

悬浮床加氢裂化反应抑焦方法的建立及催化剂的研究

孙伶俐

(中海油能源发展股份有限公司采油技术服务惠州分公司, 广东 惠州 516086)

摘要:以克拉玛依常压渣油为原料,在温度442℃、氢压7.00 MPa、反应1 h的条件下,通过建立抑焦试验方法即釜式加氢裂化反应,研究了渣油悬浮床加氢裂化反应的5种催化剂,测定了5种催化剂在同等条件下反应的生焦量。通过添加催化剂与空白试验进行对比,发现3#催化剂能够使反应生焦量大大减少,焦的性状由块状颗粒变为油状柔软焦。将釜反应产物进行蒸馏试验后,添加催化剂和空白试验所得的4组分收率相差很小。

关键词:悬浮床;加氢裂化;渣油;催化剂

中图分类号:TQ051.12

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)05-0084-04

Establishment of coke suppressing method for slurry-bed hydrocracking reaction and research of catalysts

SUN Ling-li

(Energy Technology & Services-Technology Services Co. Huizhou Branch Company, CNOOC, Huizhou 516086, China)

Abstract: With take KLAR atmospheric residue as raw material, under the conditions of the temperature of 442℃, hydrogen pressure of 7.00 MPa and reaction time of 1 h, by the establishment of a scientific experimental method for suppressing coke hydrocracking reaction (kettle-type hydrocracking reaction), five kinds of catalysts for residue hydrocracking reaction in slurry-bed has been inspected, and the amounts of raw coke with five kinds of catalysts under the same reaction conditions are determined. Compared with the blank experiment, It's found that the amount of raw coke could be significantly reduced with adding of 3# catalyst, and the coke characters has also been changed from massive particle into oil-like soft coke. a very small difference is shown between the yield of the four components and the blank experiment after the distillation of products.

Key words: slurry-bed; hydrocracking; residue; catalyst

表1 克拉玛依常压渣油性质

密度(20℃)/ g·cm ⁻³	黏度(100℃)/ mm ² ·s ⁻¹	凝固点/ ℃	残炭质量 分数/%	灰分/ %			
0.9442	180.7	2.0	7.0	0.085			
元素组成/%				金属含量/μg·g ⁻¹			
C	H	S	N	Ni	V	Fe	Ca
86.6	12.5	0.13	0.41	11.8	0.35	10.2	346

为了解决渣油加工利用问题,增加中间馏分油,提高产品质量,提高操作灵活性,实现石油产品综合利用,悬浮床加氢裂化工艺是首选工艺之一^[1]。在高温430~460℃、氢压7~15 MPa下裂化渣油,在反应器中会出现生焦的问题。一般认为,渣油中胶质、沥青质含量高、芳碳率高、残炭值大时,高苛刻度下转化时生焦量大,如果生焦严重,将影响加氢装置的长期操作。研究以下5种催化剂在高压釜加氢裂化反应对生焦的抑制,找到适合的催化剂,对渣油加工具有重要意义。催化剂对抑制生焦的主要机理是降低芳香性大分子缩合反应的速率,达到抑制其缩合生焦的目的^[2]。

1 试验原料及性质

采用克拉玛依常渣作为试验用油,渣油性质如表1所示。由表1知,克拉玛依常渣黏度大、沥青质含量高,容易生焦。

2 仪器及试剂

高速搅拌机,高压反应釜(大连第四仪表厂FYX型电磁往复搅拌高压釜),真空泵,虹吸管式抽提器,电热恒温甘油浴,真空干燥器,KDM型调温电热套及常减压蒸馏装置,ZK-82Z型真空干燥箱。

编号为1#~5#的悬浮床加氢反应催化剂(见表2),其他辅助试剂有甲苯等。

表2 催化剂主要组成

催化剂种类	主要组分
1 [#]	碱式碳酸镍、碱式碳酸铬、三氧化钼、 α -磺基疏茛络合物
2 [#]	硝酸钴、硝酸铜晶体、二硫化碳
3 [#]	<i>N</i> -苯甲酰- <i>N</i> -苯胺、三氯甲烷、氯化钼、氯化钨、异戊醇、硫酸、 <i>N</i> -亚硝基- β -苯胺胺
4 [#]	氟化铵、硝酸铁、硫化钠、乙二胺四乙酸
5 [#]	辛酸钼、钼酸胺

