

# 渣油固定床加氢系列催化剂的 研制和工业应用

蒋立敬<sup>1,2</sup> 方维平<sup>2</sup> 刘纪端<sup>2</sup> 胡长禄<sup>2</sup> 刘长厚<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 114012; 2. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**介绍了 FZC 系列渣油加氢催化剂包括保护剂、脱金属剂、脱硫剂和脱氮剂等特点, 以及催化剂制备过程中使用的新技术。实验室评价结果表明该系列催化剂活性高、稳定性好、容金属杂质能力强, 工业应用结果显示该系列催化剂具有良好的低温活性, 能满足工业生产的需要。

**关键词:**渣油; 固定床加氢; 催化剂; 工业规模

中图分类号: TQ426.95

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)10-0050-03

## Development and industrial application of series of catalysts for residuum hydrotreating in fixed-bed

JIANG Li-jing<sup>1,2</sup>, FANG Wei-ping<sup>2</sup>, LIU Ji-duan<sup>2</sup>, HU Chang-lu<sup>2</sup>, LIU Chang-hou<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 114012, China;

2. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China)

**Abstract:** The features of FZC catalysts including reagents for protection, metal-removal, denitrification and desulfuration in residue hydrotreating process, are introduced, and the new techniques used in preparation of catalysts are also mentioned. The laboratorial results had shown that the serial catalysts were highly active and stable, also compatible with metal impurities. The industrial tests had also proven that they had a nice activity at low temperature, and was able to meet the requirement of industrial production.

**Key words:** residuum; fixed-bed hydrotreating; catalyst; commercial scale

渣油固定床加氢技术是目前加工含硫渣油的一种有效手段, 它可提高轻油收率, 且对环境友好。在当前我国进口中东含硫原油量日益增长的形势下, 这一技术对于我国炼油行业尤为重要<sup>[1-2]</sup>。催化剂是渣油加氢技术的核心, 中国石化抚顺石油化工研究院(FRIPP)研制开发了 FZC 系列渣油固定床加氢催化剂<sup>[3-4]</sup>, 其研究思路是: 不以生产低硫燃料油为目的, 也不追求直接多产轻质油品, 而注重对原料渣油进行“深精制, 浅裂化”, 即低转化率、高脱杂质率, 使得渣油加氢后经催化裂化可全部转化为汽油和柴油, 经济、社会效益更佳<sup>[5-6]</sup>。

## 1 FZC 系列催化剂的研制

渣油是原油经常减压蒸馏所剩余的最重部分, 其黏度大、杂质含量高<sup>[7]</sup>, 故加氢反应难度较大, 要求催化剂具备脱除各种杂质和浅度转化等多种功能。以目前的技术水平, 单一的催化剂难以同时具备这么多功能。所以渣油加氢过程必须采用功能、

形状及尺寸不同的催化剂匹配装填体系, 才能达到高活性、低压降、长周期运转的工业效果<sup>[8]</sup>。FZC 系列渣油加氢处理催化剂按其主要功能分为保护剂(HG)、脱金属剂(HDM)、脱硫剂(HDS)及脱氮剂(HDN)四大类。在实际使用中, 可根据加工原料的性质及产品方案的要求, 对各类催化剂从颗粒形状、粒度大小、活性高低等方面进行优化组合, 形成适宜的催化剂体系。

### 1.1 各类催化剂的特点

(1) 保护剂。保护剂的孔结构既有中孔, 又有大孔, 中孔提供反应所需的场所, 而大孔提供大分子反应物的扩散通道。孔隙率高, 可以容纳尽量多的反应伴生的固体物; 选择内扩散阻力小、床层空隙率高和强度好的颗粒形状; 颗粒大小根据催化剂在反应器中的装填位置进行统筹考虑; 反应活性应适中, 渣油中存在大量反应难易程度不同的杂质, 保护剂与这些杂质接触, 如果活性过高, 就会使各种杂质快速反应后生成的固体物迅速沉积在保护剂上, 进而使

