

浆态床渣油加氢催化剂工业化进展情况

李 贺 (浙江石油化工有限公司, 浙江 舟山 316000)

周林峰 (陕西未来能源化工有限公司, 陕西 榆林 719000)

摘要: 浆态床渣油加氢工艺以其独特优势, 逐渐被企业认可, 其工艺的核心是能够提供能够稳定高效的催化剂。本文介绍了浆态床渣油加氢技术使用的催化剂类型、反应机理、工艺条件等, 尤其重点阐述已工业化装置使用的油溶性催化剂在生产中出现的系列问题, 并提出浆态床渣油加氢工艺使用的催化剂未来要解决问题及建议。

关键词: 催化剂; 浆态床; 渣油加氢; 二硫化钼; 异辛酸钼

近年来, 随着原油重质化、劣质化趋势的加剧, 环保法规日益严格, 对石油产品质量提出更高的要求, 同时企业为追求利益最大化, 希望通过重质油轻质化技术来提高企业效益^[1-2]。浆态床渣油加氢工艺具有原料适用性强、转化率高、轻油收率高、工艺简单、操作灵活以及反应器结构简单(空桶反应器)等特点^[3], 近年备受学界、企业界追捧。早在十九世纪二十年代末, 德国率先将浆态床加氢技术应用在煤制油工艺上, 并在第二次世界大战期间成功地实现工业化生产, 为德国发动战争提供所需成品油。



图1 浙石化浆态床装置



图2 茂名石化浆态床装置

目前拥有浆态床加氢裂化技术的公司, 主要有意大利埃尼(Eni)公司EST技术、委内瑞拉Intevp公司

HDHPlus/SHP技术、英国BP公司VCC技术、UOP公司Uniflex SHC技术、Chevron公司、中国三聚环保公司MCT技术等^[4]。据统计国内已经实现工业化浆态床(悬浮床)装置有陕西延长煤油共炼项目、陕西延长下属安源化工公司煤焦油加氢项目、三聚环保公司在鹤壁项目、中石化茂名260万t/a浆态床渣油加氢项目、浙石化2套300万t/a浆态床渣油加氢项目。

浆态床渣油加氢工艺的核心是催化剂, 催化剂在渣油系统中是否具备高分散性、高活性、高抑制结焦性能以及易硫化等特点, 是决定浆态床渣油加氢技术是否成熟的关键^[5]。

1 催化剂的分类

浆态床渣油加氢催化剂主要分为两大类: 第一类是非均相催化剂; 第二类是均相催化剂。非均相催化剂指的是固体颗粒(粉末)催化剂(一般为天然矿物质)和负载型催化剂, 而均相催化剂指的是水溶性催化剂和油溶性催化剂。固体颗粒(粉末)催化剂, 一般为天然廉价矿石、含铁量高的红泥等, 催化剂消耗较大且脱硫和脱氮的活性相对不高, 另外废催化剂从反应产物中分离难度较大, 废催化剂对系统管线设备的磨损、堵塞也非常严重。负载型催化剂制备工艺简单、成本较低, 但反应中沥青质的缩聚沉积在催化剂表面, 同时重金属堵塞孔道, 降低催化剂的活性和寿命, 废催化剂再生成本高, 因此这种催化剂实际应用少。水溶性催化剂的价格相对较低, 但催化剂进入高温渣油中水份快速蒸发将导致催化剂单体聚集, 形成大尺寸颗粒降低在渣油中的分散度, 降低催化剂的催化效率。也有观点认为这种催化剂分散工艺复杂, 乳化及脱水过程造成大量能耗, 与国家节能减排政策相背, 因此这类催化剂也没有得到广泛的应用。油溶性

催化剂一般是将油溶性较好的有机配体与活性金属相结合制得。油溶性好的有机配体可以使金属盐在不经乳化的情况下均匀分散于渣油中,从而充分保障渣油原料、氢气和催化剂的相互接触。经过研究发现,油溶性催化剂能够高度分散在渣油油相中,易硫化,有很高的抑焦性能,是目前浆态床加氢催化剂研究中的一大热点^[5-6]。

