ZQC-25 催化剂在加氢脱酸装置上的工业应用

金吉海*,焦祖凯,宋君辉,甄 涛,严金龙,张 铎,刘丽芝
(中海油炼油化工科学研究院(北京)有限公司,北京 102209)

摘要:介绍了 ZQC-25 催化剂首次在某炼厂 30 万 t/a 润滑油加氢脱酸装置上的工业应用情况,分析了装置标定以及生产加氢脱酸油的运行结果。标定表明,以绥中常二线、减一线为原料,在平均反应温度分别为 288℃和 308℃、体积空速 0.95 h^{-1}、反应压力 3.0 MPa、氢油体积比 600∶1的工艺条件下,能够生产酸值小于 0.05 mg/g 的加氢油,并保留了较高的 C_A 值,为后续糠醛精制装置提供原料,在生产期间加氢脱酸油完全满足炼厂加氢脱酸装置要求。该催化剂采用了器外预硫化工艺,开工时间仅是原催化剂的 1/2,2 年来减少不合格产品约 1 250 t。

关键词:ZQC-25 催化剂;加氢脱酸;变压器油;橡胶增塑剂
中图分类号:TH3 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2022)09-0231-04
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.046

Industrial application of ZQC-25 catalyst in hydrogenation-deacidification unit

*JIN Ji-hai**, *JIAO Zu-kai*, *SONG Jun-hui*, *ZHEN Tao*, *YAN Jin-long*, *ZHANG Duo*, *LIU Li-zhi*
(CNOOC Research Institute of Refining and Petrochemicals (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102209, China)

Abstract: The industrial application of ZQC-25 catalyst for the first time in 300 000 t/a lubricating oil hydrogenation-deacidification unit of a refinery is introduced.The unit calibration and operation results are analyzed.It is indicated from the calibration that the hydrogenated oil with an acid value less than 0.05 $mg\cdot g^{-1}$ and a high CA value can be produced when Suizhong atmospheric pressure second line and vacuum first line fractions are used as feedstock, the average reaction temperature is 288℃ and 308℃, respectively, volume space velocity is 0.95 h^{-1}, reaction pressure is 3.0 MPa and volume ratio of hydrogen to oil is 600∶1.The products can be used as raw material for furfural refining unit. The hydrogenated and acid-removed oil can meet the requirements of hydrogenation-deacidification unit in the refinery. External pre-vulcanization process is employed for the catalyst.The time spent in start-up is only half that needed by the original catalyst.About 1,250 tons of unqualified products have been reduced by using ZQC-25 catalyst in two years.

Key words: ZQC-25 catalyst; hydrogenation-deacidification; transformer oil; rubber plasticizer

某炼厂 30 万 t/a 润滑油加氢脱酸装置是由海工英派尔工程有限公司设计,以该炼厂常减压装置生产的绥中 36-1 常二线、减三线馏分油为原料,经加氢脱酸装置生产酸值小于 0.05 mg/g 的加氢油为后续糠醛-白土精制装置提供原料用以生产变压器油和橡胶增塑剂产品[1-2]。该装置于 2013 年 8 月一次性开车成功,并于 2019 年 7 月停工检修更换催化剂。

ZQC-25 催化剂是我院自主研发的加氢处理催化剂,通过对复合助剂改性技术、专有的预浸渍金属负载技术和载体成型技术的研究,制备出高活性、高稳定性、高选择性加氢处理催化剂。相比原催化剂,自制催化剂在加工绥中 36-1 减三线馏分油生产 A1220 环保橡胶油时所得产品收率提高 2.5%左右,产品 C_A 值提高 1%~2%。同时,该催化剂在加工绥中 36-1 常二线馏分油生产变压器油基础油时,加氢产品色度达到 0.2 号,酸值降到 0.005 mg/g 以下,远低于 0.05 mg/g(控制指标),为后续糠醛抽提装置提供了优质原料,与糠醛精制联合生产变压器油时,变压器油收率提高了 0.5%,进一步提升了变压器油产品的质量和收率。

1 实验部分

1.1 原料油

2 种原料油的性质见表 1。

表 1 原料油性质

项目	绥中常二线	绥中减三线
密度(20℃)/($g\cdot cm^{-3}$)	0.9052	0.9568
20℃折射率	1.5003	1.5292
100℃运动黏度/($mm^2\cdot s^{-1}$)	2.275	20.84
含硫量/($\mu g\cdot g^{-1}$)	2100	2330
含氮量/($\mu g\cdot g^{-1}$)	463	1674
酸值/($mg\cdot g^{-1}$)	3.39	2.48

