

SC-I型催化剂在煤间接液化加氢装置的首次工业应用

石永胜*, 刘志学

(内蒙古伊泰煤制油有限责任公司, 内蒙古 鄂尔多斯 010300)

摘要:对中科 SC-I 型加氢裂化催化剂首次工业应用情况进行了跟踪考核。使用情况表明, 中科 SC-I 型加氢裂化催化剂在加工费托产品的情况下, 各项性能指标完全满足装置生产的要求, 具有活性及稳定性良好, 中间馏分油收率高, 目的产品选择性好, 产品质量高, 装置综合能耗低等特点。

关键词:加氢裂化; SC-I 型加氢裂化催化剂; 合成蜡; 工业应用

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0136-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.033

The first industrial application of SC-I catalyst in indirect coal liquefaction hydrogenation unit

SHI Yong-sheng*, LIU Zhi-xue

(Inner Mongolia Yitai Coal to Liquefaction Co., Ltd., Erdos 010300, China)

Abstract: The first industrial application of Zhongke SC-I hydrocracking catalyst is tracked. The results show when Zhongke SC-I hydrocracking catalyst is used to produce fischer products, various performance indicators can completely satisfy the requirements of production plant. It also has many advantages such as good activity and stability, high yield of middle distillate oil, good selectivity of goal products, high product quality and low consumption of comprehensive energy.

Key words: hydrocracking; SC-I hydrocracking catalyst; synthetic wax; industrial application

内蒙古伊泰煤制油有限责任公司加氢裂化装置于 2008 年建成投产, 原设计加工能力为 16 万 t/a, 采用加氢精制、加氢裂化组合工艺, 在中压条件下以费托合成产品为原料, 采用重质馏分油全循环流程, 在加入费托合成蜡、不出尾油情况下, 生产优质柴油组分及合格石脑油, 并根据市场情况进行产品结构调整, 生产重质液体石蜡和稳定轻烃。

加氢裂化技术的发展趋势是以处理富含硫原料、多产中间馏分油、生产清洁燃料为重点; 在催化剂方面, 主要是全面提高加氢裂化催化剂的活性、选择性和稳定性, 降低氢气消耗和催化剂生产成本^[1]。为适应技术发展需要, 公司在 2014 年 7 月份加氢裂化装置停工检修期间, 将 3 台反应器内装填的抚顺石油化工研究院研制的催化剂全部更换为中科合成油技术有限公司自主研发的催化剂, 其中, 加氢裂化反应器内的 FC-14 加氢裂化催化剂换装了中科 SC-I 型加氢裂化催化剂。

8 月 3 日装置开车一次成功。半年多来的运行情况以及跟踪结果表明, SC-I 型加氢裂化催化剂具

有活性高、稳定性好、中间馏分油收率高、装置能耗低的特点, 各项性能指标均能较好地满足装置生产的要求, 适合费托合成产品的加工。

1 SC-I 型催化剂简介

SC-I 型加氢裂化催化剂是中科合成油技术有限公司根据费托合成蜡具有无硫、无氮、低芳烃含量的特点及其加氢裂化性能, 以 Ni/W 为加氢金属组分, HY/Al₂O₃ 为载体, 采用浸渍法制备, 调整金属-载体的结合方式调节催化剂加氢性能与裂解性能之间的平衡, Ni/W 预先浸渍在 HY 分子筛上提高了催化剂的加氢性能, 降低了载体的酸性^[2]。高加氢性能-弱酸性的匹配有利于抑制 F-T 蜡的二次裂解, 提高柴油选择性。

SC-I 型加氢裂化催化剂属于 Ni-W 型的加氢裂化催化剂。该催化剂的组成质量分数为 Y 沸石 30% ~ 50%, 氧化钨或氧化钼 5% ~ 20%, 氧化物 1% ~ 10%, 氧化铝或硅铝混合物 30% ~ 60%^[3], 其物理性质见表 1。

