

FCC 汽油降硫助剂技术的进展

梅 波

(大庆石化总厂设计院, 黑龙江 大庆 163714)

摘 要: 综述了国内外 FCC 汽油降硫助剂的现有水平和发展水平。环保法规日趋严格, 对汽油硫含量的限制越来越严, 降低 FCC 汽油硫含量的助剂在我国已开始走向应用。叙述了 FCC 汽油降硫剂的降硫机理, 介绍了固体降硫剂和液体降硫剂, 数据表明, 国产剂和国外剂的技术水平已经相当。我国加工高含硫的进口原油的量越来越大, FCC 汽油助剂降硫技术很有现实意义, 它可以减轻汽油加氢脱硫的负荷, 操作费用也低, 因此对 FCC 汽油降硫助剂技术应予以重视。

关键词: 催化裂化; 助剂; 汽油降硫

文章编号: 1006-5539(2005)01-0014-03

文献标识码: A

0 前言

为了保证城市的空气质量, 必须限制汽车的尾气排放。车用汽油中的硫, 在内燃发动机中燃烧以后, 以 SO_x 排入大气。 SO_x 是造成酸雨的前身物之一。研究表明汽油硫含量增加, 汽车尾气中 HC (烃)、CO、 NO_x 和 PM (颗粒物) 的排放增加。如果汽油的硫含量从 $450 \mu\text{g/g}$ 降至 $50 \mu\text{g/g}$, HC 排放减少 18%, CO 排放减少 19%, NO_x 排放减少 9%, 有毒物排放减少 16%。此外, 汽油硫含量高, 汽车尾气催化转化器的寿命要缩短, 性能要变差。因此, 对汽油硫含量的限制越来越严。

降低 FCC 汽油硫含量最有效的工艺方法是加氢精制, 但成本高; FCC 汽油大部分硫集中于汽油尾部 ($> 190^\circ\text{C}$), 苯并噻吩占去 FCC 汽油总硫的 30% 多, 苯并噻吩就在汽油的尾部, 因此, 降低干点是降低 FCC 汽油硫含量的有效方法; 为 FCC 催化剂开发一种助剂, 直接在催化原料的催化裂化过程之中, 把噻吩转化为 H_2S , 进入催化干气, 达到降低 FCC 汽油硫含量的目的, 是一种既简便又经济的汽油降硫方法。

1 助剂的降硫机理

硫可以给出电子对, 在化学上含硫有机物属于 Lewis 碱, FCC 汽油降硫剂在化学上属于 Lewis 酸。含硫有机物被 Lewis 酸吸附, 在提升管的气氛下发生氢转移反应, 进而裂解, 硫转化为 H_2S 进入干气。小部分未裂解的硫化物在再生器内氧化为 SO_x , Lewis 酸活性位被还原, 进入提升管又可重新促成含硫化合物的吸附和分解。研究表明^[1], 铝酸锌是一种有效的汽油降硫剂。Handing 等人认为噻吩加氢转化为四氢噻吩, 四氢噻吩裂解生成 H_2S 是汽油降硫剂降硫的基本路线。氢转移反应造成噻吩饱和和为四氢噻吩的反应是可逆的, 含 Lewis 酸汽油降硫剂的作用是促进四氢噻吩的裂解速度, FCC 汽油硫含量得以降低。

2 固体降硫助剂

基于上述 FCC 汽油降硫机理, Grace Davison 开发了催化汽油固体降硫剂 GSR-1, GSR-2。第一代产品 GSR-1 是 $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 在欧洲和北美得到广泛应

收稿日期: 2004-04-07; 修回日期: 2004-06-21

作者简介: 梅 波(1976-), 女, 黑龙江省大庆市人, 助理工程师, 1999 年毕业于哈尔滨工业大学, 学士。电话: (0459)

6742786

©1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

用,在 FCC 催化剂中加入 10% 的 GSR-1 可使 FCC 汽油硫含量降低 15% 左右。第二代产品 GSR-2 的基质为锐钛矿型 TiO_2 ,脱丙基和丁基噻吩的能力远远超过 GSR-1。表 1 为 Davison 公司提供的汽油硫分布比较。三种情况是用基础催化剂、基础催化剂掺合 10% GSR-1、基础催化剂掺合 10% GSR-2,进行微活性试验(MAT),得到汽油的硫分布。试验进料的物化性质为 API 26.6, K 值 11.59,苯胺点 182 $^{\circ}\text{C}$,硫含量 1.05%,康氏残炭 0.23%。对 GSR-1 而言,全馏分汽油硫含量下降 22.4%;轻汽油硫含量下降 45%;重汽油仅下降 7%。对 GSR-2 而言,汽油脱硫率大大提高,重汽油的脱硫率尤为明显。由表 1 的数据明显可见,汽油降硫剂对轻端汽油硫的脱除率很大,馏分越重效果越差,对苯并噻吩的脱除几乎无效。