1.2 催化剂

ZQC-25 催化剂以大孔氧化铝为载体,等体积浸渍 W-Ni 金属溶液,经干燥、焙烧得到氧化态催化剂。为简化开工过程,将氧化态催化剂进行器外预

收稿日期:2021-10-09;**修回日期**:2022-07-07
作者简介:金吉海(1987-),男,硕士,高级工程师,主要从事润滑油加氢工艺的研究工作,通讯联系人,jinjihai216@126.com。

硫化得到硫化态催化剂,氧化态和硫化态催化剂物化性质见表 2。

表 2 催化剂的物化性质

项目	金属组分	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm	侧压强度/($N \cdot cm^{-1}$)	堆密度/($g \cdot c^{-3}$)	硫含量/%
氧化态	W-Ni	200	0.432	8.6	125	0.91	<0.05
硫化态	W-Ni	162	0.295	7.1	121	1.08	>10.0

由表 2 可知,ZQC-25 氧化态催化剂具有较大的比表面积、孔容和孔径;相对于氧化态催化剂,预硫化催化剂上硫含量、堆密度增加,比表面积、孔容、平均孔径均降低,这是由于预硫化催化剂是用含硫溶液浸渍氧化态催化剂,使硫化物吸附到催化剂的表面和孔道内,对此催化剂进行热处理得到,金属硫氧化物会占据催化剂的部分孔容及比表面,导致催化剂的比表面积、孔容以及平均孔径的下降[3-4]。

2 结果与讨论

2.1 实验室评价

2.1.1 加氢中试装置

实验室评价在 200 mL 固定床加氢试验装置上进行,各工艺参数均由 DCS 精确控制,系统压力采用高分尾气减压系统自动控制,试验装置工艺流程见图 1。

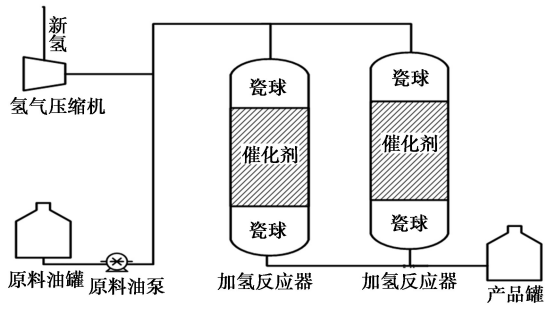


图 1 加氢试验装置示意图

2.1.2 催化剂硫化

由于催化剂已负载硫化物,所以反应之前不需配制硫化油。在催化剂升温活化过程中,从开始升温到 310℃结束换进试验原料油之前,每 1 h 需要记录催化剂床层温度并取循环氢样品,进行硫化氢含量分析。

器外预硫化型催化剂在装入反应器之前,采用特殊有效的工艺方法将硫化剂充填到催化剂孔隙中,以某种氧硫化物的形式结合在催化剂的活性金属组分上。查阅文献[4-6],器外预硫化催化剂硫化反应路径有 2 条:硫化温度<230℃时催化剂上的硫氧化物 MeO_xS_y 中 W-S、Ni-S 键断裂产生硫化氢和金属氧化物随后继续反应生成金属硫化物,反应如下:

$$WO_3 + 2H_2S + H_2 \longrightarrow WS_2 + 3H_2O$$

$$3NiO + 2H_2S + H_2 \longrightarrow Ni_3S_2 + 3H_2O$$

在硫化温度>230℃时主要发生 W-O、Ni-O 键断裂直接生成金属硫化物和水,同时催化剂上的部分氧硫化物与氢气反应生成硫化氢,硫化氢与催化剂上未反应的金属氧化物继续反应生成金属硫化物[7-8],反应如下:

$$WO_xS_y + H_2 \longrightarrow WS_2 + H_2O$$

$$NiO_xS_y + H_2 \longrightarrow Ni_3S_2 + H_2O$$

由图 2 可知,催化剂在反应器内升温硫化过程中,当硫化温度在 280℃时硫化氢体积分数可以达到 28 000×10^{-6},随着硫化温度继续升高硫化氢浓度变化不大,可以认为催化剂硫化结束,更换原料油。

