

连续重整催化剂 PS-V 与 PS-VI 的对比研究

董晨^{1*}, 刘佳康², 王春明¹, 马爱增¹

(1. 中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083;

2. 中国石油锦西石化公司, 辽宁 葫芦岛 125000)

摘要:根据工业试验结果对 PS-VI 和 PS-V 2 种催化剂的催化性能进行对比研究。在相同的反应条件下, PS-VI 催化剂的液体收率、芳烃产率较 PS-V 催化剂分别提高 2.2 个百分点和 0.2 个百分点, 生成油的辛烷值降低 0.6, 积炭量下降 16%, 表明 PS-VI 催化剂的活性略低, 但选择性显著提高, 积炭速率大幅降低。PS-VI 催化剂适当降低了烷烃转化活性, 但提高了烷烃脱氢环化的选择性。通过对催化剂金属功能和酸性功能的对比, 揭示了催化性能差异的原因。

关键词:连续重整催化剂; 催化性能; 氢氧滴定法; NH_3 -TPD

中图分类号: TE624.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0146-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.034

Contrastive research on catalytic properties of CCR catalysts PS-V and PS-VI

DONG Chen^{1*}, LIU Jia-kang², WANG Chun-ming¹, MA Ai-zeng¹

(1. Sinopec Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China;

2. PetroChina Jinxi Petrochemical Company, Huludao 125000, China)

Abstract: The contrastive research on the catalytic properties of continuous catalytic reforming (CCR) catalysts PS-VI and PS-V is carried out based on industrial experiments. Under the same reaction conditions, the liquid yield and aromatic hydrocarbon yield by PS-VI catalyst are 2.2 and 0.2 percentage points higher than that by PS-V catalyst. The coke deposition by PS-VI catalyst is 16% lower than by PS-V catalyst and the RONC of prepared oil is 0.6 lower, meaning that PS-VI catalyst has a lower activity, a higher selectivity and a lower coke deposition. The PS-VI catalyst decreases moderately the conversion activity of alkane but improves its selectivity of cyclo-dehydrogenation. The comparisons of metal function and acid function reveal the differences in the catalytic properties between two catalysts.

Key words: CCR catalyst; catalytic performance; TPT; NH_3 -TPD

催化重整是石油炼制与化工的关键技术之一^[1], 而连续重整催化剂作为连续重整技术的关键, 一直是研究和开发的热点。近年来, 连续重整的工艺条件不断向超低压、高苛刻度的方向发展, 这对催化剂提出了更高的要求。压力的降低和苛刻度的提高会导致催化剂积炭速率的增大和再生周期的缩短^[2]。另一方面, 随着连续重整装置不断向大型化发展, 再生能力的不足逐渐显现^[3]。因此, 在保证催化剂活性的基础上, 开发低积炭速率、高选择性的连续重整催化剂具有十分重要的意义。

石油化工科学研究院在不降低催化剂比表面积的基础上, 引入新助剂调控催化剂的酸性功能和金属功能, 并采用独特的制备工艺, 使助剂达到高度分散和均匀分布, 成功开发了低积炭速率、高选择性的

PS-VI 型连续重整催化剂^[4]。马爱增等^[3]利用中型重整反应评价装置对比了 PS-VI 催化剂和 PS-V 催化剂的催化性能, 结果表明, PS-VI 催化剂的液体收率、芳烃产率分别增加 1.7 个百分点和 0.8 个百分点, 积炭量下降 21%。由于化工过程具有显著的放大效应, 工业生产的结果对于催化剂的性能评价是不可或缺的^[5-6]。但是目前尚未有研究对 PS-VI 和 PS-V 2 种催化剂的工业应用情况进行比较。

笔者以中国石油锦西石化公司连续重整装置的工业运行数据为基础, 对重整生成油的辛烷值、液体收率、芳烃产率和催化剂积炭速率等指标进行研究, 并考察了催化剂的烷烃转化活性和脱氢环化选择性, 从而对 PS-VI 与 PS-V 2 种催化剂的催化性能进行对比研究。另外, 利用程序升温氢氧滴定法

(TPT)和氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)等表征方法,对比了 PS-VI 和 PS-V 2 种催化剂的金属功能和酸性功能,并揭示其催化性能差异的原因。

1 实验

1.1 催化剂表征

1.1.1 程序升温氢氧滴定(TPT)