3 试验步骤

3.1 高压釜反应

将 225 g 克拉玛依常压渣油在烘箱中加热至液态后加入高压釜中,稍冷,加入所需的催化剂,安装反应釜,充入 2.0 MPa 氢气,试漏并置换空气 3 次,然后充入 9~10 MPa 的氢气静置 2~3 h 后放气至 7.0 MPa。接通电源并通冷却水,打开高压釜控制器,调节电压至 150V,加热升温,100℃ 开始搅拌,调节到至 800 r/min,并记录氢压,在 200、300、350、400、435℃ 时分别记录釜内、外温度及氢压变化。持续反应 1 h,要保证 90% 以上的反应时间内温度变化在 $\pm 1^\circ\text{C}$,在吸热与放热反应转变时控制温度变化在 $\pm 2^\circ\text{C}$ (但是持续时间不得超过 2 min)。达到反应温度后每隔 5 min 记录一次釜内、外温度及氢压值,以作该次反应的直观参考,反应结束后立刻停止加热、搅拌,将釜内温度迅速冷却至 400℃ 以下,然后慢慢冷却至室温,记录最终氢压力,随后放气(小心釜内液体冲出),卸釜、倒出反应物料并清洗干净。

3.2 测焦(甲苯不溶物)

釜式反应器中焦有 3 部分:油中、釜圈、釜底的。这 3 部分的焦均以甲苯为溶剂过滤得到的固体在 150℃ 抽提,真空干燥、称重。用增量法得到甲苯不溶物即焦的质量。

3.3 常减压蒸馏

将高压釜反应的产物在常压下蒸馏,蒸出小于 180℃ 馏分,然后经减压(真空度 0.5~10 mmHg, 1 mmHg = 133 Pa)蒸馏蒸出 180~360℃ 馏分,剩余 360~460℃ 尾油。将分割得到的馏分称重,计算收率,并保留产品待做进一步的分析。

4 悬浮床加氢裂化反应抑焦方法及条件的确立

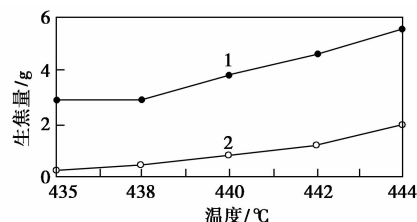
4.1 悬浮床加氢裂化反应抑焦方法的探讨

悬浮床加氢反应装置运行周期长、人力消耗大、

花费成本也大,在对催化剂进行考察时存在很多的困难,使研究只能缓慢进行。采用高压釜对加氢裂化反应的生焦情况进行考察,可以在较短反应时间内达到考察目的,并为连续性装置提供工业参考,利于简化研究探索,使最佳催化剂加入量与最佳反应条件搭配的研究取得好的效果。由于加样少,催化剂的扩散速度和范围会有差异,且釜反应时间短,给焦的收集带来一定的难度,使试验结果伴随随机性。在搅拌杆上添加一个取热盘管,通过增大与油样接触面积的方法提高了焦的收集量,提高反应生焦的考察的准确性。通过下文克拉玛依常压渣油和塔河常压渣油高压釜加氢裂化反应平行试验,证明了方法的可靠性。

4.2 反应温度的确定

考察催化剂的适应性,确定研究温度十分重要。温度低则高压釜的生焦量不足,催化剂作用效果不明显。如温度过高,会使热裂化处于主导地位,导致催化剂作用失去效果。温度控制在 430~445℃。在这个反应温度范围,釜内壁及釜圈生焦量见图 1。



1—釜内壁生焦量;2—釜圈生焦量

图1 克拉玛依常渣油空白釜反应生焦量

从 435~444℃ 的反应釜中,釜内壁、釜圈生焦量逐渐增多。生成的焦属于颗粒状硬焦,适合研究。在中型装置即连续反应装置中,反应釜的釜圈生焦量是主导因素。原则上空白反应釜圈生焦多一些,便于比较。但考虑到焦测定的误差,釜圈生焦量不能太多,确定釜圈生焦量 1 g 左右的反应温度最佳研究温度,研究温度为 442℃。

对 442℃ 空白釜反应进行平行验证(见表 3),确定 442℃ 空白釜反应生焦量的误差。

表3 442℃时空白釜反应生焦平行试验

	平行实验 1	平行实验 2	平行实验 3
釜内壁生焦量/g	4.7292	4.7405	4.7304
釜内壁焦性状	块状颗粒	块状颗粒	块状颗粒
釜圈生焦量/g	1.2367	1.2463	1.2498
釜圈焦性状	块状颗粒	块状颗粒	块状颗粒

442℃时空白釜反应生焦量的相对误差是0.8%,在试验考察允许的范围之内。

5 悬浮床加氢裂化反应催化剂研究

5.1 催化剂抑焦效果的测定

对1[#]~5[#]催化剂釜反应抑焦效果进行试验,结果见表4。催化剂使用加入量为500 μg/g。

表4 442℃时1[#]~5[#]催化剂抑焦状况

	空白	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
釜内壁生焦量/g	4.7292	4.9077	4.9372	4.5725	4.0470	4.1775
釜内壁焦性状	块状颗粒	块状颗粒	块状颗粒	块状颗粒	块状颗粒	块状颗粒
釜圈生焦量/g	1.2367	0.7443	0.7223	0.3876	0.7429	5.3983
釜圈焦性状	块状颗粒	块状颗粒	块状颗粒	块状颗粒	块状颗粒	块状颗粒