表1 SC-I非硫化态加氢裂化催化剂性质

| 项目 | 催化剂 形状 | 催化剂 直径/ mm | 催化剂 长度/ mm | 催化剂 强度/ (N·cm ⁻¹) | 堆比/ (g· mL ⁻¹) | 比表 面积/ (m ² ·g ⁻¹) | 孔容/ (cm ³ · g ⁻¹) |
|----|-----------|------------------|------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---|--|
| 指标 | 圆柱 | 1.5 | 2~8 | 200 | 0.85 | 240 | 0.42 |

2 工业应用

2.1 SC-I型催化剂的装填

加氢裂化反应器催化剂装填采用自然装填,自由下落高度不超过3 m,在催化剂装填过程中,通过严格控制催化剂装填速度、床层水平度、定期测定装填高度,控制确保催化剂装填质量。加氢裂化反应器设3个床层。每个床层均装填SC-I型催化剂及瓷球。反应器内催化剂和瓷球的装填情况汇总于表2。

表2 裂化反应器催化剂装填统计表

| 序号 | 型号 | 装填量 | 备注 |
|----|----------|---|----|
| 1 | 3A瓷球 | 1750 mm(95 mm)5袋×25 kg = 125 kg | 一层 |
| 2 | SC-I型催化剂 | 1845 mm(2735 mm)31桶×140 kg = 4340 kg | 一层 |
| 3 | 1A瓷球 | 4580 mm(115 mm)4袋×25 kg = 100 kg | 一层 |
| 4 | 2A瓷球 | 4695 mm(145 mm)8袋×25 kg = 200 kg | 一层 |
| 5 | 2A瓷球 | 5940 mm(110 mm)10袋×25 kg = 250 kg | 二层 |
| 6 | SC-I型催化剂 | 6050 mm(2820 mm)31桶×140 kg = 4340 kg | 二层 |
| 7 | 1A瓷球 | 8870 mm(100 mm)8袋×25 kg = 200 kg | 二层 |
| 8 | 2A瓷球 | 8970 mm(160 mm)10袋×25 kg = 250 kg | 二层 |
| 9 | 3A瓷球 | 10170 mm(200 mm)10袋×25 kg = 250 kg | 三层 |
| 10 | SC-I型催化剂 | 10370 mm(3700 mm)40桶×130 kg + 5桶×140 kg = 5900 kg | 三层 |
| 11 | 1A瓷球 | 14070 mm(80 mm)8袋×25 kg = 200 kg | 三层 |
| 12 | 2A瓷球 | 14150 mm(100 mm)10袋×25 kg = 250 kg | 三层 |
| 13 | 4A瓷球 | 14250 mm(160 mm)20袋×25 g = 500 kg | 三层 |

注:裂化反应器瓷球共计装填2.325 T,裂化反应器SC-I型催化剂共计装填14.58 T。反应器直径1 600 mm,总高12 810 mm。2014年裂化反应器一层、二层、三层全部装填中科新催化剂。2014年裂化反应器瓷球和催化剂共计装填16.905 T。

2014年装剂后检尺:收集器到法兰面高度14 410 mm;第一层泡罩至入口距离1 510 mm。第一层瓷球至泡罩距离240 mm(空高);第二层瓷球至泡罩距离150 mm(空高);第三层瓷球至泡罩距离80 mm(空高)。

2.2 SC-I型催化剂的还原

2.2.1 催化剂还原的目的和原理

(1) 催化剂还原的目的

新鲜或再生后的加氢催化剂的活性金属组分(W、Mo、Ni)是以氧化态形态存在的,这些氧化态的金属组分在加氢精制和加氢裂化过程中的活性较低,只有当其转化为还原态时才有较高的活性和稳定性。催化剂还原的目的就是把活性金属由氧化态转化为还原态。

(2) 催化剂还原的原理

加氢催化剂还原时,在一定温度条件下,有H₂存在的环境下,氧化态的催化剂活性组分(氧化镍、氧化钼、氧化钨等)将被氢气还原成金属态的镍、钼、钨及水,温度越高,反应进行得越快。

