

# ASIA 氧化铝载体平台的构建及工业应用经济效果分析

陈小新（中国石化催化剂有限公司长岭分公司，湖南 岳阳 414009）

杨清河 曾双亲 臧高山（中国石化石油化工科学研究院有限公司，北京 100083）

**摘 要：**通过对半再生重整催化剂载体制备的研究，创建“原位活性硫活化（ASIA）”制备技术平台，制备专用的 ASIA 粉体，优化 ASIA 氧化铝的孔结构，构建了 ASIA 氧化铝载体平台，并应用于 SR-1000 和 TORH-1 催化剂表现出优异的活性和稳定性，体现出广阔的工业应用价值，取得了显著的经济成果。

**关键词：**载体；ASIA；氧化铝；应用价值；经济成果

重整催化剂一般是以氧化铝作为载体，负载活性组元金属铂、助剂以及酸性组元。目前，工业上普遍使用的国产半再生重整催化剂主要是由中国石化石油化工科学研究院有限公司（石科院）开发的 PRT-C/PRT-D 催化剂，所使用的氧化铝载体来源于进口 SB 粉（通过烷氧基铝水解的方法来制备）。但随着全球政治经济格局的演变，SB 粉不仅质量不稳定，到岸价格上扬，而且还存在随时被“卡脖子”的窘态。因此，氧化铝载体的自主供给日趋紧迫。

在合适的条件下，由沉淀法生产的拟薄水铝石粉体制备载体的比表面积和孔体积都高于烷氧基铝水解方法制备的氧化铝载体，通过对氧化铝优化处理，载体的比表面积及孔结构性性质进一步得到改善，这不仅有利于重整反应内扩散过程，而且还有利于失活催化剂的再生过程。

通过对硫与重整催化剂金属活性中心相互作用的行为规律研究，体相含有适量硫元素的氧化铝载体，在半再生重整催化剂使用过程中可以起到原位活性硫活化（ASIA-Active Sulfur In-site Activated，简称 ASIA）的作用。中国石化催化剂有限公司长岭分公司与石科院合作开发了氧化铝载体由重整催化剂专用催化材料（简称 ASIA 粉体）代替 SB 粉制备的专有技术，构建 ASIA 氧化铝载体技术平台。在此基础上，快速实现了半再生重整催化剂 SR-1000 的工业化成果转化，加速了重整生成油脱烯烃催化剂 TORH-1 的技术进展，效益显著。

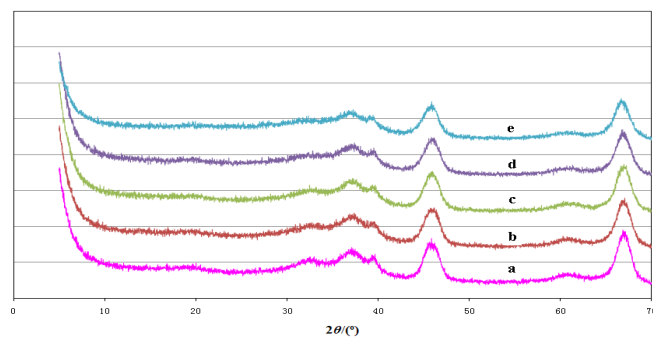
## 1 ASIA 粉体的制备

采用溶液沉淀的专有方法生产 ASIA 粉的制备工序主要包括成胶、洗涤和干燥等步骤，主要控制粉体中的 S 含量和 Si 等元素含量。不同批次生产的 ASIA 粉体的分析结果见表 1。

表 1 不同批次制备粉体的物化性质

| 粉体编号                          | 控制指标        | ASIA-1      | ASIA-2       | ASIA-3      | ASIA-4 |
|-------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------|
| w (S) /%                      | 基准值<br>±0.1 | 基准值<br>-0.1 | 基准值<br>+0.05 | 基准值<br>+0.1 | 基准值    |
| w (Si) /%                     | ≤ 0.03      | 0.0077      | 0.0071       | 0.0075      | 0.0073 |
| 比表面积<br>/ (m <sup>2</sup> /g) | ≤ 300       | 290         | 295          | 292         | 289    |

