FF-36/FC-32A 组合催化剂在加氢改质装置上的应用

雷　涛*,马福利,胡建忠,刘　超
(新疆克拉玛依石化有限责任公司第二联合车间,新疆 克拉玛依 834003)

摘要:详细介绍了 FF-36 加氢精制催化剂和 FC-32A 加氢裂化催化剂在柴油加氢改质装置上的工业应用。精制催化剂具有反应温度上与裂化催化剂相匹配的加氢脱氮能力,FC-32A 具有显著优先裂解重组分能力、开环选择性以及显著提高柴油十六烷值能力。工业标定结果表明,产品汽油、轻质柴油、柴油的硫、氮质量分数均在 10^{-6} g/g 以内,汽油的脱硫率为 98%、脱氮率为 99%,轻质柴油脱硫率为 99%、脱氮率为 99%,柴油脱硫率为 99%、脱氮率为 99%,达到设计要求。汽油的辛烷值和柴油的十六烷值以及指标达到设计要求。

关键词:FF-36;FC-32A;脱硫率;脱氮率
中图分类号:TE-6　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:0253-4320(2018)07-0183-04
DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.07.042

Application of FF-36/FC-32A compound catalyst in hydrogenation modification plant

*LEI Tao**, *MA Fu-li*, *HU Jian-zhong*, *LIU Chao*
(The Second Joint Workshop, PetroChina Karamay Petrochemical Company, Karamay 834003, China)

Abstract: This paper introduces minutely the industrial applications of FF-36 hydrotreating catalyst and FC-32A hydrocracking catalyst in the diesel hydrotreating modification unit.The hydrogenation denitrification ability of FF-36 can match with FC-32A at the reaction temperature.FC-32A has the ability to crack down heavy components with obvious priority,the ring-opening selectivity and the capability to improve significantly diesel cetane number.The industrial calibration results show that the sulfur contents and nitrogen contents in gasoline,light diesel oil and diesel are all less than 10 ppm,the desulfurization and denitrification rates of gasoline are 98% and 99% respectively,that of light diesel both are 99% and so are that of diesel,all reach the design requirements.The octane number of gasoline,and the cetane number and index of diesel oil meet the design requirements.

Key words: FF-36; FC-32A; desulfurization rate; denitrification rate

随着国家对环保的要求越来越高,针对燃料油如汽柴油的 S、N 含量提出更严格的标准,目前的汽柴油等燃料油已经无法满足日益严苛的环保要求,2015 年 6 月,中石油克拉玛依石化有限责任公司在原装置的基础上又新增了一个加氢裂化反应器,新更换精制催化剂 FF-36 和裂化催化剂 FC-32A,改造后的装置生产能力为 90×10^4 t/a,本文中介绍了该组催化剂的工业应用情况。

1　加氢精制 FF-36 催化剂和加氢裂化 FC-32A 催化剂的开工

1.1　催化剂装填

加氢精制反应器装入 FF-36 精制催化剂总计 48.68 t,装填体积 60.85 m^3,平均装填密度 0.8 t/m^3;加氢改质反应器装入 FC-32A 催化剂总计 44.96 t,精制催化剂 FF-36 总计 9.62 t。装填体积 67.52 m^3,平均装填密度 0.81 t/m^3。催化剂装填情况见表 1、表 2,催化剂主要物化性质见表 3。

表 1　精制反应器催化剂装填情况

位置	型号或规格	高度/mm	体积/m^3	一次装入量/t	装填密度/(t·m^{-3})
上床层	HPT-01G	300	2.12	1.06	0.500
	HPT-01H	500	3.54	1.77	0.500
	HPS-02	1000	7.07	4.31	0.610
	FF-36	1810	15.81	12.79	0.809
中床层	FF-36	2860	22.26	18.19	0.817
下床层	FF-36	4350	30.70	23.90	0.778

表 2　裂化反应器催化剂装填情况

位置	型号或规格	高度/mm	体积/m^3	一次装入量/t	装填密度/(t·m^{-3})
第一床层	FC-32A	2600	18.40	14.70	0.800
第二床层	FC-32A	2860	18.30	15.15	0.828
第三床层	FC-32A	2570	19.41	15.40	0.793
第四床层	FF-36	1720	12.21	9.65	0.790

收稿日期:2017-12-26;**修回日期**:2018-04-27
作者简介:雷涛(1982-),男,硕士,工程师,从事加氢工艺管理工作,通讯联系人,0990-6991999,leitksh@petrochina.com.cn。

