

分子筛型加氢裂化催化剂不注氨预硫化 新技术应用

孙建怀*

(恒逸石化股份有限公司, 浙江 杭州 311200)

摘要:介绍了一种高活性的分子筛型加氢裂化催化剂在高温预硫化阶段不使用液氨钝化、直接使用直馏蜡油进行开工的新技术应用情况。与常规的催化剂液相注氨硫化技术方案相比,采用新技术的催化剂硫化过程可能要增加 12~24 h,但少于催化剂气相硫化所需的开工时间。该技术在某套轻油型加氢裂化装置的首次开工过程中得到了成功应用,不仅节省了购买液氨和向反应系统注氨的步骤,减少了对注氨过程的依赖,简化了开工程序、提高了现场操作的安全性,同时也可以降低装置的固定投资成本。该装置的开工运行及标定数据均表明,相关催化剂体系在硫化结束后均保持了良好的活性和选择性,完全可以满足装置的开工和正常运行需要,值得同类装置参考。

关键词:加氢裂化;分子筛催化剂;预硫化;不注氨钝化

中图分类号:TE624.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)01-0226-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.045

Practice of novel startup scheme for pre-vulcanization over high activity hydrocracking catalyst without ammonia injection

SUN Jian-huai*

(Hengyi Petrochemical Co., Ltd., Hangzhou 311200, China)

Abstract:This paper introduces the practice of a novel technology that directly uses straight-run wax oil for start-up in the high-temperature pre-vulcanization stage over a high-activity molecular sieve type hydrocracking catalyst without liquid ammonia passivation. The pre-vulcanization process employed this novel technology spends 12~24 hours more than that employs conventional catalyst liquid ammonia injection pre-vulcanization technology scheme, but spends less time than that employs catalyst gas phase vulcanization. This technology has successfully been applied in the first start-up of a light oil type hydrocracking plant, which cuts down the steps of purchasing liquid ammonia and injecting ammonia into the reaction system, simplifies start-up procedures, and improves the safety of on-site operation. It can also reduce the fixed investment cost of the plant. The start-up operation and calibration data of the plant show that the relevant catalyst system maintains good activity and selectivity after the end of vulcanization, which can fully meet the needs of start-up and normal operation of the device, and is worthy of reference for similar plants.

Key words:hydrocracking; molecular sieve catalyst; pre-vulcanization; passivation without ammonia injection

加氢裂化是炼化一体化企业中的一重要工艺技术,在提高产品质量、调整产品结构以及增加芳烃和乙烯裂解原料的生产中起着关键作用。加氢裂化催化剂是双功能催化剂,催化剂由具有加氢脱硫功能的金属组分和具有加氢裂化功能的酸性载体 2 部分组成,以重石脑油为主要目标产物的加氢裂化装置通常使用高活性的分子筛催化剂。加氢催化剂的活性金属组分(W、Mo、Ni 等)通常是以氧化态形式存在的,这些氧化态的金属组分只有当其转化为硫化态时才具有较高的活性。催化剂硫化的目的是把这些活性金属由氧化态转化为硫化态。为了避免

分子筛型加氢裂化催化剂在高温硫化阶段发生裂化反应,通常需要在催化剂低温预硫化结束后注入液氨以抑制裂化催化剂的活性,同时通过缓慢提高反应温度并逐步切换到直馏蜡油进料来完成裂化催化剂的初活性钝化,以确保装置顺利开工^[1-3]。

多年来,世界范围内的分子筛型加氢裂化催化剂在预硫化过程中普遍采用传统且技术成熟可靠的注氨硫化开工方案,其中包括催化剂干法硫化和湿法硫化等技术。本文中介绍了某套使用高活性分子筛型催化剂的轻油型加氢裂化装置在首次开工过程中采用的一种不注氨钝化、直接使用直馏蜡油进行

收稿日期:2021-02-09;修回日期:2021-11-17

作者简介:孙建怀(1977-),男,本科,教授级高级工程师,研究方向为炼油生产技术及应用,通讯联系人,sunjh_2002@163.com。

高温预硫化开工的新技术,整个开工过程较为平稳、顺利,达到了预期的催化剂硫化效果。

该加氢裂化装置设计产能为220万t/a,采用加氢精制与加氢裂化反应器单段串联、尾油全循环工艺,装置使用的催化剂中分子筛含量较高,属于典型的高活性、轻油型加氢裂化催化剂。该装置设计加工的原料包括直馏蜡油、焦化蜡油和直馏柴油,主要目标产品是重石脑油,同时副产部分液化气和轻石脑油。

