

FF-66/FC-52 组合催化剂在柴油加氢改质装置上的应用

辛丁业*, 马晓伟, 郭 斐, 焦志锋

(中石油克拉玛依石化有限责任公司, 新疆 克拉玛依 834003)

摘要:分析了FF-66及FC-52型催化剂在某公司1.5 Mt/a柴油加氢改质装置上的应用情况。工业应用表明,在反应压力11.5 MPa、精制床层平均温度360℃、裂化床层平均温度369℃的条件下,产品柴油硫、氮质量含量均小于2.0 μg/g,石脑油收率由14.5%增加至32.9%,产品柴油收率由50.9%下降至39.4%,装置柴汽比由3.22下降至1.20。FF-66、FC-52催化剂具有优异的加氢脱硫、脱氮活性和较高的石脑油产品选择性。该催化剂级配体系的成功应用,可以为同类装置制定油品质量升级及降低柴汽比方案提供一定的借鉴意义。

关键词:加氢改质;FF-66;FC-52;催化剂

中图分类号:TE-6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)10-0224-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.10.046

Application of FF-66/FC-52 combined catalyst in diesel oil hydrogenation upgrading unit

XIN Ding-ye*, MA Xiao-wei, GUO Fei, JIAO Zhi-feng

(PetroChina Karamay Petrochemical Co., Ltd., Karamay 834003, China)

Abstract:The application situation of FF-66/FC-52 combined catalysts developed by FRIPP in the 1.5 million t/a diesel oil hydrogenation upgrading unit of PetroChina Karamay Petrochemical Co., Ltd. is analyzed. Practical industrial application of the combined catalysts shows that the mass contents of sulfur and nitrogen in product diesel are both less than 2.0 μg·g⁻¹, naphtha yield increases from 14.5% to 32.9%, product diesel yield decreases from 50.9% to 39.4%, and the yield ratio of diesel-gasoline decreases from 3.22 to 1.20 under the conditions that reaction pressure is 11.5 MPa, average temperature of refining reactor is at 360℃, and average temperature of cracking reactor is at 369℃. FF-66/FC-52 catalysts have excellent hydrodesulfurization and denitrification activities, and high naphtha product selectivity. The successful application of catalyst grading system can provide a certain reference for formulating schemes to upgrade oil quality and reduce diesel-gas ratio for similar units.

Key words:hydrogenation upgrading; FF-66; FC-52; catalyst

随着环保法规日趋严格、国内经济增速放缓及清洁可替代能源的发展影响,国内汽柴油市场将呈现2个变化特点。首先,受环保意识增强及相关法规不断完善,车用燃料的清洁化已成为炼厂发展的必然趋势。其次,受经济增速放缓影响,国内柴油消费量明显放缓,汽油需求的增幅逐步高于柴油,柴汽比需求预计将于2030年降至1.28^[1-3]。

面对油品质量升级及降低柴汽比的双重要求,各炼厂柴油加氢改质装置将面临越来越大的运行压力。基于上述现状,本文中针对中石油克拉玛依石化有限责任公司(克石化公司)国VI油品质量升级过程中,1.5 Mt/a柴油加氢改质装置的催化剂选型及运行数据进行总结分析,可为同类生产装置提供一定的借鉴意义。

1 装置情况

克石化公司柴油加氢改质装置,原设计加工能力1.2 Mt/a,为配合国VI油品质量升级,该装置于2018年8月扩量升级改造至1.5 Mt/a。此装置主要以催化、焦化、蒸馏柴油和部分抽出油为原料,通过中压加氢改质-中间馏分油加氢补充精制组合工艺生产优质柴油、航空煤油及轻、重石脑油。装置原则流程如图1所示。