收稿日期: 2004-06-18; 修回日期: 2004-08-16

作者简介: 蒋立敬(1962-), 男, 博士生; 刘长厚(1940-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为催化反应工程, 通讯联系人, liuch@chem.dlut.edu.cn。

该床层压降迅速变大甚至堵塞。

(2)脱金属催化剂。该类催化剂具有较大的孔径,以利于反应物的内扩散,并防止或延缓孔口被固体沉积物堵塞;具有适中的比表面积和较大的孔容,以提高催化剂的容金属和容积碳能力;具有较弱的表面固体酸性:表面酸性强会加剧结焦反应,导致催化剂加快失活;具有适中的活性和良好的稳定性。

(3)脱硫催化剂。该类催化剂应具有较大的孔径和孔容,以利于大分子反应物的扩散,又不易被金属和积碳等固体物堵塞孔道,但其孔径和孔容比HDM催化剂的小;应含有适量的粗孔,这种粗孔有利于反应物向颗粒内部扩散,但不宜过多,否则将会使催化剂比表面积大幅度降低。

该类催化剂的酸强度比渣油HDM催化剂强,而比HDN催化剂弱。这种适中的酸强度既可促使加氢裂化反应和加氢脱硫反应的发生,又不至于使生成焦炭的反应过于激烈。此外,渣油HDS催化剂还应具有与馏分油HDS催化剂相同的一些性质:活性金属组分高度分散,并且与载体的相互作用适中,在硫化过程中可转化为活性中心;孔分布较为集中,堆积密度适中,有足够的机械强度和热稳定性。

(4)脱氮催化剂。该类催化剂具有较大的比表面积、较强的酸性和较高的活性金属含量。与馏分油HDN催化剂相比,由于渣油中含有大量容易结焦的胶质和沥青质,故渣油HDN催化剂需具备良好的抗结焦性能。

## 1.2 主要创新内容

催化剂制备中的主要创新内容有:①合理调变各段床层催化剂表面酸性,使催化剂活性逐渐过渡,从而促进各床层反应负荷均化;②发明一种抑制催化剂中 $K^+$ 流失的方法;③在制备加氢脱金属催化剂载体时,选用物理-化学复合扩孔剂和弱碱性胶溶剂,使制得的载体孔径、孔容大,孔分布集中,机械强度高;④在制备HDN催化剂时,引入适量Ni-Al尖晶石,提高了催化剂抗结焦能力。

## 1.3 催化剂性能评价

小试、工业放大和工业生产的催化剂样品都在200 mL小型加氢装置和3 L中试加氢装置(R3)上进行活性和稳定性评价试验。R3装置是抚顺石油化工研究院为了研究开发渣油加氢处理技术所设计建设的国内第一套渣油加氢中型试验装置。该中试装置与工业装置有很好的相关性,成为渣油加氢处理催化剂评价、为工业装置的设计提供设计数据和指导工业装置开工、运转的关键科研装备。表1至

表4所提供的数据分别为工业生产的FZC减压渣油系列加氢催化剂、常压渣油系列加氢催化剂和参比催化剂在R3中试装置上的评价结果,其中参比催化剂是目前世界上应用最普遍的具有先进水平的2个系列催化剂。

表1 试验原料油孤岛减渣的主要性质

指标	数据
密度(20℃)/ $kg \cdot m^{-3}$	998.5
黏度(100℃)/ $mm^2 \cdot s^{-1}$	869.8
康氏残炭质量分数/%	13.84
S/N/C/H元素质量分数/%	2.22/0.65/85.78/11.35
Ni/V/Fe/Ca质量分数/ $10^{-6}$	39.9/4.0/8.4/17.1

