
回炼油量, m <sup>3</sup> /h	0	25
提升管出口温度,℃	470	471
进料预热温度,℃	280	230
再生密相温度,℃	666	662
再生床量, t	74.76	68.25

### (4) 工业试验分析与讨论

#### . ZC-7000MM 催化剂对产品分布的影响

产品分布情况见表 2.24。由表 2.24 中可知, 使用 ZC-7000MM 催化剂后, 汽油、柴油的收率基本维持, 液化气的收率提高了 2.79 个百分点, 干气收率也上升了 1.81



个百分点，油浆的产率下降了 4.09 个百分点，总轻液收增加了 1.84 个百分点。

表 2.24 产品分布

项 目	空白标定	对比标定
处理量,t	2859.62	2855.27
汽油收率,m%	45.28	44.83
柴油收率,m%	26.84	26.74
液化气收率,m%	11.00	13.79
干气收率,m%	3.65	5.46
油浆产率,m%	9.73	5.64
焦炭产率,m%	3.15	3.13
损失, m%	0.38	0.40
轻质油收率,m%	72.12	71.57
液化气+轻质油,m%	83.52	85.36

. ZC-7000MM 催化剂对产品质量的影响

#### 1) ZC-7000MM 催化剂对汽油质量的影响

稳定汽油的性质见表 2.25，从表 2.25 看出，使用 ZC-7000MM 催化剂后汽油烯烃含量下降了 9.5 个百分点，汽油诱导期也有所上升，而汽油辛烷值基本维持，可见 ZC-7000MM 催化剂降低汽油烯烃含量方面效果显著，汽油其它性质也略有改善。

表 2.25 稳定汽油性质

项 目	空白标定	对比标定
密度 (20℃), kg.m <sup>-3</sup>	721.0	728.3
硫含量, %	0.077	0.06
诱导期, min	773	795
辛烷值 (RON)	87.5	87.2
馏程/℃		
IBP	43	40
10%	56	53
50%	102	92
90%	169	160
FBP	188	189
烯烃体积含量, %	33.9	24.4

#### 2) ZC-7000MM 催化剂对轻柴油性质的影响

轻柴油性质见表 2.26，从表 2.26 看出，使用 ZC-7000MM 催化剂后轻柴油的十

六烷值有所降低,表明柴油的抗爆性能变差。而对柴油的其它性质没有明显的影响。

表 2.26 轻柴油性质

项 目	空白标定	对比标定
密度 (20℃), $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	897.9	898.1
硫含量, %	1.074	1.08
氮含量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	295.85	210.2
闪点, °C	68	66
凝点, °C	-0.4	<-10
折光率 (20℃)	1.516	1.5175
粘度 (40℃), $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	2.830	3.105
十六烷值	33	30
馏程, °C		
IBP	185	170
10%	220	211
50%	270	257
70%	304	290
95%	358	359

### 3) ZC-7000MM 催化剂对液态烃性质的影响

液化气的性质见表 2.27。从表 2.27 看出,使用 ZC-7000MM 催化剂后液化气中高附加值产品丙烯产率增加了 5.51 个百分点,表明 ZC-7000MM 催化剂在减少汽油烯烃的同时使液化气中的轻烯烃含量增加,具有较好的烯烃选择性。

表 2.27 液化气的性质

项目	空白标定	对比标定
甲烷 V%		
乙烷 V%	1.28	0
乙烯 V%		
丙烷 V%	9.28	10.70
丙烯 V%	33.83	39.34
异丁烷 V%	25.49	24.8
正丁烷 V%	4.19	3.74
正、异丁烯 V%	13.34	11.00
反丁烯-2 V%	7.41	5.91
顺丁烯-2 V%	4.87	4.37
$\text{C}_5$ V%	0.31	0.11

### . ZC-7000MM 催化剂综合性能分析

### 1) ZC-7000MM 催化剂的重油转化能力和抗金属污染能力

从表 2.24 可看出,与使用 RMS-8 催化剂相比,使用 ZC-7000MM 催化剂后,柴油收率/油浆收率从 2.76 上升到了 4.74,但空白标定时,由于油浆外排因仪表指示不准外排量偏大,所以柴油收率/油浆收率才有这么大上升,这不能充分表明 ZC-7000MM 催化剂的重油转化能力,可是总液收率(汽油+柴油+液化气)上升了 1.84 个百分点,而且 ZC-7000MM 催化剂标定时原料性质较空白标定时的基本相当,说明 ZC-7000MM 催化剂具有一定的重油转化能力。

从标定的原料重金属情况来看,使用 ZC-7000MM 期间原料的 Na、Fe、Ni、V 分别比使用对比剂增加了 800%、375%、30%、284%,仍能反映出良好的产品分布说明 ZC-7000MM 催化剂有良好的抗金属污染能力。

### 2) ZC-7000MM 催化剂的机械强度

从表 2.21、表 2.22 看出 ZC-7000MM 催化剂磨损指数较小,表明其机械稳定性,抗磨能力较强。

### 3) ZC-7000MM 催化剂活性稳定性和流化性能

由表 2.22 看出,两种催化剂的平衡剂活性是相同,虽然在使用 ZC-7000MM 催化剂期间原料油性质不好,再生温度较高。但流化性能较 RMS-8 催化剂有所改善,标定时原料油性质较差,但使用 ZC-7000MM 催化剂期间装置的剂耗为 1.0kg/t 左右,比使用前装置的剂耗下降了 0.2kg/t 左右,说明 ZC-7000MM 催化剂适合在 1#催化装置上使用,有较好的价格性能比。