2 催化剂简介

2.1 催化剂物性

为配合全厂汽柴油国VI标准质量升级及降低柴汽比需求,本次装置改造后选择中国石油化工股份

收稿日期:2020-11-17;修回日期:2021-07-27

作者简介:辛丁业(1988-),男,硕士,工程师,从事柴油加氢生产技术管理工作,通讯联系人,xindyksh@petrochina.com.cn。

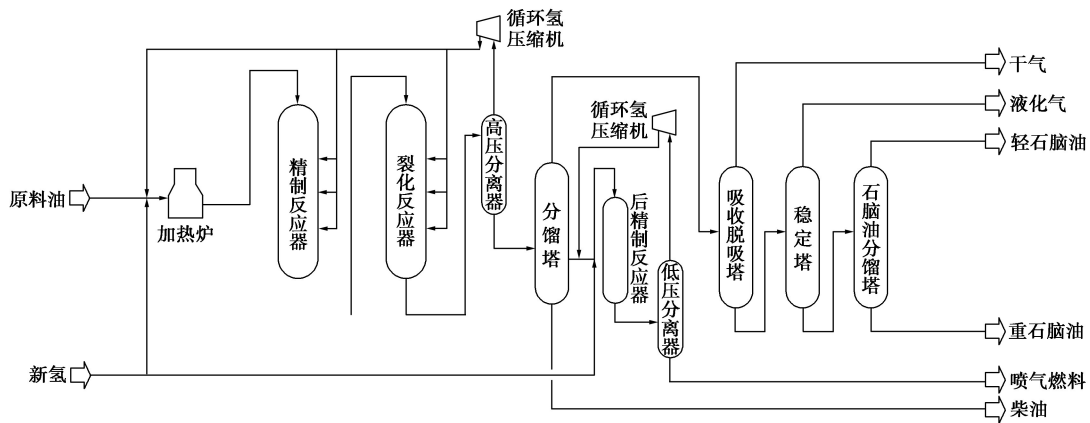


图1 改造后装置原则流程

有限公司大连石油化工研究院 (FRIPP) 最新开发的 FF-66 及 FC-52 催化剂替代原采用的 FF-36 及 FC-32 催化剂。

本次精制反应器装填的催化剂 FF-66 为 Ni-Mo 型精制剂,该催化剂与上周期采用的 FF-36 催化剂相比,具有载体孔容、比表面积大,堆积密度小的特点^[4]。新采用的裂化剂 FC-52 以高效 ASSY 分子筛为主要裂化组分,采用 Ni-Mo 金属提供加氢活性,大幅度改善了催化剂的扩散性能及高选择性。该裂化剂对原料油中的稠环芳烃组分具有优先选择性,可以实现稠环芳烃的定向转化,并最大程度保留和富集链烷烃^[5-6]。该催化剂较上周期 FC-32 裂化剂具有更大的比表面积、孔容及高的压碎强度,可以满足工业装置需求。催化剂性质见表 1。

表1 催化剂性质

项目	FF-36	FF-66	FC-32	FC-52
MoO ₃ 质量分数/%	23~26	20~24	—	—
NiO 质量分数/%	3.6~4.2	4.0~8.0	>4.5	≥4.8
WO ₃ 质量分数/%	—	—	>18%	—
孔容/(mL·g ⁻¹)	≤0.320	0.35~0.45	>0.31	>0.33
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≤160	≥170	>250	>350
堆积密度/(g·cm ⁻³)	0.86~0.96	0.75~0.85	0.85	0.65~0.76
压碎强度/(N·cm ⁻¹)	≤160	≥150	≥16	≤130

2.2 催化剂装填

反应器催化剂装填数据见表 2、表 3。由表 2 可见,加氢精制反应器共设 2 个床层,主要装填保护剂及精制剂 FF-66,其中保护剂规格选用较多,总装填量为 17.6 t,主要是考虑到上游焦化柴油中携带的有机硅、金属及焦粉含量较高,避免造成床层压降快速上升及催化剂活性下降。由表 3 可见,加氢改质

表2 精制反应器催化剂装填数据

装填物	高度/mm	体积/m ³	重量/t
床层 1			
保护剂 2	200	2.51	2.40
保护剂 3-1	300	3.77	1.60
保护剂 5	300	3.77	2.40
保护剂 8	600	7.54	4.92
FF-66	3300	41.40	28.73
φ3 瓷球	100	1.13	1.40
φ6 瓷球	200	2.26	3.20
床层 2			
φ13 瓷球	100	1.13	1.40
FF-66	7685	96.50	68.64
φ3 瓷球	200	2.26	3.20
φ6 瓷球	200	2.40	3.20
φ13 瓷球	300	4.52	6.20

表3 裂化反应器催化剂装填数据

装填物	高度/mm	体积/m ³	重量/t
床层 1			
φ13 瓷球	200	2.26	2.40
FC-52	4350	39.67	26.60
φ3 瓷球	100	1.13	1.20
φ6 瓷球	150	1.70	2.00
床层 2			
φ13 瓷球	200	2.26	2.40
FC-52	5000	45.34	30.66
φ3 瓷球	200	1.13	2.40
φ6 瓷球	200	2.26	2.60