1 分子筛型加氢裂化催化剂不注氨-湿法预硫化技术应用情况

1.1 催化剂预硫化原料油性质

该装置于2019年9月完成催化剂装填,10月进行催化剂预硫化及开工投料。催化剂预硫化期间进料采用的直馏柴油和直馏蜡油原料性质见表1。

表1 催化剂预硫化原料油性质

分析项目	直馏柴油	直馏蜡油
密度(15℃)/(kg·m ⁻³)	861.3	912.3
初馏点/℃	184.8	222
10%回收温度/℃	220.8	273
50%回收温度/℃	259.7	352
90%回收温度/℃	303.7	440
95%回收温度/℃	316.9	455
终馏点/℃	327.8	470
硫质量分数/%	1.10	0.21
氮质量含量/(mg·kg ⁻¹)	69	846

从开工原料分析结果来看,该加氢裂化装置采用的直馏柴油及直馏蜡油性质较好,适宜作为催化剂硫化开工进料,但直馏蜡油的硫含量及氮含量偏低,增加了高温预硫化开工难度。

1.2 气密检查和催化剂干燥

(1)根据行业通用的气体泄漏检查标准,用氢气进行高压系统的气密泄漏检查。

(2)按照催化剂供应商提供的操作指南进行催化剂干燥。

(3)催化剂干燥结束后,根据催化剂类型将加氢精制反应器入口温度保持在90~120℃。

1.3 催化剂低温硫化

按照催化剂供应商提供的指导原则和开工程序

进行催化剂预润湿和低温硫化,使装置达到以下稳定运行状态:反应-分馏系统保持柴油长循环,反应系统保持正常操作压力,将加氢精制和加氢裂化反应床层最高温度分别稳定在230℃和205℃以内,循环氢中H₂的体积分数控制在80%以上,H₂S体积分数保持在1%以上。

因该部分内容属于常规且通用的操作,相关文献也有较多描述,因此这里不再做详细说明。

1.4 催化剂高温硫化

(1)将装置的反应-分馏系统由长循环更改为一次通过模式,未转化油直接送出装置。将反应进料切换为25%的直馏蜡油,并以≥10℃/h的速度将加氢精制催化剂的入口温度提高到260℃,同时缓慢地将加氢裂化催化剂的入口温度提高至220℃,控制每个裂化反应器床层的温升不超过4℃。

(2)引入直馏蜡油进料2h后,开始反应注水。

(3)严格遵循催化剂供应商提供的关于循环氢流量和循环氢中H₂S含量控制的准则。

(4)2h后,将直馏蜡油的比例增加到约35%,并以≥10℃/h的速率继续将精制催化剂的入口温度提高到290℃,同时根据床层温升情况非常缓慢地将裂化催化剂入口温度提高到260℃。

(5)将直馏蜡油的比例提高到约65%,继续以≥10℃/h的升温速率将精制催化剂的入口温度提高到300℃,并将裂化催化剂的入口温度保持在260℃。

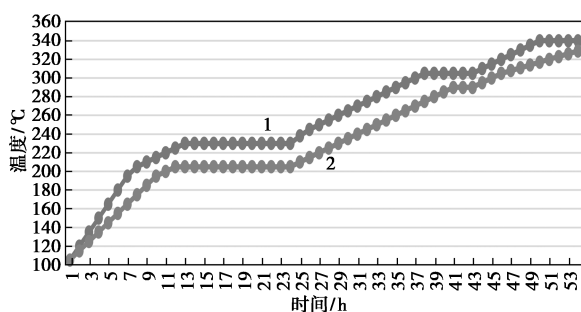
(6)切换至100%直馏蜡油。缓慢提高精制催化剂的入口温度,使精制反应床层最高温度达到315℃。缓慢提高裂化催化剂入口温度,控制裂化催化剂床层温度在300~305℃。将这些温度保持一定时间。根据催化剂供应商的要求,继续注入DMDS以保持循环氢中的H₂S浓度,完成催化剂高温预硫化。

(7)按照催化剂供应商的指导原则,保持精制反应器出口流出物的氮含量在控制范围内(对于不同类型催化剂的要求是不同的)。继续以≥10℃/h的升温速率将精制催化剂的最高温度提高到350℃左右,同时以≥3℃/h的速度提高裂化催化剂的入口温度,直到裂化催化剂床层温度达到适宜于装置正常操作的控制范围。