## 第三章 催化裂化过程提升管反应器干气预提升抑制金属污染的探讨

### 3.1 装置概况及干气预提升应用中数据的选取

催化裂化催化剂在催化裂化装置提升管反应器中是动态存在的，我们平时表征催化剂性能所分析的催化剂物化指标及平衡催化剂性质分析，只能说明催化裂化催化剂一些基本的特征，并不能完全反映催化剂在催化裂化过程中真实的表现，对某一催化剂来说，催化裂化提升管反应器提供的反应环境，可以影响催化裂化催化剂在反应器中的动态表现，提升管反应器干气预提升的应用，就是为提升管反应器提供了还原性的反应气氛，从而抑制了反应过程中重金属氧化物对催化剂的污染，使催化裂化催化剂在催化裂化反应中表现出了较高的动态活性，影响了催化裂化的结果。在这里本文讨论了镇海炼油化工股份有限公司炼油厂重油催化装置干气预提升的情况。

#### 3.1.1 装置概况

镇海炼油化工股份有限公司炼油厂重油催化装置（以下简称 RFCCU），装置加工能力 180 万吨/年。图 3.1 为镇海重油催化装置的原则流程图。

#### 3.1.2 干气预提升应用中数据的选取

根据装置的原料油和操作情况，2003 年 7 月至 2003 年 12 月期间装置原料油性质相差不大，操作方案基本一致，选取以下时间段的装置数据进行比较。

2003 年 7 月 1 日至 31 日数据，这段时间装置没有进行干气预提升。

2003 年 8 月 1 日至 10 月 9 日数据，此段时间装置平均每小时通 0.51 吨干气进行预提升。

2003 年 10 月 17 日至 11 月 9 日数据，此段时间装置平均每小时通 1.29

吨干气进行预提升。

2003年12月1日至31日数据,这段时间装置停止通干气进行预提升。

2003年7月份,本月生产方案按高掺渣和高液化气产量进行。加工胜利、文昌、尼罗河、西江等原料,还加工了一个新油种—福帝斯,从纯福帝斯的油性分析来看,它属于低硫轻质石蜡基原油,无论是其渣油还是蜡油,其作为催化料都是较优良的原料,可掺较大的渣油量和较高的轻质油收率。混合油中的饱和烃含量较高,芳烃含量尤其是重芳烃和胶质(极性芳烃)含量较低,裂化性能很好。全月完成掺渣比为39.32%。本月日加工负荷4073吨,液化气产量未能达到考核指标。

2003年8月1日至10月9日,生产方案仍按高掺渣和高液化气产量进行。期间加工胜利、文昌、马利浦、杰诺等原料和部分马杜里、韦杜里等性质相对较好的原料。从的原料来看,油性偏重。原料的安排可能比较困难,一般加工重质原料时搭配的原料也比较重,具体表现在原料的密度变化不大,但原料的残碳上升了,全月完成掺渣比为38.38%。另外,在产品收率上为:LPG收率达到17.57%,超出考核指标。期间日加工负荷3948吨。

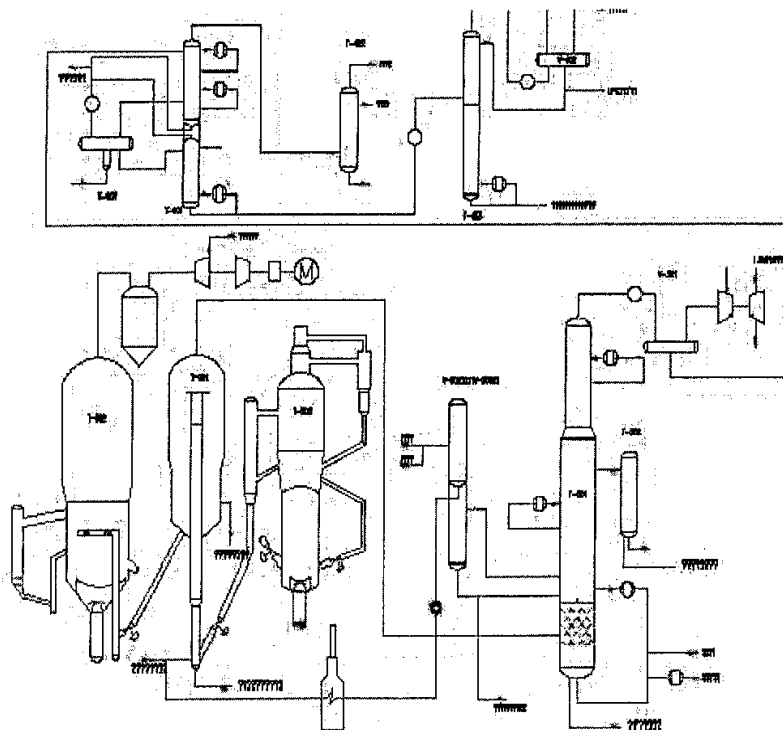


图 3.1 镇海重催装置原则流程图

2003年10月17日至11月9日,生产方案仍按高掺渣和高汽油和液化气产量进行。期间主要加工的为杜里、杰诺、加工阿曼、胜利、查蒂巴朗等,操作上及时做调整,为配合质管中心的汽油干点值调整,装置及时在操作上进行调整,提高分馏塔顶温度和调整再吸收油等,稳汽总量基本满足要求。期间日加工负荷4035吨。

2003年12月,本月生产方案为大处理量和高掺渣进行,残碳值总平均值在4.65%左右,但原料的重金属含量数据较高,金属V连续几次超过工艺卡片指标,并向生产处传递信息,同时增加新鲜剂加入量来保持平衡剂上的重金属含量。本月的渣油资源为杰诺、曼吉、特洛尔等,掺渣情况较好。

### 3.2 原料及操作条件

原料油性质比较如表3.1所示:

表 3.1 原料油性质

项目	2003.7 平均	2003.8.1 至 10.9 平均	2003.10.17 至 11.9 平均	2003.12 平均
10%,℃	310	298	313	316
50%,℃	426	419	424	424
350℃,ml	23	21	20	19
500℃,ml	77	74	75	75
密度,kg/m <sup>3</sup>	900.59	899.84	902.53	902.52
RC,m/m%	4.40	4.64	4.65	4.63
硫,荧光法,	0.55	0.50	0.41	0.38
C <sub>1</sub> /m%	87.16	86.65	86.51	86.78
H <sub>1</sub> /m%	12.28	12.79	12.97	12.78
N <sub>1</sub> /m%	0.06	0.05	0.07	0.05
Na <sub>1</sub> /m%	0.55	0.80	1.03	0.91
Ni <sub>1</sub> /m%	7.38	9.14	11.30	14.1
V <sub>1</sub> /m%	2.89	3.05	3.43	5.07

