

新型国产渣油加氢催化剂的中期性能研究

柯伟

(华南理工大学化学工程系, 广东 广州 510640)

摘要:介绍了茂名石油化工公司的 200 万 t/a 渣油加氢脱硫装置的生产运行情况; 研究和分析了国产 FZC 系列新型渣油加氢催化剂在渣油加氢装置上的实际应用情况, 并把它与第一代国产 FZC 系列渣油加氢催化剂进行了对比。研究表明, FZC 系列新型催化剂性能良好, 满足装置的实际生产需求, 经济效益十分显著, 为装置的长周期运行提供了有力的保障。

关键词:渣油加氢; 催化剂; 工业应用; 性能; 效益

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)01-0054-03

Medium-term performance of new residue hydrogenation catalysts

KE Wei

(Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The production and running of a 2 Mt/a residue desulfurization-hydrogenation unit in Maoming Petrochemical Corporation (MPCC) were introduced. Industrial applications of new FZC series of residue hydrogenation catalysts made in China in a desulfurization-hydrogenation unit were studied. Compared with the original first generation of FZC catalysts, the new FZC series catalysts have better performance to meet the production demand, and the economic benefits after using the new FZC series catalysts are considerable. In addition, the service life of the industrial unit can be extended too.

Key words: residue hydrogenation; catalyst; industrial application; performance; benefit

渣油加氢处理成套技术是 20 世纪末我国开发的投入大、技术难度高的一项炼油技术, 1996 年被列入国家“九五”重点科技攻关项目, 其核心是渣油加氢催化剂及工艺技术的开发。目前该技术已在国内外申报专利 111 件(其中发明专利 90 件), 涵盖渣油加氢催化剂及工艺技术领域, 使我国在含硫原油加工和综合利用上拥有了自主知识产权的核心技术^[1]。我国的科技人员先后研制出了新、旧二代系列渣油加氢催化剂, 并在茂名石化公司渣油加氢脱硫(S-RHT)装置上应用成功。笔者对比新、旧系列催化剂的工业应用情况, 对其中期标定结果进行技术分析, 同时探讨新系列催化剂存在的优缺点。

1 茂名石化公司渣油加氢脱硫装置概况

茂名 S-RHT 装置是我国首套采用国内固定床渣油加氢处理技术及催化剂, 主要设备是自行设计、制造和安装的国产化装置。装置设计规模 200 万 t/a, 主要由反应、分馏、气体脱硫及公用工程等组成。

1.1 装置第一、二周期的生产运行情况

茂名 S-RHT 装置于 1999 年 12 月 30 日引入渣

油正式开工, 31 日出产品并检验合格, 投产一次成功。整个第一周期, 装置共运行 14 664 h, 比计划时间长近 1 倍, 达到了国际先进水平。

2001 年 12 月装置更换新催化剂后, 于 2002 年 2 月 20 日重新投产, 21 日即产出合格常渣。自装置第二周期开工以来, 分别加工了沙特、阿曼、伊朗拉万、越南白虎、我国涠洲等地的原料油, 处理量在 90% 以上, 运行平稳, 加氢常渣产品合格率 100%, 满足下游催化装置全炼常渣要求。

1.2 第一、二周期的催化剂装填情况对比

根据渣油加氢反应过程的特点, 催化剂必须采用级配装填方式, 装置才能达到长周期运转。催化剂的级配装填包括催化剂活性级配、催化剂形状和尺寸级配。它必须遵循以下原则: ①催化剂级配顺序为保护剂/加氢脱金属催化剂/加氢脱硫催化剂/加氢脱氮催化剂; ②催化剂尺寸、孔径在反应器内由上到下逐渐减小; ③催化剂活性在反应器内由上到下逐渐增加。

S-RHT 装置催化剂装填均遵循上述级配原则, 按中试级配试验结果, 采用的装填体积比为脱金属

剂(包括保护剂):脱硫剂:脱氮剂 = 45:20:35。装置一、二周期催化剂实际装填数据如表 1、表 2 所列,其中 R101 是保护剂和少量的脱金属剂,R102 是脱金属剂,R103 是部分脱金属剂和部分脱硫剂,R104 是部分脱硫剂和部分脱氮剂,R105 主要是脱氮剂。

表 1 装置第一周期 FZC 系列催化剂的实际装填数据

反应器	催化剂牌号	装填体积/m ³		装填质量/kg	
		I 系列	II 系列	I 系列	II 系列
R-101	FZC-101、11、16、13、20、31、10	91.50	91.50	44597.0	46731.5
R-102	FZC-20、21、31、10	150.97	150.97	82056.3	81809.0
R-103	FZC-21、30、31、32	150.98	150.98	99819.9	99393.4
R-104	FZC-30、40、31、32	150.42	150.42	119386.8	118514.1
R-105	FZC-40、31、32	150.49	150.42	119331.7	118938.3
总量		1388.65		930578.0	

