

TH系列高氮焦化馏分油加氢催化剂的开发与工业应用

张景成^{1*}, 张国辉¹, 于海斌¹, 肖寒¹, 朱金剑¹, 张玉婷¹, 南军¹, 赵培江², 黄敬远², 杨涛², 史开洪²
(1. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131;
2. 中海石油舟山石化有限公司, 浙江 宁波 315812)

摘要:针对海洋原油高氮高芳的特点,开发了新型TH系列高氮焦化馏分油加氢催化剂,并在中海石油舟山石化有限公司170万t/a焦化馏分油加氢裂化装置上成功实现TH全系列加氢催化剂的整体工业应用。应用结果表明,TH系列加氢催化剂对高氮焦化馏分油处理效果良好,具有优异的加氢稳定性、加氢裂化选择性和超深度脱硫脱氮活性,加氢柴油产品满足国VI清洁柴油质量标准,预加氢石脑油产品是优质的重整原料,满足炼厂劣质馏分油加氢转化生产清洁燃料和优质化工原料的需求。

关键词:海洋原油;高氮;焦化馏分油;加氢;工业应用;国VI清洁柴油

中图分类号:TE626

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)12-0213-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.12.043

Development and commercial application of TH series of hydrogenation catalysts for high-nitrogen coking distillates

ZHANG Jing-cheng^{1*}, ZHANG Guo-hui¹, YU Hai-bin¹, XIAO Han¹, ZHU Jin-jian¹,
ZHANG Yu-ting¹, NAN Jun¹, ZHAO Pei-jiang², HUANG Jing-yuan², YANG Tao², SHI Kai-hong²
(1. CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China;
2. CNOOC Zhoushan Petrochemical Co., Ltd., Ningbo 315812, China)

Abstract: In the light of the high nitrogen and aromatics contents characteristics of sea crude oil, TH series of hydrogenation catalysts for the coking distillates with high nitrogen content are developed, and applied successfully in the 1.7 million t/a coking distillate hydrogenation unit of CNOOC Zhoushan Petrochemical Co., Ltd. The industrial application results show that TH series of hydrogenation catalysts present good effects in treating with the coking distillates with high nitrogen content, showing excellent hydrogenation stability, high hydrocracking selectivity and good activity in ultra-deeply desulfurization and denitrification. The quality of hydrofining diesel oil meets China's National VI standard for clean diesel. High quality catalytic reformer feedstocks can be obtained, which meets refinery's demand in producing clean fuels and high-quality chemical feedstocks through hydrogenation of inferior distillates.

Key words: sea crude oil; coking distillates; high nitrogen content; hydrogenation; industrial application

在原油的二次加工技术中,馏分油加氢是生产清洁汽柴油和优质化工原料的重要手段,已成为现代炼油和石油化学工业中最重要的重油加工工艺之一。随着我国重质原油的加工量逐年增加,对炼油工艺本身及石油产品质量要求日趋严格,市场对加氢技术水平提出更高的要求。中海油炼厂加工原油以渤海湾重质原油为主,具有高氮高芳烃特点,对加氢催化剂要求更高。中海石油舟山石化有限公司采取“重油焦化-加氢裂化-重整-芳烃抽提”加工工艺路线,配套170万t/a馏分油中压加氢裂化装置和90万t/a重整装置。以重油焦化装置来的重馏分油为裂化原料,焦化汽油和焦化柴油为精制原

料,经过加氢脱硫、加氢脱氮、加氢裂化和烯烃饱和反应,生产轻碳五、工业己烷、轻石脑油、加氢石脑油、加氢柴油及液化气等各种优质产品^[1-4]。2018年9月加氢装置大修期间,更换中海油天津化工研究设计院开发的TH系列加氢催化剂,包括THHN-1加氢裂化预处理催化剂、THHC-3加氢裂化催化剂、THDS-3加氢精制催化剂和THFS-2硫化型重整预加氢催化剂。2018年9月开始催化剂装填、催化剂硫化和切换原料,10月2日产出合格产品。工业运行以来,TH系列加氢催化剂对高氮焦化馏分油处理效果良好,具有优异的加氢精制稳定性、加氢裂化选择性和超深度脱硫脱氮活性,加氢柴油满足