试验的四个阶段,7月份相对看来原料油馏份较轻,密度基本变化不大,8月份~10月9日,原料油的残碳比7月份增加了0.5%,后面三个阶段基本保持一致。从原料油金属含量上看,7月含量较少,越往后金属含量越来越多,尤其是Ni的增量比较大。操作上,反应温度、一再、二再温度基本保持平稳操作,原料油预热温度虽然在8月20日到11月份期间有些波动,但整体的走势还是平稳的。

表 3.2 为四个不同时期催化剂和钝化剂的消耗情况。

表 3.2 催化剂、钝化剂消耗

原材料消耗	2003.7	2003.8.1-10.9	2003.10.17-11.9	2003.12
催化剂, g/t	1053.315	1026.4	1048.61	1074.658
钝化剂, g/t	35.638	28.26	25.63	32.24

从催化剂的消耗量和钝化剂的使用量上来看,使用干气预提升的两个阶段,催化剂和钝化剂的单耗都明显减少。

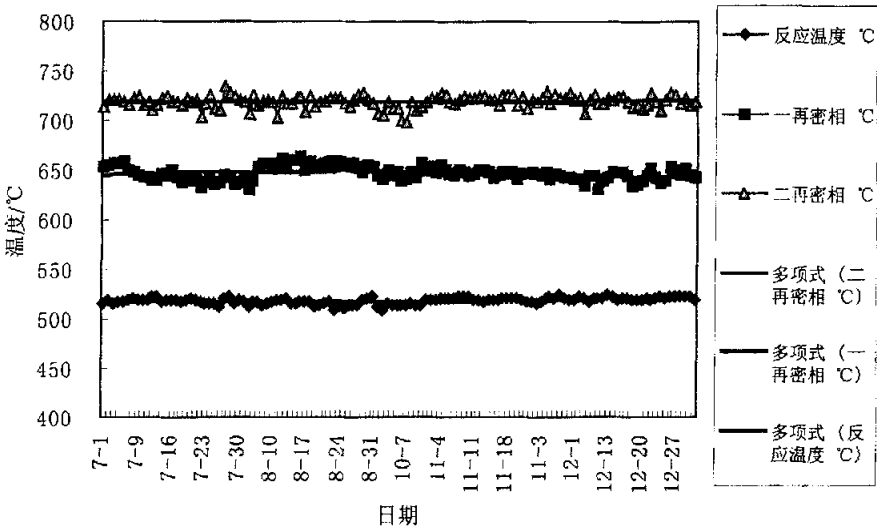


图 3.2 反应、再生温度趋势图

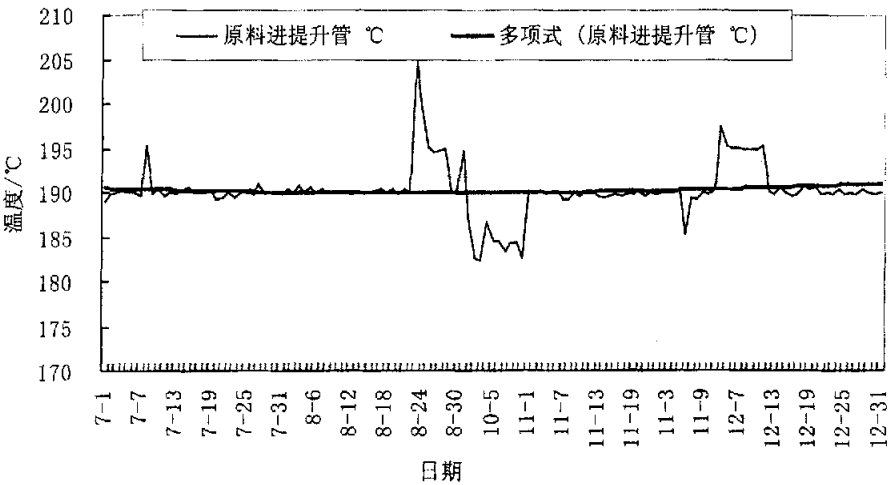


图 3.3 原料预热温度趋势图

3.3 数据分析

3.3.1 物料分析

表 3.3 为四个不同时期的生产完成情况

表 3.3 物料平衡

项 目		2003.7 ， w%	2003.8-10.9 ， w%	2003.10.17-11.9 ， w%	2003.12 ， W%
原 料 油	热 蜡	38.69	40.34	32.65	6.99
	冷 蜡	22.94	16.57	12.71	11.42
	外购蜡油		0.00	0.00	0.00
	焦化蜡油		1.06	1.04	1.73
	未转化油	1.18	0.52	0.37	0.64
	精制蜡油		0.00	12.94	40.07
	污 油	1.09	0.52	0.00	0.00
	低压气	1.23	2.02	1.99	1.76
	减 渣	16.78	13.60	23.15	31.67
	热 渣	13.66	17.10	9.01	0.00
	洗涤油	4.43	5.36	5.67	5.72
	脱沥青油		0.00	0.00	0.00
产 品	干气	5.01	4.26	4.61	4.88
	液化气	16.53	17.15	17.43	16.44
	汽油	39.06	39.67	40.32	37.01
	柴油	25.59	25.3	25.47	29.45
	燃料油	0	0.78	0.52	0.48
	油浆	6.52	5.5	5	4.62
	焦碳	6.83	6.88	7	6.61
	损失	0.47	0.46	0.25	0.50
	总液收	81.18	82.12	83.22	83.2
	转化率	67.9	69.2	70.35	65.92
	二级转化率	2.12	2.25	2.35	1.93
	动态活性	0.31	0.33	0.34	0.29
运行天数		30	70	26	31



