

# 渣油固定床加氢系列催化剂级配方案优化研究

卢德庆\*, 朱元宝, 辛靖, 宋宇, 刘志东, 佟彪, 刘剑  
(中海油新材料与化工科学研究院, 山东青岛 266500)

**摘要:**开发了渣油加氢脱金属剂、脱硫剂和脱残碳剂等系列催化剂,在单剂性能理想的前提下,进行了各类型催化剂级配方案的优化探索。结果表明,在新的催化剂级配方案下,原料中的镍和钒重金属总脱除率 $\geq 90\%$ 、硫的脱除率 $\geq 90\%$ 、氮的脱除率 $\geq 50\%$ 、残碳的脱除率 $\geq 60\%$ ,达到了某炼厂 400 万 t/a 渣油固定床加氢装置的生产要求。

**关键词:**渣油加氢; 重金属; 硫; 氮; 残碳; 级配方案; 优化

中图分类号: TE624.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)09-0217-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.044

## Optimization study on grading scheme of series catalysts for fixed bed residue hydrogenation

LU De-qing\*, ZHU Yuan-bao, XIN Jing, SONG Yu, LIU Zhi-dong, TONG Biao, LIU Jian  
(CNOOC Research Institute of Chemicals and Advanced Material Sciences, Qingdao 266500, China)

**Abstract:** A series of catalysts for residue hydrogenation are developed, including heavy metal removal catalyst, desulfurization catalyst and residual carbon removal catalyst. On the premise of ideal single-agent evaluation, the optimization and exploration experiments for various grading schemes are carried out. Total removal rates of nickel/vanadium, sulfur, nitrogen, and residual carbon in raw material exceed 90%, 90%, 50% and 60%, respectively, which meet the production requirements of a refinery's 4 million tons/year fixed-bed residue hydrogenation unit.

**Key words:** residue hydrogenation; heavy metals; sulfur; nitrogen; carbon residue; grading scheme; optimization

某炼厂 400 万 t/a 渣油固定床加氢装置,原料油主要由 77%减压渣油、11%的焦化蜡油和 12%的催化循环油组成,金属、硫、氮和残炭等杂质含量较高。在反应床层中需要按照设定级配方案,以适当比例分别装填多种保护剂(G)、脱金属剂(DM)、脱硫剂(DS)和脱残碳催化剂(DC),一般在 375~395℃温度范围内进行加氢反应。脱除杂质后的加氢重油主要作为 FCC 装置原料。FCC 原料中的镍在反应过程中具有强烈的脱氢作用,会导致催化剂积碳升高<sup>[1]</sup>;钒则在催化剂烧焦再生过程中,以熔融 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的形式流向催化剂表面,堵塞甚至进入催化剂孔道,导致催化剂中毒<sup>[2-3]</sup>。所以,渣油加氢产品要求 Ni+V 重金属总脱除率大于 90%。硫和氮同样会吸附在 FCC 催化剂表面或进入孔道中(碱性氮上的氮原子孤对电子还会吸附在催化剂酸性位上<sup>[4-5]</sup>),降低催化剂活性和选择性。另外,硫和氮还会带入到 FCC 产品和再生烟气中<sup>[6]</sup>,所以,加氢产品要求硫和氮的脱除率分别大于 90%和 50%。残炭值是判断 FCC 原料轻重优劣的重要参数,一般认为 90%的残炭会转化为附加焦,即原料油中的生焦前驱物在催化剂表面发生吸附和缩合产生的焦炭<sup>[7]</sup>。所以,加氢产品要求残碳的脱除率大于 60%。