收稿日期:2021-01-21;修回日期:2021-10-08

基金项目:中国海洋石油集团公司十三五科技顶层设计项目(CNOOC-KJ 135 ZDXM 32 TJY 001 TJY 2020)

作者简介:张景成(1982-),男,博士,高级工程师,研究方向为炼化加氢催化剂及工艺开发,通讯联系人,zhangjingcheng518@163.com。

国 VI 清洁柴油质量标准, 预加氢石脑油满足重整进料要求, 满足炼厂劣质馏分油加氢转化生产清洁燃料和优质化工品的需求。

1 催化剂的开发

延迟焦化生产的液体产品(焦化汽油、焦化柴油和焦化蜡油)硫、氮和烯烃含量高, 且氧化安定性差^[5-6]。舟山石化 170 万 t/a 馏分油中压加氢裂化装置加工原料是全焦化馏分油, 杂质含量高, 加氢难度很大。针对舟山石化加氢原料特点, 天津院开发了 TH 系列加氢催化剂。基于专用改性氧化铝和特种分子筛等催化材料, 采用高孔隙率的齿球外形设计, 实现了活性金属与载体的合理匹配, 具有良好的高氮焦化馏分油加氢活性和稳定性^[7-9]。THHN-1 加氢裂化预处理催化剂以改性大孔氧化铝为载体, 采用络合定位负载技术调节 Mo-Ni 活性金属分散度、活性金属与载体的相互作用力, 催化剂孔容和比表面积大, 孔结构集中, 具有脱氮活性高、稳定性好等特点^[7]。THHC-3 加氢裂化催化剂以贯通孔道 Y 分子筛为主裂化活性组分, Mo-Ni 为活性金属, 具有良好的石脑油选择性和抗氮性能^[8]。THDS-3 加氢精制催化剂以改性氧化铝为载体, Mo-Ni 为活性金属, 具有孔容和比表面积大等特点, 提高了加氢脱硫脱氮活性和原料适应性^[9]。THFS-2 硫化型重整预加氢催化剂以 Si 改性大孔氧化铝为载体, 采用硫化态活性金属负载和活化技术制备^[10], 满足高氮劣质重整原料预加氢的需要。TH 系列加氢催化剂的物化性质见表 1。

表 1 TH 系列加氢催化剂的主要物化性质

项目	加氢预处理 催化剂	加氢裂化 催化剂	加氢精制 催化剂	预加氢 催化剂
催化剂牌号	THHN-1	THHC-3	THDS-3	THFS-2
外观形状	齿球型	齿球型	齿球型	齿球型
颗粒直径/mm	2.0~2.5	2.0~2.5	2.0~2.5	2.0~2.5
孔容/(mL·g ⁻¹)	≥0.35	≥0.34	≥0.36	≥0.40
比表面/(m ² ·g ⁻¹)	≥150	≥300	≥150	≥200
装填密度/(g·cm ⁻³)	~0.90	~0.80	~0.84	~0.85
压碎强度/(N·cm ⁻¹)	≥150	≥150	≥150	≥150
化学组成(摩尔 分数)/%				
NiO	4.5~6.0	5.0~6.0	4.0~6.0	3.5~6.5
MoO ₃	24.0~28.0	18.0~22.0	22.0~26.0	14.0~18.0

2 催化剂的标定

2.1 标定期间原料性质

为了检验 TH 系列加氢催化剂的性能, 舟山石化技术部于 2019 年初组织了标定。标定精制系列原料为来自焦化装置的焦化汽柴油; 裂化系列原料为来自焦化装置焦化蜡油, 重整预加氢原料为中压加氢裂化装置产加氢石脑油和外采直馏石脑油混合原料。标定期间各种原料性质见表 2。