从以上数据看出,使用干气预提升期间,干气的产率降低,液化气的收率增加,汽油的产率增加,油浆产率降低,转化率升高,焦炭产率有所升高。总液收升高。

1 2 月份由于催化剂的单位消耗增加,反映出了以上的产品分布。

催化裂化的复杂性在于各参数的相互关联,它的反应环境是动态的,催化剂的活性中心数是动态的,将转化率转化为二级转化率。

$$\text{二级转化率}^{[22]} = \text{转化率} / (100 - \text{转化率})$$

$$\text{动态活性}^{[22]} = \text{二级转化率} / \text{焦炭产率}$$

从动态活性指标上可以明显看出,干气的预提升明显增加了动态活性,1 2 月份虽然新鲜催化剂加入量大,但是动态活性并不高,而且随着干气预提升量的加大,动态活性增加明显。7 月份与 1 2 月份比较,由于 7 月份原料金属含量较低,虽然 1 2 月份催化剂消耗较大,但是动态活性仍然较低,说明金属污染对催化剂使用中的动态活性影响较大。

### 3.3.2 产品性质及趋势分析

表 3.4 稳定汽油性质

项目	单位	2003.7	2003.8.1-10.9	2003.10.17-11.9	2003.12
		平均	平均	平均	平均
度	Kg/m <sup>3</sup>	731.47	725.69	724.34	725.67
HK	℃	37.79	37.60	39.67	38.52
10%	℃	55.25	54.20	54.75	55.84
50%	℃	88.67	88.23	86.67	89.74
90%	℃	159.67	164.59	158.83	155.52
KK	℃	186.71	195.60	187.46	184.61
全馏	%	97.02	97.18	97.36	97.49
蒸汽压	Kpa	53.11	53.58	53.33	52.42
烯烃	%	43.40	41.11	41.33	43.99
芳烃	%	17.10	18.21	18.91	18.38
辛烷值	ROM	92.56	92.10	92.88	93.31

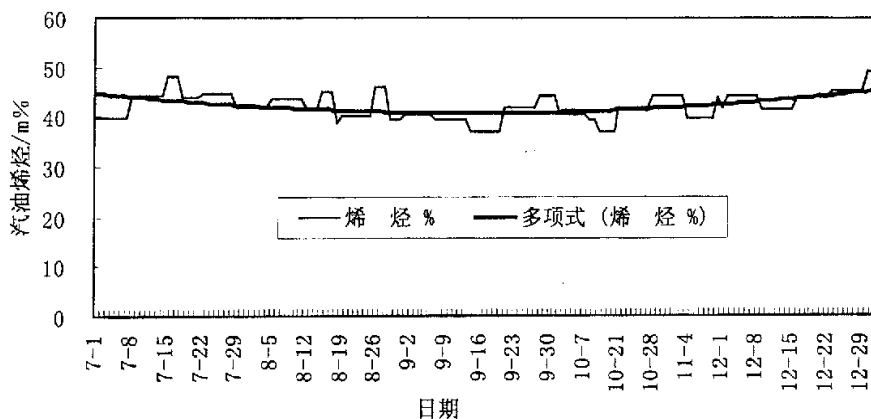


图 3.4 汽油烯烃走势图

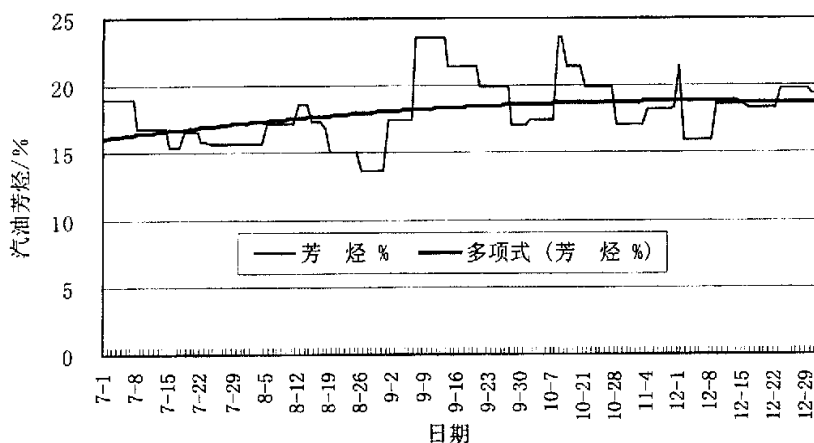


图 3.5 汽油芳烃走势图

从稳定汽油性质来看，干气预提升时期主要表现在汽油烯烃变化比较敏感，随着干气预提升的使用，汽油烯烃有不同程度的降低，12月份停止使用干气预提升时，汽油烯烃又表现出了升高的趋势，但是汽油中芳烃含量则随着干气预提升的使用有不同程度的增加，12月份停止干气预提升，汽油芳烃又出现了降低的走势。因为芳烃的辛烷值高，所以干气预提应用的整个过程造成了汽油的辛烷值出现了相应的变化。

氢转移反应<sup>[22]</sup>：烯烃  $\longrightarrow$  芳烃

烯烃+焦炭前身体  $\longrightarrow$  焦炭

汽油烯烃和汽油芳烃的走势图是一致的。

表 3.5 轻柴油性质

项目	单位	2003.7	2003.8.1-10.9	2003.10.17-11.9	2003.12
		平均	平均	平均	平均
密度	Kg/m3	906.97	907.66	921.71	913.60
HK	℃	165.04	184.44	180.58	168.35
10%	℃	212.88	224.89	219.08	207.10
50%	℃	274.75	281.26	278.17	270.16
90%	℃	347.67	348.74	350.46	351.06
95%	℃	359.58	360.99	362.71	365.23
闪点	℃	64.75	74.24	76.25	68.45
凝固点	℃	-4.67	-1.61	-0.96	-2.19