续表

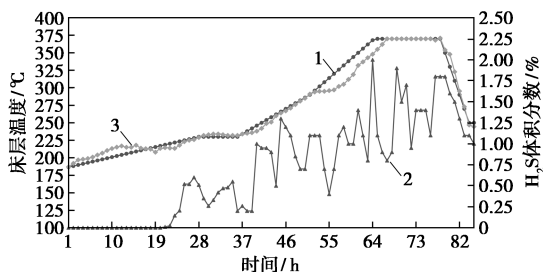
装填物	高度/mm	体积/m ³	重量/t
床层 3			
φ13 瓷球	200	2.26	2.40
FC-52	4335	39.67	27.58
φ3 瓷球	100	1.13	1.20
φ6 瓷球	150	1.70	2.00
床层 4			
φ13 瓷球	100	1.13	0.80
FC-52	3710	34.00	24.78
FF-66	1900	17.24	12.22
φ3 瓷球	200	1.13	2.10
φ6 瓷球	250	1.70	2.60
φ13 瓷球	200	2.26	3.60

反应器共设 4 个床层,其中第一、二、三床层装填裂化剂 FC-52,第四床层装填裂化剂 FC-52 及后精制剂 FF-66。2 个反应器共计装填 FF-66 催化剂 109.59 t,FF-52 催化剂 109.6 t。

3 装置开工

3.1 催化剂硫化

催化剂经干燥后,控制升温速度 3~5℃/h,平稳提升反应器入口温度至 180℃,以 1 t/h 的注入速率注入硫化剂 CS₂。注硫开始后,以 2~3℃/h 的升温速度,平稳提升精制、裂化反应器各床层温度至 230℃,通过控制硫化剂注入量,维持循环氢中硫化氢体积分数为 0.1%~0.5%,恒温硫化 8 h。完成 230℃恒温硫化后,以 2~4℃/h 的升温速度,平稳提升反应器入口温度至 370℃,继续控制硫化剂注入量,维持循环氢中硫化氢体积分数为 1.0%~2.0%恒温硫化 8 h。具体硫化过程参见图 2。



1—理论升温曲线;2—循环氢中硫化氢浓度;3—实际升温曲线

图 2 催化剂硫化曲线

硫化期间需严格监控床层温升及循环氢中硫化氢浓度,若精制床层温升超过 30℃、硫化氢含量低于相应指标,则停止升温,调整硫化剂注入速率。硫

化过程中床层升温和提高注硫量不允许同时进行,催化剂床层最高温度绝不允许超过 400℃,硫化剂注入量不允许超过规定的最大注硫量。

3.2 催化剂钝化

为避免具有较高初活性的催化剂接触原料后温升过大或快速积炭,需要对催化剂进行钝化。以不大于 25℃/h 的降温速率,降低反应器入口温度至 175℃,引低氮油建立大循环,循环量 55 t/h。启动注氨泵,以 0.4 t/h 的速率注液氨,并以 10~15℃/h 的速率提高反应器入口温度至 230℃。注液氨开始 2 h 后,开始在空冷器前注水,并监控高分酸性水中氨含量。当高分酸性水中氨质量分数达到 0.1% 时,认为氨已穿透,以不大于 15℃/h 的速率提高反应器入口温度至 310℃,调整液氨的注入速率,维持高分酸性水中氨质量分数约为 0.8%。钝化过程中,控制精制反应器裂化床层温升不大于 10℃。

3.3 切换原料油操作

钝化结束后,维持精制反应器入口温度 310℃,将裂化反应器床层入口温度降至 305℃,调整反应器床层温度,使其呈现下降的温度分布曲线。分步切换原料油,每步更换 25% 原料油,并保持总进料量不变。每次原料油切换维持时间间隔 3~4 h,同时以 2~3℃/h 的速度提高反应器入口温度。原料油切换过程中,要求循环氢中氢气体积分数不低于 85%,循环氢中硫化氢体积分数不低于 0.1%。新鲜原料油切换后,使用冷氢调节催化剂各床层的温升,使之控制在允许的范围内。

4 装置标定情况

4.1 原料及产品性质

装置于 2019 年进行了标定,由于上游焦化装置加工原油性质的变化及全厂加氢装置原料优化,装置标定期间原油性质较设计值有所不同,具体装置原料性质见表 4。从表 4 可以看出,装置实际加工原料的硫含量为 1 061 μg/g,高于设计值 (650 μg/g);氮含量为 2 210 μg/g,高于设计值 (1 000 μg/g);密度为 877 kg/m³,明显高于设计值 863 kg/m³。从油品馏程数据来看,相比设计值,实际原料馏程的 10% 点、50% 点、95% 点明显偏重。

装置标定期间的产品性质数据见表 5。由表 5 可知,原料柴油经过加氢反应后,脱硫、脱氮效果明显,产品柴油中硫、氮含量均小于 <2 μg/g,原料脱硫、脱氮率均达到 99% 以上,产品柴油十六烷值指数较原料油提高约 12 个单位。

