

MH-705 抽余油加氢技术的工业应用及推广

葛世培等*

(山西煤炭化学研究所 太原 030001)

关键词 抽余油,催化加氢,工业应用,推广

1 引言

抽余油是芳烃生产中的副产物,辛烷值很低,不适合作为燃料油使用。但它不含硫、氮化合物及重金属等有害杂质,适于作为生产 6[#]、120[#] 溶剂油的原料。不过抽余油中含有部分烯烃,为生产合格溶剂油,须将这部分烯烃脱除。国外溶剂油生产是用烯烃含量较低但价格和使用价值较高的直馏汽油为原料,采用白土吸附精制的方法。这种方法产生大量难以处理的废白土,严重污染环境,而且不适用于烯烃含量较高的抽余油。天津石化公司曾使用白土精制工艺处理抽余油,后因白土失活太快和精制效果差不得不放弃。国内使用加氢精制脱除抽余油中的烯烃,催化剂一般为 Ni-Mo/Al₂O₃ 或 Ni/Al₂O₃。前者使用温度高(260℃),液体空速低(2h⁻¹),每隔 2—4 天需用氢气吹扫催化剂 8 小时左右,进行经常性的活化,操作复杂。另外, Ni/Al₂O₃ 催化剂只适用于三乙二醇醚或四乙二醇醚为芳烃抽提剂的抽余油,对于环丁砜(硫化物)作为芳烃抽提剂的抽余油将使 Ni/Al₂O₃ 催化剂很快失活,且无法再生。使用该催化剂时,原料油需先经蒸馏切割馏分,然后进不同的反应器中加氢,流程相当复杂,投资大。而且由于原料油馏程的变化,使两个反应器无法稳定操作。

应用单铂 Pt/Al₂O₃ 催化剂可在低温低压下脱除烯烃,但催化剂的抗水抗硫能力较差。由于抽余油不经分馏切割,其中的少量重组分容易在催化剂表面积炭,影响催化剂寿命,需要再生和配备昂贵的加热炉。

2 开发与工业应用

基于上述原因,我们开发了一种改性铂系催化剂,这种催化剂除铂外,还添加了其它金属,改善了铂催化剂的表面性质,降低了铂与炭之间的键能,有效地抑制了催化剂的表面积炭,提高了催化剂的稳定性,延长了催化剂的寿命。改性铂系催化剂中还加入了另一种助剂,使铂系催化剂具有了抗水、抗硫能力。实验结果表明,原料抽余油中含硫 20ppm 及含水 500ppm 以下,对催化剂活性和稳定性均无明显影响。在 160—180℃(入口),1.2—1.6MPa(入口),氢油比(V)150—450,液体空速 4—6h⁻¹的条件下,加氢产品溴价小于 0.03gBr/100g(烯烃脱除率

* 葛世培是山西煤炭化学研究所研究员。本文作者还有:康秉鑫、李学宽、张晓航、吕占军、曹焱
“抽余油加氢技术的工业应用及推广”获 1998 年中国科学院科技进步奖一等奖
收稿日期:1998 年 12 月 15 日

达 99.3% 以上)。

1986 年模试完成后,1987 年中科院组织了院级鉴定,认为该项技术具有国际先进水平。此时天津石化公司化工厂在经历了工业规模的抽余油加氢和白土精制脱烯烃生产溶剂油技术的多次失败,正面临着巨大的压力。当他们了解到我们开发成功的加氢技术,经过仔细研究后,决定采用我们抽余油加氢技术。为此我们针对天津油品做了大量的试验和分析,找到他们以前失败的原因,于 1988 年实现工业运转一次成功,在 1989 年中科院再一次组织院级鉴定,认为这项技术工业运转结果具有国际领先水平。目前催化剂未再生连续运转 9 年以上,活性无明显下降。产品质量优于“中石化质量赶超国际水平技术标准”的要求,也为天津厂创造了巨大的经济效益。