为了企业降本增效,在研制保护剂的基础上<sup>[8]</sup>,笔者开发了一系列 DM、DS 和 DC 渣油加氢催化剂。单剂评价对比现用催化剂,反应效果基本上保持或提升了产品质量。这些单剂需要根据原料和操作条件,探索合适的顺序和比例,确定最佳级配装填方案<sup>[9]</sup>。该装置所采用的是常规级配,在反应器内从上到下沿着物流方向装填顺序为 G/DM/DS/DC;催化剂尺寸和孔径逐渐减小;催化剂活性则逐渐升高,从而使得催化剂床层物化性能平稳过渡<sup>[10-11]</sup>。但按此级配方案对开发的系列催化剂进行实验,375~380℃较低温度下的 Ni+V 脱除效果达不到指标要求。本文中对此进行系列优化探索,并开发了一种兼具 DM 和 DS 效果的复合催化剂作为主剂,在此基础上进一步优化级配方案,最终达到了各项指标要求。

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

**载体制备:**筛选 3 种粉体 A、B、C(孔径 A>B>C),分别加上定量田菁粉和其他助剂,与定量水和酸混捏均匀,在一定转速和压力下挤条成型。在一定温度下烘干和焙烧,制备合适强度的成型载体。

收稿日期:2023-04-26;修回日期:2023-07-10

作者简介:卢德庆(1973-),男,硕士,工程师,主要从事加氢和催化裂化等石油炼制工艺方面的研究,通讯联系人,ludq2@enooc.com.cn。

浸渍液制备:选取 2 种金属的化合物作为活性组分,以其对应金属氧化物为定量基准,根据设定质量含量,配制一定浓度的浸渍液。

催化剂的制备:称取定量的载体,根据催化剂设定金属上量,以定量浸渍液迅速倒入其中,快速混合均匀,随后置于烘箱中充分干燥,最后在一定温度下焙烧,制备成品。

粉体 A 制备 DM1 和 DM2 2 种脱金属剂,粉体 B 制备 DM3 和 DM4,粉体 C 制备 DS 和 DC。粉体孔径较大的催化剂最先与原料接触,以便脱除并容纳重金属。这 6 种催化剂的活性金属上量依次为 DM1<DM2<DM3<DM4<DS<DC,以保持反应活性的平稳过渡。

### 1.2 实验原料

渣油加氢原料从该生产装置实取,主要性质见表 1。

表 1 渣油加氢原料油主要性质

项目	装置设计值	原料实测值
密度(20℃)/(kg·m <sup>-3</sup> )	1.015	0.968
金属/(μg·g <sup>-1</sup> )		
Ni	25	25.5
V	77	69.5
Fe	8.4	15.7
Ca	4.8	4.5
硫质量分数/%	4.33	3.64
氮质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	4494	2340
残碳质量分数/%	13.84	10.63