2 反应机理及工艺条件

在浆态床渣油加氢工艺中油溶性催化剂能够均匀分散在渣油体系中,经与原料油中硫化物硫化后生成具有催化活性的中心金属硫化物。渣油在反应温度(一般认为渣油在高于 390℃ 发生热裂化反应)下发生热裂化反应产生自由基碎片,同时氢分子在金属硫化物上发生活化并与渣油热裂化产生的碎片自由基结合生成轻组分,抑制自由基缩聚生成焦炭,同时降低气体收率。渣油加氢裂化反应机理为主要通过热裂化和金属的加氢活性组合来获得轻质油品^[7]。浆态床渣油加氢裂化操作温度一般为 400℃-460℃,提高反应温度对金属杂质的脱除有好处,但焦炭生成量也增加。反应系统压力一般为 13MPa-18MPa,高氢分压虽然可以在一定程度上抑制焦炭的产生,但也会增加装置能耗。催化剂的浓度主要取决于活性相的活性,加注量一般为进料的 0.08%-0.3% 左右。有研究发现当催化剂前驱体浓度过高时,在硫化后会形成多片层的催化剂聚集体,导致其在渣油中分散度降低,加氢反应活性位的数量下降,另外生产运行成本也会增加,因此维持合适的催化剂浓度无论从反应活性角度还是经济性角度都是非常必要的。

3 催化剂生产中存在问题

目前国内 2 家已经工业化的浆态床渣油加氢装置均使用埃尼公司研发的 EST 技术,以油溶性有机钼化合物(异辛酸钼)作为催化剂前驱体。催化剂前驱体随渣油进入反应器中,原料中硫将异辛酸钼转化为纳米级二硫化钼单体,同时不干扰裸露的活性中心,因此在装置生产运行中催化剂不老化,而且可以在线更换催化剂,不需要装置停工换剂。从已发表论文中获知,EST 催化剂与其他催化剂相比,具有更高的活性,其主要原因是催化剂对生焦影响非常小,比表面积大,不存在扩散传质的影响等^[7]。

通过对二硫化钼催化剂进行 HRTEM 分析,可见催化剂在渣油中能够实现高度分散,大部分二硫化钼分子以单分子层状分布,较少以 2-3 层堆积形式存在,

在渣油加氢过程中二硫化钼的分布状态基本稳定不变。

据相关论文介绍,EST 技术油溶性催化剂前驱体生产工艺利用钼酸、异辛酸、乙酸酐三种原料,在一定温度压力下生产异辛酸钼和副产物乙酸。根据几种原料性质及化学原理可知,生产中存在以下问题:

钼酸易吸潮,必需保存在密封设备中储存,不能长时间暴露在空气中,否则吸收空气中的水后变潮输送过程堵塞管道,而且影响后续化学反应,同时也会造成乙酸酐突沸,可能引发生产事故。

生产过程使用的计量仪表精度不够,造成三种原料的配比产生误差,进而造成产品质量不合格,主要表现为催化剂前驱体的钼浓度不合格,有研究发现合理的钼浓度一般控制在 14%-18% 之间。

反应产生的废乙酸与催化剂前驱体分离不彻底,产物中会携带微量乙酸,乙酸随催化剂前驱体进入浆态床渣油加氢装置中,将会对相关的设备、管线造成腐蚀,可能引发泄漏着火爆炸等生产事故。在某煤间接液化装置上由于费托合成反应副产物产生 PPM 级乙酸,在装置运行的 2 年-3 年内出现多次设备管线因腐蚀泄漏着火事故,因此浆态床装置后续生产中需跟踪设备腐蚀情况,检修升级相关设备管线材质,避免因腐蚀出现着火爆炸事故。

浆态床渣油加氢装置为保证长周期稳定运行,需要控制一定转化率,在减压塔底外甩一定量的油渣,以满足整个系统中金属含量、焦炭含量稳定,但同时催化剂也会随油渣外甩而损失,因此为维持系统中催化剂含量稳定,需要进行等量的催化剂加注。因此意味着转化率越高,油渣外甩量越小,催化剂损失越小。装置在生产不稳定或者装置运行后期由于系统结焦堵塞管线设备等,不得不降低转化率来维持生产运行,此时将造成催化剂的损失量加剧。

