

预硫化型 FF-66/FC-20 催化剂 组合应用生产国 VI 低凝柴油

潘登*, 杨乾坚, 常安, 刘磊

(中国石油玉门油田分公司炼油化工总厂, 甘肃 玉门 735200)

摘要:为实现柴油产品质量升级,选择抚顺石油化工研究院研制的新一代加氢精制催化剂 FF-66 替换原加氢精制催化剂 FF-36,与加氢裂化催化剂 FC-20 组合使用生产国 VI 低凝柴油。结果表明,采用 FF-66/FC-20 组合催化剂处理催化柴油、焦化汽油和直馏柴油组成的混合原料(平均硫含量为 2 742 $\mu\text{g/g}$),标定工况下的柴油产品硫含量降低至 4.5 $\mu\text{g/g}$,氮含量降低至 0.35 $\mu\text{g/g}$,多环芳烃质量分数降低至 3.3%,十六烷值提高了 3.5 个单位,凝点降至 -24°C 。说明 FF-66/FC-20 催化剂活性匹配良好,具有优异的脱硫、脱氮性能和十六烷值增值能力,能够满足柴油加氢改质异构降凝装置生产国 VI 低凝柴油的需求。

关键词:预硫化;FF-66;FC-20;国 VI 标准;低凝柴油;联合应用

中图分类号:TE-624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0226-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.05.046

Combined application of pre-vulcanized type FF-66/FC-20 catalyst to produce low pour point diesel oil meeting China's national VI standard

PAN Deng*, YANG Qian-jian, CHANG An, LIU Lei

(Refining and Chemical Complex, PetroChina Yumen Oilfield Company, Yumen 735200, China)

Abstract: In order to upgrade the quality of diesel products, FF-66, a new generation hydrofining catalyst developed by Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, is selected to replace previous FF-36 hydrofining catalyst, and is used jointly with hydrocracking catalyst FC-20 to produce low pour point diesel oil meeting China's national VI standard. Results show when the mixing feedstocks composing of catalytic diesel oil, coking gasoline and straight run diesel oil, with an average sulfur content of 2,742 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, is treated by FF-66/FC-20 composite catalyst under calibration conditions, the sulfur content of diesel product drops to 4.5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, the nitrogen content drops to 0.35 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, polycyclic aromatic hydrocarbon content drops to 3.3%, the cetane number increases by 3.5 units, and the condensation point decreases to -25°C . It is indicated that FF-66/FC-20 catalyst has good activity matching, excellent desulfurization and denitrification performance and cetane value-added ability, over which low pour point diesel meeting China's national VI standard can be produced in diesel hydrotreating and upgrading isomerization pour point reduction unit.

Key words: pre-vulcanized; FF-66; FC-20; China's national VI standard; low pour point diesel; combined application

随着我国环保法规的日趋严格和不断完善,柴油产品质量升级势在必行^[1-3]。玉门油田炼油化工总厂 50 万 t/a 柴油加氢改质异构降凝装置(简称柴油改质装置)由华东勘测设计研究院设计,采用抚顺石油化工研究院(简称 FRIPP)开发的 FHI(劣质柴油加氢改质异构降凝工艺)技术,以催化柴油、焦化汽油和直馏柴油为加工原料。为实现柴油产品质量升级,生产满足国 VI 排放标准的清洁低凝柴油,柴油改质装置选择了 FRIPP 研制的新一代加氢精制催化剂 FF-66 替换原加氢精制催化剂 FF-36,与加氢裂化催化剂 FC-20 组合生产不同型号的国 VI 低凝柴油。柴油改质装置于 2019 年大修期间对催化剂进行了更换,换剂开工 3 个月

后对装置进行了为期 72 h 的标定,本文中主要结合预硫化型催化剂标定结果和装置实际生产运行状况,介绍了 FF-66/FC-20 组合催化剂生产国 VI 低凝柴油的工业应用情况。

