

影响加氢催化剂使用寿命的因素分析

路强 黄选东

(辽宁石油化工大学)

摘 要 加氢装置的经济效益主要取决于装置催化剂的使用寿命。影响催化剂使用寿命的因素很多,文章主要从催化剂本身性状、催化剂的储运和装填、原料差异以及催化剂的硫化和装置的操作平稳性等几个方面进行分析,总结延长催化剂使用寿命的有效方法,实现装置长周期运行的目标。

关键词 加氢精制 催化剂 催化剂性状 使用寿命

0 引言

抚顺石化公司为我国重要的石蜡生产基地,每年有相当数量的石蜡出口到国外。石油二厂石蜡加氢精制装置于1993年11月建成。该装置的处理能力为 6×10^4 t/a,装置占地面积为4950 m²。

加氢精制主要反应为加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱氧、烯烃与芳烃的饱和加氢,以及加氢脱金属。

加氢精制装置至今已运行了11个周期,处理原料蜡 96×10^4 t/a左右,使用过的催化剂有FR-1、481-2B、FV-1、NHR-90W、HW-1、HW-1/A六种,前四种催化剂的使用周期只有一年左右的时间,后两种达两年左右,单位催化剂的处理能力平均只有15 t/kg催化剂,而外国同类装置催化剂的寿命均在三年左右,1 kg催化剂处理能力均在25 t物料以上,这说明我们的催化剂寿命远远低于国外同类型装置,造成产品的成本相应增加,严重影响装置的经济效益。

1 影响催化剂使用寿命的因素分析

1.1 催化剂本身性状

从加氢精制过程所发生的化学反应可看出,加氢精制工艺是以脱除油品中杂质为主,烃分子结构不发生大的改变,是在比较缓和的工艺条件下的深度精制过程。在加氢精制实施过程中,除了优化反应温度、操作压力、空速和氢蜡比四大参数以及严格控制原料质量等之外,最关键的就是催化剂,也就是说,要求催化剂必须在缓和的工艺条件下,具有很高的加氢活性、选择性、稳定性和机械强度。由于石蜡加氢精制工艺的特点决定了催化剂必须具有很高的活性,因此,

对催化剂的活性金属组分要求较高,而且要求其必须高度分散,催化剂载体为活性氧化铝或含少量氧化硅的氧化铝。催化剂的形状为条状或球状,颗粒度较小,这样有助于在液相反应条件下减少内扩散阻力。石蜡加氢精制催化剂除一般的理化性质有所要求之外,对其表面性质(孔径大小、比表面)均有特殊要求,与馏分油加氢精制相比,要求催化剂孔径和比表面较大,大的孔径有利于减少内扩散力,大的比表面可提供更多的反应活性中心。

催化剂理化数据见表1。

加氢精制的催化剂应有高的加氢性能,适当的酸性,主要是配合脱除氮化物等,不要求它的裂化活性。这也就说明加氢精制是一种缓和的反应,对于催化剂的要求比较低,但是,这并不能因为低的要求而不考虑催化剂的高质量要求,从而影响催化剂的使用寿命,因为这是每一个用户非常关心的问题。根据有关文献以及国内外学者的研究发现,高的催化活性、高的机械强度、高的催化剂活性稳定程度以及好的再生能力是影响催化剂使用寿命的关键因素。

1.2 储运和装填

由于催化剂本身结构的影响,除了要切实保证催化剂出厂的质量之外,还必须注意储运和装填,主要原因有以下两点:

◆ 如果储运过程中不注意保护催化剂,使其受潮或者由于挤压摔打等造成其粉碎;该催化剂再经过装填后,必将使反应器内的催化剂过于密实,而且,催化剂的比表面和孔容也被破坏。这样不但影响催化剂的活性,同时也直接影响催化剂的使用寿命。

表 1 催化剂理化性质数据

项 目	国产剂	国外参比剂			
		1	2	3	4
MoO ₃ (m%)	18.5	15.2	16.5	16.4	15.1
NiO (m%)	4.5	4.4	2.7	2.7	4.2
比表面 (m ² /g)	280	190	200	180	259
孔容 (mL/g)	0.57	0.54	0.45	0.41	0.52
平均孔径 (nm)	8.1	11.3	9.0	9.0	8.0
堆积密度 (g/mL)	0.74	0.76	0.71	0.88	0.69