表 2 标定期间加氢裂化装置原料油性质

项目	设计	标定		
		9 日 8:00	10 日 8:00	11 日 8:00
加氢裂化原料				
密度/(kg·m ⁻³)	≥900	886.3	887.6	887.3
总硫/(μg·g ⁻¹)	≥7000	3100	3100	3200
总氮/(μg·g ⁻¹)	≥3500	3200	3260	3090
溴价/[g·(100 g) ⁻¹]	≥40	21.94	19.38	20.66
残碳质量分数/%	≥0.25	0.03	0.03	0.03
铁/(μg·g ⁻¹)	≥1.0	0.54	0.80	0.67
镍+钒/(μg·g ⁻¹)	≥0.5	0.04	0.06	0.04
氯含量/(μg·g ⁻¹)	≥1.0	1.0	1.0	1.4
游离水/(μg·g ⁻¹)	≥300	436	579	357
馏程/℃				
初馏点	—	230	224	226
10%	—	305	308	306
50%	—	333	338	336
90%	≥385	367	372	369
终馏点	≥420	382	385	382
加氢精制原料				
密度/(kg·m ⁻³)	≥780	770.7	768.6	768.9
总硫/(μg·g ⁻¹)	—	1310	1325	1319
总氮/(μg·g ⁻¹)	≥600	371	380	399
溴价/[g·(100 g) ⁻¹]	≥60	29.55	27.26	28.93
残碳质量分数/%	≥0.10	0.01	0.01	0.01
铁/(μg·g ⁻¹)	≥0.5	0.30	0.27	0.32
镍+钒/(μg·g ⁻¹)	≥0.5	0.09	0.11	0.07
氯含量/(μg·g ⁻¹)	≥0.5	11	8.7	7.6
游离水/(μg·g ⁻¹)	≥300	97	106	85
馏程/℃				
初馏点	—	51	49	48
10%	—	88	85	86
50%	—	190	185	187
90%	≥280	260	258	258
终馏点	≥310	266	265	265

续表

项目	设计	标定		
		9 日 8:00	10 日 8:00	11 日 8:00
重整预加氢原料				
密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	—	741.3	740.6	740.7
总硫/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 1000	61	81	84
总氮/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 10	1.5	1.8	1.8
总氯/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 10	0.5	0.5	0.5
馏程/ $^{\circ}\text{C}$				
初馏点	—	72	72	74
10%	—	95	94	95
50%	—	119	119	118
90%	—	151	152	151
95%	—	158	160	158
终馏点	≥ 175	172	168	169

从表 2 数据可以看出,此次标定加氢裂化装置原料油的氯含量和水含量超标,其余与设计值基本吻合,预加氢石脑油原料硫氮较低,满足标定原料油的质量要求。受全厂工艺流程限制,裂化原料为 100%焦化馏分油,总氮含量 $>3\ 000\ \mu\text{g}/\text{g}$,略高于总硫含量,属于典型的高氮环烷基馏分油,加氢难度较大^[2]。

2.2 标定期间主要工艺操作条件

标定期间装置主要操作参数见表 3 和表 4。可以看出,加氢裂化段反应压力仅有 9 MPa 左右,氢分压约 7.2 MPa,属于中压加氢裂化装置。由于加氢裂化原料氮含量高,反应压力较低,进一步增加了操作难度^[3-4]。标定期间,加氢裂化预处理反应器 R2103 总温升约 47 $^{\circ}\text{C}$,裂化反应器 R2101 总温升约 31 $^{\circ}\text{C}$,反应器 R2102 总温升约 47 $^{\circ}\text{C}$,床层温升较高,主要原因是加氢原料为焦化馏分油,烯烃含量较高,加氢放热量较大,同时表明 TH 系列加氢催化剂加氢活性良好。

表 3 标定期间加氢裂化装置主要操作条件

项目	设计指标	9 日	10 日	11 日
裂化进料量/($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	100	97.7	97.7	97.7
精制进料量/($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	112.5	112.5	112.5	112.5
新氢总流量/($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	42191	43958	44283	44875
预加氢 C_4/C_5 /($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	—	15.0	15.0	15.0
非芳进料/($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	—	23.1	21.7	21.9
循环氢总流量/($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	—	122223	122729	122210
循环氢纯度/%	—	81.02	83.69	81.33