从柴油的性质上来看，随着干气预提升量的增加，主要表现在柴油的密度增加。

表 3.6 干气组成

项目	单位	2003.7	2003.8.1-10.9	2003.10.17-11.9	2003.12
		平均	平均	平均	平均
H <sub>2</sub>	V%	25.49	29.61	31.78	34.79
CO	V%	0.99	1.20	1.24	0.92
CO <sub>2</sub>	V%	2.56	1.98	2.17	2.03
O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	V%	18.79	16.33	15.48	15.94
C <sub>1</sub>	V%	25.79	25.51	24.59	23.28
C <sub>2</sub> <sup>0</sup>	V%	9.66	9.47	8.79	8.88
C <sub>2</sub> =	V%	12.63	12.52	11.98	11.61
. C <sub>3</sub>	V%	2.67	2.02	2.59	1.64
H <sub>2</sub> S	V%	1.40	1.39	1.46	0.97
C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub>	V%	48.08	47.49	45.36	43.77

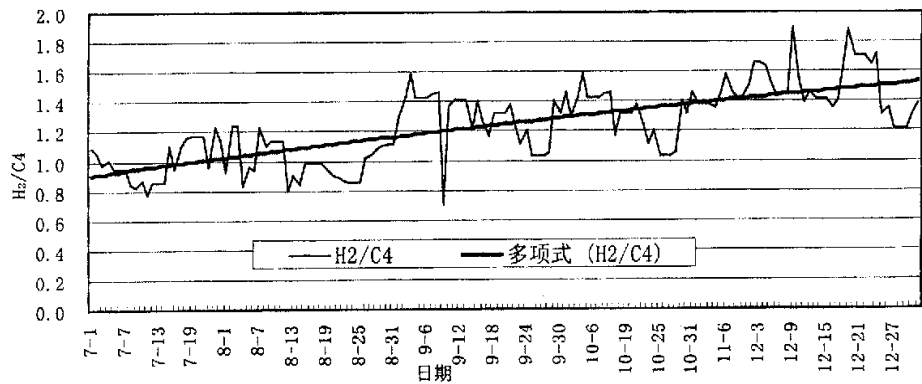


图 3.6 干气中 H<sub>2</sub>/C<sub>4</sub> 变化图

表 3.7 为液化气的组成:

表 3.7 液化气组成

项目	单位	2003.7	2003.8.1-10.9	2003.10.17-11.9	2003.12
		平均	平均	平均	平均
C <sub>2</sub>	V%	0.58	0.16	0.15	0.11
C <sub>3</sub> <sup>0</sup>	V%	6.22	7.43	6.27	7.14
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	V%	24.16	28.03	23.90	25.71
i-C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	V%	15.55	16.14	16.15	16.14
n-C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	V%	7.08	7.04	6.41	6.72
lnC <sub>4</sub> <sup>=</sup>	V%	17.05	16.38	16.95	16.48
t-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	V%	8.36	8.20	8.64	8.40
cC <sub>4</sub> <sup>=</sup>	V%	6.44	6.37	6.83	6.62
C <sub>5</sub>	V%	0.06	0.15	0.14	0.20

从干气的组成分析来看,干气预提升量的改变,没有抑制干气中氢含量的增加, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 比在四个不同时期也有上升的趋势,但是从另一个角度讲,干气中 C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub> 却随着干气预提升量的增加而减少,而 i-C<sub>4</sub><sup>0</sup> 却随着干气预提升量的增加而增加。C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub> 是热裂化的表现特征,i-C<sub>4</sub><sup>0</sup> 是氢转移反应的结果,说明干气中氢含量的增加是由于原料金属镍的增加造成的,而不是热裂化的结果,另一方面,干气预提升的应用,使催化剂的氢转移活性提高了。

图 3.7 为富气中 H<sub>2</sub> 和丙烯变化。

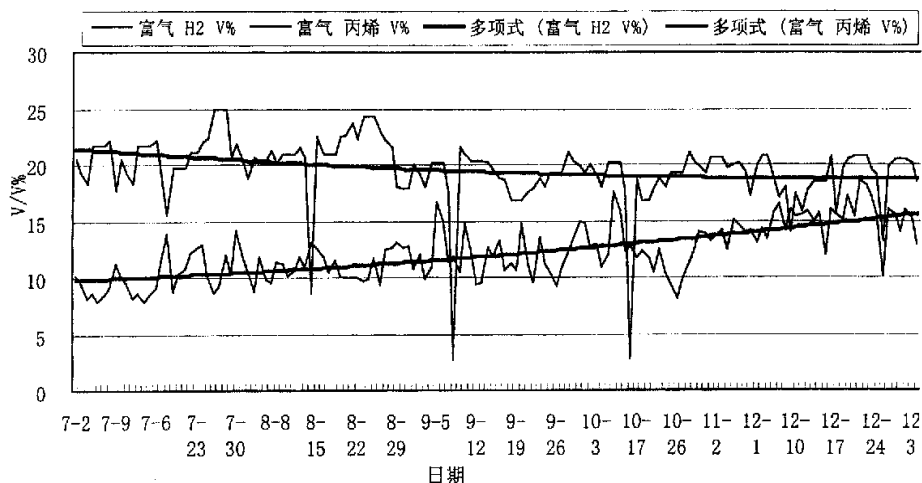


图 3.7 富气中 H<sub>2</sub>、丙烯趋势图

富气中  $H_2$  和丙烯的变化, 也说明了提升管干气预提升对金属镍的污染抑制作用不大, 丙烯含量的降低走势, 也说明了催化剂氢转移活性的提高。

四个不同时期平衡剂上的重金属含量由上图来看, 增加趋势是显而易见的。使用干气预提升期间, 在催化剂单耗降低的基础上, 催化剂的活性基本保持平稳, 但从比表面积指标来看, 7 月份由于原料较轻, 金属含量较低, 比表面积较高, 但上图也可明显看出, 干气预提升期间比表面积的增加趋势, 和 1 2 月份没有使用干气预提升比表面积有明显的变化。

