

PHF-131 催化剂的首次工业应用

张 诚^{1*}, 赵进成¹, 王 涛¹, 盛钰茵¹, 温广明²

(1. 中国石油玉门油田炼油化工总厂, 甘肃 玉门 735200;

2. 中国石油化工研究院大庆炼油研究所, 黑龙江 大庆 163000)

摘要:对 PHF-131 国 VI 催化剂硫化效果进行了简要分析, 同时从产品质量、装置液收、氢耗等方面对 PHF-131 国 VI 催化剂在 70 万 t/a 柴油加氢精制装置上的应用情况进行了分析。结果表明, 催化剂活性良好, 满足装置长周期运行的要求。

关键词:催化剂; 加氢精制; 分析

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0336-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.070

First-time industrial application of PHF-131 catalyst

ZHANG Cheng^{1*}, ZHAO Jin-cheng¹, WANG Tao¹, SHENG Yu-han¹, WEN Guang-ming²

(1. Refining and Chemical Complex, PetroChina Yumen Oilfield Company, Yumen 735200, China;

2. Daqing Refining Research Center, PetroChina Petrochemical Research Institute, Daqing 163000, China)

Abstract: The sulfurization effect of PHF-131, a catalyst developed for meeting China's VI vehicle emission standards, is briefly analyzed. The first-time industrial application of PHF-131 in a 700,000 tons per year diesel oil hydrofining plant is analyzed from aspects of product quality, liquid yield and hydrogen consumption. It is indicated that the catalyst has a good activity and can meet the requirements of long-cycle run of the plant.

Key words: catalyst; hydrofining; analysis

70 万 t/a 柴油加氢精制装置于 2014 年 10 月建成投产。装置采用中国石油石油化工研究院开发的柴油深度加氢脱硫技术, 包括反应、分馏、循环氢脱硫以及公用工程等部分。装置加工的原料油为直馏柴油和焦化柴油, 主要产品是低硫柴油, 柴油质量按国 V 车用柴油设计, 装置于 2018 年 7 月起生产国 VI 车用柴油调和组分。因 2014 年装置投产时装填的催化剂已达到使用寿命, 在 2019 年 9 月装置检修期间更换石油化工研究院开发的新一代 PHF-131 国 VI 柴油加氢精制催化剂。本文仅对 PHF-131 催化剂使用到目前的产品质量、装置液收、氢耗等情况进行简要分析。

1 催化剂处理

1.1 催化剂装填

主催化剂 (PHF-131) 采用密相装填, 保护剂 (PHF-102P-1、PHF-102P-2、PHF-102P-3) 采用自然装填。其中保护剂共装填 5.12 t; 主催化剂共装填 60 t, 装填密度为 0.9 t/m³。催化剂装填数据见表 1。

1.2 催化剂干燥

绝大多数加氢催化剂都以氧化铝或含硅氧化铝

表 1 催化剂装填数据

装填类别型号	装填高度/mm	装填质量/kg
下床层		
底部 Φ13 mm 惰性瓷球	460	2800
底部 Φ6 mm 惰性瓷球	140	825
底部 Φ3 mm 惰性瓷球	90	750
PHF-131 (密相)	6900	37500
下床层顶部 Φ6 mm 蜂窝	100	750
冷氢箱、栅板、上床层		
上床层 Φ6 mm 惰性瓷球	100	625
上床层 Φ3 mm 惰性瓷球	100	625
PHF-131 (密相)	4220	22500
PHF-102-P-3	1020	3450
PHF-102-P-2	380	1530
PHF-102-P-1	200	1140

作为载体, 属多孔物质, 吸水性强, 一般吸水率可达 1%~3%, 最高可达 5% 以上, 当潮湿的催化剂与热的油气接触时, 其中的水分迅速汽化, 导致催化剂通道内水汽压力急剧上升, 容易引起催化剂骨架结构被挤压崩塌, 严重时发生催化剂颗粒粉化现象, 因此催化剂硫化前要进行催化剂干燥脱水^[1]。该催化

剂要求在操作压力为 2.0 MPa、循环氢压缩机全量循环且氮气纯度大于体积分数 99.5% (杂质中水含量不大于 300 $\mu\text{g/g}$, 氢+烃、氧体积分数均不大于 0.3%) 的条件下进行干燥脱水。本次干燥总共产生水约 2 t, 达到了理论脱水的要求, 干燥条件见图 1。