1 催化剂装填及活化

1.1 催化剂性质

FRIPP 研制的催化剂 FF-66 以 Mo-Ni 为催化剂活性金属组分,载体采用特种氢氧化铝材料制备,通过改进金属分散技术和催化剂活化技术,使得催化剂表面的镍铝原子数量更高,硫化后有利于形成 Ni-Mo-S 活性相,并具有较为适宜的酸性质和金属载体相互作用,有利于提高催化剂性能。相比于同

收稿日期:2020-06-08;修回日期:2021-03-07

作者简介:潘登(1988-),男,硕士,工程师,主要从事加氢装置生产工艺技术管理工作,通讯联系人,ymyangqianjian@163.com。

系列前几代催化剂,新研制的 FF-66 堆积密度大幅下降,采购成本更低,价格优势明显^[4-5]。FRIPP 研制的催化剂 FC-20 以 W-Ni 为加氢组分,以小晶粒改性 β 分子筛和纳米无定形硅铝为主要酸性裂化组分,具有加氢性能好、裂化活性适宜、异构性能强等特点,已广泛应用于生产符合环保标准要求的低凝点清洁柴油^[6-7]。表 1 为 FF-66、FC-20 及其他催化剂的物化性质。

表 1 催化剂及保护剂物化性质

催化剂	保护剂		捕硅剂 FHRS-1	加氢 精制剂 FF-66	加氢 裂化剂 FC-20
	FZC-105	FZC-106			
金属活性组分	Mo-Ni	Mo-Ni	W-Mo-Ni	Mo-Ni	W-Ni
外观形状	四叶轮	四叶轮	三叶草条	三叶草条	圆柱条
孔容/(mL·g ⁻¹)	≥0.70	≥0.70	≥0.50	≥0.35	≥0.30
比表面/(m ² ·g ⁻¹)	100~125	110~145	≥300	≥170	≥180
颗粒直径/mm	4.8~5.5	2.8~3.5	1.5~2.5	1.0~1.4	1.5~1.7
堆积密度/ (g·cm ⁻³)	0.43~ 0.52	0.43~ 0.52	0.65~ 0.75	0.75~ 0.85	0.88~ 0.96
压碎强度/ (N·cm ⁻¹)	>50	>50	≥150	≥150	≥185

1.2 催化剂装填

催化剂在反应器中的装填情况至关重要,装填质量的好坏直接影响着催化剂床层的物料分布和压降,甚至会影响到催化剂的反应性能和使用寿命。柴油改质装置采用单段双剂串联加氢一次通过的工艺流程^[8-10],原料油经反应进料泵增压后与氢气在混氢点混合,随后先与反应产物进行换热,再进入反应进料加热炉加热至反应所需温度,依次流经加氢精制反应器和改质降凝反应器完成反应。加氢精制反应器 R-501 内装填 FRIPP 开发的 FZC 加氢保护剂、捕硅剂 FHRS-1 和加氢精制剂 FF-66,改质降凝反应器 R-502 上床层装填再生的加氢裂化剂 FC-20,下床层补充少量后精制剂 FF-66。催化剂均为器外预硫化型催化剂,装填方式均为普通装填,由专业催化剂剂公司完成催化剂装填,具体催化剂装填数据见表 2。由表 2 可以看出,R-501 内装填精制催化剂 FF-66 总计 42.68 t,R-502 内装填裂化催化剂 FC-20 总计 45.05 t,后精制剂 FF-66 为 5.01 t。R-501 和 R-502 中装填加氢精制催化剂 FF-66 共计为 47.69 t。

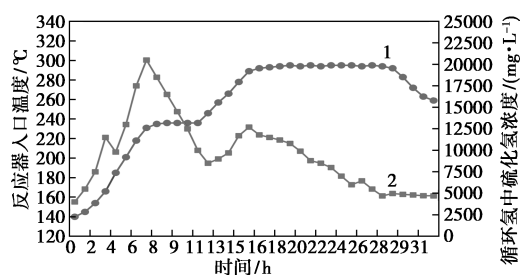
表 2 加氢精制反应器装填参数

反应器	催化剂 型号	装填体积/m ³		装填质量/t		装填密度/ (t·m ⁻³)	
		上床层	下床层	上床层	下床层	上床层	下床层
R-501	FZC-105	1.41		0.48		0.34	
	FZC-106	2.23		1.17		0.53	
	FHRS-1	1.77		1.39		0.78	
	FF-66	14.36	28.08	14.51	28.17	1.01	1.01
R-502	FC-20	22.10	20.69	22.75	22.30	1.03	1.09
	FF-66		5.03		5.01		1.00