图 3.8 为平衡剂上重金属及活性和比表面积变化, 图 3.9 为平衡催化剂活性、比表面积变化情况。

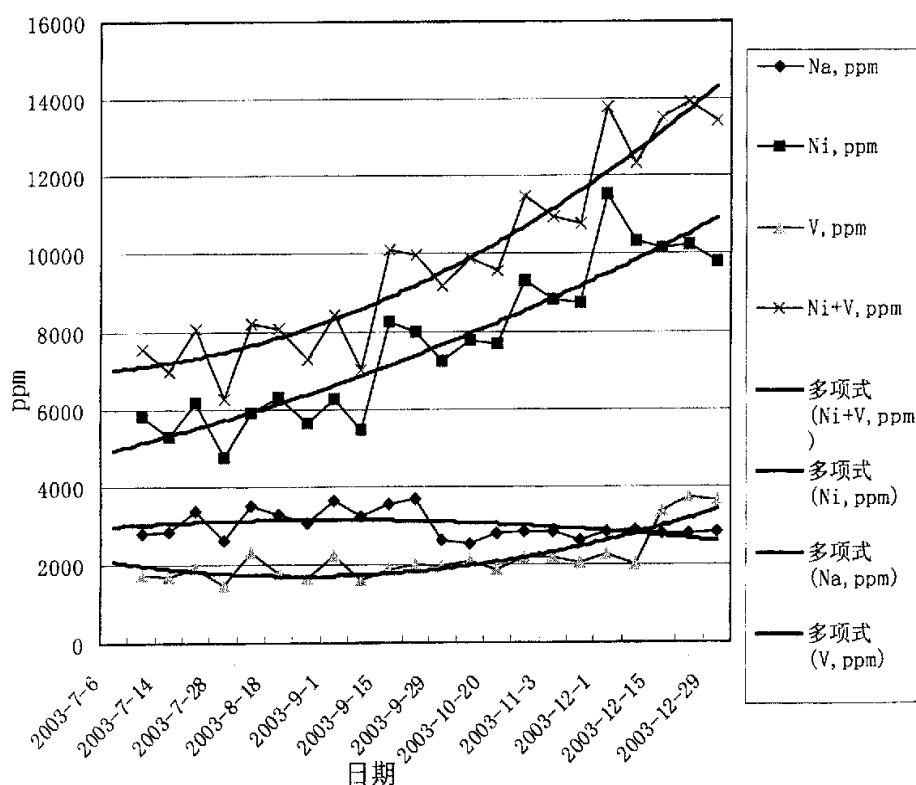


图 3.8 平衡剂上重金属变化

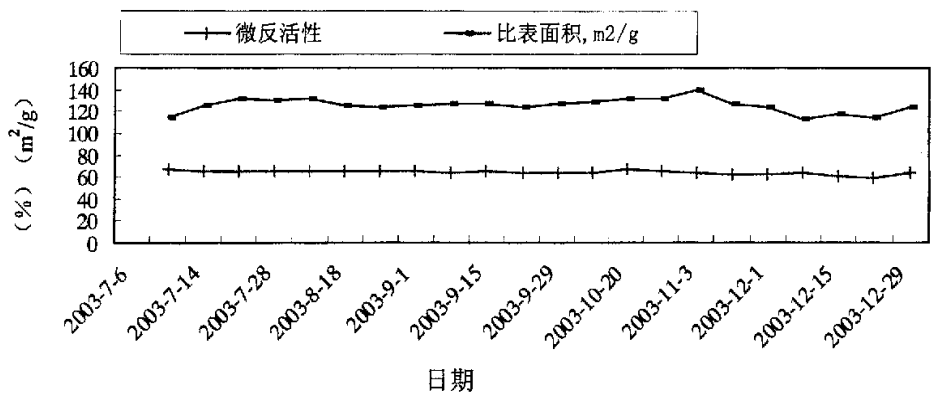


图 3.9 平衡催化剂活性、比表面积变化图

表 3.8 为原料和催化剂金属污染情况：

表 3.8 原料和催化剂金属污染

日期			Ni,ppm	V,ppm			Ni,m/m	V,m/m	催化剂单耗,Kg/吨
2003.7	平衡剂	平均	5498	1696	原料	平均	7.38	2.76	1.053
2003.8-10.9		平均	6749	1932		平均	9.14	3.19	1.026
2003.10.17-11.9		平均	8628	2065		平均	11.30	3.58	1.048
2003.12		平均	10407	2997		平均	14.10	5.07	1.075

理想的根据平衡催化剂上金属污染率：

平衡催化剂上金属含量 \* 催化剂单耗

金属悬挂率<sup>[22]</sup> =  $\frac{\text{平衡催化剂上金属含量} \times \text{催化剂单耗}}{\text{原料中此金属的含量} \times 1000}$

可得表 3.9。

表 3.9 钒、镍悬挂率

日期	挂钒率	挂镍率
2003.7	0.65	0.78
2003.8-10.9	0.62	0.76
2003.10.17-11.9	0.60	0.80
2003.12	0.64	0.79

平衡催化剂的比表面积和平衡催化剂挂钒率的变化，说明金属钒破坏催化剂的结构减轻了。在提升管反应器中，还原性的干气对抑制金属钒的污染效果较明显，对抑制金属镍的污染作用不大。

### 3.3.3 讨论与分析

1、提升管的干气预提升，使干气的产率降低。从平均数据上看，在原料油和操作条件基本平稳的情况下，预提升干气通入平均 0.51t/h 时，干气产率减少 0.75 个百分点，预提升干气量增加至平均 1.29t/h 时，干气产率减少 0.4 个百分点，说明预提升干气对干气产率的影响存在一个平衡点。

2、提升管的干气预提升增加了焦炭的产率，但是从 2003 年 7 月份到 12 月份四试验阶段，焦炭的选择性，分别为 0.101、0.099、0.100、0.100，并没有增加。

3、提升管的干气预提升使得总液收增加。预提升干气通入平均 0.51t/h 时，总液收增加 0.94 个百分点，预提升干气量增加至平均 1.29t/h 时，总液收增加了 2.04 个百分点，