表2 FZC减压渣油系列加氢催化剂与参比催化剂1的评价结果

催化剂	FZC减压系列催化剂	参比剂1
生成油性质		
密度(20℃)/ $kg \cdot m^{-3}$	926.8	926.5
黏度(100℃)/ $mm^2 \cdot s^{-1}$	34.0	36.5
康氏残炭质量分数/%	5.13	5.10
S质量分数/%	0.25	0.24
N质量分数/%	0.26	0.27
Ni质量分数/ $10^{-6}$	7.68	7.72
V质量分数/ $10^{-6}$	1.27	1.27
产品各组分质量分数/(对原料油)		
≤160℃石脑油	2.39	2.37
160~349℃柴油	10.96	10.71
>349℃加氢常渣	82.54	83.16
反应结果		
化学氢耗质量分数/%	1.87	1.86
脱硫质量分数/%	88.7	89.2
脱氮质量分数/%	60.0	58.5
脱残炭质量分数/%	62.9	63.2
脱(Ni+V)质量分数/%	79.6	79.5

注:反应压力为15.7 MPa,体积空速为 $0.22 h^{-1}$ ,氢油体积比为758,反应温度为395℃。

表3 试验原料油沙中常渣的主要性质

指标	数据
密度(20℃)/ $kg \cdot m^{-3}$	971.8
康氏残炭质量分数/%	11.9
S/N/C/H元素质量分数/%	3.99/0.23/84.40/10.97
(Ni+V)质量分数/ $10^{-6}$	103.1

表 4 FZC 常压渣油加氢处理配套  
催化剂的活性评价试验结果

催化剂系列	FZC 常渣系列	参比剂 2
产品各组分质量分数/%(对原料油)		
< 180℃石脑油	1.43	1.65
180~343℃柴油	8.13	8.10
> 343℃加氢常渣	86.92	88.19
脱硫质量分数/%	91.0	89.7
脱氮质量分数/%	42.9	32.6
脱残炭质量分数/%	63.9	62.4
脱(Ni+V)质量分数/%	89.7	89.2

注:反应压力为 14.0 MPa, 体积空速为 0.235 h<sup>-1</sup>, 反应温度为 384℃。

由表 1 至表 4 可见, 国产减压渣油加氢处理催化剂、常压渣油加氢处理催化剂的反应活性与参比催化剂相当; 劣质渣油经过加氢处理, 性质大为改善, 杂质含量大幅度减少, 并部分转化成轻质油品。

## 2 工业应用

### 2.1 减压渣油系列加氢催化剂

表 5 S-RHT 装置标定结果

项目	运转初期	运转末期
标定原料油		
密度(20℃)/kg·m <sup>-3</sup>	987.8	961.5
S 质量分数/%	3.32	3.01
N 质量分数/%	0.2797	0.3490
康氏残炭质量分数/%	12.64	12.09
(Ni+V)质量分数/10 <sup>-6</sup>	70.8	107.4
160~350℃柴油产品		
密度(20℃)/kg·m <sup>-3</sup>	868.2	853.4
S 质量分数/10 <sup>-6</sup>	160	80
N 质量分数/10 <sup>-6</sup>	80.58	119.90
凝点/℃	-10	< -10
十六烷值	47	48
闪点/℃	98	86
> 350℃加氢常渣产品		
密度(20℃)/kg·m <sup>-3</sup>	932.2	922.1
S 质量分数/%	0.42	0.25
N 质量分数/10 <sup>-6</sup>	1291	1135
康氏残炭质量分数/%	5.98	4.60
(Ni+V)质量分数/10 <sup>-6</sup>	17.8	18.8

注:反应温度初期为 355.7℃, 末期为 385.2℃; 体积空速初期、末期均为 0.2 h<sup>-1</sup>。

自 1995 年以来, 抚顺石油化工研究院开发的第一代减压渣油加氢处理催化剂在齐鲁石化公司渣油加氢处理装置上先后进行 3 次工业应用, 均获成功。1999 年 12 月, 中国石化自主开发的茂名 2.0 Mt/a

S-RHT 渣油加氢装置建成, 采用该系列催化剂一次开车成功, 平稳运转 2 年, 至 2001 年 12 月停工更换催化剂, 然后进入第二周期运转。在第一运转周期内, 按预定计划对 S-RHT 装置运转初期和设计运转末期进行了考核标定, 标定结果如表 5 所示。