1.3 催化剂升温活化

器外预硫化技术是将氧化态催化剂在装填前进行预硫化处理的工艺技术,在催化剂孔隙内填充硫化物和保护性溶剂,使得氧化态催化剂转变为器外预硫化催化剂^[11-13]。相比于传统的氧化型催化剂,经处理后器外预硫化型催化剂不易吸潮,因此使用前无需进行催化剂干燥,且装填后无需注入硫化剂,可直接匀速升温直至引入开工活化油,开工过程中较以往使用氧化态催化剂开工缩短了 36 h 的开工时间。

反应器入口温度升至 140℃,系统压力升至 7.2 MPa,反应系统氢气循环量控制在 35 000 m³/h,系统引干点不大于 350℃的直馏柴油进行催化剂活化。催化剂活化升温曲线及循环氢中硫化氢浓度见图 1。



1—反应器入口温度;2—循环氢中硫化氢浓度

图 1 催化剂活化温度控制曲线

由图 1 可知随着反应温度的升高,附着在催化剂上的硫以硫化氢的形式释放,同时催化剂与硫化氢反应生成硫化态催化剂,系统 230℃ 以前硫化氢释放速度大于硫化氢消耗速度,系统中硫化氢浓度快速上升至 22 500 mg/L。230℃ 恒温期间低温硫释放完成,而硫化氢消耗速度过快,导致系统中硫化氢浓度迅速下降至 8 000 mg/L。随着系统继续升温,

催化剂上附着的高温硫开始释放,而催化剂硫化速度放缓,系统中硫化氢浓度再次上升至 12 500 mg/L。系统进入 300℃ 恒温期间,由于催化剂预硫化附着的硫全部释放,而催化剂持续硫化消耗硫化氢,循环氢中硫化氢浓度下降至 5 000 mg/L 直至催化剂硫化结束,硫化氢浓度稳定在 5 000 mg/L,系统降温至 260℃ 切换新鲜进料。

2 装置标定及运行情况

为全面了解柴油改质装置大修后的运行水平,摸清装置操作参数、产品收率、能耗、设备运行效率以及催化剂性能情况,为装置后续实施优化运行、技术攻关、节能降耗等提供参考数据资料,该装置于 2019 年 11 月 13 日—11 月 16 日期间进行了为期 72 h 标定,装置生产-20[#]低凝柴油。

2.1 原料性质

标定期间装置加工原料催化柴油、焦化汽油和直馏柴油质量分数分别为 38.86%、9.16% 和 51.98%。混合原料的主要性质见表 3。由表 3 可以看出,混合原料标定期间的性质指标基本与设计指标持平。原料油硫含量均值为 2 742 μg/g,略高于设计值;氮含量均值为 576 μg/g,低于设计指标 973 μg/g;密度、凝点和十六烷值均处于设计指标内。

表 3 混合原料的主要性质

分析项目	第一天	第二天	第三天	设计值
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	845.6	848.1	844.3	848.0
馏程/℃				
HK/10%	61.0/ 166.0	60.5/ 168.0	62.0/ 167.5	64.0/ 147.0
30%/50%	227.5/ 276.5	229.0/ 275.0	228.5/ 277.0	219.0/ 258.0
70%/90%	317.0/ 343.5	315.0/ 345.5	316.0/ 344.5	305.0/ 341.0
95%/KK	356.0/ 368.0	357.0/ 367.0	355.5/ 367.5	358.0/ 365.0
硫含量/(μg·g ⁻¹)	2763	2665	2798	2503
氮含量/(μg·g ⁻¹)	588	579	562	973
凝点/℃	-2	-3	-4	-5
十六烷值	48.0	48.5	48.2	42
ω(多环芳烃)/%	22.6	23.1	22.3	