程序升温氢氧滴定(TPT)分析实验在自建装置上进行。将研磨的还原态催化剂 1 mL 置于反应器中,在 Ar 和 H_2 的混合气流(H_2 的体积分数为 1.0%)中升温到 500℃ 还原 1 h,然后降到室温。通入 Ar 吹扫 40 min,再通入 O_2 在室温下吸附 40 min 至饱和,然后通入 Ar 吹扫 1 h,之后用 Ar 和 H_2 的混合气(H_2 的体积分数为 1.0%,流量为 40 mL/min)进行室温滴定,同时以 10℃/min 的速率升温到 500℃,测定高温耗氢量。由热导检测器分析氢气体积分数的变化,耗氢量由 HP-3394A 型积分仪积分得到。

1.1.2 氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)

催化剂样品以 20℃/min 的升温速率从室温升至 550℃,恒温 0.5 h,恒重后降至 150℃,吸附 NH_3 至饱和,再用 N_2 吹扫 0.5 h,除去物理吸附的 NH_3 ,然后以 10℃/min 的速率升温至 550℃,得到程序升温脱附曲线。

1.2 工业试验

中国石油锦西石化公司 800 kt/a 连续重整装置采用联合油品公司(UOP)CycleMax 连续重整专利技术。2009 年投产时使用 PS-V 催化剂,2016 年更换为 PS-VI 催化剂。连续重整装置先后使用 PS-V 和 PS-VI 催化剂运行过程中的主要操作条件如表 1 所示。由表 1 可以看出,重整反应的进料量、平均入口温度、平均反应压力以及催化剂循环速率等参数均相同。氢油摩尔比略有差别,但相对偏差不超过 1.5%,可以忽略。因此,在 2 种催化剂的使用过程中,重整装置的操作条件基本一致。

表 1 连续重整装置主要操作条件

催化剂类型	PS-V	PS-VI
重整进料量/($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	90	90
平均入口温度/℃	512	512
体积空速/ h^{-1}	1.7	1.7
氢油摩尔比	1.61	1.59
平均反应压力/MPa	0.35	0.35
产物分离器压力/MPa	0.24	0.24
催化剂循环速率/%	90	90

1.3 重整原料

在工业生产过程中,重整原料的组成和性质可能会发生变化,从而对重整反应产生影响。重整装置先后使用 PS-V 和 PS-VI 催化剂所用的原料情况如表 2 和表 3 所示。从表 2、表 3 中可以看出,2 种精制油的组成差别较小,环烷烃质量分数基本相同。不同之处在于,PS-V 原料中的芳烃质量分数比 PS-VI 原料高 2 个百分点,烷烃质量分数比 PS-VI 原料低 2 个百分点。

表 2 使用 PS-V 催化剂时的精制油组成 ω /%

	烷烃	环烷烃	芳烃
C_5	0.97	0.40	0
C_6	8.67	5.25	0.51
C_7	15.73	12.37	3.04
C_8	13.82	9.31	4.05
C_9	9.20	7.48	2.68
C_{10+}	4.92	0.98	0.37
总计	53.32	35.79	10.65

表 3 使用 PS-VI 催化剂时的精制油组成 ω /%

	烷烃	环烷烃	芳香烃
C_5	0.77	0.34	0
C_6	8.86	4.65	0.39
C_7	13.01	10.49	2.11
C_8	15.59	11.23	3.71
C_9	11.50	8.24	2.48
C_{10+}	5.50	1.00	0.09
合计	55.23	35.95	8.78

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物化性质

PS-V 与 PS-VI 2 种催化剂的主要物化性质如表 4 所示。从表 4 中可以看出,2 种催化剂在堆积密度、比表面积、铂锡质量分数等方面基本相同。不同的是,PS-VI 催化剂增加了新助剂。

表 4 PS-V 与 PS-VI 催化剂的物化性质对比

催化剂	PS-V	PS-VI
堆积密度/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.56	0.56
比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	200	200
ω (Pt)/%	0.28	0.28
ω (Sn)/%	0.31	0.31
新助剂	无	有