### 1.3 产品指标

根据杂质脱除率的要求,渣油加氢产品中的金属、硫、氮和残碳,均需低于产品控制指标,见表 2。

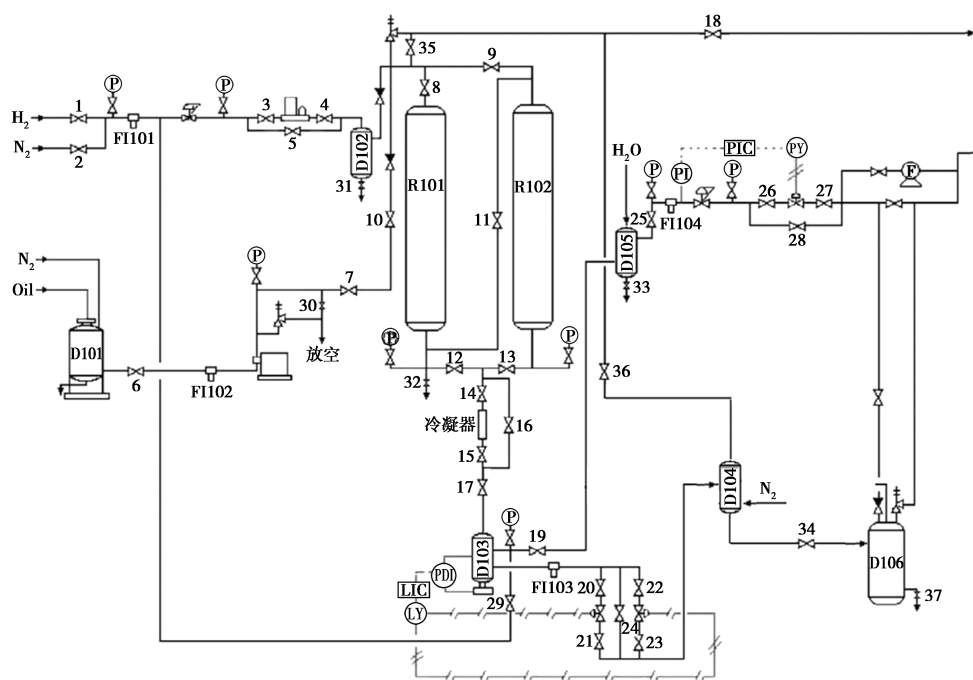
表 2 渣油加氢产品控制指标

项目	产品指标
Ni+V 金属/(μg·g <sup>-1</sup> )	9.5
硫质量分数/%	0.36
氮质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	1170
残碳质量分数/%	4.25

### 1.4 实验装置和方法

在美国 PE 铂金埃尔默公司制造的 OPTIMA 7000DV 型等离子发射光谱(ICP)仪器上,分析金属含量。在德国耶拿公司制造的 EA 5000 S 型紫外荧光硫分析仪上,分析硫含量。在德国耶拿公司制造的 EA 5000 型发光氮测定仪上,分析氮含量。在美国 ALCOR 公司制造的 MCRT-160 型残炭仪上,分析残碳。

在迈瑞尔实验设备(上海)有限公司制造的渣油固定床加氢中试装置上进行实验,工艺流程见图 1。第一和第二反应器(简称一反和二反)串联,物料上进下出,催化剂装填量均为 200 mL。保护剂破碎筛分 6~8 目,其余催化剂 14~16 目。G 和 DM 装填于一反中,主要是脱除机械杂质和金属,还可装填少量 DS 进行脱硫预处理;二反主要装填 DS 和 DC,深度



D101—原料罐;D102—氢气缓冲罐;D103—高压分离器;D104—低压分离器;D105—水洗器;D106—产品罐;R101—第一反应器;R102—第二反应器

图 1 渣油固定床加氢实验工艺流程

脱除硫、氮和残碳。催化剂依次经过硫化和钝化,随后原料油和氢气混合进入反应器。反应产物进入高压分离器,顶部气体水洗后外排管网;收率大约95%的液相产物进入低压分离器,经氮气汽提后进入产品罐。

### 1.5 反应条件

随着生产装置持续运行,催化剂活性逐渐降低,需要提高反应温度来补偿催化剂活性,级配实验一反和二反均在375、380、385、390、395℃进行5个温度点的考察。每个条件运行24 h取样。具体条件见表3。

表3 渣油加氢反应条件

反应条件	单剂评价	级配实验
一反装填量/mL	100	200
二反装填量/mL	100	200
一反温度/℃	380	375~395
二反温度/℃	375~395	375~395
反应压力/MPa	15	15
氢油体积比	800	800
体积空速/h <sup>-1</sup>	0.4	0.18
进油量/(mL·h <sup>-1</sup> )	80	72
进氢量/(NL·h <sup>-1</sup> )	64	57.6

## 2 结果与讨论

### 2.1 单剂评价实验

对各催化剂分别进行了单剂评价实验,为便于对后续级配实验展开讨论,在此仅以DS的单剂评价举例,装填方案见表4。

表4 DS单剂评价装填方案

项目	装填量	项目	装填量
一反催化剂/mL	100	二反催化剂/mL	100
G	25	DS	100
DM3	20	合计/mL	200
DM4	55		

固定一反380℃,二反DS在不同温度下的实验结果见表5。由于脱金属反应主要在一反进行,所以产品中的金属含量变化不大,但距离指标还差很多。硫质量分数在395℃下降低至0.38%,接近指标。氮含量和残碳在375℃下即达指标以下。预计后续级配方案,对于脱硫、脱氮和脱残碳的目标较易实现,主要针对一反装填方案进行优化,进一步提高