表 3　催化剂主要物化性质

催化剂	HPT-01G	HPT-01H	HPS-02	FF-36	FC-32A
化学组成(质量分数)/%					
MoO_3	~11.0	~11.0	7.0~11.0	23.0~26.0	15.0~19.0
NiO	1.0~2.5	1.0~3.5	2.0~4.0	3.7~4.2	5.0~6.0
孔容/($mL\cdot g^{-1}$)	≥0.7	≥0.5	≥0.55	≥0.32	>0.32
比表面/($m^2\cdot g^{-1}$)	110~145	≥150	≥320	≥160	>240
形状	五叶轮	五叶轮	三叶草	三叶草条	圆柱条
外径/mm	5.5~6.5	3.5~4.5	1.5~2.5	1.0~1.3	1.5~1.7
长度/mm				2~8	3~8
装填密度/($g\cdot cm^{-3}$)	0.50	0.50	0.65~0.75	0.80	0.81
压碎强度/($N\cdot cm^{-1}$)	≥20	≥20	≥15	≥180	>160

1.2　催化剂硫化

1.2.1　硫化目的

保护剂、FF-36 精制剂和 FC-32A 催化剂的活性金属组分(Mo、Ni)是以氧化态形式存在的,这些氧化态的金属组分在加氢精制和加氢改质过程中的活性较低,只有当其转化为硫化态时才有较高的活性。催化剂硫化的目的就是把活性金属由氧化态转化为硫化态。常用的硫化剂有 CS_2、$C_2H_6S_2$(DMDS)。

1.2.2　硫化剂用量

催化剂及硫化剂实际用量情况见表 4。FF-36 精制剂和 FC-32A 催化剂活性金属组分为 MoO_3 和 NiO。催化剂所用的硫化剂是 CS_2,密度为 1.06 kg/L,在硫化过程中,这些金属氧化物与硫化剂(CS_2)和氢气在一定条件下发生如下主要化学反应:

$$CS_2 + 4H_2 = 2H_2S + CH_4$$

$$MoO_3 + 2H_2S + H_2 = MoS_2 + 3H_2O$$

$$3NiO + 2H_2S + H_2 = Ni_3S_2 + 3H_2O$$

表 4　催化剂及硫化剂实际用量情况　　t

催化剂名称	HPT-01G	HPT-01H	HPS-02	FF-36	FC-32A
催化剂实际装填量	1.06	1.77	4.31	64.53	45.25
硫化催化剂所需 CS_2 量	0.07	0.13	0.32	10.03	5.60
硫化催化剂所生成水量	0.046	0.047	0.041	0.102	0.078
CS_2 量	0.08	0.15	0.31	10.38	6.07
生成水量	0.05	0.09	0.22	6.94	3.88
总硫 CS_2 量			16.15		
总生成水量			11.18		

根据上述化学反应方程式及保护剂、FF-36 精制剂和 FC-32A 改质剂中活性金属组分含量,可计算出装填重量催化剂硫化完全时所需硫化剂的理论量和生成水的理论量。考虑到催化剂硫化过程中损失等因素,因此硫化剂 CS_2 准备量应为理论量的 1.5 倍,即:

$$CS_2\ 实际用量 = 16.15\ t \times 1.5 = 24.22\ t$$

$$理论生成水量 = 11.18\ t$$

1.2.3　硫化的初始条件

高分压力 7.5 MPa,循环氢体积分数>85%,入口循环氢量全量循环,反应器入口温度 160℃。

1.2.4　硫化工艺流程

催化剂硫化工艺流程见图 1,原料油自装置外罐区由泵送至装置界区,经原料油过滤器过滤后进入滤后原料油缓冲罐,再由反应进料泵抽出升压后与混合氢混合[1],先与加氢改质反应产物进行换热,再经反应进料加热炉加热至要求温度,依次流经加氢精制反应器和加氢改质反应器。在精制反应器中,原料油和氢气在催化剂的作用下进行加氢脱硫、脱氮、烯烃饱和等反应。在改质反应器中,原料油和氢气在催化剂作用下进行缓和加氢裂化和开环反应[2]。

