

SuperASA 渣油催化裂化催化剂的研制

1 前言

进入二十一世纪，全球石油供应日趋紧张，原油价格节节攀升，油价曾经令人难以置信地逼近 147 美元/桶。炼油企业迫于原油成本大幅增长的巨大压力，以加工劣质原油和提高转化深度来增加效益，尽最大可能增产汽油、柴油等高附加值产品，减少渣油的直接出厂比例，一种简单有效的方法就是提高催化裂化装置的渣油掺炼比重。

催化裂化装置高掺渣，对裂化催化剂提出了更高的技术要求。由于渣油组成复杂，含有大量难裂化的胶质、沥青质等环状化合物，裂化催化剂应具有更高的裂化活性。掺渣比越高，装置的操作条件越苛刻，整体而言，催化裂化装置操作条件的变化趋势是反再温度不断提高，剂油比逐步增大。反再温度越高，催化剂的稳定性必须越好。剂油比越大，催化剂在反再系统中运动的线速度越大，特别是含双提升管的催化裂化装置，线速度更大，对催化剂的抗磨损性能要求越高。此外，高掺渣比要求催化剂的抗重金属污染能力更强，油气分子的可接近性更好。

针对催化裂化装置的掺渣比不断增大的发展趋势，我们开展了 SuperASA 渣油裂化催化剂的研制，采用独特的载体制备技术和分子筛改性技术，着重改善催化剂的孔结构，提高催化剂的重油转化能力。实验室评价结果表明，SuperASA 渣油裂化催化剂相对于市售催化剂具有更好的活性、活性稳定性，能满足掺渣比高、加工较重原料的催化裂化装置使用要求。

2 催化剂的配方设计及测试评价

2.1 催化剂配方设计

分子筛：采用 Y 型分子筛为活性组元，根据炼厂的不同情况进行改性，调配分子筛的晶胞尺寸及稀土含量，从而达到兼顾焦炭选择性及裂解渣油能力最大化目标。

载体：以高岭土或多水高岭土为填料，添加一定比例的活性氧化铝以提高载体的大分子裂解能力，以铝溶胶为粘结剂保证催化剂良好的耐磨性能，另外在制备过程中添加一定量的可游离硅化合物以提高分子筛的稳定性。

制备过程中采用扩孔技术，增加中孔比例，提高油气分子对活性中心的可接近性。

2.2 催化剂测试与评价

微反活性及稳定性：采用 RIPP92-90 标准方法评价，微反活性是指剂样品经过固定床 800℃，100%水蒸汽老化 4 小时后测试的活性数据，稳定性是指催化剂样品经过固定床 800℃，100%水蒸汽老化 17 小时后测试的活性数据；具体反应条件：采用标准轻柴油为原料，催化剂装载量为 5.0g，反应温度 460℃，进油量 1.56g，反应时间 70 秒，剂/油 3.2，空速：16 小时⁻¹。

反应性能：在小型固定流化床反应装置（由石科院大地公司制作）上进行，具体过程如下：经水蒸汽老化处理后的催化剂装入锥形反应器，通空气流化并在流化状态下升温至所需要的反应温度（一般 500℃）后，改水蒸汽流化并开启进料泵，将经过预热的混合原料油通过水蒸汽雾化送入反应器中，原料油开始和流化状态下的催化剂进行反应，反应后的产物经过三级冷却器冷却，汽油、柴油及重油通过冷却器收集称重后送分析，冷却后的气体进气体收集瓶后采样分析气体组成，反应后汽提

30 分钟后升温至 660℃再生 20 分钟，收集再生烟气，分析烟气组成；最后根据分析结果计算产品分布。

3 结果与讨论

3.1 SuperASA 催化剂的表观物化性质

SuperASA 催化剂和参比剂（目前市场上常规的裂化催化剂）表观物化性质见表 1，可以看出，SuperASA 催化剂的物化指标和常规的裂化催化剂基本相当。

表 1 SuperASA 催化剂和常规的参比剂物化性质

项目	SuperASA	参比剂	分析方法
Al ₂ O ₃ ,m%	~46.0	~48	RIPP42-90
Na ₂ O, m%	~0.22	~0.20	RIPP112-90
磨损指数,m%/h	~2.0	~1.5	RIPP29-90
表观密度,g/ml	~0.76	~0.72	RIPP32-97
表面积,m ² /g	~230	~250	GB/T5816-1995
孔体积,ml/g	~0.20	~0.20	RIPP151-90
0-40μm,v%	~18	~20	QJ/CL.4.2.009
0-149μm,v%	~91.0	~91	