2.2.2 催化剂还原应具备的条件

(1) 反应系统经高压氢气气密合格,紧急泄压试验符合设计要求,试验中发现的问题已经整改结束。

(2) PSA制氢系统供氢稳定可靠,循环氢压缩机、新氢压缩机运转正常,具备供氢条件。新氢体积分数应大于95.0%,氧体积分数<0.01%。

(3) 各反应器上所有急冷氢阀好用,并且已经关闭。

(4) 通知分析化验车间,做好N₂和H₂体积分数、水量分析的准备,做好现场测定循环氢露点的准备。

(5) 通知空分单元,准备足够体积分数在99.9%以上的合格N₂,用于系统置换或事故处理。

(6) 严格控制反应进料加热炉和各床层温度,保证各反应器各床层温升不大于30℃。

2.2.3 还原步骤

(1) 氢气进入系统

新氢体积分数应大于95.0%,氧体积分数<0.01%。保持循环氢中氢体积分数大于85%。

(2) 还原条件:压力1.0 MPa;氢空速=1 000 h⁻¹。

(3) 室温-370℃逐级升温阶段

确认氢气进入反应系统后,以≤8℃/h的升温速度将反应器入口温度平稳地升温。升温分4个阶段,并分阶段保持恒温。

还原开始后,裂化反应产物冷高压分离器会不断有凝结水生成,设专人负责生成水的记录、计量工作(需要专门的计量器具),在没有特别要求的情况下,视冷高分液位情况定量从冷高压分离器底排污阀排水,每次排水时计量排水量,绘制出还原过程中

相应的曲线,如温度和生成水曲线。

(4) 还原终点判断

在反应器入口温度均为 370℃ 的条件下,出入口气体的露点差 $\leq 3^{\circ}\text{C}$,且均低于 -19°C 。冷高压分离器中生成水量不再增加或增加极其缓慢。达到以上条件即认为到了还原终点,在该条件下继续恒温 1 h。

(5) 催化剂还原结束

根据实际情况,从冷高压分离器底排水。催化剂还原结束,准备急冷氢试验。

2.3 SC-I 型催化剂钝化切换开工油

(1) 完成催化剂还原后,将温度降低至 240℃,系统压力提高至 $> 7.0\text{ MPa}$,系统稳定后开始进料,重质液体石蜡进料量控制在 19~20 t/h(若小于此进料量,则将反应温度降低至 200℃),氢油体积比 1 500~1 800。待催化剂床层温升、进料系统、反应系统、分离系统运转平稳后,继续稳定 8 h 进行催化剂钝化。

(2) 待催化剂钝化后,以 $\leq 3^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度升温至 300℃,待系统稳定后,保证氢油比的情况下,进原料油,逐渐以部分减底油替代部分重质液体石蜡,按减底油/重质液体石蜡 = 25/75、50/50、75/25、100/0 的比例逐渐完成替代,过程中必须保证系统平稳,每个催化剂床层温升 $\leq 3^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。待全部以减底油进料时,平稳运转 8 h 后,以 $\leq 2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度升温,每 5℃ 为一个梯度,升温至 305℃,恒温,根据分离器液位、产品质量确定是否满足要求,是否继续升温至 310℃,直至升温至接近要求的温度(初次开工时 317℃ 左右满足要求),然后再以 1℃/h,每 1℃ 为一个梯度进行调整。

2.4 首次开工 SC-I 型催化剂运行情况

伊泰煤制油有限责任公司加氢裂化装置 16 万 t/a 是以费托合成产品为原料,合成油最大的

表 3 费托产品的性质

| 原料油 | 轻质馏分油 | 重质馏分油 | 费托合成蜡 |
|---|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 0.741 | 0.760 | 0.727 |
| 碳数 | $\text{C}_5 \sim \text{C}_{20}$ | $\text{C}_{13} \sim \text{C}_{32}$ | $\text{C}_{23} \sim \text{C}_{60}$ |
| 酸度/[$\text{mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$] | 204 | 0.85 | 0.11 |
| 溴指数/[$\text{mg}\cdot(100\text{ g})^{-1}$] | 6.16 | | |
| 硫质量分数/ 10^{-6} | 0.94 | | |
| 氧化合物质量分数/% | 4.37 | | |
| 正/异构烃比值 | 91/5 | 90/6.7 | 92/8.2 |