预处理反应器 R2103

入口氢油比	750	841.7	831.1	819.1
入口压力/MPa	—	9.002	9.072	8.990
体积空速/ h^{-1}	≥ 1.0	0.881	0.881	0.881
入口温度/ $^{\circ}\text{C}$	—	347.9	349.5	350.8
出口温度/ $^{\circ}\text{C}$	—	394.6	394.7	395.0
出口压力/MPa	—	8.980	9.046	8.954

裂化反应器 R2101

入口氢油比	750	906	894	881
入口温度/ $^{\circ}\text{C}$	—	376.8	376.8	376.5
入口压力/MPa	—	8.826	8.835	8.812
体积空速/ h^{-1}	≥ 0.8	0.693	0.693	0.693
出口温度/ $^{\circ}\text{C}$	—	408.0	407.0	407.2

精制反应器 R2102

入口温度/ $^{\circ}\text{C}$	—	321.2	320.3	320.2
入口压力/MPa	—	8.6	8.6	8.6
体积空速/ h^{-1}	≥ 4.5	3.852	3.851	3.850
入口氢油比	—	613	616	615
出口温度/ $^{\circ}\text{C}$	—	369.7	367.7	367.8
出口压力/MPa	—	8.54	8.55	8.53

表 4 标定期间重整预加氢装置主要操作条件

项目	设计指标	9 日	10 日	11 日
预加氢进料量/($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	105	112	112	114
循环氢流量/($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	—	22066	21975	22088
新氢流量/($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	—	968	1059	988
循环氢纯度/%	—	85.53	85.46	86.02
入口氢油比	≤ 90	158.91	159.99	158.91
体积空速/ h^{-1}	—	3.74	3.74	3.81
入口压力/MPa	—	2.56	2.56	2.58
入口温度/ $^{\circ}\text{C}$	≥ 320	299	297	300
出口温度/ $^{\circ}\text{C}$	≥ 320	304	304	304
出口压力/MPa	—	2.51	2.50	2.52

2.3 装置标定期间的物料平衡

标定期间加氢裂化装置的物料平衡情况见表 5。

表 5 标定期间加氢裂化装置总物料平衡情况

项目名称	总产量/t	平均产量/($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	收率/%
入方			
精制原料油	7902	109.8	43.80
裂化原料油	7049	97.9	39.07
新氢	679	9.4	3.76
预加氢 C_4/C_5	932	12.9	5.17
非芳进料	1480	20.6	8.20
合计	18042	250.6	100.00

续表

项目名称	总产量/t	平均产量/(t·h ⁻¹)	收率/%
出方			
酸性气	15	0.2	0.08
干气	256	3.5	1.42
液化气	652	9.1	3.61
戊烷	999	13.9	5.54
工业己烷	892	12.4	4.94
加氢石脑油	6850	95.1	37.97
加氢柴油	7617	105.8	42.22
轻重污油	726	10.1	4.02
低压瓦斯气	15	0.2	0.08
损失	21	0.3	0.12
合计	18042	250.6	100.00

从表 5 的物料平衡数据可以看出,标定期间,总的加氢石脑油收率为 37.97%, 优于设计值及上周期运行数据(34.0%);干气收率为 1.7%, 明显低于设计值(4.45%)。C₅+液体收率为 94.69%, 比上周期标定结果(92.7%)提高 1.99%, 优于技术协议 C₅+液体收率>90.0%的要求。本周期加氢裂化反应器更换新的 THHC-3 加氢裂化催化剂,反应温度较低,裂化活性和石脑油选择性较好,满足劣质高氮焦化重馏分油加氢裂化多产石脑油化工原料的要求。标定期间,实际氢耗 4.5%, 温升较高,主要是裂化段裂化深度较高,耗氢量增加;裂化原料油的硫氮含量较高,加氢预处理反应剧烈,耗氢量大。另外,焦化汽油和焦化柴油原料的硫氮和烯烃含量较高,导致总耗氢量较大^[2,5]。