表4 装置原料性质

项目	设计	标定
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	863	877
硫/(μg·g ⁻¹)	650	906
氮/(μg·g ⁻¹)	1000	1330
闪点(闭口)/℃	76	63.5
十六烷值指数	41.3	39.1
馏程/℃		
初馏点	144	168
10%	209	219
30%	241	246
50%	269	271
70%	299	304
90%	337	343
终馏点	365	361

表5 装置产品性质

项目	轻石脑油		重石脑油		喷气燃料		柴油	
	设计	标定	设计	标定	设计	标定	设计	标定
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.65	—	0.76	0.77	0.8	0.81	0.83	0.84
馏程/℃								
初馏点	26	22	71	71	159	162	221	163
10%	29	45	101	97	167	175	238	193
30%	31	55	105	108	172	182	250	216
50%	35	60	114	123	179	189	267	242
95%	58	74	147	157	204	240	350	335
终馏点	63	77	158	174	216	249	—	351
N/(μg·g ⁻¹)	<0.5	0.2	<0.5	0.5	<1.0	0.5	<5.0	1.6
S/(μg·g ⁻¹)	<0.5	0.3	<0.5	0.4	<1.0	1.0	<2.0	2.0
十六烷值指数	—	—	—	—	35	38	55	52

4.2 工艺操作条件

标定期间的工艺操作条件见表6。从表6可以看出,标定期间装置加工量为178.0 t/h,与改造设计值一致;反应器入口压力为11.5 MPa,稍低于改造设计值(12.0 MPa)。鉴于较高的氢油比可减缓催化剂生焦速度,延长催化剂使用周期,该装置实际氢油比控制为1 050,高于改造设计值(700)。

从反应温度标定数据来看,精制反应器入口温度为326℃,较改造设计值低6℃,床层平均温度与

表6 装置主要工艺操作条件

项目	标定值	改造设计值
进料量/(t·h ⁻¹)	178.0	178.0
反应压力/MPa	11.5	12.0
氢油体积比	1050:1	700:1
反应入口温度/℃		
精制反应器	326.0	332.0
裂化反应器	363.0	365.0
平均反应温度/℃		
精制反应器	360.0	360.0
裂化反应器	369.0	374.0
反应器温升/℃		
精制反应器	46.5	61.0
裂化反应器	31.8	41.0
分馏塔进料温度/℃	265.0	255.0
分馏塔顶压力/MPa	0.15	0.18

改造设计值相同。裂化反应器入口温度为363℃,较改造设计值低2℃,床层平均温度较改造设计值低5℃。从反应器温升数据来看,由于标定期间精制及裂化反应器温度均低于设计值,实际精制及裂化反应器温升也较设计值低,实际精制床层温升为46.5℃,低于设计值61℃,实际裂化床层温升为31.8℃,低于设计值41℃。另外,由于装置扩量改造后,反应裂化深度较大,导致石脑油收率增加,分馏塔进料温度由改造前280℃降低至265℃。

4.3 能耗及收率

装置能耗及收率情况见表7。由表7可知,装置满负荷运行时氢耗为1.55%,低于改造设计值2.16%;产品石脑油总收率为32.9%,基本与改造设计值(33.1%)持平;产品柴油收率39.43%,基本与设计值(39.41%)持平。与装置改造前数据相比,装置采用FF-66/FC-52新催化剂级配体系后,产品

表7 装置能耗及收率

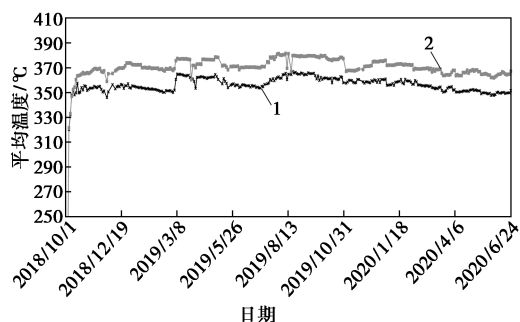
项目	标定值	改造前	改造设计值
加工量/(t·h ⁻¹)	178	150	178
氢耗/%	1.58	1.31	2.14
能耗/(MJ·t ⁻¹)	1522.56	815.11	1323.54
石脑油收率/%	32.9	14.5	33.1
柴油收率/%	39.43	50.96	39.41
液相总收率/%	98.16	98.52	98.97