表 4 裂化反应器工艺操作条件

| 原料油 | 初次开工 | 运行 6 个月后 |
|--------------------------------------|------|----------|
| 处理量/($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$) | 21 | 21 |
| 反应系统压力/MPa | 6.5 | 6.5 |
| 反应器压差/MPa | 0.07 | 0.11 |
| 反应器入口温度/℃ | 314 | 317 |
| 催化剂床层总温升/℃ | 20 | 24 |
| 体积空速/ h^{-1} | 1.1 | 1.1 |
| 入口氢油比 | 800 | 800 |

表 5 产品收率及性质

| 产品 | 石脑油 | 轻柴油 | 重柴油 |
|---|---------|--------|--------|
| 密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 0.670 | 0.785 | 0.760 |
| 凝点/℃ | | -17 | 30 |
| 闪点/℃ | 204 | 57 | 111 |
| 溴指数/[$\text{mg}\cdot(100\text{ g})^{-1}$] | 24.7 | 17.6 | |
| 硫质量分数/ 10^{-6} | 0.00004 | 0.0002 | 0.0002 |
| 原催化剂收率/% | 41 | 47 | |
| SC-I 催化剂收率/% | 40 | 51 | |

优点是无硫、无氮、低芳,属于清洁燃料^[4],生产柴油和石脑油也属于清洁燃料。表 3 和表 4 列出了费托产品的性质和装置的操作条件,表 5 列出了清洁产品的性质。

3 SC-I 型催化剂使用效果评价

3.1 SC-I 型催化剂活性

从表 3 和表 4 中可以看出,费托产品性质不变,在加工量、系统压力、体积空速、氢油比基本相同的条件下,SC-I 型催化剂的反应温度比原催化剂 333℃ 低了 19℃,表明 SC-I 型催化剂比原催化剂的活性高,但是裂化反应器温升较低,反应缓和,性能稳定,不容易飞温,有利于装置操作。

3.2 SC-I 型催化剂稳定性

从表 4 中的工艺条件可以看出,在加工量、系统压力、体积空速、氢油比基本相同的条件下,经过 180 d 的运转,裂化反应器提温 3℃,平均提温速率为 0.016℃/d,表明 SC-I 型催化剂具有良好的活性稳定性。

3.3 中间馏分油选择性

从表 5 中可以看出,在相同转化深度下 SC-I 型催化剂的石脑油收率比原催化剂低 1%,柴油收率 (下转第 140 页)

A 公司有 1 套污水场,设计为 200 t/h,其中有 1 套 MBR 装置,MBR 的膜 3 a 时间更换 1 次。MBR 进水 COD 在 400 mg/L 左右,出水 COD 40 ~ 50 mg/L。但到现场观察发现,运行环境差,特别是水温高、恶臭气味大等问题严重。该厂有 1 套恶臭处理装置,采用低温催化燃烧技术。运行时把浮选的气体引入,使用过程中,一旦操作不当,产生的硫化物会对催化剂造成中毒。同时,检测到来水含油量高,说明上游装置油控制不好,大量油排到污水处理场。除油单元处理效果不太好,DAF 出口油含量平均值 41 mg/L,增加生化单元负荷。来水水温太高,影响生物处理效果。

A 公司原油加工量 700 万 t/a,但污水处理量较小,为 350 t/h,改造后,通过分级控制,电脱盐排水采用了超声波破乳 + 聚结分离除油 + 水力旋流器的方法,将含油量控制在 400 mg/L;原油罐区设 50 000 m³ 二次切水罐;焦化含硫污水单独送入 500 m³ 罐收污油后再送含硫污水汽提处理;污水汽提净化水控制硫化物 30 mg/L,氨氮 50 mg/L;碱渣水主要指液态烃碱渣和汽油碱渣,通过湿式氧化装置处理后,限流排入污水处理场。酸碱中和水、双膜浓水、循环水场排污水作为清静下水排入雨水监控池,监测合格后外排。隔油单元和浮选单元已形成一体化式,占地面积小。MBBR 生物处理单元出水水质较好,浊度较低,一般 < 2 NTU。污水厂调节能力比较大,2 个 5 000 m³,2 个 6 000 m³ 及 2 个 3 000 m³ 污水处理池,共计 2.8 万 m³。