2.4 标定期间产品质量

加氢产品性质见表 6~表 8。可以看出,加氢石脑油总硫<2.0 μg/g,总氮 1.6 μg/g 左右,达到技术协议中总硫、总氮≤5 μg/g 的要求。加氢石脑油芳潜>28.0, 是优质的连续重整原料,满足重整装置预加氢单元的进料要求。加氢柴油总硫<1.5 μg/g,十六烷值 52.6, 优于国 VI 车用柴油质量标准(≥51)。

表 6 加氢石脑油产品性质

项目	设计值	9 日	10 日	11 日
密度/(kg·m ⁻³)	—	730.9	732.6	730.9
馏程/°C				
初馏点	—	39	39	39
10%	—	75	75	75
50%	—	118	118	118
90%	—	157	157	157
终馏点	—	174	174	173

总硫/(μg·g ⁻¹)	≤5	2.0	2.3	1.6
总氮/(μg·g ⁻¹)	≤5	1.4	1.6	1.6
芳潜	—	28.99	28.31	28.98

表 7 加氢柴油产品性质

项目	设计值	9 日	10 日	11 日
密度/(kg·m ⁻³)	—	821.7	822.1	822.3
馏程/°C				
初馏点	—	194.5	197.5	199.1
10%	—	210.5	212.5	213.2
50%	—	241.5	241.5	242.6
90%	—	310.5	310.5	311.8
95%	≥365	329.4	329.8	332.2
终馏点	—	345.9	347.6	347.9
S/(μg·g ⁻¹)	≤10	1.1	1.2	1.3
N/(μg·g ⁻¹)	≤10	3.3	3.3	3.4
闪点/°C	—	84.0	84.5	84.0
凝固点/°C	—	-10	<-10	<-10
冷滤点/°C	—	-5	-4	-5
十六烷指数	≥49	51.04	51.28	51.34
十六烷值	≥51	52.6	52.7	52.6

表 8 重整预加氢石脑油产品性质

项目	设计值	9 日	10 日	11 日
密度/(kg·m ⁻³)	—	741.3	740.6	740.7
馏程/°C				
初馏点	—	72	72	74
10%	—	95	94	95
50%	—	119	119	118
90%	—	151	152	151
95%	—	158	160	158
终馏点	—	172	168	169
总硫/(μg·g ⁻¹)	≤0.5	0.27	0.27	0.27
总氮/(μg·g ⁻¹)	≤0.5	<0.3	<0.28	<0.31
总氯/(μg·g ⁻¹)	≤0.5	<0.5	<0.5	<0.5

3 催化剂的稳定运行

TH 系列催化剂工业应用至今已运行超过 2 年,加氢产品性质见图 1~图 4。可以看出,加氢柴油总

硫 $<10\ \mu\text{g}/\text{g}$,大部分时间稳定在 $5\ \mu\text{g}/\text{g}$ 以下,满足国VI车用柴油质量标准。加氢石脑油总氮 $<5.0\ \mu\text{g}/\text{g}$,稳定在 $2\ \mu\text{g}/\text{g}$ 左右。预加氢石脑油产品总硫和总氮 $<0.5\ \mu\text{g}/\text{g}$,满足重整装置预加氢单元的进料要求,表明硫化型预加氢催化剂加氢效果良好。工业运行数据表明,TH系列催化剂具有良好的加氢活性和稳定性。