金属脱除率。

表5 DS单剂评价结果

二反温度/℃	375	380	385	390	395
Ni+V 金属/(μg·g <sup>-1</sup> )	16.6	16.5	16.5	16.5	15.9
硫质量分数/%	0.48	0.48	0.45	0.42	0.38
氮质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	1050	1044	1002	963	816
残碳质量分数/%	4.12	4.11	4.11	4.10	3.81

### 2.2 级配实验

#### 2.2.1 基于生产的级配实验

以生产装置实际应用催化剂的级配比例为基准量,进行级配实验一(简称JP1,下同),装填方案见表6。

表6 基于生产的JP1装填方案

项目	装填量	项目	装填量
一反催化剂/mL	200	二反催化剂/mL	200
G	基准	DS	基准
DM1	基准	DC	基准
DM2	基准		
DM3	基准		
DM4	基准		
DS	基准		

结果见表7,硫、氮和残碳结果较为理想,但Ni+V重金属含量在375、380℃较低温度下达不到指标要求,须进一步优化级配方案,提高催化剂初始脱金属活性,把Ni+V金属含量降至9.5 μg/g以下。

表7 基于生产的JP1实验结果

反应温度/℃	375	380	385	390	395
Ni+V 金属/(μg·g <sup>-1</sup> )	10.9	9.6	7.8	4.4	3.2
硫质量分数/%	0.21	0.20	0.14	0.11	0.09
氮质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	554	543	458	433	378
残碳质量分数/%	2.82	2.55	2.40	2.11	1.90

#### 2.2.2 基于生产级配方案的优化探索

JP1产品硫含量较低,而重金属含量较高,考虑减少一反中DS级配量,相应增加DM级配量。JP2即利用DM全部替代JP1中的DS,并且大幅度增加脱金属效果最好的DM4。但结果表明不仅脱金属效果更差,硫、氮和残碳脱除效果也同样变差。分析认为DM比DS金属上量低很多,JP2一反可能总体上降低了反应活性。所以JP3采取逆向思维,在JP1的一反基准量上增加DS,结果表明其脱硫、脱

氮和脱残碳效果明显增强,但重金属脱除效果仍未改善。2 种级配探索方案见表 8,结果见表 9。

表 8 JP2 和 JP3 装填方案

项目	JP2 装填量	JP3 装填量
一反催化剂/mL	200	200
G	基准	基准
DM1	基准+10.1	基准
DM2	基准+9.9	基准
DM3	基准+4.9	基准-22.9
DM4	基准+25.3	基准+6.1
DS	0	基准+16.8
二反催化剂/mL	200	200
DS	基准	基准
DC	基准	基准

表 9 JP2 和 JP3 探索实验结果

反应温度/°C	JP2		JP3	
	375	380	375	380
Ni+V 金属/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	13.7	11.6	11.1	9.7
硫质量分数/%	0.26	0.22	0.19	0.14
氮质量含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	577	562	451	379
残碳质量分数/%	3.10	3.00	2.53	2.39

### 2.2.3 基于单剂评价的级配方案

由于 JP1~JP3 达不到脱金属指标要求,JP4 把二反中的 DS 全部替换为活性更高的 DC,但脱金属效果仍不理想,说明核心问题还是一反。为此,把图 1 中的二反切除,对 JP1~JP3,增加了单独一反级配性能考查,并计算了各反应段的重金属脱除率,结果见表 10。