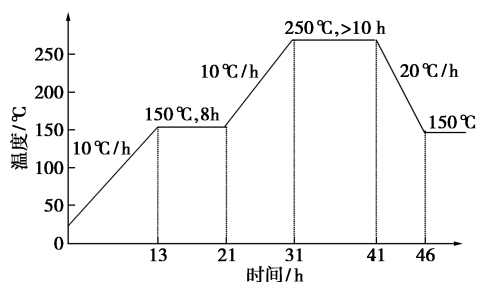
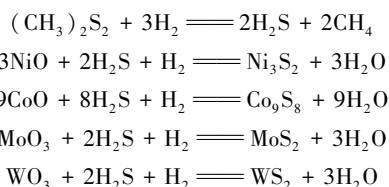


图1 催化剂干燥温度控制图

1.3 催化剂硫化

催化剂的硫化是在一定的温度和氢分压下, 通过催化剂中的氧化态活性组分(氧化镍、氧化钼等)和硫化剂作用转化为活性较高的硫化态金属组分, 达到催化剂周期稳定运行的目的。

PHF-131 中活性组分为氧化钨和氧化镍, 保护剂中活性组分为氧化镍和氧化钼。由于 PHF-131 及保护剂均为氧化态, 投入使用前需进行预硫化。该类型催化剂在氢气环境下如长时间接触无硫介质, 在催化剂床层温度超过 230°C (有的催化剂厂家要求不超过 230°C) 时会造成催化剂反硫化, 即造成催化剂中已硫化的活性组分被还原而失硫。一旦发生反硫化, 还原出的金属元素表面在硫化时会形成一层硫的薄膜, 妨碍硫化反应的进行。并且被还原的金属对油有强烈的吸附作用, 正常生产中会加速氢裂解反应, 造成催化剂表面大量结炭, 使其活性下降^[2]。硫化的反应方程式如下^[3]:

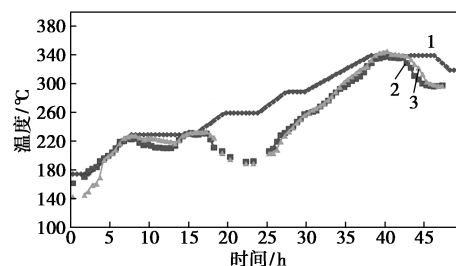


PHF-131 采用湿式预硫化方案, 采用的硫化剂为二甲基二硫(DMDS)。硫化工艺条件: 反应器入口压力 6.4 MPa; 循环氢量 40 000 Nm^3/h ; 循环氢纯度体积分数 >85%; 硫化油为直馏柴油; 硫化油体积空速 1.5 h^{-1} 。

催化剂硫化前需对催化剂床层进行冲洗, 催化剂冲洗过程中, 硫化油从低分出来后进入硫化氢汽提塔, 然后出装置去不合格产品罐区, 冲洗约 2 h 后

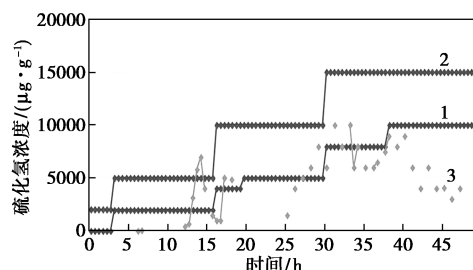
停止, 冲洗油外甩, 冲洗油从低分出来后闭路循环回原料罐, 建立硫化油循环, 同时开启反冲洗过滤器滤掉部分催化剂表面和反应器内部的粉尘。为防止催化剂的吸附热集中释放导致反应器床层温度急剧增加, 催化剂润湿过程中进油量较低, 反应器床层总温升为 57°C。

催化剂硫化过程温度控制曲线、循环氢中硫化氢含量、氢气纯度变化趋势见图 2~图 4。



1—设定入口温度;2—实际入口温度;3—实际出口温度

图2 催化剂硫化过程温度控制曲线图



1—硫化氢设计下限;2—硫化氢设计上限;3—硫化氢实测浓度

图3 催化剂硫化期间循环氢中硫化氢含量变化趋势图

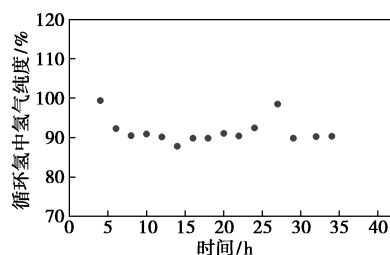


图4 催化剂硫化期间循环氢中氢气纯度变化趋势图

本次催化剂硫化在反应器入口温度达到 175°C 时开始注硫。从图 2 可以看出, 反应器入口温度在升至 230°C 恒温时有一个降温过程, 主要原因是硫化剂泵故障不能加注硫化剂, 同时将反应器入口温度降低至 180°C 以下, 防止催化剂被还原。注硫系统恢复正常后反应器入口开始向 230°C 升温, 升温速度 8°C/h。在反应器入口温度升至 260°C 后, 因反