4、提升管的干气预提升在原料油和操作条件基本平稳的情况下，预提升干气通入平均 0.51t/h 时，油浆产率减少 1.02 个百分点，预提升干气量增加至平均 1.29t/h 时，油浆产率减少 1.52 个百分点，说明使催化剂的裂化能力明显提高了。

5、提升管的干气预提升从数据上看与反应的动态活性有明显关联，随着预提升量的增加，动态活性增加，12 月份没有进行干气预提升，虽然新鲜催化剂量较大，但是动态活性仍然较低，说明平衡剂的活性与反应器中催化剂的动态活性并没有直接的关系。

6、金属污染影响着反应过程中催化剂的动态活性。比较 7 月份与 12 月份的平均动态活性，这两个月都没有使用干气预提升，钝化剂消耗量差不多，12 月份新鲜催化剂用量比 7 月份大，但是 7 月份的动力活性高，12 月份低，只能是催化剂污染造成的。

7、提升管的干气预提升从产品中汽油烯烃、芳烃、富气中丙烯等走势来看，对反应的氢转移活性影响较大，也较敏感，从 7 月份没有使用干气预提升，到 8~11 月份预提升量的增加，再看 12 月份，停止使用干气预提升，汽油烯烃走势从降低到升高，芳烃从升高到降低，富气中丙烯的变化，这些结果都是一致的。

8、提升管的干气预提升对抑制金属钒的污染作用比较大，对抑制金属镍的污染没有明显作用。从平均数据上来看，预提升干气通入平均 0.51t/h 时，平衡催化剂上的挂钒率减少 0.03 个百分点，预提升干气量增加至平均 1.29t/h 时，平衡催化剂上的挂

钒率减少 0.05 个百分点。

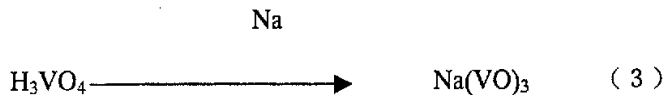
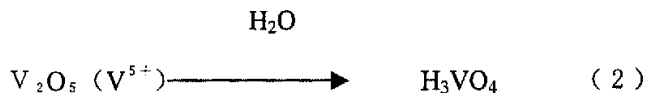
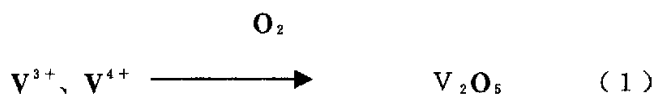
9、提升管的干气预提升对催化剂的比表面积影响较大，也较敏感，钒是以氧化物的形式对催化剂进行污染，还原性的干气，阻止了钒的氧化物对催化剂结构的破坏，表现在比表面积的变化上。

原油中金属污染一般以钒、镍、铁、铜和钙作为代表性的重金属，铁对催化剂来说毒性很小，而铜的含量一般很少，不构成主要危害，而钙的毒害作用目前只能是利用牺牲催化剂的活性来抑制，本文重点讨论了金属钒和镍的污染情况。

通过对以上四个阶段使用和未使用干气预提升的提升管反应结果探讨，使用干气预提升表现出了油浆产率降低、总液收增加，氢转移活性增加等现象，这些都是反应中干气预提升抑制了金属钒对催化剂的污染，使得催化剂在反应过程中的动态活性提高了。

原油中的钒多以 + 3、+ 4 价的卟啉钒的有机化合物形态存在，不同价态的钒熔点不同，较低价态的钒氧化合物有较高的熔点。在催化裂化反应器中，进料中的卟啉分子分解并使还原态的钒与焦炭一起沉积在催化剂表面上，钒以低价态存在对催化剂影响不大，当钒被氧化成为 + 4、+ 5 价态，且粒子浓度足够高时，钒就会以  $V_2O_5$  的形式存在于催化剂表面，它的熔点只有  $690^\circ C$ ，很容易以熔融态流动堵塞孔道和活性中心，在水蒸气存在的条件下形成钒酸与催化剂的沸石反应，造成对沸石的结构破坏<sup>[23]</sup>。

钒在催化裂化过程中有以下反应：





这四个反应在反一再系统的动态环境中完成，还原性的干气抑制了第一步反应的发生，所以抑制金属钒对催化剂的污染，抑制金属钒对催化剂结构的破坏，相对增加了反应中的活性中心数，集中表现在催化剂动态活性的提高、氢转移活性的提高，生产中反应的现象，分析原因都是因为这两方面的因素造成的。

金属镍在催化剂上的沉积主要以两种形态存在：一种是氧化镍的颗粒，主要存在于富硅的基质上；另一种是类似于铝酸镍或硅铝酸镍相的形式高度分散于基质中，例如分散在高岭土的表面。上述第一种形态的氧化镍在催化裂化的正常反应条件下已被还原为金属镍，而第二种则在更高的温度下才能被还原。镍在反一再系统的动态环境中是以  $0 \sim +2$  价态间变动，由于低价态的镍脱氢作用低，所以，还原性的干气不能抑制重金属镍对催化剂的污染，从富气中的氢含量、和  $H_2/CH_4$  的走势上分析，12月份由于金属含量的增加，操作上加大了新鲜催化剂的加入量，增加了钝化剂的使用量，在停止干气预提升的情况下，氢含量、和  $H_2/CH_4$  的走势基本没有变化，说明干气预提升在催化裂化反应的脱氢作用中基本没有起到什么作用，换句话说也没有加大脱氢的作用。