图 1 列出 SB 粉体和 ASIA 粉在 550℃ 焙烧 4h 后的 XRD 谱图。对比 SB 粉体的 XRD 谱图，不同批次的 ASIA 粉体在  $2\theta = 37.7^\circ$ 、 $45.6^\circ$ 、 $67.1^\circ$  处均出现衍射强度较明显的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征峰，且没有明显的差异。



a-SB; b-ASIA-1; c-ASIA-2; d-ASIA-3; e-ASIA-4

图 1 不同粉体焙烧后的 XRD 谱图

## 2 载体制备及优化

### 2.1 载体制备

将 ASIA 粉体和助挤剂按照一定的比例混合均匀，经过混捏挤条，干燥，整形，再在焙烧炉里进行焙烧，优化载体的孔道结构。载体的编号以 ASIA-X-Y (N)（其中 X 为批次，Y 为优化，N 为未优化）表示。

### 2.2 载体孔结构性质的优化

采用专有载体优化技术，考察了优化前后实验室制备氧化铝载体的孔结构性性质（见表 2）。优化后，

ASIA 粉体制备载体的比表面积和孔体积都明显高于 SB 粉体制备的氧化铝载体,且载体孔半径分布中 5Nm 以上的孔所占比例明显较高,5~10Nm 的孔所占的比例呈增加的趋势。

表 2 优化前后实验室氧化铝载体的孔结构性质

| 载体       | 粉体     | 比表面积 /<br>(m <sup>2</sup> /g) | 孔体积 /<br>(mL/g) | 孔半径体积分布 /% |           |            |           |
|----------|--------|-------------------------------|-----------------|------------|-----------|------------|-----------|
|          |        |                               |                 | 2~<br>3Nm  | 3~<br>5Nm | 5~<br>10Nm | ><br>10Nm |
| SB-N     | SB     | 203                           | 0.491           | 14.1       | 81.9      | 3.5        | 0.5       |
| SB-Y     | SB     | 165                           | 0.486           | 0.0        | 85.4      | 13.7       | 0.9       |
| ASIA-1-N | ASIA-1 | 269                           | 0.709           | 19.3       | 49.3      | 26.2       | 5.2       |
| ASIA-1-Y | ASIA-1 | 219                           | 0.694           | 6.9        | 52.6      | 33.7       | 6.8       |

在工业炉上考察了优化对工业生产的 ASIA-4 批载体孔结构的影响,结果见表 3 所示。优化后载体的孔半径分布中 5~10Nm 的孔所占比例明显增加,试验的重复性较好。

表 3 优化前后工业生产 ASIA 氧化铝载体的孔结构性质

| 载体       | 粉体     | 比表面积 /<br>(m <sup>2</sup> /g) | 孔体积 /<br>(mL/g) | 孔半径体积分布 /% |           |            |           |
|----------|--------|-------------------------------|-----------------|------------|-----------|------------|-----------|
|          |        |                               |                 | 2~<br>3Nm  | 3~<br>5Nm | 5~<br>10Nm | ><br>10Nm |
| ASIA-4-N | ASIA-4 | 254                           | 0.699           | 25.4       | 50.9      | 17.7       | 6.1       |
| ASIA-4-Y | ASIA-4 | 204                           | 0.692           | 5.0        | 44.2      | 42.4       | 8.5       |
| ASIA-4-Y | ASIA-4 | 204                           | 0.686           | 5.1        | 46.2      | 42.1       | 6.6       |
| ASIA-4-Y | ASIA-4 | 203                           | 0.688           | 4.0        | 43.7      | 44.7       | 7.6       |

从表 3 可知,经过一系列特殊工艺处理后,氧化铝载体中有利于重整催化反应的 3~10Nm 的孔径大幅集中,≥ 5Nm 的孔道平均占比超过 40%,可以大幅提高催化剂的活性和稳定性。