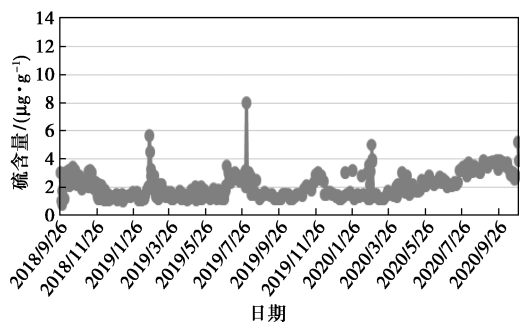


图1 加氢柴油产品硫含量

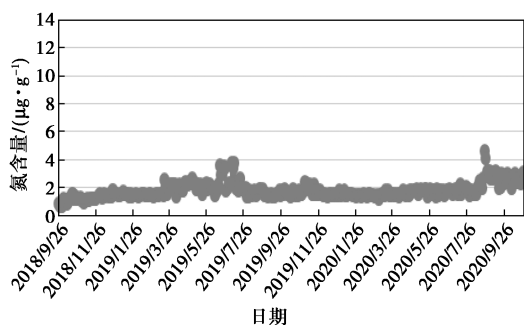


图2 加氢石脑油产品氮含量

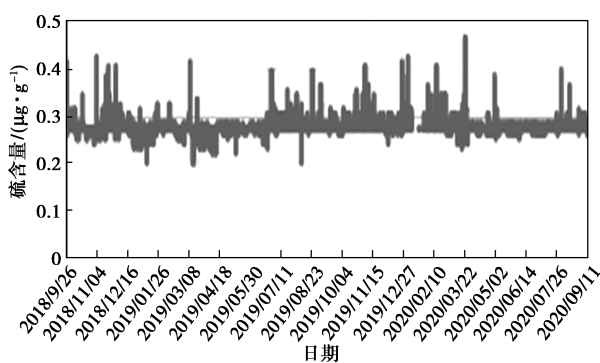


图3 预加氢石脑油产品硫含量

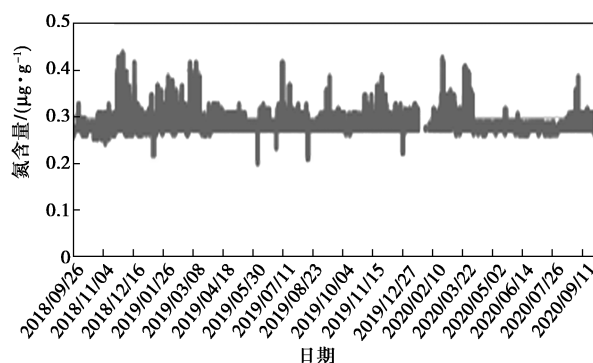


图4 预加氢石脑油产品氮含量

4 结论

工业应用结果表明,TH系列加氢催化剂对高氮焦化馏分油加氢效果理想,具有良好的加氢活性和稳定性。TH系列加氢催化剂可以在中等压力和缓和的反应温度下满足高氮劣质原料油加氢转化生产清洁燃料和优质化工原料的需求。

参考文献

- [1] 牟银钢,张学辉.1.7 Mt/a 馏分油加氢装置开工过程探讨[J].当代化工,2010,39(6):671-674.
- [2] 牟银钢,黄维章.加氢裂化-加氢精制平行进料工艺的首次工业应用[J].炼油技术与工程,2011,41(4):6-11.
- [3] 牟银钢,邢美旺.1.7 Mt/a 馏分油加氢装置反应系统标定分析[J].齐鲁石油化工,2011,39(3):190-195.
- [4] 邢美旺,陈光,吴子明,等.1.7 Mt/a 馏分油加氢装置反应系统改造[J].当代化工,2014,43(9):1787-1792.
- [5] 李大东.加氢处理工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2004:632-636.
- [6] 杜峰,陈延新,陈小博,等.焦化蜡油中氮化物和芳烃分子结构的研究[J].石油学报:石油加工,2017,33(2):326-333.
- [7] 朱金剑,张景成,南军,等.不同磷类型对加氢精制催化剂性能的影响[J].无机盐工业,2017,49(10):75-78.
- [8] 肖寒,于海斌,张景成,等.THHC-I轻油型加氢裂化催化剂的研究开发与工业化生产[J].化工进展,2017,6(5):1946-1952.
- [9] 南军,于海斌,张景成,等.THDS-I齿球型柴油加氢精制催化剂生产及工业应用[J].无机盐工业,2017,49(11):69-71.
- [10] 彭雪峰,于海斌,张景成,等.THFS-I硫化型重整预加氢催化剂的开发与性能研究[J].无机盐工业,2017,49(2):82-86. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>