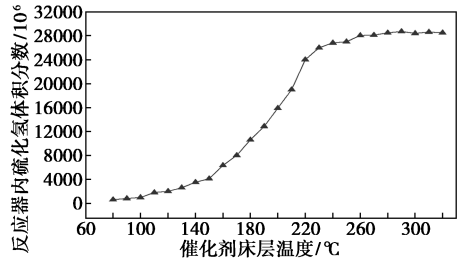


图 2 硫化氢体积分数随床层温度变化

2.1.3 催化剂的评价

以绥中常二线和减三线馏分油为原料进行预硫化催化剂的实验室评价,实验结果见表 3。

表 3 实验室评价结果

原料	绥中常二线		绥中减三线	
反应温度/℃	基准 1		基准 2	
反应压力/MPa	3.0		3.0	
空速/h^{-1}	1.0		1.0	
氢油体积比	600∶1		600∶1	
	原料	产品	原料	产品
硫含量/($mg \cdot kg^{-1}$)	2100	886	2340	1020
氮含量/($mg \cdot kg^{-1}$)	463	389	1619	1360
酸值/($mg \cdot g^{-1}$)	3.39	0.01	3.2	0.017
C_A 值/%	18.4	16.8	21.7	20.1

从表 3 数据可知,ZQC-25 催化剂在低压、较缓和的反应温度下酸值<0.05 mg/g,脱酸性能满足指标要求,并能够脱除一定量的硫和氮,并保留较高的

芳烃含量,有利于后续糠醛精制操作。

2.2　工业应用

2.2.1　加工工艺流程

炼厂现有 1 条变压器油生产线,以常二线原料通过“加氢脱酸-糠醛精制 2-白土补充精制”联合生产变压器油产品;另有 1 条环保橡胶增塑剂生产线,以减二线和减三线为原料通过“加氢脱酸-糠醛精制 1”生产环保橡胶增塑剂产品[9-10],生产工艺如图 3 所示。

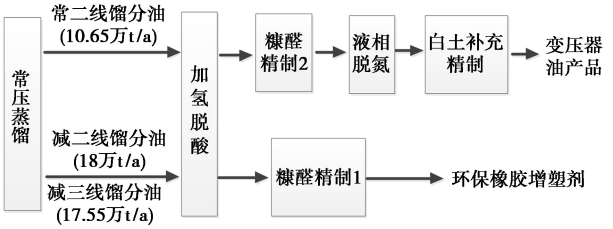


图 3　变压器油及橡胶增塑剂生产工艺

2.2.2　工业催化剂装填

此次是 ZQC-25 催化剂在炼厂 30 万 t/a 润滑油加氢脱酸装置的首次工业应用,催化剂采用密相装填技术,装填各类加氢保护剂及脱金属剂 3.88 t,ZQC-25 催化剂 30.50 t,催化剂装填量见表 4。

表 4　保护剂、脱金属剂及催化剂装填量

催化剂	装填重量/t
CG210 保护剂	0.50
CG310 保护剂	0.58
CG410 保护剂	0.70
CG510 保护剂	0.77
CDM-110 脱金属剂	0.80
CDM-210 脱金属剂	0.53
ZQC-25 催化剂	30.50

2.2.3　工业催化剂硫化

本次使用的 ZQC-25 为器外预硫化型催化剂,在开工时直接进行升温活化而不必另外加注硫化剂,缩短开工时长,整个活化过程用时不足 24 h。升温活化步骤:①控制反应器入口温度低于 135℃;②高分压力达到设计压力后,氢气最大量循环,并向反应器引进开工活化油—常二线馏分油;③待高低分液位稳定后,建立活化油循环,开始以 10~30℃/h 的速度提升反应器入口温度;④当反应器入口温度达到 315℃时,催化剂活化结束;⑤逐渐降低反应器温度至 280℃,检测产品的酸值、色度、硫含量等指标,达到指标后,进入正常生产运行[11-12],催化剂活化升温曲线见图 4。