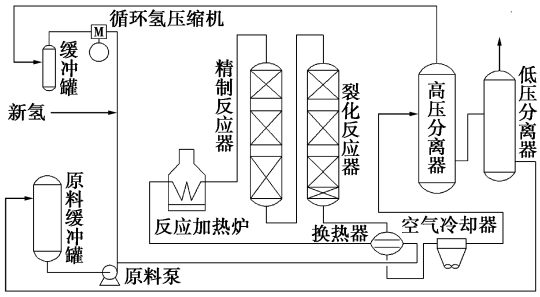

图 1　催化剂硫化流程

从加氢改质反应器出来的反应产物依次流经反应产物与混氢油换热器、反应产物与低分油换热器和反应产物与混氢油换热器,与混氢原料油、低分油换热后,经反应产物空冷器冷却至 50℃进入高压分离器,在高压分离器中进行气、油、水三相分离。高压分离器出来的气相为循环氢,经过循环氢脱硫塔脱硫后经循环氢压缩机重新升压,再与经新氢压缩机压缩后的新氢混合,作为混合氢返回反应系统。高压分离器出来的油相送至低压分离器进行再次分离,低分油经过循环线返回原料缓冲罐。

1.2.5　催化剂硫化升温曲线

实际硫化时间比理论硫化时间长,为 59 h,由于在 290℃恒温硫化时,床层有一瞬时温度迅速升高,见图 2,采取降低精制反应器入口温度到 280℃,待温度平稳后,继续升温至 290℃恒温硫化,从硫化剂用量和生成水量的比较结果表明,基本达到硫化的预期效果。催化剂硫化阶段的技术指标见表 5。

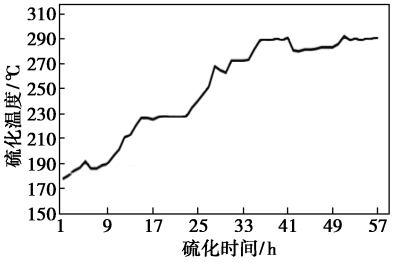

图 2　催化剂实际硫化升温曲线

表 5　催化剂硫化阶段的技术指标

硫化阶段	升温速度及技术指标	循环氢中硫化氢体积分数/%
180~230℃升温阶段	≯10℃/h,硫化氢穿透之前,床层任一点温度不得超过 230℃	01~05
230℃恒温阶段	恒温时间≮8 h	01~05
230~315℃升温阶段	≯8℃/h。第三床层温升≯5℃	05~1.0
315℃恒温阶段	恒温时间≮8 h	10~1.5

2　催化剂的初活稳定

刚经过氢活化处理的催化剂具有较高的活性,如果这时与劣质的原料特别是二次加工馏分油如焦化柴油接触,则催化剂表面积炭的速度会加快,导致新鲜催化剂的失活速度加快[3]。为了使催化剂的活性稳定在较高的水平上,催化剂在运转初期应用能使催化剂积炭速度减慢的直馏柴油(终馏点 <365℃,硫含量大于 2 000 μg/g,溴价小于 5 g/100 g)运转 48 h 以上。

加氢精制 FF-36 催化剂和加氢裂化 FC-32A 催化剂硫化结束后,调整硫化剂注入速率,控制循环氢中硫化氢体积分数为 0.3%。以 20℃/h 的速率将反应器入口降温至 250℃,将低分油引入分馏塔(分馏塔在此之前已开起来),同时以正常的进料量引直柴进装置,催化剂转入初活运转[4]。初活运转时间 48 h。完成催化剂的初活稳定过程。稳定期间可通过适当调整反应器入口温度和各床层冷氢开度,控制每个裂化催化剂床层温升在 4~8℃。

3　装置进正常生产原料过程

(1)初活稳定过程结束后,反应器入口温度提前降低 5~15℃,开始换进 25%焦化柴油,稳定 24 h。待换入 25%焦化柴油 3 h 系统稳定后可通过适当调整反应器入口温度和各床层冷氢开度,控制每个裂化催化剂床层温升在 4~8℃。

(2)换入 50%焦柴稳定 24 h 后,反应器入口温度提前降低 5~15℃,开始换进 100%焦化柴油,稳定 24 h。待换入 100%焦化柴油 3 h 系统稳定后可通过适当调整反应器入口温度和各床层冷氢开度,控制每个裂化催化剂床层温升,使之在允许的范围内。

(3)在分步换进原料油和正常生产过程中,若任一反应器床层温度超过正常操作温度 30℃,则应按紧急情况处理[5]。

(4)平稳换进原料油并将处理量提到设计进量后,根据产品质量要求调整反应温度,装置进入正常生产状态。

4　催化剂活性标定

为了检验装置的实际加工能力、收率、能耗、各动静设备运行情况以及产品质量情况,对装置以后的操作调整优化和技术改造提供依据,于 2016 年 8 月 16 日 10:00—2016 年 8 月 19 日 10:00 对装置进行了为期 72 h 标定。主要操作条件见表 6,原料及产品性质见表 7,物料平衡见表 8。