从表4中可以看出,釜圈生焦量减少最多的是使用3[#]催化剂,且生焦性状为软焦其他釜圈生焦量有一定减少,生焦性状是颗粒状硬焦。1[#]~5[#]催化剂对釜内壁焦改善很小,3[#]催化剂的釜内壁焦性状为油状柔软焦,其他釜内壁焦为硬块状焦。确定3[#]催化剂为最佳研究对象。

5.2 催化剂浓度对生焦量及焦性状的影响

3[#]催化剂加入量为300 μg/g时的釜内壁生焦量、釜圈生焦量最少;同时焦的性状为油状柔软型(见表5)。加入量300 μg/g为3[#]催化剂抑焦最佳浓度。对3[#]催化剂加入量300 μg/g时抑焦效果进行平行试验验证,试验数据见表6。

表5 442℃时3[#]催化剂浓度抑焦状况

催化剂加入量/g·g ⁻¹	釜内壁生焦量/g	釜内壁焦性状	釜圈生焦量/g	釜圈焦性状
空白	4.7292	油状柔软	1.2367	油状柔软
200	4.7948	油状柔软	0.8557	油状柔软
300	4.2274	油状柔软	0.2471	油状柔软
500	4.5725	油状柔软	0.3867	油状柔软
700	4.3968	块状颗粒	0.4825	块状颗粒

表9 不同条件下油内焦的生焦状况

不同温度、催化剂加入量	442℃,空白	442℃,1 [#] ,500 μg/g	442℃,2 [#] ,500 μg/g	442℃,3 [#] ,500 μg/g	442℃,4 [#] ,500 μg/g	442℃,5 [#] ,500 μg/g	
油内焦/g	0.2456	0.2783	0.2421	0.2003	0.2263	0.2847	
不同温度、催化剂加入量	442℃,3 [#] ,300 μg/g	442℃,3 [#] ,200 μg/g	442℃,3 [#] ,250 μg/g	440℃,空白	440℃,3 [#] ,300 μg/g	444℃,空白	444℃,3 [#] ,300 μg/g
油内焦/g	0.1683	0.2137	0.1578	0.4867	0.3745	0.1876	0.1466

表6 3[#]催化剂加入量为300 μg/g时的抑焦平行试验

	空白试验	平行试验1	平行试验2
釜内壁生焦量/g	4.7292	4.2274	4.1866
釜内壁焦性状	块状颗粒	油状柔软	油状柔软
釜圈生焦量/g	1.2367	0.2471	0.2412
釜圈焦性状	块状颗粒	油状柔软	油状柔软

5.3 投料量变化时生焦量及焦性状的影响

投料量变化时,对3[#]催化剂进行抑焦试验,结果见表7。

表7 不同投料量条件下抑焦状况

投料量/g	200	250	225
釜内壁生焦量/g	4.0771	4.2274	4.4395
釜内壁焦性状	油状柔软	油状柔软	油状柔软
釜圈生焦量/g	0.2209	0.2471	0.2492
釜圈焦性状	油状柔软	油状柔软	油状柔软

注:反应温度442℃,3[#]催化剂加入量300 μg·g⁻¹。

由表7可知,随着反应投料的增加,生焦的量也是增加的。

5.4 不同温度下的抑焦试验

不同温度下,3[#]催化剂加入量为300 μg/g时的抑焦结果见表8。

表8 不同温度下抑焦状况(3[#]催化剂300 μg/g)

温度/℃	435	438	440	442	444
釜内壁生焦量/g	2.9792	3.1072	3.9356	4.2274	5.5387
釜内壁焦性状	油状柔软	油状柔软	油状柔软	油状柔软	油状柔软
釜圈生焦量/g	0.1037	0.1443	0.1657	0.2471	0.4986
釜圈焦性状	油状柔软	油状柔软	油状柔软	油状柔软	油状柔软