表 10 JP1、JP2 和 JP3 单独一反脱金属实验结果对比

反应温度/°C	JP1		JP2		JP3	
	380	385	380	385	380	385
Ni+V 金属/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )						
单独一反产物	25.9	22.4	31.3	27.7	26.2	23.9
两器串联产品	9.6	7.8	11.6	9.3	9.7	8.5
Ni+V 脱除率/%						
单独一反	72.6	76.3	66.9	70.7	72.3	74.7
两器串联	89.9	91.8	87.7	90.2	89.7	91.0

380°C 反应温度下,单独一反 Ni+V 脱除率大都在 70% 以上。JP1 单独一反 380°C 反应产物的 Ni+V 含量 25.9  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,反观 DS 单剂评价实验(见表 5),在

进料量更高条件下,380°C 反应产品中 Ni+V 含量为 16.5  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,比 JP1 单独一反的脱金属效果更好。所以,JP5 把单剂评价两反应器中的 200 mL 催化剂,归集到级配实验单独一反中,并用适量 DM1 和 DM2 代替部分保护剂,以加强脱金属效果。具体级配方案见表 11。

表 11 基于单剂评价的 JP5 装填方案

项目	装填量	项目	装填量
一反催化剂/mL	200	二反催化剂/mL	200
G	12	DS	基准
DM1	5	DC	基准
DM2	8		
DM3	20		
DM4	55		
DS	100		

结果见表 12。单独一反在 380°C 反应产物的 Ni+V 含量为 18.6  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,比 JP1 对应降低 7.3  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,对应脱除率提高至 80.3%。在 375、380°C 较低温度下的最终产品中,Ni+V 含量分别为 9.1、7.6  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,对应脱除率分别为 90.4% 和 92.0%,而且硫、氮和残碳脱除效果具有很大富余,达到了生产指标要求。

表 12 基于单剂评价的 JP5 实验结果

反应温度/°C	单独一反		两器串联	
	380	385	375	380
Ni+V 金属/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	18.6	14.9	9.1	7.6
硫质量分数/%	0.58	0.60	0.11	0.10
氮质量含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1115	1073	494	305
残碳质量分数/%	4.44	4.37	1.87	1.76

### 2.2.4 改进型复合催化剂的开发和级配

虽然 JP5 中的各项指标都很理想,但 DS 用量远超其他催化剂。而 DS 的活性金属上量较高,对降低成本不利。另外,由于 DS 用的载体为孔径和比表面积较小的粉体 C,在反应器床层上部,不利于金属脱除后的沉积,影响长周期运行。为此,开发了一种改进型复合催化剂(DF)。DF 采用脱金属剂使用的较大孔径粉体 B 制备载体,金属上量则采取脱硫剂的 80%,目的是代替 JP5 一反中 DS,在保证金属脱除效果,并利于金属沉积的同时,兼具 DS 的大部分反应性能。为此进行了 JP6 实验,级配方案仅把表 11 中 JP5 的一反 DS 全部替换为 DF,其余不变。

实验结果见表 13。375、380℃ 较低温度下的产品中, Ni+V 含量与 JP5 大致相当, 其余项目的脱除效果也未降低, 总体仍很理想。

表 13 基于复合催化剂的 JP6 实验结果

反应温度/℃	单独一反		两器串联	
	375	380	375	380
Ni+V 金属/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	22.4	19.3	9.0	7.7
硫质量分数/%	0.64	0.52	0.12	0.11
氮质量含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1455	1276	430	298
残碳质量分数/%	4.77	4.22	1.80	1.72

### 2.2.5 基于吨级放大催化剂的级配优化

为了进一步向生产应用靠拢, 在某催化剂厂进行了系列催化剂的吨级放大。利用放大剂进行 JP6 重复试验, 结果与表 13 基本一致。在此基础上, JP7 利用放大剂, 进一步优化 DF 与其余各剂的合适配比, 建立了新的级配基准量, 具体级配方案见表 14。

表 14 基于吨级放大催化剂的 JP7 装填方案

项目	装填量	项目	装填量
一反催化剂/mL	200	二反催化剂/mL	200
G	新基准	DS	新基准
DM1	新基准	DC	新基准
DM2	新基准		
DM3	新基准		
DM4	新基准		
DF	新基准		