(8)调整分馏系统的操作,直到装置达到正常生产运行状态,产品合格外送。

1.5 催化剂预硫化升温曲线

催化剂湿法硫化-不注氨钝化升温曲线见图 1。



1—精制反应器入口温度;2—裂化反应器入口温度

图 1 催化剂湿法硫化-不注氨钝化升温曲线

1.6 催化剂硫化注意事项

(1)在催化剂硫化的每个阶段,必须严格控制反应升温速率、最高反应温度、最大催化剂床层温升和循环氢中的 H_2S 浓度。

(2)只有在装置开工正常后稳定运行 48 h 以上,且经催化剂专利商确认同意后才能引入焦化蜡油等二次加工原料。

2 催化剂注氨硫化和不注氨硫化方案的主要区别

对于高活性的分子筛型加氢裂化催化剂预硫化开工过程中,在同样采取催化剂湿法硫化方案的情况下,催化剂注氨硫化技术方案与不注氨硫化技术方案的主要区别包括以下方面^[4-6]。

(1)催化剂注氨硫化技术方案需要预先购买足够数量的液氨,并且使用性能可靠的注氨系统,在正常开工和紧急情况下均要遵循非常详细的步骤。但是在催化剂硫化过程中,一些加氢裂化装置可能会遇到注氨泵故障、液氨泄漏或数量不足导致不能正常注氨,甚至延误开工;同时注氨现场操作环境较差,存在一定的安全风险。不注氨硫化技术方案则不需要注入液氨,从而消除了与处理液氨相关的许多风险。但是无论是否注氨,在催化剂硫化过程中都可能出现意外情况,如反应温度失控等,因此采用不注氨硫化技术方案应在催化剂供应商的监督下非常仔细地进行。

(2)在催化剂低温硫化步骤之后进行注氨。标准的注氨硫化程序要求启动注氨泵注入无水液氨进行催化剂钝化,然后逐渐提高精制催化剂的入口温度并严格控制裂化反应温度。不注氨钝化程序则是

直接引入直馏蜡油置换反应系统中的柴油,通过加氢精制反应脱除直馏蜡油中的氮形成 NH_3 ,从而间接达到注氨的目的。

(3)注氨钝化方案可以通过调整反应系统中液氨的注入量来控制冷高压分离器酸性水中的氨含量,从而能够直观地判断和控制裂化催化剂活性的抑制程度。如果在催化剂硫化过程中不注入液氨,则只能根据裂化催化剂的温升情况并结合冷高压分离器酸性水中的氨含量来进行综合判断。

(4)在常规的分子筛型加氢裂化催化剂注氨钝化开工技术方案中,高温硫化步骤结束后需要逐步切入直馏蜡油进料,且需要恒温 8 h 左右。通常的蜡油切换步骤是 25%、50%、75%、100%,每个步骤的切换间隔控制在 2 h 以上。不注氨钝化开工技术方案因为已经完成了直馏蜡油在低温和高温硫化步骤之间的转换,因此该步骤可以省略。

(5)分子筛型加氢裂化催化剂不注氨预硫化技术方案能否成功应用,在很大程度上取决于装置所采用的开工直馏蜡油的性质。因此必须选择硫、氮含量适当且易于脱除的轻质直馏蜡油作为开工用油。而常规的催化剂注氨钝化技术方案中仅在催化剂高温硫化完成后才使用直馏蜡油,因此对开工蜡油的质量要求相对较低。

(6)由于分子筛型加氢裂化催化剂注氨钝化技术方案中注氨量较大且易于通过注氨泵来控制,发生催化剂温度失控的可能性较低,因此裂化反应器催化剂提温速度相对较快;而不注氨钝化技术方案在实施过程中则需适当加快加氢精制反应器催化剂的提温速度,通过脱除直馏蜡油原料中更多的氮形成 NH_3 被裂化催化剂吸附而达到钝化目的。同时为了防止催化剂飞温,裂化反应器催化剂提温速度相对较慢,也使催化剂硫化的总时间相对增加。

(7)注氨钝化技术方案中可一直维持反应-分馏系统柴油闭路循环,直至开始逐步切换蜡油;不注氨钝化技术方案中由于反应进料中的氮不断被脱除,为了维持反应系统中必要的 NH_3 浓度,就需要在切换蜡油期间根据情况间断改回反应-分馏一次通过流程,因此在催化剂硫化期间产生的污油量相对增加。