表 2 装置第二周期 FZC 系列新型催化剂的实际装填数据

反应器	催化剂牌号	装填体积/m ³		装填质量/kg	
		I 系列	II 系列	I 系列	II 系列
R101	FZC-11Q、12Q、13Q、23、35、14Q	88.09	87.39	45650.3	45324.2
R102	FZC-25、24、35、14Q	150.39	150.50	79030.8	79107.0
R103	FZC-24、21、33、35、36	150.13	150.50	89385.0	89313.0
R104	FZC-34、30、41、40、35、36	150.50	150.94	112596.4	112753.1
R105	FZC-40、35、31、36、32	150.42	150.08	116198.7	116464.0
总量		1378.94		885822.5	

由表可见:新型催化剂比旧型催化剂的实际装填量明显减少,总质量共减少 44 755.5 kg,从而大大地降低了催化剂的成本费用,为企业带来了可观的经济效益。

2 装置采用新、旧催化剂运行的中期标定情况

2.1 原料油及产品性质

(1) 原料油

茂名装置设计原料为伊朗减渣:伊朗蜡油:沙轻减渣 = 26.5:28.5:45.0(质量比,下同)。根据生产的实际情况,将第一周期中期标定原料组成定为伊朗减渣:伊朗蜡油:沙轻减渣 = 41.5:30.2:28.3;将第二周期中期标定的原料组成定为阿曼冷渣:拉万热渣:(沙特中油 + 拉万油 + 白虎油) = 34:38:28。

装置设计及第一、二周期中期标定原料油性质见表 3。

表 3 装置设计及第一、二周期中期标定原料油性质

项 目	第二周期	第一周期	设计基础
密度(20℃)/kg·m ⁻³	963.4	985.1	987.5
黏度(100℃)/mm ² ·s ⁻¹	80.86	94.98	200.00
凝点/℃	19.8	8.0	18.0
S 质量分数/%	3.42	3.84	3.10(max4.0)
N 质量分数/10 ⁻⁶	1649.70	2543.00	2800.00(max3000)
残炭质量分数/%	10.84	13.23	12.88(max14)
Ni 质量分数/10 ⁻⁶	16.81	16.6	26.8(max28)
V 质量分数/10 ⁻⁶	35.92	61.5	83.8(max90)
Fe 质量分数/10 ⁻⁶	7.77	8.24	<10.00(max10)
Na 质量分数/10 ⁻⁶	0.27	0.89	<10.00
Ca 质量分数/10 ⁻⁶	0.87	0.09	<5.00
沥青质质量分数/%	2.07	3.39	

由表 3 可见:与第一周期相比,第二周期的标定原料油性质较好,只有硫质量分数较高,而 Ni 和 V 质量分数远低于设计值。

(2) 产品性质

装置常压分馏塔塔顶产品为石脑油,侧线为 160~350℃柴油,塔底为大于 350℃加氢常渣。表 4 列出与催化剂性能考核最密切的加氢常渣的性质。

表 4 装置设计及第一、二周期中期标定时加氢常渣性质

项 目	第二周期	第一周期	设计基础
密度(20℃)/kg·m ⁻³	923.0	931.5	927.5
黏度(100℃)/mm ² ·s ⁻¹	40.81	32.46	
S 质量分数/%	0.47	0.35	0.52
N 质量分数/10 ⁻⁶	890.60	1126.00	1500.00
残炭质量分数/%	5.06	5.25	6.48
沥青质质量分数/%	1.25	1.22	
Ni 质量分数/10 ⁻⁶	6.38	3.90	9.00
V 质量分数/10 ⁻⁶	9.31	11.96	8.70
Fe 质量分数/10 ⁻⁶	6.47	3.64	1.10
Ca 质量分数/10 ⁻⁶	0.94	0.12	0.30
Na 质量分数/10 ⁻⁶	0.56	0.43	2.10

2.2 催化剂性能评价

设计及第一、二周期中期标定的催化剂性能评价结果见表5。

表5 装置第一、二周期中期标定的催化剂性能评价

	脱硫	脱氮	脱残炭	脱金属	I 系列催化剂	II 系列催化剂
	率/%	率/%	率/%	率/%	温度/℃	温度/℃
设计值	83	46	49	84	385	385
第二周期	86.9	53.3	57.3	61.5	365.2	365.5
第一周期	91.3	59.4	64.7	79.6	379.5	379.8