3.2 催化剂的活性及稳定性

从表 2 看出，在较缓和的老化条件下（800℃/4h），SuperASA 催化剂和参比剂（常规的双铝粘结剂催化剂）相比，微反活性稍高一些；但随着老化苛刻度的增加，两种催化剂的微反活性差距较大，800℃、100% 水蒸汽、17h 老化后，SuperASA 催化剂的微反活性较参比剂高 8 个单位，这说明 SuperASA 催化剂的稳定性明显优于参比剂（即常规的双铝

粘结剂催化剂), 这可能是因为 SuperASA 制备过程中引入了一定量的可游离硅的作用, 在分子筛水热处理过程中, 游离硅填补了脱铝后留下的空穴, 使分子筛的晶体结构得以稳定, 催化剂的晶体结构和孔结构数据 (见表 3) 也证明了 SuperASA 催化剂的水热稳定性好, 从老化后催化剂的孔分布图 (图一、图二) 可以看出, SuperASA 催化剂的中孔比例较多。

表 2 催化剂的微反活性 (MAT)

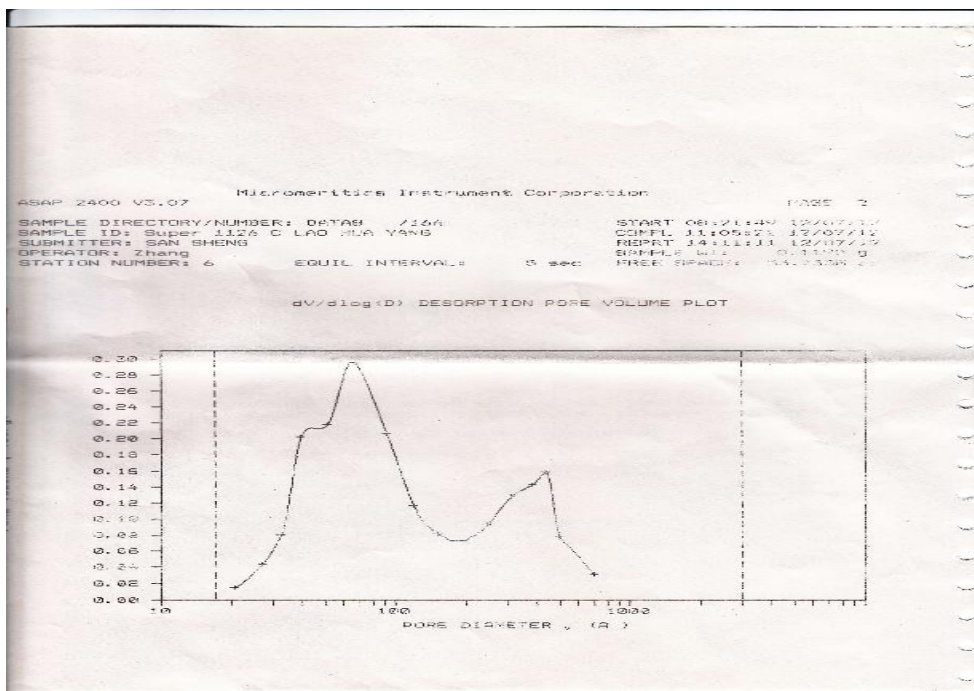
	MAT	
	800℃, 100%水蒸汽老化 4h	800℃, 100%水蒸汽老化 17h
SuperASA	85.3	65.0
参比剂	84.5	59.2