◆ 若装填过程不慎, 不按照规定步骤进行, 造成催化剂装填不均匀, 径向密度不同, 造成催化剂的比表面和孔容破坏, 从而影响催化剂的活性和使用寿命。

因此, 催化剂的储运和装填同样非常重要, 这两者处理不好同样也会影响催化剂的使用寿命。

1.3 原料差异

在工业生产过程中, 按其原料路线的不同可分为两种蜡料, 一种是先经过糠醛精制, 然后再经过溶剂脱蜡得到的正序蜡料, 另一种是未经过糠醛精制而直接进行溶剂脱蜡得到的反序蜡料, 上述两种蜡料, 在相同工艺条件下进行加氢精制时, 其产品的质量差异较大, 即以正序蜡为原料, 得到的石蜡产品质量, 明显好于反序蜡料。

相同催化剂, 以正序蜡为原料与以反序蜡为原料, 在相同操作条件下得到的产品的质量差异较大, 同时, 催化剂的使用寿命也受到很大的影响, 尤其是当原料中机械杂质和金属杂质含量较高时, 影响催化剂的使用寿命更加剧烈, 这一点本装置第五周期生产实际情况可以说明。

本装置第五周期用日产 NHR-90W 催化剂, 运行不到一年, 特别是生产高熔点蜡期间, 产品比色逐渐变差, 将反应温度提高到 298℃, 产品比色仍不见好转, 催化剂活性下降非常快。究其原因时发现: 原料颜色偏红, 将蜡料送到抚顺石化研究院分析, 颜色较为正常的蜡料铁离子含量 > 10 ppm, 颜色偏红的蜡料铁离子含量达 36 ppm。因此, 我们判定催化剂的失活主要由于原料中铁离子严重超标造成的, 从停工后卸下的催化剂也可以发现其颗粒之间积满了铁锈。

1.4 催化剂的硫化效果和装置操作的平稳性

一般出厂的石蜡加氢精制催化剂均是氧化态的, 而真正在加氢精制中起作用的是硫化态, 因此, 石蜡加氢精制工艺的催化剂在使用前必须进行硫化, 催化

剂的硫化一般分为三个阶段。每一个阶段的硫化对于催化剂的后期使用均起着非常重要的作用, 尤其是催化剂硫化前的预湿润阶段更为重要, 这一阶段要保证足够的硫。因为, 初期低温催化剂如果硫化不好, 对于催化剂的使用寿命影响最大, 在催化剂的硫化操作中要特别注意这一点。

除了在硫化操作中我们要注意催化剂的硫化效果之外, 我们日常的操作中也要注意平稳性, 这是因为石蜡加氢精制反应器是固定床反应器, 当整个系统产生波动时, 催化剂颗粒之间会发生移动而摩擦, 从而导致部分催化剂粉碎, 粉末微粒堵塞催化剂间空隙, 这样不但影响催化剂的活性和产品质量, 同时也会造成反应器床层压降增加, 严重可导致装置停工, 直接影响催化剂的使用寿命。

2 结 论

以上从生产实际中得出的结论可看出, 影响催化剂使用寿命的因素主要有催化剂本身性状、催化剂的储运和装填、原料差异以及催化剂硫化和装置的平稳操作等, 特别是原料中的金属 (如铁离子) 杂质含量较大时, 它对催化剂的使用寿命的影响是最大的。因此, 在石蜡加氢精制过程中, 一定要把好原料这一关, 同时还要加强平稳操作, 以保证催化剂的使用寿命, 从而实现装置经济效益的最大化。

参 考 文 献

- [1] 李大东编. 加氢处理工艺与工程. 北京: 中国石化出版社, 2005, 121~123
- [2] 国家发展和改革委员会主编. 有机硫加氢催化剂. 北京: 化学工业出版社, 2006, 32~36
- [3] 史开洪编. 加氢精制装置技术问答. 北京: 中国石化出版社, 2006, 27~32

(收稿日期 2007-08-12)

(编辑 李 娟)