在理想状况下,催化剂湿法硫化-注氨钝化开工大约需要 50 h (包括蜡油原料切换),裂化反应器入口升温曲线见图 2^[4-6]。

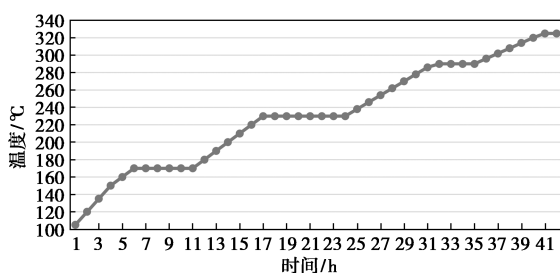


图2 常规催化剂湿法硫化-注氨钝化升温曲线

3 装置标定情况分析

装置设计原料组成(质量分数)为:直馏蜡油62%、焦化蜡油11%、直馏柴油27%。

该装置在2020年3月进行了72 h满负荷标定。根据企业生产实际情况,此次标定未加工直馏柴油,装置标定期间的原料采用质量分数64%的直馏蜡油和26%的焦化蜡油,具体标定原料性质见表2。

表2 标定原料性质

项目	设计	实际
密度(15℃)/(kg·m ⁻³)	924.6	894.2
初馏点/℃	120	144
10%回收温度/℃	285	217
30%回收温度/℃	369	372
50%回收温度/℃	412	426
70%回收温度/℃	452	439
90%回收温度/℃	508	506
95%回收温度/℃	528	524
终馏点/℃	554	557
硫质量分数/%	1.82	1.38
氮质量含量/(mg·kg ⁻¹)	1082	892.5
残炭质量分数/%	<0.3	0.16

从标定混合原料分析结果来看,此次标定原料性质与设计值总体比较接近。装置在标定期间运行正常,总反应转化率保持在100%,单程反应转化率控制在73%左右,循环比控制在1.4左右,催化剂温度分布和各床层温升正常,液化气、轻石脑油和重石脑油等产品的收率和质量指标均符合装置设计要求。标定结果表明,该装置的催化剂体系在采用不注氨硫化开工技术方案后达到了预期的效果。此后装置在加工设计原料的情况下也运行正常,催化剂在开工运行后一直保持着较好的活性和选择性,达到了预期的应用效果。

4 结论

(1)高活性分子筛型加氢裂化催化剂在首次硫

化开工过程中可以采用不注入液氨、直接采用直馏蜡油进行高温硫化开工的新技术方案。该方案在简化装置开工步骤的同时,解决了行业内常见的液氨中断、注氨泵故障等可能导致加氢裂化装置无法继续硫化及开工的技术难题。采用新技术方案的催化剂硫化过程比较平稳、顺利,催化剂体系保持了较好的活性和选择性,使用效果良好,值得其他同类装置参考。但是不注氨硫化开工过程必须在催化剂专利商的直接监督指导下谨慎地进行,避免出现反应温度失控、催化剂性能受损失等异常情况。

(2)在催化剂硫化期间,除了要监控反应器各床层温度、床层温升和循环氢中的H₂S含量等参数外,还要严格控制加氢精制反应器和加氢裂化反应器之间的温差,防止反应器床层温度失控,甚至引起催化剂床层飞温。

(3)用于分子筛型加氢裂化催化剂硫化的直馏蜡油性质与催化剂硫化和开工过程密切相关。开工直馏蜡油的密度不应太大,并且建议选择硫、氮含量适当高的油种,以利于催化剂的硫化和钝化,否则将会导致催化剂硫化的技术难度增大和所用时间增加。根据实际经验,建议将开工用直馏蜡油的终馏点控制在500℃以内,硫质量分数控制在1.2%左右,氮质量含量控制在1000 mg/kg左右。

(4)在同等条件下,分子筛型加氢裂化催化剂采用湿法硫化、不注氨钝化开工的技术方案在正常情况下较催化剂湿法硫化-注氨钝化开工时间约增加12~24 h,但低于常规的催化剂气相干法硫化-注氨钝化的开工时间^[4-7],具体所需的开工时间最终取决于装置的现场条件和过程控制。

参考文献

- [1] 韩崇仁.加氢裂化工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2001:827.
- [2] 方向晨.加氢裂化[M].北京:中国石化出版社,2008:330-350.
- [3] 林世雄.石油炼制工程[M].3版.北京:石油工业出版社,2008:442-456.
- [4] 姜来,卫建军.湿法硫化在加氢裂化装置的首次应用[J].炼油技术与工程,2011,41(2):13-17.
- [5] 陈尊仲.加氢裂化催化剂湿法硫化的工业应用[J].炼油技术与工程,2012,42(1):52-55.
- [6] 王仲义,曹正凯,范思强.分子筛型加氢裂化催化剂湿法硫化技术的开发及应用[J].炼油技术与工程,2019,49(8):57-60.
- [7] 任春晓.加氢催化剂预硫化技术现状[J].化工进展,2013,32(5):1060-1064. ■