结果见表 15, 375、385℃ 产品的 Ni+V 含量, 进

表 15 基于吨级放大催化剂的 JP7 实验结果

反应温度/℃	单独一反		两器串联	
	375	380	375	380
Ni+V 金属				
含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	19.2	16.0	7.9	6.6
脱除率/%	79.8	83.2	91.7	93.1
硫				
质量分数/%	0.83	0.66	0.16	0.15
脱除率/%	77.2	81.9	95.6	95.9
氮				
质量含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1854	1580	580	462
脱除率/%	20.8	32.5	75.2	80.3
残碳				
质量分数/%	5.40	4.71	2.29	2.20
脱除率/%	49.2	55.7	78.5	79.3

一步降低至 7.9、6.6  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 对应脱除率达到 91.7% 和 93.1%, 硫、氮和残碳脱除率比 JP6 稍有降低, 但也完全满足控制指标要求。

## 3 结论

(1) 开发的 DM、DS 和 DC 系列催化剂, 在基于生产的 JP1 以及优化探索实验中, 硫、氮和残碳的脱除效果比较理想, 但 375、380℃ 较低温度下的 Ni+V 重金属含量达不到指标要求, 需要进一步优化级配方案。

(2) 基于单剂评价建立的 JP5 中, 金属脱除率能达到指标要求, 其余指标也很理想, 但催化剂成本较高, 且不利于金属脱除后的沉积, 影响长周期运行。

(3) 开发的复合催化剂成本较低, 既保证了金属脱除效果, 又有利于金属沉积, 获得了较为理想的级配方案。

(4) 对系列催化剂进行了工业放大生产, 用放大剂建立了新基准量下的级配方案。在 375、385℃ 较低温度下, 反应产品的 Ni+V 含量进一步降低至 7.9、6.6  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 对应脱除率达到 91.7% 和 93.1%, 硫、氮和残碳脱除效果也完全满足控制指标要求。

## 参考文献

- [1] 姚百胜, 罗保林. FCC 催化剂的镍中毒[J]. 工业催化, 1998, (5): 11-17.
- [2] 李凤艳, 赵天波, 萨学理, 等. 钒对催化裂化催化剂的中毒机理[J]. 石油化工, 1996, 25(6): 433-438.
- [3] 杜文婷, 王鹏, 齐萧, 等. 钒中毒与捕钒剂对催化裂化催化剂性能的影响[J]. 石化技术与应用, 2017, 35(1): 14-18.
- [4] 齐恒山. 两段再生重油催化裂化烟气氮氧化物分析与控制措施[J]. 广东化工, 2018, 45(15): 169-170.
- [5] 武传朋, 张晨昕, 达志坚, 等. 不同类型氮化合物在催化裂化过程中的转化规律[J]. 石油化工, 2018, 47(6): 14-18.
- [6] 魏强, 张长青, 黄福祥. 渣油催化裂化过程中硫及其分布的影响和对策[J]. 炼油设计, 1997, 27(5): 16-20.
- [7] 于善青, 舒春溪, 李家兴, 等. 催化裂化焦炭的生成及其对催化剂性能的影响[J]. 工业催化, 2020, 28(10): 9-18.
- [8] 辛靖, 宋宇, 朱元宝, 等. 保护剂级配设计对固定床渣油加氢性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(12): 27-31.
- [9] 韩照明, 刘长厚, 蒋立敬. 固定床渣油加氢过程催化剂级配优化研究及工业应用[J]. 当代化工, 2006, 35(5): 333-335.
- [10] 李江红. 渣油加氢处理成套技术的研究[J]. 当代化工, 2002, 31(4): 220-222.
- [11] 谈文芳, 史建公. 加氢处理催化剂级配技术及应用进展[J]. 中外能源, 2014, 19(8): 66-76. ■