表 1 硫分布:基础催化剂和掺合 10% GSR-1 或 GSR-2 MAT 比较

	基础剂	加 10% GSR-1	加 10% GSR-2
硫分布/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
硫醇	33.8	19.1	22.5
噻吩	36.6	24.3	26.5
甲基噻吩	105.8	62.2	66.0
四氢噻吩	24.2	5.3	6.0
乙基噻吩	118.4	61.8	66.6
丙基噻吩加苯硫吩	76.11	61.9	47.9
丁基噻吩加苯硫吩	82.6	84.9	40.5
苯并噻吩	276.0	265.5	264.6
全馏分汽油	753.5	585.0	540.6
切尾汽油	477.5	319.5	276.0
硫转化率/(%)			
全馏分汽油		22.4	28.2
切尾汽油		33.1	42.2
轻汽油		45.8	41.1
重汽油		7.5	44.3

注:切尾汽油不包括苯并噻吩;轻汽油是乙基噻吩以下;重汽油是丙基、丁基噻吩与苯硫吩之和。

Grace Davison 的 GSR-1 于 1995 年走向工业应用,它的替代产品 D-PriSMTM于 2001 年走向工业应用。Davison 的汽油降硫剂已在全世界 20 多家炼厂工业应用。适当降低汽油干点,D-PriSM 降低汽油硫含量可以达到 35%。Davison 汽油降硫剂在催化剂藏量中占 8%~10%。Davison 公司同时推出降低汽油硫含量的催化剂 SuRCATM,它完全替代常规

FCC 催化剂,工业应用证明,它降低全馏分汽油硫含量达 30%,降低柴油硫含量 10%~20%。Davison 公司目前最高水平的降汽油硫含量的催化剂牌号是 GSR-6.1。该剂可以降低 FCC 汽油硫含量 50%,降低 FCC 柴油硫含量 10%~30%^[2]。

AKZO 公司最早推出的降低 FCC 汽油硫含量的助剂是 RESOLVE 700、RESOLVE 750,现在已发展到 RESOLVE 800、RESOLVE 850。RESOLVE 800 是一种双功能助剂,兼具汽油降硫和 SO_x 转移功能。实验室评价表明,即便平衡催化剂含钒 4 500 $\mu\text{g/g}$,汽油硫含量降低了 24%。即便平衡催化剂金属含量 13 000 $\mu\text{g/g}$,其中钒 9 300 $\mu\text{g/g}$,RESOLVE 850 仍使 FCC 汽油硫含量降低 10%。金属污染,特别是钒本身使 FCC 汽油硫含量下降 30%,RESOLVE 850 还可以使难脱除的硫化物脱除近 40%;它还脱除 FCC 轻柴油和重柴油中部分硫。RESOLVE 系列剂强调在降低汽油硫含量的同时,维持催化剂裂化活性,降低催化剂单耗;该系列剂强调脱除最难脱除的汽油硫化物的功能^[3]。

石油化工科学研究院开发的 FCC 汽油降硫剂由齐鲁石化公司催化剂厂放大生产,商品牌号为 MS-011。该剂已在荆门炼油厂进行工业应用试验,试验取得了成功。助剂占藏量 10.5%时,汽、柴油硫含量分别下降 33.38%和 6.08%。

3 液体降硫助剂

固体降硫剂在主体催化剂中的掺合比例太大。将影响 FCC 的产品分布。液体降硫剂兼具金属钝化功能,从钝化剂加注口进入提升管。在再生器内烧焦,降硫和金属钝化活性组分最终都以氧化物的形态沉积于催化剂的表面。进入提升管反应区,它们就起到降低汽油硫和金属钝化的作用。因此,液体降硫剂的使用更加灵活。要提高降硫的效果,多加一些助剂,催化剂上降硫活性组分浓度增大,就达到了目的。要注意的是,无论固体和液体降硫剂的使用,都以催化剂的活性、产品的选择性、焦炭的选择性为约束条件,要求使用前后无大的变化。

洛阳石化工程公司工程研究院开发的 LDS-L1 汽油液体降硫剂,于 2002 年 8 月在中国石化荆门分公司 II 套重催装置上进行了成功的应用^[4]。应用

结果表明, FCC 汽油降硫率 22%左右, 液体产品提高 0.9 个百分点, 汽油烯烃降低约 2 个百分点, 助剂有钝化功能, 使用期间 H_2/CH_4 比未出现大的波动。