从表 5 可见, 所开发的 S-RHT 装置具有较先进的水平, 在运转初期, 床层总平均温度为 356℃, 就可使产品合格, 设计运转末期床层总平均温度仅为 385℃, 尚有较大的提温空间。催化剂的良好低温活性为装置长周期运转奠定了坚实的基础。

### 2.2 常压渣油系列加氢催化剂

常压渣油加氢处理系列催化剂于 1999 年 9 月在大连西太平洋石油化工股份有限公司(WEPEC)的 ARDS 装置上进行工业应用。该装置分 A、B 两个反应系列, 其中进口参比催化剂装于 A 列, 常压渣油加氢催化剂装于 B 列。按照预定计划, 1999 年 11 月 23~25 日和 2000 年 8 月 24~25 日对催化剂进行了 2 次技术标定, 表 6 和表 7 列出了第 2 次标定的结果。

表 6 WEPEC ARDS 装置考核标定原料油性质

原料油	沙轻常渣 + 卡塔尔常渣	
标定时间	2000 年 8 月 24 日	2000 年 8 月 25 日
密度(20℃)/kg·m <sup>-3</sup>	0.9551	0.9578
S 质量分数/%	2.91	3.03
N 质量分数/10 <sup>-6</sup>	1763	1865
康氏残炭质量分数/%	8.19	8.57
(Ni+V)质量分数/10 <sup>-6</sup>	37.21	40.68

表 7 WEPEC ARDS 装置考核标定结果

时间	2000 年 8 月 24 日		2000 年 8 月 25 日	
反应系列	A	B	A	B
反应压力/MPa	14.0	14.0	14.0	14.0
总进料量/l·h <sup>-1</sup>	260.4	260.4	261.0	261.0
平均反应温度/℃	378.5	378.8	377.8	378.0
生成油性质				
S 质量分数/%	0.41	0.33	0.45	0.33
N 质量分数/10 <sup>-6</sup>	1215	1137	1307	1098
康氏残炭质量分数/%	3.77	3.58	4.29	3.73
(Ni+V)质量分数/10 <sup>-6</sup>	10.70	10.70	12.39	12.40

结果表明, 常压渣油加氢处理催化剂性能略优于参比催化剂, 能够很好地满足 WEPEC 工业生产的需要, 达到国际先进水平。

2001 年 3 月, 对常压渣油加氢处理系列催化剂进行第二周期工业应用, 2002 年 9 月进行第三周期的工业应用, 目前装置运行平稳, 产品质量满足工业生产要求。

(下转第 55 页)

和人力、设备等损失,从而稳定了产品的产量和质量,提高了设备的使用率,延长了设备使用寿命,降低了操作人员的劳动强度。④改造前,每投一釜料的时间需要 40 min 左右,投料时间过长,需要计量人员进行丙烯的计量。投料后期很难将催化剂加入聚合釜中,加料斗经常被堵。夏天温度过高时,靠计量罐与聚合釜的压差进行投料十分困难。⑤采用了大流量泵后,可随意调整所需要的投料时间,将投料时间缩短到 15~20 min,且未发生催化剂倒流现象,减少了加料斗堵塞现象,提高了装置的丙烯加工能力。⑥改造后产品中的灰分、挥发分、钛含量、氯含量都相应降低,提高了聚丙烯的产品质量和产量,降低了丙烯单耗,且反应易于控制。

改造前后工艺控制指标、能耗、原辅料消耗、产品质量及单釜产量的对比见表 1 至表 4。

表 1 改造前后工艺控制指标对比(按投 1 釜料计)

指标	投料时间/ min	恒温恒压 时间/min	回收余压/ MPa	喷料次数/ 次
改造前	30~40	360±50	0.5~1.0	5~7
改造后	15~25	240±50	1.0~1.8	3~5

表 2 改造前后能耗对比(按加工 1 t 聚丙烯计)