2.2 主要操作条件

柴油改质装置设计处理量为 60 t/h,标定期间

的实际进料量为 55 t/h,装置负荷为 93.3%。标定期间加氢精制反应器 R-501 和改质降凝反应器 R-502 的主要操作条件见表 4。由表 4 可以看出,R-501 和 R-502 的反应温度、反应压力、氢油比和体积空速等主要操作参数均控制在设计指标范围内。由于催化剂使用初期的活性较强,标定期间反应器入口温度维持在相对较低水平,R-501 入口温度约为 310℃,R-502 入口温度约为 360℃。与上周期催化剂使用初期 2016 年标定数据相比,R-501 入口温度从 2016 年的 328℃ 降低至 310℃,降低了 18℃,R-502 入口温度与上周期基本持平。说明 FF-66 催化剂较上周期使用的 FF-36 使用初期活性较高,性能更优异,原料油在 R-501 入口温度较低条件下所达到的加氢深度即可生产满足国 VI 标准的-20[#]低凝柴油。

表 4 标定期间的主要操作参数

项目	第一天		第二天		第三天		设计值
	2016年	2019年	2016年	2019年	2016年	2019年	
进料量/ (t·h ⁻¹)	50	55	51	56	50	56	60
氢油比	605	596	610	585	615	591	≥500
R-501 入口/ 出口温度/ ℃	328/ 368	310/ 362	328/ 366	311/ 364	330/ 371	310/ 363	350/ 386
R-502 入口/ 出口温度/ ℃	358/ 376	359/ 375	360/ 379	361/ 374	359/ 380	360/ 376	383/ 392
R-501 体积 空速/h ⁻¹	1.46	1.62	1.47	1.63	1.46	1.62	1.70
R-502 体积 空速/h ⁻¹	1.39	1.56	1.40	1.57	1.39	1.57	1.70

2.3 产品性质

表 5 为标定期间精制柴油产品的主要性质。从表 5 可以看出,反应后的混合原料硫含量均值从 2 742 μg/g 降低至 4.5 μg/g,氮含量均值从 576 μg/g 降低至 0.35 μg/g,脱硫率和脱氮率分别为 99.84% 和 99.94%,脱硫脱氮效果较好。多环芳烃平均质量分数从 22.6% 降低至 3.3%,平均十六烷值从 48.2 提高到 51.7,提高了 3.5 个单位,凝点从-2℃ 降至-24℃,达到了国 VI 标准-20[#]低凝柴油排放要求。

表 5 标定期间的精制柴油产品性质

分析项目	第一天	第二天	第三天	设计值
密度(20℃)/ (kg·m ⁻³)	825.9	828.2	827.5	831.0
馏程/℃				
HK/10%	170.0/199.5	169.0/200.0	172.0/201.0	170/195
30%/50%	219.5/253.0	220.0/253.5	219.0/252.5	/235
70%/90%	288.0/321.5	289.0/322.0	289.5/323.5	/328
95%/KK	332.5/343.5	330.5/342.0	334.0/344.5	≤363/
硫含量/(μg·g ⁻¹)	4.3	4.9	4.5	≤10
氮含量/(μg·g ⁻¹)	0.32	0.35	0.33	
闭口闪点/℃	64	65	64	
凝点/℃	-24	-25	-25	
十六烷值	51.5	51.9	51.7	≥49
ω(多环芳烃)/%	3.3	3.2	3.5	≤7.0

2.4 物料平衡数据

表 6 为标定期间的装置物料平衡数据。从表 6 可以看出,柴油改质装置在标定期间的物料平衡情况较好。由于装置执行低凝柴油生产方案,原料油在催化剂 FC-20 作用下发生了适度的加氢裂化反应,且催化剂使用初期活性较高,使得石脑油收率较高。石脑油的标定收率为 26.15%,略高于设计收率 24.27%。外排污油主要为原料油过滤器自动反冲洗污油,低分气、干气和损失均控制在设计指标范围内。