由表8可知,在435~444℃下,3[#]催化剂加入量为300 μg/g时对抑制釜圈焦有很好的效果。

5.5 催化剂对油内焦的抑制状况

称取反应后的油30g,用甲苯溶剂进行抽提,得到油内焦的质量,不同条件下油内焦的生焦状况见表9。

由表9知,催化剂对抑制油内焦的效果不明显。在435~444℃内,温度越高,油内焦的量越少,温度越低,油内焦的量越多。

5.6 油内焦及各反应条件下釜反应产物的四组分收率

催化剂抑焦效果不能影响釜反应产物轻组分的收率,否则催化剂的研究没有意义。对悬浮床加氢裂化釜反应产物进行蒸馏,得到4组分收率,结果见表10。

表10 油内焦及釜反应产物4组分收率

不同温度、 催化剂加入量	汽油收 率/%	柴油收 率/%	蜡油收 率/%	尾油剩 余率/%
442℃,空白	25.4	27.3	25.1	22.2
442℃,1 [#] ,500 μg/g	26.3	26.8	24.6	21.1
442℃,2 [#] ,500 μg/g	25.3	27.2	25.4	22.2
442℃,3 [#] ,500 μg/g	25.1	26.9	25.8	22.1
442℃,4 [#] ,500 μg/g	25.7	27.1	24.6	20.5
442℃,5 [#] ,500 μg/g	25.4	27.1	25.4	22.1
442℃,3 [#] ,300 μg/g	25.4	27.1	25.4	22.1
442℃,3 [#] ,200 μg/g	25.3	27.8	25.6	21.3
442℃,3 [#] ,250 μg/g	25.4	27.3	25.3	22.0
440℃,空白	25.5	27.7	25.3	21.5
440℃,3 [#] ,300 μg/g	25.6	27.6	25.5	21.3
444℃,空白	25.1	27.5	25.2	22.2
444℃,3 [#] ,300 μg/g	25.4	27.0	25.3	22.3

通过表10可以看出,催化剂类型和加入量对四组分中轻组分的收率影响不大。

6 对塔河常压渣油釜反应抑焦效果的测定

在与克拉玛依常压渣油釜反应相同条件下,3[#]催化剂加入量为300 μg/g时,对塔河常压渣油(性质见表11)的抑焦情况见表12、表13。

表11 塔河常压渣油性质

密度(20℃)/ g·cm ⁻³	黏度(100℃)/ mm ² ·s ⁻¹	凝固点/ ℃	残炭质量 分数/%	灰分/ %
1.0085	744.2	26.0	18.66	—

元素组成/%				金属含量/μg·g ⁻¹			
C	H	S	N	Ni	V	Fe	Ca
86.08	11.13	2.27	0.60	55.7	333.4	2.9	47.3

表12 3[#]催化剂对塔河常压渣油的抑焦状况

不同温度、 催化剂加入量	釜圈生 焦量/g	釜圈生 焦性状	釜底生 焦量/g	釜底生 焦性状
空白	1.8423	块状颗粒	6.9027	块状颗粒
1 [#]	1.4123	块状颗粒	6.9372	块状颗粒
2 [#]	1.4895	油状柔软	6.5725	油状柔软
3 [#]	0.3529	油状柔软	6.5452	油状柔软
4 [#]	1.3983	块状颗粒	6.1775	块状颗粒
5 [#]	3.2367	块状颗粒	5.7292	块状颗粒

注:催化剂加入量均为300 μg/g。

表13 3[#]催化剂对塔河常压渣油的抑焦平行试验

平行试验	1	2	3
釜内壁生焦量/g	6.5452	6.5209	6.5373
釜内壁焦性状	油状柔软	油状柔软	油状柔软
釜圈生焦量/g	0.3529	0.3465	0.3499
釜圈焦性状	油状柔软	油状柔软	油状柔软

通过表12、表13可以看出,3[#]催化剂加入量为300 μg/g时对塔河常压渣油的釜圈有很好的抑焦效果,证明了3[#]催化剂对2种常压渣油均有良好的抑制釜圈焦效果,同时也说明在搅拌杆上添加1个取热盘管的试验方法具有适应性。

7 结语

对克拉玛依常压渣油悬浮床加氢裂化釜反应的催化剂抑焦效果进行了研究,在考察的1[#]~5[#]催化剂中,3[#]催化剂能满足工业化要求。3[#]催化剂使釜圈焦柔软,釜底焦呈流体状(易于排出),釜圈生焦量降低80%以上。同时,确定3[#]催化剂的最佳加入量为300 μg/g。3[#]催化剂加入量为300 μg/g时对塔河常压渣油的抑焦效果也满足工业化要求。通过3[#]催化剂对2种常压渣油的抑焦效果,证明了试验方法的可靠性和准确性。

选取1[#]~5[#]催化剂悬浮床加氢裂化釜反应产物与空白反应产物一起进行蒸馏试验,通过对比得出,产物中4种组分的收率相差很小。在435~444℃时,油内焦的量随温度增大而增多,与催化剂的种类和浓度关系不明显,说明催化剂的主要作用是降低吸附作用,从而破坏大体积分子的形成和黏附。

参考文献

- [1] 梁文杰. 重质油化学[M]. 东营:石油大学出版社,2000:324-331.
- [2] 王仙体. 渣油悬浮床加氢裂化均相催化剂及工艺研究[J]. 炼油设计,2000,30(4):50-52. ■