石脑油收率较改造前提高 18.4%，装置柴汽比由改造前的 3.22 下降至 1.20，下降程度明显，说明装置催化剂选型较为成功。

由表 7 可知，装置标定能耗为 1 522.56 MJ/t，高于设计能耗(1 323.54 MJ/t)，主要原因有如下方面：①改造后新增水冷却器较多，循环水耗量实际值与设计值偏差较大。②受全厂汽柴油调和限制，装置无法完全按裂化方案运行，反应器温升较低，导致反应炉负荷偏高，燃料气耗量高于设计值。另外，改造后喷气燃料馏分和柴油馏分的馏程重叠度较高，为增加喷气燃料拔出率，适当提高了分馏塔进料温度，导致燃料气耗量进一步增加。

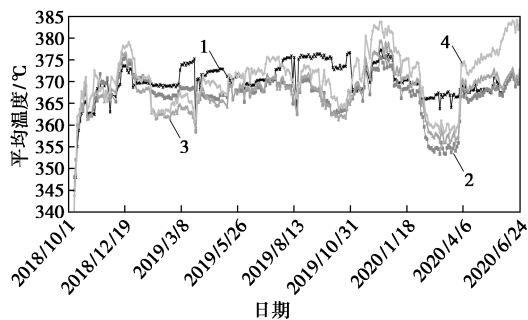
5 催化剂长周期运行情况

图 3、图 4 分别给出了精制反应器、裂化反应器床层平均温度与运行时间的关系。从图 3、图 4 可以看出，自 2018 年 10 月装置开工至 2020 年 6 月，除 2018 年开工初期受原料性质影响及 2020 年初装置低负荷工况影响外，精制、裂化反应器各床层反应温度运行较为平稳。图 5 给出了精制及裂化反应器



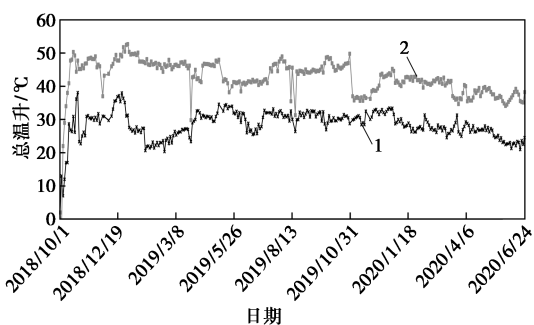
1—精制一床层；2—精制二床层

图 3 精制反应器各床层平均温度随运行时间变化关系



1—裂化一床层；2—裂化二床层；3—裂化三床层；4—裂化四床层

图 4 裂化反应器各床层平均温度随运行时间变化关系



1—裂化反应器温升；2—精制反应器温升

图 5 精制、裂化反应器温升随运行时间的变化

温升随运行时间的变化情况，从图中可以看出，精制及裂化反应器温升均呈下降趋势，其中精制催化剂平均提温速率为 0.45℃/月，低于理论失活速度 0.73℃/月，裂化催化剂平均提温速率为 0.49℃/月，低于理论失活速度 0.75℃/月，说明催化剂活性保持较好，可以保证装置长周期产品质量达标。

6 结论

(1) 装置标定数据表明，在反应压力 11.50 MPa，精制床层平均温度 360℃，裂化床层平均温度 369℃的条件下，产品柴油硫、氮质量含量均小于 2.0 μg/g，石脑油收率由 14.5% 增加至 32.9%，产品柴油收率由 50.96% 下降至 39.43%。说明新采用的 FF-66 及 FC-52 催化剂具有较高的脱硫、脱氮及石脑油选择性。

(2) 通过近 2 年时间的连续运行，精制催化剂平均提温速率为 0.45℃/月，低于理论失活速度 0.73℃/月，裂化催化剂平均提温速率为 0.49℃/月，低于理论失活速度 0.75℃/月，说明催化剂活性保持较好，可以保证装置长周期产品质量达标。

参考文献

- [1] 刘华林. 利用现有装置增产汽油的方案探讨[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(1): 26-27.
- [2] 张罗庚, 胡云涛, 朱先升, 等. 加氢装置降低柴汽比的优化措施[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(7): 60-61.
- [3] 郑港西, 方友, 曾文钦, 等. 加氢裂化装置产品结构优化[J]. 现代化工, 2019, 39(7): 198-199.
- [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): 38-40.
- [5] 柳伟, 杜艳泽, 秦波, 等. FRIPP 新一代加氢裂化催化剂的研发及应用[J]. 炼油技术与工程, 2017, 47(12): 56-59.
- [6] 秦波, 柳伟, 杜艳泽, 等. FC-52 化工型加氢裂化催化剂的研制及分析[J]. 炼油技术与工程, 2018, 48(7): 47-50. ■