催化剂前驱体制备系统一般需要配套导热油系统对反应系统进行加热、撤热,导热油系统一般需要电加热器进行加热,降温时需要工厂循环水换热降温。导热油在首次加注使用时需要进行缓慢升温脱水,如水分脱除不彻底,在导热油快速升温过程中,将会造成导热油缓冲罐突沸、管线振动甚至造成管线破裂着火爆炸事故。

催化剂前驱体制备的反应、分离系统由于需要进行称重计量和受反应釜的温度变化带来的热胀冷缩影响,与反应系统相连接的设备等需要使用金属软管进

行连接,金属软管需要定期检查是否存在泄漏、破损等情况,如损坏需要及时更换。

原料指标不合格导致产品指标不合格情况也时有发生,一般原料供应厂家为追求效益,会降低原料纯度,当原料中杂质含量超标,催化剂前驱体中相应杂质含量超标,导致不合格。

催化剂前驱体制备过程中产生副产物乙酸,乙酸蒸汽通过在一定温度、压力下利用抽真空系统系统抽出,以利于反应向正反应方向进行,即向产生己辛酸钼方向进行。抽真空系统如吸入固体粉末,导致堵塞过滤器,或因抽真空系统乙酸腐蚀泄漏等,将使抽真空系统抽负压能力下降,导致产品质量不合格。

如图3,图4,图5为某催化剂前体照片和反应器。



图3 催化剂前体



图4 催化剂前体



图5 催化剂制备反应器

4 结束语

未来随着油品质量不断升级,浆态床渣油加氢工

艺以其优异的原料适应性、高转化率、高轻油收率等独特优越的工艺特点,必然是未来的发展趋势。在工业化进程中,国内的中石化茂名石化、浙石化3套浆态床装置建成投产,生产运行稳定,已经逐渐被企业认可,随之而来国内将建设更多的浆态床渣油加氢装置。浆态床催化剂市场需求量必然大量增加,同时由于浆态床渣油加氢工艺工业化时间短,技术还不够成熟,钼系催化剂价格高,未来还需在以下方面做出改进:

①延长浆态床渣油加氢装置运行周期,减少事故停工等造成的油渣外排,进而减少催化剂损失;

②优化攻关提高浆态床渣油加氢装置转化率,减少油渣外排,减少催化剂损失;

③尽快实现外排油渣钼金属回收,能够实现价格较高的钼金属循环利用,降低催化剂运行成本;

④开发更为价格更为低廉的催化剂,有研究发现相比单金属催化剂,具有加氢功能的铁、镍、钴等金属元素更为廉价,因此如果能够实现双金属或多金属复合催化剂更为廉价。

总之,任何化工新工艺的发展都是由最初的不成熟经过多次技改优化,逐渐走向成熟。未来浆态床渣油加氢工艺除在工艺流程、设备选型、操作管理等方面持续改进外,还需在催化剂上多下功夫,研究出低分本、高活性、高分散性、抑制结焦的更优催化剂。

参考文献:

- [1] 张文光,王刚,孙素华等.渣油加氢过程生焦因素分析[J].化学与黏合,2013,35(2):66-71.
- [2] 夏恩冬,吕倩,王刚等.国内外渣油加氢技术现状与展望[J].精细石油化工进展,2008,8(9):42-46.
- [3] 方向晨.国内外渣油加氢处理技术发展现状与分析[J].化工进展,2011,30(1):102-104.
- [4] 姚远,张涛,于双林,等.渣油加氢技术进展与发展趋势[J].工业催化,2021,29(2):4.
- [5] 王廷,侯焕娣,董明,陶梦莹,龙军.浆态床油溶性加氢催化剂前体的研究进展[J].化工进展,2020,39(9):3670-3673.
- [6] 徐景东,车晓瑞,王娇红.浆态床重油加氢裂化油溶性催化剂的研究进展[J].当代化工,2018(5):1045-1046.
- [7] 王明进,童凤丫.浆态床渣油加氢催化剂研究进展.工业催化,2015,23(9):662-663.