表 3 SuperASA 催化剂和参比催化剂的孔结构

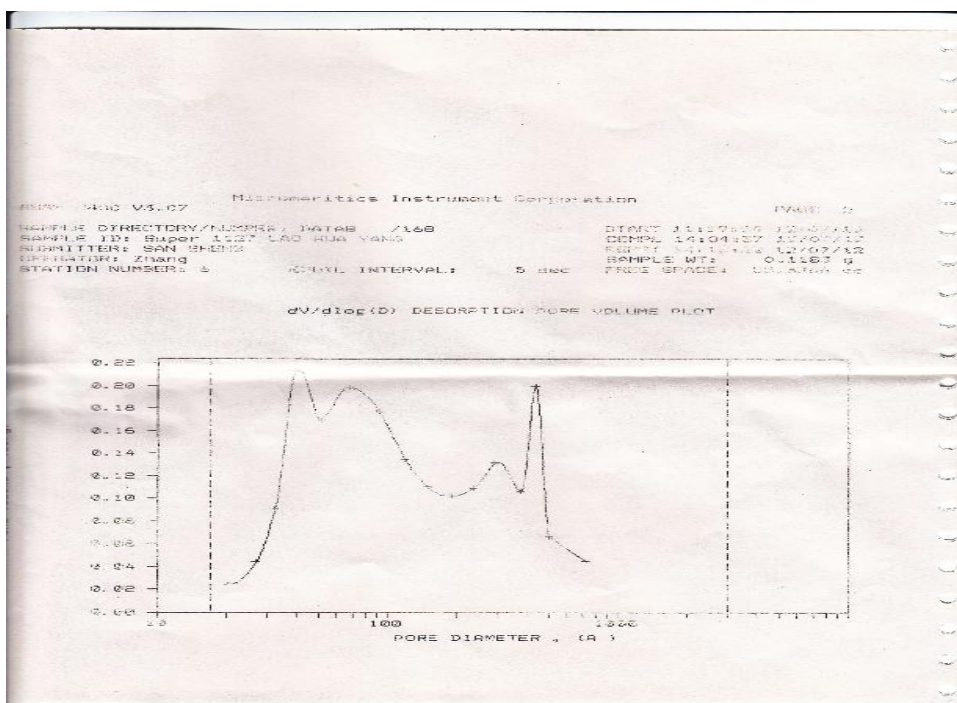
催化剂	SuperASA	参比剂
新鲜剂		
比表面/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	232	245
孔体积/ $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	0.153	0.144
晶胞常数/nm	2.459	2.457
老化剂*		
比表面/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	88	72
孔体积/ $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	0.118	0.115
晶胞常数/nm	2.429	2.427
**结晶保留度/%	63.1	42.9

*老化条件: 固定流化床 800℃, 100%水蒸汽, 老化 17 小时。

**相对于新鲜剂



图一 参比剂孔分布图



图二 superASA 孔分布图

3.3 催化剂的反应性能

以 20%管输减压渣油+80%管输减压蜡油为原料，在实验室小型固定流化床评价装置上评价了 SuperASA 催化剂和参比剂（常规的双铝粘结剂催化剂）反应性能，结果见表 4。在同样的反应条件下，SuperASA 催化剂较参比剂，在转化率上高 2.86 个百分点，重油收率低 3.05 个百分点，焦炭产率相当，轻质油收率高 2.47 个百分点，轻质油+液化气收率之和增加 3.05 个百分点。这说明 SuperASA 催化剂的活性较高、渣油裂解能力较强、焦炭选择性较好。这也印证了文献上的报导：在催化剂制备过程中引入游离硅后，二氧化硅和活性氧化铝结合形成了新的活性中心 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相，该活性中心相对于活性氧化铝，生焦率低^[1]。

表 5 是固定流化床反应产品-汽油的性质，从表中可以看出，SuperASA 催化剂由于转化率较高，生成的汽油烯烃含量较低，辛烷值相当。

表 4 催化剂的反应性能（小型固定流化床结果）

	SuperASA	参比剂
产品分布/m%		
干气	1.70	1.67
液化气	12.08	11.50
汽油	52.99	50.71
柴油	19.09	18.90
重油	10.05	13.10
焦炭	4.09	4.12
转化率	70.86	68.00
轻质油	72.08	69.61

轻质油+液化气	84.16	81.11
焦炭选择性	0.0577	0.0606

催化剂老化条件：小型固定流化床反应器内 800℃、100%水蒸汽处理 17h。

反应条件：剂油比 6.0，反应温度 500℃，空速 9.5h⁻¹。

表 5 反应液体产物总硫、汽油组成及辛烷值（色谱法）

	SuperASA	参比剂
汽油组成		
P	30.62	30.61
O	22.32	24.54
N	7.85	7.36
A	39.21	37.49
辛烷值		
MON	77.46	76.33
RON	87.28	87.37

4 结论

- 1) SuperASA 催化剂较常规催化裂化催化剂，活性及活性稳定性高。
- 2) 在反应性能方面，SuperASA 催化剂较常规催化裂化催化剂，重油转化能力强，焦炭选择性好。

参考文献

- 1 J.E.otherstedt, Applied catalysis, 1991(70): 43~52