1.2 B 石化公司

B 石化污水处理场 1977 年初建设,设计 400 t/h,

(上接第 138 页)

提高 4%,富气量由原来的 920 m³/h 减少到 400 m³/h,氢耗略低,表明 SC-I 型催化剂对柴油的选择性较好。

3.4 装置能耗

由于裂化反应温度比原来低了 19℃,裂化加热炉出口温度降低,热负荷也相应降低,节约了燃料气。同时裂化反应器温升较低,氢气消耗量也有所降低。因本厂燃料气和氢气富余,故未对具体节约量进行统计。

3.5 产品性质

石脑油溴指数由原来的 110 mg/100 g 降低到 30 mg/100 g 以下。柴油溴指数由原来的 60 mg/100 g 降低到 20 mg/100 g 以下。

实际运行负荷 260 t/h,采用工艺:污水→调配罐(5000)→隔油池→隔油罐(5000)→二级浮选→均质罐(5000)→预曝→A/O 生化→沉淀→生物膜法→后浮→外排。炼油厂的污水处理厂排放标准是:COD < 117 mg/L,氨氮 < 15 mg/L,油 < 10 mg/L,外排污水的 COD 一般在 80 ~ 90 mg/L。

从现场情况观察,生化处理效果差,污水中含油,主要是雨水冲击所致,污水流量最大值可达到 1 200 t/h。老污水场调节能力差,实际调节量为 5 000 m³,一旦遇到水质波动和雨季会对下游工况造成影响。在好氧池投加粉末活性炭,每周投加量为 1 t 左右。现场看污泥浓度较高,但运行效果不好,池面有油花。

炼油改造二期工程配套污水处理场:B 石化今年新建 1 套高浓度污水处理场,设计能力为 200 t/h,主要处理电脱盐污水、预处理后碱渣废水、未回用的汽提净化水等高浓度含盐污水,有自动投加和回收粉末活性炭工艺。主要工艺:2 个调节罐(10000) + 1 个事故罐(5000)→油水分离器→一级涡凹浮选→二级溶气浮选→生物粉末活性炭(PACT)→砂滤池→外排。其中生物粉末活性炭装置新增 1 套自动投加活性炭粉末装置废碳再生装置。二级浮选处理后接均质罐,可以保证生化系统的稳定运行。粉末活性炭投加和回收装置等方式有待进一步考察。高浓度污水处理场中的油水分离器可以利用,在污水处理场调节罐出口和一级浮选池之间使用油水分离器,增加一级除油设施,保证二级浮选池出口油含量在 10 mg/L 以下。二沉池上的刮油膜、收集污泥的设施设计巧妙,使用效果好。

综上所述 SC-I 型加氢裂化催化剂在煤制油加氢裂化装置上首次使用是成功的,为其他煤间接液化项目加氢裂化装置积累了技术数据,有利于以费托产品为原料的加氢裂化催化剂的推广。

参考文献

- [1] 曹志涛,高原,任建平.加氢裂化催化剂的技术进展[J].化工科技市场,2010,33(12):28-31.
- [2] 闫朋辉,陶智超,郝坤.金属载体结合方式对镍钨催化剂 F-T 合成蜡加氢裂化性能的影响[J].燃料化学学报,2013,4(6):691-696.
- [3] 孙予罕,任杰,李到.一种由 F-T 合成产品蜡生成柴油催化剂及其制备方法和用途:CN,1374373A[P].2002-10-16.
- [4] 任杰,张怀科,李永旺.F-T 合成油品加工技术的研究进展[J].燃料化学学报,2009,37(6):769-774. ■