中国石化长岭分公司研究院开发的 SRS-1 FCC 汽油降硫助剂于 2002 年 5 月在长岭分公司 I 套 FCCU 应用, 助剂组分在平衡剂上达 $2\ 100\ \mu\text{g/g}$ 时, 稳定汽油和轻柴油的降硫率分别达 20.73% 和 12.74%; 助剂能降低一点汽油烯烃含量, 柴油的胶质和碘值有所降低^[5]。

南京石油化工厂开发的 NS-FCC 助剂, 于 2002 年 7 月在金陵石化公司 RFCCU 上应用, 助剂加注总量达催化剂藏量 4%~5% 时, 在原料总硫 0.85% 左右时, 汽油干点由 186℃ 下降到 177℃ 的情况下, 降低汽油总硫达 39%, 对催化剂和产品分布无不良影响^[6]。

4 结 语

汽油降硫助剂的应用效果受工业平衡催化剂上 Ni、V 含量的影响很大。平衡剂上的 Ni 和 V 本身就具有降低 FCC 汽油硫含量的功能, 好去除的硫已去除, 加入 FCC 汽油降硫助剂的效果, 就难以显现出来, 硫降低幅度更小。图 1 和图 2 是由微反活性试验所得到的数据绘出的曲线^[7]。图线清楚表明, 在平衡剂中掺入 10% Zn/Al_2O_3 汽油降硫效果不明显。为提高降硫助剂的适应性, 降硫助剂应该含 Ti。汽油降硫剂对汽油重端的硫(以苯并噻吩出现)的脱除效果差, 因此, 汽油干点降低对脱硫率的影响

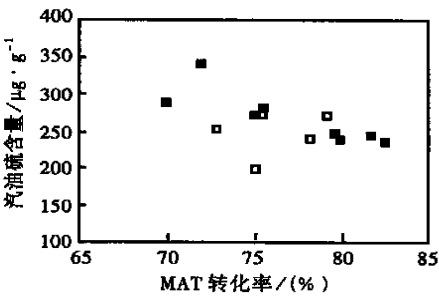


图 2 MAT 转化率与汽油硫含量

■—工业平衡催化剂 □—平衡剂掺合 10% Zn/Al_2O_3

很大。因而, 评价助剂效果时, 降低汽油干点会造成一种假象。

我国 FCCU 现已炼制大量的进口油, 相当一部分是高硫原油。因而, 降低 FCC 汽油的硫含量已是十分重要的问题。如果使用这类助剂能达到汽油硫含量国标是最简单, 成本最低的办法; 为了达到高的汽油降硫率不妨考虑固体降硫剂和液体降硫剂联合使用; 即便仅使用助剂汽油硫含量不能达标, 起码可大大减轻加氢精制装置的负担。随着环保法规的苛刻化, 预计汽油降硫剂将有良好的应用前景。

参考文献:

[1] Cheng W C, Kim G, Peters A W, et al. Environmental fluid catalytic cracking technology. CATAL REV.-SCI. ENG[J]. 1998, 40(1&2): 39-79.

[2] NPRA AM-02-37[S].

[3] NPRA AM-03-57[S].

[4] 齐文义, 王龙延, 刘素芳. 降低催化裂化汽油硫含量助剂 LDS-L1 的研究——催化裂化协作组第九届年会论文集(373)[C]. 广州: 催化裂化情报站. 2003.

[5] 孙绿波, 陶湘蒙, 冯维成. SRS-1 催化裂化降硫助剂工业应用报告——催化裂化协作组第九届年会论文集(409)[C]. 广州: 催化裂化情报站. 2003.

[6] 陈忠基. 应用 NS-FCC 助剂降低汽油硫含量. 炼油技术与工程[J]. 2003, 33(2): 36-39.

[7] Myrstad T, Soljestokken B, Engan H, et al. Effect of nickel and vanadium on sulphur reduction of FCC naphtha Applied Catalysis[J]. A: General 192(200): 299-305.

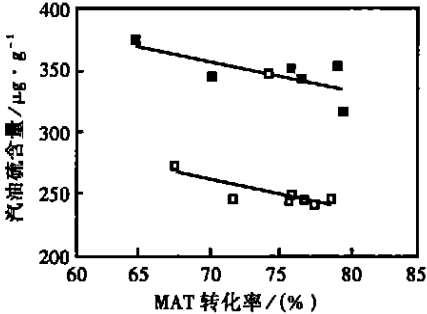


图 1 MAT 转化率与汽油硫含量

■—FCC 水蒸气老化催化剂; □—掺合 10% Zn/Al_2O_3