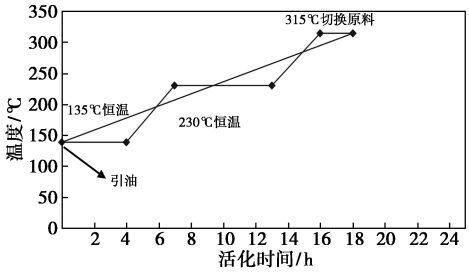


图 4　器外预硫化型催化剂活化升温曲线

2.2.4　工业应用结果

炼厂 30 万 t/a 润滑油加氢脱酸装置截至 2021 年 8 月底已开工平稳运行 24 个月,期间根据生产需要,切换绥中常二线和减三线原料,运行期间催化剂活性稳定,在较缓和的加氢反应条件下,产品酸值满足糠醛进料要求,产品性质稳定,节选装置加工不同原料时的操作条件及产品性质进行分析,见表 5。

表 5　工业应用结果分析

	绥中常二线		绥中减三线	
原料油量/(t·h^{-1})	27.4		30.7	
反应压力/MPa	3.36		3.38	
氢油体积比	600∶1		600∶1	
体积空速/h^{-1}	0.95		1.05	
一反入口温度/℃	285.0		305.0	
床层上部/℃	286.7		305.4	
床层中部/℃	288.1		306.2	
床层下部/℃	289.4		308.0	
二反入口温度/℃	287.0		306.0	
床层上部/℃	287.9		306.2	
床层中部/℃	290.1		308.5	
床层下部/℃	292.1		311.0	
	原料	产品	原料	产品
密度(20℃)/(g·cm^{-3})	0.9056	0.9024	0.9551	0.9496
100℃运动黏度/(mm^2·s^{-1})	—	—	19.05	17.08
40℃运动黏度/(mm^2·s^{-1})	9.45	9.06	—	
硫含量/(mg·kg^{-1})	2370	1360	2640	1120
氮含量/(mg·kg^{-1})	433	365	1719	1480
酸值/(mg·g^{-1})	2.45	0.005	2.58	0.03
C_A 值/%	17.9	17.4	21.7	20.3

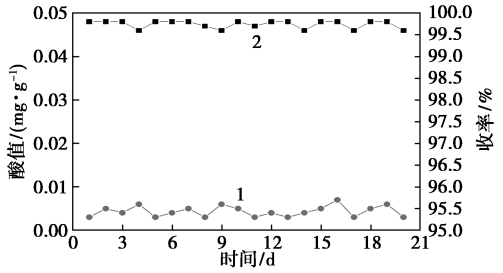
从表 5 数据可知,在加工常二线馏分油时,控制反应器入口温度 285℃,产品酸值可降至 0.005 mg/g;加工减三线馏分油时,控制反应器入口温度 305℃,产品酸值可降至 0.03 mg/g,远低于后续糠醛装置的进料要求,且保留较高的 C_A 值,有利于后续糠醛精制操作,生产较高 C_A 值的橡胶增塑剂产品[13-14]。

2.2.5　装置运行情况

(1)加工常二线馏分油

自开工以来,加工常二线工况条件为总压 3.2~3.3 MPa,体积空速 0.95~1.00 h^{-1},氢油体积

比 600∶1~800∶1,催化剂床层平均温度 285℃。通过对炼厂常二线加氢脱酸过程进行追踪检测,酸值及产品收率变化情况如图 5 所示。



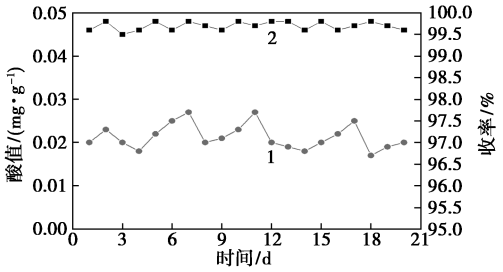
1—酸值;2—收率

图 5 常二线加氢脱酸油酸值及收率变化情况

由图 5 可知,在 20 d 的检测过程中,常二线加氢油酸值在 0.003~0.007 mg/g 范围波动,为控制指标的 1/10,完全满足炼厂加氢脱酸装置要求。常二线加氢脱酸油收率均在 99.5%以上,远高于 99%的指标要求。同时 20 d 检测过程中,常二线加氢脱酸油色度均小于 0.5 号。

(2)加工减三线馏分油

加工减三线工况条件为总压 3.2~3.3 MPa,体积空速 1.25~1.30 h^{-1},氢油体积比 600∶1~800∶1,催化剂床层平均温度 295℃。通过对炼厂减三线加氢脱酸过程进行追踪检测,酸值及产品收率变化情况如图 6 所示。