## 第四章 结 论

- 1、磷元素在催化剂基质中调变 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的酸性,作为钝化 Ni 的组分,在催化剂基质中加入 P- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,它能与氧化镍(镍在再生条件下以 NiO 形态存在)生成  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶结构,将  $\text{Ni}^{2+}$  封闭,使其难以还原成零价的金属镍原子,达到抑制镍污染的作用。
- 2、催化剂基质中添加金属复合氧化物  $\text{ABO}_3$  作为钝化钒的组分,金属复合氧化物  $\text{ABO}_3$  是一种碱性物质能于  $\text{V}_2\text{O}_5$  酸性氧化物发生反应,减少了  $\text{V}_2\text{O}_5$  生成  $2\text{H}_3\text{VO}_4$  造成对沸石骨架铝的脱除而破坏沸石的晶体结构,从而减少了催化剂的不可逆中毒。
- 3、分子筛合成中提高 NaY 硅铝比有利于促进一焙过程中晶胞收缩到位,合成 NaY 的硅铝比要达到 5.0 以上。在分子筛的制造过程中控制一次交换的  $\text{Na}_2\text{O}$  指标严格在 5.5% 以下,减少  $\text{Na}_2\text{O}$  对结晶度和晶胞有双重不利影响:一方面,它阻止焙烧过程中脱铝补硅,使晶胞常数不易收缩到位;另一方面,它在水热焙烧过程中非常不稳定,会使晶格结构崩塌,从而降低分子筛的水热稳定性和活性。
- 4、分子筛一次焙烧过程要有足够的焙烧时间,要控制焙烧时间不少于 3 小时。适当提高分子筛焙烧的气氛温度对结晶保留度和晶胞常数都有利(控制在  $620\text{-}650^\circ\text{C}$ )。分子筛在焙烧过程中发生的脱铝反应需要有水参加,因此通入一定量的过热蒸汽,保持一定的水蒸汽气氛,是超稳化反应的必要条件。过热蒸汽的通入量和通入方式对焙烧质量都有显著的影响。蒸汽量大,脱铝反应剧烈,晶胞收缩幅度就大,而结晶保留度相应降低。故要选择适宜的过热蒸汽流量使结晶度和晶胞都保持在适宜范围内,一般过热蒸汽量控制在  $420\text{-}440\text{kg/h}$  的范围。
- 5、优化加料顺序和交换液的 pH 值来提高金属氧化物的利用率。
- 6、在催化剂的制造中应用大孔的担体和复合分子筛配比,开发出了 ZC-7000mm 催化剂,并取得了工业抗金属污染的有效结果。
- 7、催化剂在催化裂化过程中,重金属对催化剂的污染影响着反应中催化剂的动态活性,在考察范围内,随着提升管干气预提升量的增加,催化剂在反应中的动态活性相应增加,从而增加了装置的总液收、转化率及催化剂的裂化能力。

- 8、提升管干气预提升对催化剂的氢转移活性比较敏感，影响到汽油中烯烃含量的变化，随着干气预提升的使用和量的增加，汽油中的烯烃含量出现了明显的降低，不使用干气预提升后，汽油中的烯烃含量又表现出较快的增加。
- 9、提升管的干气预提升对抑制金属 V 的污染作用比较大，对抑制金属 Ni 的污染没有明显作用。预提升干气抑制了  $V^{3+}$ 、 $V^{4+}$  到  $V_2O_5$  的转化，从而抑制了对催化剂结构的破坏；低价态的 Ni 毒害作用大，所以干气的还原气氛并不能抑制 Ni 在反应中的毒害作用。

## 参考文献

- [1] Elvin F J., Krikorian K V.. Katalistiks 4th FCC Symp, 1983.
- [2] 范仲碧. 催化裂化工程师培训, 北京学术报告, 2000, 6~7
- [3] 陈祖庇. 催化裂化催化剂专题讲座, 北京学术报告, 2002, 1~2
- [4] Gadet V., Raatz F., Lynch J.. Maxcilly Ch. Appl Catal, 1991(68):263
- [5] Gonzales G, Sanchez R, Ramirez A, Bravo M, pie O, Minero M, perez M A. Katalistiks 2nd Ann FCC Symp, 1983
- [6] Ritter R E, Creighton J E, Roberie T G, Chin D S. AM-86-45, NPRA Ann Mtg, 1986
- [7] Ritter R E. AM-84-57, NPRA Ann Mtg, 1984
- [8] 陈祖庇. 催化裂化催化剂专题讲座, 北京学术报告, 2002, 39~46
- [9] 陈俊武, 曹汉昌. 催化裂化与工艺, 北京: 中国石化出版社, 1995, 280~282.
- [10] 陈祖庇. 催化裂化催化剂专题讲座, 北京学术报告, 2002, 19~22.
- [11] Wormsbecher R F, Petler A W, Masell J M. J Catal, 1986 (100): 130.
- [12] Masagutor R M, Danilora R G, Berg G A, Int chem Eng, 1970(3):368.
- [13] Letzsch W S, Wallace D N. Oil and Gas J, 1982, 80(48): 58.
- [14] Otonma H Y, Arai H. Bull Chem Soc. Jap, 1969(42):2449
- [15] 陈祖庇. 催化裂化及其催化剂讲座, 齐鲁催化剂分公司学术报告, 2000, 6~8.
- [16] Jenng M, Rumpelmayr G. J Catal, 1991(132):465-471.
- [17] 潘惠芳. 石油学报(石油加工), 1992, 8(3): 30-36.
- [18] Richarol F W. J Catal, 1986(100):130-137.
- [19] 陈祖庇. 催化裂化催化剂专题讲座, 北京学术报告, 2002, 30~42.
- [20] Cimbalo R N, Foster R L, Wachtel S J. Oil and Gas J, 1972, 70(20):112.
- [21] Habid E T, Owen H, Synder P W, Streed C W, Venuto P B. Ind Eng Chem Proc Des Dev, 1977, 16(4):291.
- [22] 范仲碧. 催化裂化工程师培训, 北京学术报告, 2000, 18~22
- [23] Hagenmuller P. Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol 4, Pergamon Press.

## 致 谢

本论文是在导师何潮洪教授的悉心指导下完成的。衷心感谢导师何潮洪教授给予的悉心指导，何老师严谨的治学态度、渊博的学识、独到的学术见解、开阔的思维方式、孜孜以求的进取精神、和蔼可亲宽以待人的长者风范是我的学习榜样。在此谨向何老师表示崇高的敬意和诚挚的感谢。

感谢所有给予我帮助和关心的老师和同事。

晋 展

2006-03-03