表 6 标定期间的物料平衡情况

项目	标定值		设计值	
	流量/(t·h ⁻¹)	比例/%	流量/(t·h ⁻¹)	比例/%
入方				
直馏柴油	28.59	50.37	37.06	60.47
催化柴油	21.57	38	15.77	25.74
焦化汽油	5.04	8.88	6.62	10.81
新氢进料	1.56	2.75	1.83	2.98
合计	56.75	100	61.28	100
出方				
低凝柴油	40.80	71.9	44.95	73.35
石脑油	14.84	26.15	14.87	24.27
低分气	0.37	0.65	0.52	0.85
干气	0.66	1.11	0.81	1.32
污油	0.05	0.08	0.04	0.06
损失	0.06	0.11	0.09	0.15
合计	56.78	100	61.28	100

3 结论

(1) 器外预硫化型 FF-66/FC-20 催化剂在玉门炼化总厂 50 万 t/a 柴油改质装置的应用是成功的,相比于传统氧化型催化剂,器外预硫化型催化剂开工过程更加简单,不需要对催化剂进行干燥,缩短了 36 h 的装置开工时间。

(2) 从 FF-66/FC-20 催化剂的标定结果和工业应用情况来看,该组合催化剂活性匹配良好,具有较高的脱硫、脱氮性能和十六烷值增值能力,较好地满足了柴油改质装置生产国 VI 标准低凝柴油的需求。在标定工况下,柴油平均硫含量从 2 742 μg/g 降低至 4.5 μg/g,氮含量均值从 576 μg/g 降低至 0.35 μg/g,多环芳烃平均质量分数从 22.6%降低至 3.3%,十六烷值提高了 3.5 个单位,凝点从 -2℃ 降至 -24℃。

参考文献

- [1] 孙磊. 炼油企业柴油质量升级方案及实施效果[J]. 石油炼制与化工, 2018, 49(10): 25-32.
- [2] 王健, 张阳, 储宇, 等. 柴油产品质量升级方案探讨[J]. 当代化工, 2018, 47(3): 635-638.
- [3] 任研研, 李文建, 周保江, 等. 柴油加氢装置国 VI 柴油质量升级措施及效果分析[J]. 中外能源, 2018, 23(2): 72-77.
- [4] 姜维. FF-26 及 FF-66 精制剂在加氢裂化装置中应用比较[J]. 炼油技术与工程, 2019, 49(4): 38-43.
- [5] 石培华, 杨占林, 唐兆吉, 等. FF-66 催化剂在天津分公司的工业应用[J]. 当代石油石化, 2018, 26(9): 34-38.
- [6] 杜艳泽, 石培华, 石友良, 等. FC-20 加氢裂化催化剂的性能研究及工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(3): 55-61.
- [7] 杜艳泽, 张晓萍, 刘昶, 等. FC-20 多产低凝清洁柴油加氢裂化催化剂的研制[J]. 当代石油石化, 2014, 22(1): 16-21.
- [8] 刘昶, 孟祥兰, 郝文月, 等. FRIPP 生产清洁低凝柴油加氢技术开发与应用[J]. 当代石油石化, 2015, 23(8): 4-9, 28.
- [9] 雷涛, 马福利, 胡建忠, 等. FF-36/FC-32A 组合催化剂在加氢改质装置上的应用[J]. 现代化工, 2018, 38(7): 183-186.
- [10] 孟勇新, 任亮, 董松涛, 等. 柴油加氢改质降凝技术的开发及工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(4): 36-40.
- [11] 杨绍平. 加氢催化剂预硫化技术分析[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(11): 96, 123.
- [12] 董福华, 郝彬彬. 加氢催化剂预硫化技术现状分析[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(8): 53, 66.
- [13] 彭雪峰, 于海斌, 宋国良, 等. 器外预硫化型加氢催化剂的制备与性能研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(11): 78-81. ■