2.2 催化剂的催化性能

2.2.1 对重整反应的催化性能

PS-V 和 PS-VI 2 种催化剂的标定结果如表 5 所示。对于同一套连续重整装置,在相同的操作条件下,由于催化剂的不同,重整反应的效果有所差别。PS-V 催化剂的重整生成油辛烷值比 PS-VI 高 0.6 个单位,芳烃质量分数高 1.7 个百分点,说明 PS-V 的活性略高于 PS-VI,而 PS-VI 催化剂的 C₅₊ 液体收率比 PS-V 提高了 2.2 个百分点,说明 PS-VI 的选择性有显著的提升。总体来看,PS-VI 催化剂的芳烃产率比 PS-V 提高了 0.2 个百分点,纯氢产率提高了 0.1 个百分点。在循环速率相同的条件下,PS-VI 催化剂的积炭量显著低于 PS-V,降低约 16%。粉尘量均较低,表明 2 种催化剂的强度均较好。工业试验的结果与文献[3]的中型评价装置实验结果在定性上是一致的。

表 5 PS-V 与 PS-VI 催化剂性能的标定结果

催化剂类型	PS-V	PS-VI
C ₅₊ 液体收率/%	87.4	89.6
脱戊烷油 RONC	99.7	99.1
脱戊烷油芳含(ω)/%	75.2	73.5
芳烃产率/%	65.7	65.9
纯氢产率/%	3.5	3.6
待生剂炭质量分数/%	5.65	4.74
再生剂氯质量分数/%	1.15	1.17
粉尘量/(kg·d ⁻¹)	<3	<3

2.2.2 对烷烃转化的催化性能

催化重整过程涉及许多不同类型的反应,主要包括六元环烷烃脱氢、五元环烷烃脱氢异构、烷烃异构、脱氢环化和加氢裂化反应等。这些反应的热力学和动力学性质差别较大。在评价催化剂的催化性能时,除了考察总体的重整反应效果,还应对不同组分发生的各类反应进行分别研究。

PS-V 与 PS-VI 2 种催化剂的脱戊烷油组成如表 6 和表 7 所示,将其与重整原料油的组成对比,可以大致分析各组分转化的情况。从表 6、表 7 中可以看出,重整生成油中环烷烃质量分数均在 1% 左右,说明 2 种催化剂的环烷烃转化活性都是非常高的。在反应过程中,六元环烷烃脱氢反应和五元环烷烃脱氢异构反应能够基本达到热力学平衡状态。根据研究报道^[7],在重整反应条件下烷烃异构反应也能够接近热力学平衡,故在此不作分析。

表 6 使用 PS-V 催化剂时的脱戊烷油组成 ω /%

	烷烃	烯烃	环烷烃	芳香烃
C ₅	1.10	0.22	0.78	0
C ₆	8.25	0.76	0.52	5.20
C ₇	9.68	0.42	0.33	22.23
C ₈	2.28	0	0.05	24.20
C ₉	0.40	0	0.02	18.97
C ₁₀₊	0.01	0	0	4.58
总计	21.71	1.40	1.70	75.18

表 7 使用 PS-VI 催化剂时的脱戊烷油组成 ω /%

	烷烃	烯烃	环烷烃	芳香烃
C ₅	0.84	0.21	0.99	0
C ₆	8.53	0.65	0.36	4.65
C ₇	9.49	0.39	0.26	16.70
C ₈	4.11	0	0.06	25.52
C ₉	0.63	0	0	21.31
C ₁₀₊	0.02	0	0	5.29
合计	23.61	1.25	1.67	73.47

从表 6 和表 7 可以看出,重整生成油中部分 C₆ 以上烷烃未转化,说明烷烃转化的速度相对较慢,在反应过程中受到动力学控制。烷烃的转化涉及到脱氢环化和加氢裂化 2 类反应,前者生成芳烃,有利于提高产品的辛烷值;后者生成小分子烃类,会降低液体收率。因此,强化催化剂的脱氢环化活性,抑制加氢裂化活性,可以提高烷烃转化率和选择性,从而优化重整反应的芳烃产率和液体收率。下面将对对比 2 种催化剂的烷烃转化活性和脱氢环化选择性。

重整原料中不同碳数烷烃的转化率如表 8 所示。由表 8 可以看出,对于相同碳数的烷烃,PS-V 的转化率高于 PS-VI,说明其烷烃转化活性略高。但另一方面,PS-VI 的液体收率较高,说明其抑制了加氢裂化活性,从而使烷烃的脱氢环化选择性得到显著改善。

表 8 不同碳数烷烃的转化率 %

	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
PS-V	18.2	47.1	85.8	96.3	99.8
PS-VI	15.3	35.8	76.8	95.2	99.7