表 6　标定时的工艺操作条件

项目	操作参数	项目	操作参数
原料油量/($t\cdot h^{-1}$)	117	裂化反应器平均温度/℃	385
精制反应器入口温度/℃	342.8	体积空速/h^{-1}	2.03
氢油比	447	裂化反应器入口压力/MPa	7.49
精制反应器平均温度/℃	374	裂化反应器总温升/℃	5
体积空速/h^{-1}	1.70	裂化反应器出口温度/℃	388
精制反应器入口压力/MPa	7.67	裂化反应器入口氢分压/MPa	7.49
精制反应器总温升/℃	42.45	裂化反应器总压降/MPa	0.08
精制反应器出口温度/℃	386	高分压力/MPa	7.2
精制反应器的总压降/MPa	0.16	新氢耗量/m^3	9500
裂化反应器入温度/℃	382.6		

表7 原料及产品质量

油品名称	原料	汽油	轻柴油	柴油
密度(20℃)/(g·cm^{-3})	844.7	737.7	813.4	837.7
初馏点/℃	171.5	43.0	173.5	233.0
10%/℃	221.5	83.5	192.0	258.0
30%/℃	264.0	107.5	204.5	284.0
50%/℃	292.0	120.5	220.5	304.5
70%/℃	319.5	131.0	239.5	326.5
90%/℃	356	145	269	358
100%/℃	378	166	303	368
硫/(μg·g^{-1})	477.4	10.7	<1	<1
氮/(μg·g^{-1})	980	<1	<1	1.13
碘值/[g·(100 g)$^{-1}$]	24.98	—	0.47	0.69
凝点/℃	-5	—	<-40	-5
冷虑点/℃	0	—	-37	0
色度(ASTM D1500)	5.5	—	<0.5	1.0
十六烷指数	52.1	—	47	60.7

表8 物料平衡

项目	标定数据	
	数量/(t·h^{-1})	比例/%
进料		
焦化+直馏柴油	117	117
新氢	0.85	0.72
合计	117.85	100
出料		
汽油	5.7	5.07
轻柴	28.24	23.98
柴油	83	70.48
低分气	0.08	0.07
酸性气体	0.37	0.31
轻烃	0.1	0.08
损失量	0.01	0.001
合计	117.85	100

5 结论

(1)工业应用表明,加氢精制催化剂FF-36加氢活性好,脱硫、脱氮及芳烃饱和能力极强[6],脱硫率达99.90%,脱氮率为99.80%,产品汽油、轻柴及柴油S含量均在10^{-6} g/g以下,加氢裂化催化剂中油选择性好,干气产率低,柴油收率高,十六烷值高,色号≤1,满足国Ⅴ柴油标准。

(2)液相收率为99.23%,其中汽油的收率为5.10%,轻柴的收率为24.14%,柴油的液相收率为70.94%,显示出加氢裂化催化剂FC-32A中油选择性好,加氢裂化活性强。

(3)本装置的中压加氢裂化装置通过选择适宜的加氢精制催化剂、加氢裂化催化剂和优化调整生产方案,加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂温度匹配性好,使产品质量大幅度提高,从而提高了装置的运行效率。

(4)克拉玛依石化0.9 Mt/a加氢裂化装置开车过程中对FF-36/FC-32A级配体系预硫化时采用的湿法硫化方法可以满足装置的生产要求,硫化效果良好。

参考文献

[1] 李高峰,王文婷.预硫化加氢催化剂在加氢改质装置上的工业应用[C]//全国工业催化技术及应用年会论文集.西安:西北化工研究院,2005:148-152.

[2] 徐春明,杨朝合.石油炼制工程[M].北京:石油工业出版社,2009:399.

[3] 李大东.加氢处理工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2004:618.

[4] 金德浩,刘建晖,申涛.加氢裂化装置技术问答[M].北京:中国石化出版社,2005.

[5] 马志军,徐勤勇,刘政伟.加氢裂化催化剂湿法硫化的应用及效果[J].石油化工技术与经济,2013,29(4):44-47.

[6] 柳荣,杜艳泽,王凤来,等.FC-32加氢裂化催化剂性能特点及工业应用[J].炼油技术与工程,2011,41(9):44-46.■

欢迎浏览《现代化工》网站 http://www.xdhg.com.cn