指标	新鲜水 用量/t	循环水 用量/t	耗电量/ kW·h <sup>-1</sup>	蒸汽 用量/t	氮气 用量/m <sup>3</sup>	总能耗/ MJ
改造前	0.3	210	110	0.7	75	4807
改造后	0.2	200	100	0.2	70	4682

表 3 改造前后原料及辅料消耗对比(按生产 1 t 成品计)

指标	丙烯用量/ t	催化剂用量/ kg	活化剂用量/ kg	DDS 用量/ kg
改造前	≤1.10	≤0.06	≤0.50	≤0.12
改造后	≤1.07	≤0.05	≤0.45	≤0.10

通过上述的对比可知,改造后大大降低了能耗、

(上接第 52 页)

### 3 结语

(1)根据我国最大量生产轻质油品的要求,中国石化抚顺石油化工研究院研制开发了渣油固定床加氢系列催化剂。通过催化剂研制过程中的一系列创新,使得所开发的催化剂活性高、稳定性好,容金属杂质能力强,显著延长了催化剂的使用寿命。

(2)实验室评价和工业应用结果表明,FZC 系列渣油加氢催化剂具有良好的低温活性,使用性能优于目前世界上普遍应用的具有先进水平的渣油固定床加氢催化剂。

物耗,提高了单釜产量,产品的产量和质量也大幅提高,达到了降本增效的目的。

表 4 改造前后的产品质量和平均单釜产量

指标	等规 指数/ %	灰分质 量分数/ 10 <sup>-3</sup>	氯质量 分数/ 10 <sup>-3</sup>	挥发分 质量分 数/%	表观 密度/ g·cm <sup>-3</sup>	单釜 产量/ t
改造前	≥94.0	≤0.35	≤120	≤0.30	≥0.38	2.0
改造后	≥96.0	≤0.25	≤100	≤0.20	≥0.41	2.3

### 3.2 经济效益分析

①实行技术改造后,采用聚丙烯投料自动化工艺,每釜料可节省蒸汽用量 0.5 t 左右,每年可投 10 000 釜,全年可节省蒸汽 5 000 t。②缩短了聚合釜的投料时间。改造前每釜投料时间为 35~40 min,改造后为 15~20 min,故每釜投料时间可缩短 20 min,则全年共缩短投料时间 3 333 h。③每生产 1 釜粉料需用 6 h,这样每年可增加投料 555 釜,每釜生产聚丙烯粉料为 2.0 t,这样每年可增加产量 1 110 t。如果蒸汽按 69 元/t、粉料创效益按 600 元/t 计算,全年仅此 2 项就可创经济效益 101.1 万元,其他几项的经济效益在 60 万元左右,总体增效可观。

### 4 结语

对聚丙烯生产装置投料系统增设了自动投料系统:①采用气动三通阀的投料开关代替计量罐与聚合釜进行投料;②采用质量流量计代替玻璃板流量计;③采用大流量泵代替小流量泵。避免了升压效果差、压力升不起来、投料量不准确、投料时间长等现象的产生。实行技术改造后,全年可节省蒸汽 5 000 t,单釜投料时间由 35~40 min 缩短至 15~20 min,产品产量增加 1 110 t/a,每年可增经济效益约 160 万元,实现了可靠的生产过程自动化控制。■

### 参考文献

- [1] 侯美生.[J].石油炼制与化工,2002,33(1):1-9.
- [2] 韩崇仁,陶宗乾,王建平.[J].当代石油石化,2003,11(7):14-19.
- [3] 侯美生.[J].石油炼制与化工,1995,26(1):1-6.
- [4] 姚国欣.[J].石油化工动态,1997,5(1):30-34.
- [5] 刘家明.[J].炼油设计,1994,24(2):30-33,45.
- [6] 李洪禄,吕振寰,梁文坚.[J].石油炼制与化工,1995,26(1):11-16.
- [7] 林世雄.石油炼制工程[M].第3版.北京:石油工业出版社,2000.54-62.
- [8] 程之光.重油加工技术[M].北京:中国石化出版社,1994.228,266-270.■