应器温升约为 2℃,因此取消 260℃ 下的恒温过程,直接向 290℃ 升温,升温速度 8℃/h。在反应器入口温度升至 290℃ 后,因反应器温升约为 2℃,取消 290℃ 下的恒温过程,直接向 340℃ 升温,升温速度 8℃/h。在 340℃ 下恒温期间,催化剂床层总温升为 5~7℃。

从图 3 可以看出,催化剂在注硫初期循环氢中硫化氢含量偏低,主要原因是该催化剂在低温条件下吸硫量较大,按理论计算量加注硫化剂后系统中硫化氢含量偏低,而催化剂低温吸硫量大说明其低温活性更高。230℃ 后升温硫化过程中,硫化氢浓度维持在 5 000~10 000 μg/g 之间。

从图 4 可以看出本次硫化过程中,循环氢中氢气纯度基本控制在体积分数 90% 以上,达到了硫化控制指标要求。同时催化剂硫化过程中共计加注硫化剂 15 t(理论硫化剂量为 11.41 t),收集硫化水 6.3 t(理论硫化水生成量为 6.5 t),说明催化剂吸硫量基本达到了预期值,硫化效果良好。

2 催化剂应用效果分析

2.1 原料油性质分析

装置以常二线、常三减一线直馏柴油、焦化柴油以及部分罐输柴油(常一线、催化柴油)为原料,混合后原料油性质与设计原料性质对比见表 2。

表 2 混合后原料油性质与设计原料性质对比

原料名称	混合后原料	设计值
原料构成(质量分数)/%		
常二线	42.95	43.96
常三减一线	29.16	29.31
焦化柴油	13.83	26.73
罐输柴油	14.06	—
进料量/(t·h ⁻¹)	80.23	83
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	825.1	839.0
馏程(D86)/℃		
IBP/10%	173/209	209/247
50%/90%	270/330	288/336
95%/EBP	344/353	346/356
硫含量/(μg·g ⁻¹)	2200	2510
氮含量/(μg·g ⁻¹)	318	616
十六烷值	54.7	53.8

从表 2 可以看出,常减压装置和焦化装置直供的常二线和常三减一线比例与设计值相当,焦化柴

油直供料约为设计值的 50%;原料馏程较设计原料轻,原料密度与设计值相当,初馏点(IBP) 比设计值低 36℃,其次 10%点、50%点、90%点均较设计值轻,主要原因是航煤市场需求较小,常二线中掺有航煤馏分,同时装置进料中含有部分罐区混合柴油,组分较为复杂,对原料性质影响较大;混合柴油硫含量在 2 200 μg/g 左右,氮含量为 318 μg/g 左右,都低于设计值,这是由于进料中焦化柴油比例为 13.83%,比设计值低约 12.9%。

2.2 装置产品性质分析

对比表 2 和表 3 可以看出,混合原料硫含量在 2 200 μg/g 左右,经过加氢精制后,精制柴油硫含量为 4.6 μg/g 左右,脱硫率约 99.79%,产品硫含量满足设计要求,并达到国 VI 柴油质量标准 ≤10 μg/g 的要求。加氢柴油十六烷值为 57.1 左右,增加了 2.4 个单位,多环芳烃含量 1.3% 左右,全部达到设计指标要求,并满足国 VI 柴油质量标准。

表 3 精制柴油性质与设计值对比

项目	目前运行值		设计值		国 VI 柴油 0#
	精制柴油		初期	末期	
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	817.0	829.0	826.0	810~845	
馏程(D86)/℃					
50%	266	283	282	≤300	
90%	327	331	330	≤355	
95%	340	342	340	≤365	
十六烷值	57.1	≥53	≥53	≥51	
十六烷值增加	2.4	≥1.5	≥1.5	—	
硫/(μg·g ⁻¹)	4.6	<8	<8	≤10	
多环芳烃/%	1.3	≤2.0	≤2.0	≤7	

2.3 装置物料平衡及液收分析

从表 4 可以看出,混合柴油进料量 80.23 t/h,装置新氢需求量为 4 189 Nm³/h,约合 0.377 t/h,催化剂的化学氢耗为 0.47%,低于 0.64% 的设计指标。以装置总进料量为基准计算,精制柴油产量为 79.54 t/h,柴油收率 99.14%,粗汽油 0.73 t/h,收率 0.91%,装置综合液收为 100.05%,比设计液收 99.98% 高 0.07%,外排气体为 0.262 t/h,收率 0.33%,装置损失 0.09%。造成柴油收率偏低的原因是原料油中含有常一线,为了保证加氢柴油闪点达到指标要求,通过汽提塔将部分柴油馏分随石脑油拔出对柴油收率带来不利影响。