### 2.3 载体酸性的优化

采用吡啶吸附红外光谱法分析了载体优化前后的 B 酸和 L 酸量, B、L 酸量 (mmol/g) 以峰高作为计算标准,以 200℃ 吡啶吸附量表示载体的总酸量 (单位 mmol/g) 其中 SB: 0.270、ASIA-4-N: 0.205、ASIA-4-Y: 0.299; 350℃ 的吡啶吸附量表示载体的强酸量 (单位 mmol/g) 其中 SB: 0.140、ASIA-4-N: 0.139、ASIA-4-Y: 0.180。优化后 ASIA-4-Y 载体总 L 酸和强酸量都提高了,说明优化后,在氧化铝表面富集有大量羟基,从而提高载体表面的羟基浓度,由此载体的表面酸性提高,有

利于改善催化剂的反应性能。

### 3 ASIA 氧化铝载体平台的工业应用

基于 ASIA 载体技术平台已经形成了系列化的 ASIA 催化材料生产线,这些材料通过挤条、干燥、整型和优化处理后得到 ASIA 载体,浸渍活性组元后制备出的催化剂性能优异,ASIA 载体广泛应用于 SR-1000 系列催化剂和 TORH-1 系列催化剂的制备。

#### 3.1 基于 ASIA 载体平台的 SR-1000 的工业应用成效

SR-1000 重整催化剂以 ASIA 氧化铝为载体,负载活性组元金属铂、助剂以及酸性组元。其中,氧化铝载体的比表面积和孔体积均高于烷氧基铝水解方法制备的氧化铝载体。这种载体制备的催化剂有利于重整反应内扩散过程,抗积炭能力强,而且还有利于失活催化剂的再生。另外,由 ASIA 氧化铝载体制备的 SR-1000 铂铈重整催化剂含有硫物种,在还原过程中进行“原位硫化”,使得催化剂在首次开工前不再需要进行额外预硫化,开工方法简便、安全、绿色环保。催化剂具有良好的活性、稳定性、选择性及再生性能,积炭速率低,可以保证催化剂在苛刻反应条件下长周期运转。不同批次的催化剂 SR-1000 的化学组成及孔结构性质见表 4,各批次 SR-1000 化学组成及孔结构性质均满足控制指标要求,催化剂质量稳定。

表 4 重整催化剂 SR-1000 的化学组成及孔结构性质

| 项目                         | 指标        | ASIA-1 | ASIA-2 | ASIA-3 |
|----------------------------|-----------|--------|--------|--------|
| w (Pt) /%                  | 0.22~0.24 | 0.24   | 0.23   | 0.23   |
| 孔体积 / (mL/g)               | 0.63~0.70 | 0.63   | 0.64   | 0.63   |
| 比表面积 / (m <sup>2</sup> /g) | ≥ 190     | 193    | 194    | 193    |

SR-1000 催化剂在青岛石化 250kt/a 重整装置的工业应用试验,以掺炼 40% 焦化汽油的石脑油为原料,在原料组成和操作苛刻度几乎相同的条件下,与国产 PRT-C/PRT-D 催化剂相比,SR-1000 催化剂的稳定汽油辛烷值收率提高 1.5 个百分点以上,积炭速率降低 30% 以上,运转 352 天后的 SR-1000 催化剂仍具有很好的活性、选择性和提温敏感性,催化剂 SR-1000 再生后运转 69 天的工业应用结果表明,催化剂 SR-1000 具有较好的再生反应性能。SR-1000 催化剂自 2015 年首次工业应用以来,截止到 2023 年 3 月已经在国内外 30 余套次工业重整装置上进行了工业应用。

#### 3.2 基于 ASIA 载体平台的 TORH-1 的工业应用成效

以 ASIA 氧化铝载体为基础,负载活性组元金属

铂、钨、助剂以及酸性组元。经过浸渍、干燥、活化、氢还原后得到脱烯烃 TORH-1 催化剂。由于 TORH-1 催化剂的载体中含有一定量的硫物种，因此得到的还原态催化剂就是硫化态催化剂。

表 5 用于 TORH-1 催化剂的载体结构 (ASIA 类型)

| 载体类型                             | SB    | ASIA  |
|----------------------------------|-------|-------|
| 比表面积 / ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 195   | 202   |
| 孔体积 / ( $\text{mL}/\text{g}$ )   | 0.51  | 0.68  |
| 孔半径体积分布 %                        |       |       |
| 3~5Nm                            | 83.32 | 54.06 |
| 5~10Nm                           | 1.74  | 41.29 |