2.3 催化剂的金属功能和酸性功能

连续重整催化剂具有 2 种催化功能:金属功能和酸性功能,2 种功能相互配合,共同催化重整反应

的进行。

2.3.1 催化剂的金属功能

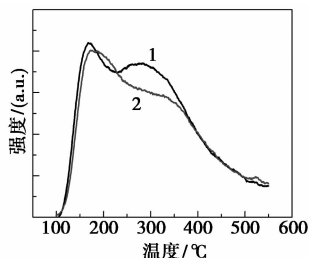
根据文献[3]报道,重整催化剂上有2种铂活性中心:A1中心和A2中心。A1中心位于 Al_2O_3 载体表面上,A2中心位于Sn氧化物或新助剂氧化物上。A1中心对低温吸附氢有利,适合于C—C键断裂的加氢裂化、氢解以及积碳等结构敏感反应;A2中心对高温吸附氢有利,适合于C—H键断裂的脱氢和环化等结构不敏感反应。通过程序升温氢氧滴定(TPT)得到的耗氢量如表9所示,其中低温耗氢为A1中心的作用,高温耗氢为A2中心的作用。因此,通过耗氢量可以间接描述A1和A2中心的数量。结果表明,PS-V和PS-VI的铂活性中心总数基本相同,但是加入新助剂后,PS-VI催化剂的A2中心比例提高了9.4个百分点。A2中心比例的提高,抑制了加氢裂化、氢解等反应,从而降低了催化剂的积炭速率。

表9 PS-V与PS-VI催化剂的耗氢量对比

	[mL·(g Pt) ⁻¹]		
	低温耗氢量	高温耗氢量	总耗氢量
PS-V	112.5	53.9	166.4
PS-VI	96.4	69.5	165.9

2.3.2 催化剂的酸性功能

催化剂的 NH_3 -TPD曲线如图1所示。从图1可以看出,PS-VI催化剂的总酸量低于PS-V催化剂,从而导致其烷烃转化活性下降。但另一方面,



1—PS-V;2—PS-VI

图1 催化剂的 NH_3 -TPD曲线

PS-VI催化剂250℃以下的弱酸中心数目变化不大,而250~400℃范围内的强酸中心数目大幅减少,这有利于抑制需要强酸催化的加氢裂化反应,从而提高了烷烃脱氢环化的选择性,改善了液体收率。

3 结论

根据工业试验的结果对PS-V和PS-VI2种催化剂的催化性能进行了研究,并结合催化剂表征对比了催化剂的金属功能和酸性功能,揭示了催化性能差异的原因:

(1)在相同反应条件下,PS-VI催化剂的液体收率、芳烃产率较PS-V催化剂分别提高2.2个百分点和0.2个百分点,生成油的辛烷值降低0.6个单位,表明PS-VI催化剂的催化活性略低,但选择性显著提高。

(2)PS-VI催化剂的积炭量较PS-V催化剂下降16%,积炭速率显著降低。

(3)2种催化剂的环烷烃转化活性均较高,PS-VI催化剂适当降低了烷烃转化活性,大幅抑制了加氢裂化活性,从而提高了烷烃脱氢环化的选择性。

(4)PS-VI催化剂通过对金属功能和酸性功能的调节,达到了提高选择性、降低积炭速率的目的。

参考文献

- [1] 马爱增.中国催化重整技术进展[J].中国科学:化学,2014,(1):25-39.
- [2] 王广胜,高玉生.连续重整催化剂技术进展[J].化学工业,2010,(6):43-46.
- [3] 马爱增,潘锦程,杨森年,等.低积炭速率连续重整催化剂的研发及工业应用[J].石油炼制与化工,2012,(4):15-20.
- [4] 潘锦程,马爱增,杨森年.PS-VI型连续重整催化剂的研究和评价[J].炼油设计,2002,(7):53-55.
- [5] 潘茂华,马爱增.PS-VI型连续重整催化剂的工业应用试验[J].石油炼制与化工,2003,(7):5-8.
- [6] 张宝忠,何志敏,马爱增.PS-VI重整催化剂的工业应用试验[J].化学反应工程与工艺,2007,(3):273-278.
- [7] 徐承恩.催化重整工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2006.■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统: <http://www.chemmedia.com.cn/>

GOTOWEB/comtribute.html.