1—酸值;2—收率

图 6 减三线加氢脱酸油酸值及收率变化情况

由图 6 可知,在 20 d 的检测过程中,减三线加氢油酸值在 0.02~0.03 mg/g 范围波动,为控制指标的 1/2,完全满足炼厂加氢脱酸装置要求。减三线加氢脱酸油收率均在 99.5%以上,远高于 99%的指标要求。同时 20 d 检测过程中,减三线加氢脱酸油色度均小于 2.5 号。

3 经济效益分析

ZQC-25 加氢处理催化剂自 2019 年 7 月应用至今运行稳定,一直保持开工期间操作温度,解决了原催化剂失活速率快的难题;该催化剂采用预硫化态,在装置开工期间,大大缩短了开工时间,仅是原催化剂开工时间的 1/2,开工过程减少了不合格产品约 1 250 t,ZQC-25 催化剂自工业应用以来为企业累计新增经济效益 1 883 万元。

4 结论

(1)ZQC-25 氧化态催化剂具有较大的比表面积、孔容和平均孔径;相对于氧化态催化剂,预硫化催化剂的硫含量、堆密度增加,比表面积、孔容、平均孔径均降低。

(2)实验室评价及工业应用结果表明,该催化剂在低压、低温、低氢油比条件下,具有良好的加氢脱酸性能,常二线加氢生成油酸值可降至 0.005 mg/g,减三线加氢生成油酸值可降至 0.03 mg/g,满足糠醛装置进料要求,且保留较高的 C_A 值,有利于后续糠醛精制操作,提高了变压器油和橡胶增塑剂的收率。

(3)在 20 d 的检测过程中,以常二线为原料,加氢油酸值在 0.003~0.007 mg/g 范围波动,色度均小于 0.5 号;以减三线为原料,加氢油酸值在 0.02~0.03 mg/g 范围波动,色度均小于 2.5 号,2 种原料的加氢脱酸油收率均在 99.5%以上,满足中沥公司加氢脱酸装置要求。

参考文献

[1] 袁洪中,李雪卓.环烷基原油的资源特征和利用[J].广州化工,2009,37(5):48-51.
[2] 王萍萍,唐晓东,卿大勇,等.馏分油脱酸剂研究及应用进展[J].中外能源,2010,15(2):71-75.
[3] 傅晓钦,田松柏,侯栓弟,等.高酸原油催化脱酸工艺研究进展[J].化工进展,2005,24(9):968-970.
[4] 颜曦明,李晓鸥,李东胜,等.润滑油馏分脱酸技术研究进展[J].化学与黏合,2011,33(2):61-64.
[5] 宋清虎.含酸原油脱酸研究[J].精细石油化工进展,2004,5(9):51-53.
[6] 吴锐,耿新国,刘铁斌,等.从原油中脱除石油酸的技术研究[J].当代化工,2008,37(4):357-359.
[7] 申海平,王玉章,李锐.高酸原油热处理脱酸的研究[J].石油炼制与化工,2004,35(2):32-35.
[8] 安蓉,唐晓东,朱波,等.直馏柴油微量碱法脱酸技术研究[J].炼油技术与工程,2005,35(1):38-41.
[9] 王延臻,孙雪莹,刘艳萍,等.胜华直馏柴油的固定床催化醋化脱酸[J].石油学报:石油加工,2008,24(4):404-408.
[10] 孙雪莹,王延臻,刘晨光,等.重质高酸原油醋化脱酸催化剂的研究[J].石油学报:石油加工,2007,23(3):92-95.
[11] 龙军,毛安国,田松柏,等.高酸原油直接催化脱酸裂化成套技术开发和工业应用[J].石油炼制与化工,2011,42(3):23-26.
[12] 田义斌,张海洪,韩龙年,等.环烷基蜡油生产橡胶填充油的工艺对比[J].石油炼制与化工,2019,50(8):17-21.
[13] 任建松,陈淳,蔡烈奎.环烷基润滑油基础油生产工艺的中试研究和流程优化[J].石油炼制与化工,2014,45(3):71-75.
[14] 张天楼,刘莹.润滑油加氢脱酸装置床层压降增加原因分析及对策研究[J].化工管理,2018,35(6):188-189.■