TORH-1 催化剂在盘锦浩业化工有限公司重整生成油 FITS 工艺脱烯烃装置上进行工业化应用，在反应温度为  $150^\circ\text{C}$ 、反应压力为  $1.65\text{MPa}$ 、体积空速为  $10\text{h}^{-1}$ 、氢油体积比为 3~5 的条件下，TORH-1 催化剂从开工初期到运转第 360 天，重整生成油的烯烃脱除率在 97% 以上。

脱烯烃后的重整生成油颜色由深黄绿色变为浅绿色。反应过程中平均芳烃损失率小于 0.2%。工业应用结果进一步表明 TORH-1 催化剂具有好的脱烯烃活性、选择性、稳定性以及对复杂原料的适应性，可完全替代白土和含分子筛精制剂。

### 3.3 基于 ASIA 载体平台的经济成果

“ASIA 氧化铝载体材料平台构建与工业应用”之 ASIA 粉体的生产打破了重整催化剂载体材料只能使用醇铝法工艺生产的高纯氧化铝载体的固有认识，突破了重整催化剂载体材料只能依赖进口的卡脖子的难题。ASIA 氧化铝载体平台的构建和工业应用，不仅有着显著的社会效益，而且带来了可观的经济效益。ASIA 氧化铝载体平台的构建从 2015 年至今带来的经济效益计算如表 6。统计可知，累计为企业节支 1129 余万元，累计产生 7669 万元的经济效益。

表 6 ASIA 氧化铝载体平台的经济效益计算表

| 自然年  | 节支的效益  | 技术升级的效益 | 经济效益    |
|------|--------|---------|---------|
|      | 万元     | 万元      | 万元      |
| 2015 | 178.94 | 704.86  | 883.81  |
| 2016 | 180.41 | 1411.27 | 1591.68 |

|      |         |         |         |
|------|---------|---------|---------|
| 2017 | 197.52  | 803.47  | 1001.00 |
| 2018 | 189.24  | 2227.92 | 2417.17 |
| 2019 | 154.65  | 622.34  | 777.00  |
| 2020 | 0.00    | 256.02  | 256.02  |
| 2021 | 105.35  | 401.03  | 506.38  |
| 2022 | 123.23  | 112.83  | 236.06  |
| 累计   | 1129.35 | 6539.75 | 7669.10 |

说明：

① ASIA 粉替代进口 SB 粉，减少了原材料采购费用，节约外汇，故节支 = ASIA 粉采购费用 - SB 粉采购费用；

② 促进了重整催化剂的技术升级，开拓了原催化剂不曾进入的市场，拓市增效，故增加的效益 = 新一代催化剂取代原催化剂增加的利润；

③ ASIA 氧化铝载体平台的构建带来的经济效益为①和②的总和，故经济效益 = 节支 + 技术升级增加的效益。

## 4 结论

① ASIA 粉体可取代 SB 粉用作半再生重整剂载体的前驱体；

② 采用独特孔结构专用载体生产及优化技术，形成了从催化材料到载体制备和应用的成套技术，构建了 ASIA 氧化铝载体平台；

③ 由 ASIA 氧化铝载体平台制备的催化剂性能优异，工业应用广泛，社会效益显著，经济效益可观。

## 参考文献：

- [1] Waldeen C.Buss,Richmond,Harris E.Kluksdahl,San Rafael.Catalytic reforming catalyst[P].US 4238372,1980-12-09.
- [2] 王嘉欣,等.重整催化剂 SR-1000 在哈萨克斯坦炼油厂的首次再生及应用[J].石油炼制与化工,2022,53(8):39-40.
- [3] 徐洪君,张海峰.半再生催化重整催化剂 SR-1000 的首次工业应用[J].石油炼制与化工,2019,50(11):40-44.
- [4] 臧高山,王涛.重整生成油脱烯烃催化剂 TORH-1 的开发及其应用[J].石油炼制与化工,2020,51(1):24-30.