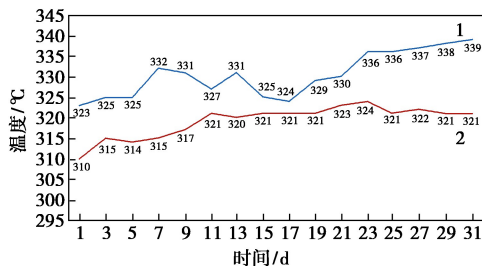
表4 柴油加氢精制装置物料平衡

物料名称	实际值		设计值	
	加工量 ($\times 10^4 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$)	构成/ %	加工量 ($\times 10^4 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$)	构成/ %
柴油进料	67.3932	100.00	70.000	100.00
新氢进料	0.3167	0.47	0.448	0.64
合计	67.7099	100.47	70.448	100.64
精制柴油	66.8136	99.14	69.710	99.58
粗汽油	0.6132	0.91	28.000	0.40
H ₂ S+NH ₃	0.1671	0.25	0.203	0.29
气态烃	0.0530	0.08	0.259	0.37
损失	0.0697	0.09	—	—
合计	—	100.47	—	100.64

注:全年按开车 350 天计。

2.4 催化剂反应初期温度分析

图5比较了上批次催化剂和PHF-131新型催化剂反应器R-101入口温度控制值。使用PHF-131催化剂,反应器初始温度为310℃,比上批次催化剂同期低13℃,一个月后反应器入口温度升至321℃,比上批次催化剂同期低18℃。可以明显看出,使用PHF-131催化剂较上批次催化剂开工初期活性高,初活温度低,说明在满足产品质量合格的前提下,PHF-131催化剂失活速率更慢。同时针对芳烃加氢饱和,若干研究结果表明,产物中的芳烃含量随着反应温度的升高而下降,但是当反应温度进一步升高时,产物中的芳烃浓度存在最低点^[4]。也就是说温度进一步升高,芳烃转化率将降低,这给催化剂使用末期提温带来了困难,PHF-131催化剂更低的反应温度能尽可能减少后期提温对芳烃转化率带来的负面影响。



1—上批次催化剂;2—PHF-131 催化剂

图5 反应器入口温度

2.5 反应系统结果分析

本文通过对R-101内的精制催化剂进行技术分析来评估柴油加氢精制的反应效果,设计操作条

件与实际操作条件对比见表5。

表5 设计操作条件与实际操作条件对比

项目	设计操作条件		实际操作条件
	初期	末期	
反应进料量($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	83	83	80.23
R-101 入口温度/℃	323	350	320
R-101 出口温度/℃	360	385	352
R-101 平均温度/℃	347	372	344
反应氢油体积比	$\geq 400:1$	$\geq 400:1$	340
反应器入口压力/MPa	7.6	7.6	7.6
R-101 空速/ h^{-1}	1.5	1.5	1.44
柴油收率/%	≥ 99.58	≥ 99.40	99.13
加氢柴油硫含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	≤ 8	≤ 8	4.6
加氢柴油多环芳烃含量/%	≤ 2	≤ 2	1.3

由表5可以看出,实际反应空速为 1.44 h^{-1} ,与设计值相当;氢油比低于设计值;加氢柴油硫含量 $4.6 \mu\text{g/g}$ 左右,精制柴油脱硫率为99.79%,多环芳烃含量1.3%左右,完全满足国VI柴油生产需要。

3 结论

(1) 催化剂硫化时,在催化剂床层被硫化氢穿透前必须严格控制床层温度,对于PHF-131催化剂需降低至 180°C 以下。

(2) PHF-131催化剂初活温度明显低于上批次催化剂,初期活性更高,该催化剂更低的反应温度能尽可能减少后期提温对芳烃转化率带来的负面影响。

(3) PHF-131催化剂的反应温度和氢油比较设计值缓和,化学氢耗低于设计,液收高于设计值,装置运行平稳。PHF-131催化剂在70万t/a柴油加氢精制装置的工业应用取得成功,说明PHF-131催化剂有良好的加氢脱硫活性和芳烃加氢饱和性能,能够满足炼厂生产国VI标准清洁柴油的需要,可在同类生产装置中进行推广应用。

参考文献

- [1] 史开洪,艾中秋.加氢精制装置技术问答[M].北京:中国石化出版社,2007.
- [2] 龚建友.JT-4和JT-1G型加氢催化剂的预硫化[J].工业催化,2003,11(3):13-15.
- [3] 翟京宋.加氢催化剂的硫化[J].化学工程与装备,2011,(1):59-60.
- [4] 李大东.加氢处理工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2004.■