由表5可见,新型渣油加氢催化剂的初期活性较高。第二周期催化剂床层加权平均温度(CAT)比第一周期同期低14℃左右,但产出的常渣产品性质仍然合格,柴油收率基本与第一周期持平,这充分说明了FZC系列新型催化剂的活性较好。

第二周期原料油杂质脱除率偏低,但这并不说明新型催化剂的活性差,因为在原料杂质含量较低时,要获得高的脱除率很困难。第二周期标定原料油的硫含量虽然较第一周期低,但脱硫后的常渣产品的硫含量却比第一周期高,这与第二周期反应温度较低有一定的关系。

2.3 公用工程消耗及单位能耗

装置设计及第一、二周期中期标定的公用工程消耗及单位能耗见表6。

表6 装置设计及第一、二周期中期标定公用工程消耗及单位能耗

项目	公用工程消耗量			单位能耗/MJ·t ⁻¹		
	第二周期	第一周期	设计基础	第二周期	第一周期	设计基础
循环水	1116 t/h	1245 t/h	1389 t/h	17.38	20.62	23.28
脱氧水	45000 kg/h	41081 kg/h	46000 kg/h	16.12	62.53	70.88
电	11473.4 kW	11075.0 kW	13872.7 kW	536.25	549.72	696.97
3.5 MPa 蒸汽	43750 kg/h	52920 kg/h	72500 kg/h	599.81	770.61	1068.47
1.0 MPa 蒸汽	-31708 kg/h	38710 kg/h	57800 kg/h	-375.44	-486.77	-735.67
0.4 MPa 蒸汽	43750 kg/h	14260 kg/h	21000 kg/h	-92.97	-155.76	-232.12
净化风	253 m ³ /h	189 m ³ /h	900 m ³ /h	1.58	1.25	6.01
0.6 MPa 氮气	712 m ³ /h	483 m ³ /h	300 m ³ /h	8.84	6.37	4.00
燃料气	2239 m ³ /h	1859 m ³ /h	2300 m ³ /h	246.40	281.41	311.88
合计				957.97	1049.98	1213.70

3 经济效益及生产能耗分析

3.1 经济效益分析

从装置第二周期的中期标定结果看,产出的加氢常渣各项杂质含量普遍较低,硫质量分数为0.47%,氮质量分数 8.906×10^{-4} ,康氏残炭质量分数为5.06%,均低于设计指标。故此加氢常渣可直接作为重油催化裂化装置的进料,从而实现了渣油的全部转化,极大地提高了炼厂的经济效益和社会效益:每加工1 t 高含硫原油比加工1 t 低含硫原油可降低原料成本约60元。由于S-RHT装置能够加工高含硫原油,实现渣油的全部转化,茂名石化公司近2年进口高含硫原油1 100万t,共降低原油采购成本5亿多元。S-RHT装置能有效地提高产品质量,大幅度降低石油产品的硫含量,因此生产的高标号汽油和新标准柴油打进了广州、深圳等市场;同时使炼油排污量明显减少,炼油外排工业废水达标率97%,废气达标率96.12%,废渣处理利用率100%,实现了增产减污,保护了环境。

3.2 装置生产能耗分析

实际生产中,茂名S-RHT装置第二周期中期的标定能耗是957.97 MJ/t,比第一周期的同期低,同时也低于设计值(1 213.70 MJ/t),这主要与循环氢压缩机蒸汽透平的蒸汽用量减少有很大关系:一是由于新型催化剂的起始反应温度比设计值低20~30℃,故反应器内的反应热小,用于带出反应器热量的循环氢用量也就远低于设计值,从而有效地降低了能耗;二是由于装置处于初期运行状态,反应系统的压差较小,因此循环氢压缩机蒸汽透平的蒸汽用量亦有所减少,同样降低了能耗。

4 结论

①实际应用结果表明,新型催化剂性能良好,在反应温度降低的情况下,仍然满足装置的生产需求,总体运行表现略优于旧型催化剂。②采用FZC系列新型催化剂可以进一步降低工业装置的催化剂成本费用,为企业带来可观的经济效益。③S-RHT装置采用新型催化剂,不仅实现了产品质量合格、渣油全部转化、装置生产能耗降低等目标,而且可以利用新型催化剂活性较好的特点,通过降低装置的实际反应温度(在保证产品质量的前提下),大大地延长催化剂的使用寿命,为装置的长周期运行提供有力的支持。■