3 改进与推广

随着抽余油加氢技术在天津的应用成功,一些厂家也表示要使用我们的技术生产溶剂油。由于天津厂使用的催化剂担体是进口氢氧化铝生产的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 挤条,孔分布不合理,大孔所占比例较少,容炭能力差,耐压强度也不够高。但是天津厂的原料油较轻(苯、甲苯馏分),使用我们现有的催化剂可以满足该厂的生产要求。而要求推广应用的大部分厂家的抽余油为苯、甲苯和二甲苯馏分。因此、为适应较宽馏分的抽余油,我们开发了一种完全国产化的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 挤条,不但增大了孔径,改善了催化剂的容炭能力,提高了催化剂的抗压强度,而且催化剂的加氢活性也有所提高,还降低了催化剂的成本。由于研制成功的国产催化剂担体性能优异,从推广的第二家开始,普遍使用国产 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体生产 MH-705 抽余油加氢催化剂。各厂数年来的工业运转结果表明,效果均很好。

第一批工业催化剂在生产中使用了真空浸渍的方法,这种方法保证了浸渍液中的 Pt 几乎全部吸附到担体上,无需进行浸后液的再处理。但这种方法生产的催化剂 Pt 的分散度较差,晶粒较大。我们改进了催化剂制备方法,在保证 Pt 几乎全部吸附到担体上的前提下,使用常压浸渍,完全靠竞争吸附的方法使 Pt 浸渍在担体上,改善了催化剂的分散度,而且无需进行浸后液处理。在 Pt 含量由原来的 0.3% 降低到 0.2% 后,其催化剂加氢活性和稳定性与原来的催化剂相当。大大降低了催化剂成本,受到厂家欢迎。这一低 Pt 含量的催化剂已在工业上长期运转,经受住了考验。

4 经济效益与社会效益

抽余油加氢成套技术目前已在全国十家大型石化企业推广使用(见表 1),截至 1997 年底,已开工的八个厂家为国家共创利税 4.7 亿元(见表 1)。仅 1997 年度利税就达到 1.6 亿多元。按处理量计算,用我们技术的装置处理能力占全国总处理能力的 86.8%。MH-705 催化剂及工艺的推广使用,使国内的石化企业已对这一技术有了较深刻的认识。准备用抽余油生产溶剂油的新上装置和原有重整后加氢的改造,均考虑将 MH-705 抽余油加氢技术作为首选技术。中石化北京设计院、洛阳设计院、北京石化工程公司在后加氢的改造和新上项目中,亦将这一技术作为重整抽提的重点配套项目向国内石化企业推广。其它一些厂,如武汉炼油厂、呼和浩特炼油厂和沧州炼油厂等将新上重整抽提装置的厂家也陆续与我们联系,表示要采用该技术。

表 1 抽余油加氢催化剂的应用推广情况表

应用企业名称	工业开工时间	溶剂油实际生产量 (万吨/年)	共创利税 (万元)
天津石化公司化工厂	88.7	3.15	20 160
石家庄炼油厂	94.3	2.88	8 254.12
广州石化总厂	95.5	6.4	6 720
乌鲁木齐石化总厂	95.10	3.0	3 600
九江石化总厂	95.11	3.5	4 200
独山子炼油厂	96.6	4.0	1 600
锦西炼油化工总厂	96.9	3.0	2 400
延安炼油厂*	97.7	3.0*	480
兰州炼油化工总厂	待开工	13.0	
玉门炼油化工总厂	待开工	11.8	

* 延安炼油厂 1997 年 7 月开工,只统计 3 个月数据,年产量是估算得出的,利税为 3 个月的统计数。

由抽余油生产的 6# 大豆溶剂油用于油料中抽提食用油和乙烯工业,120# 溶剂油用于生产胶鞋、医用胶布等橡胶制品工业,这些溶剂油质量的高低都与人民生活有着密切的关系。随着 MH-705 抽余油加氢技术的推广使用,应用该项技术生产的溶剂油都可以达到优质品标准,这将为国内的大豆抽提、橡胶制品和乙烯生产提供高质量的溶剂油,使溶剂油中对人体有害杂质含量远远低于国家质量标准的要求。另外,溶剂油产量的增加,还将大大促进食用油工业的发展。众所周知,从油料中提取食用油的传统方法是高压榨取,用这种方法生产食用油,饼粕中还残存 3%—5% 的食用油,饼粕只能作为牲畜饲料。而使用溶剂油抽提的办法提取食用油,饼粕中几乎不含油脂。若全国现存的榨油法全部改为溶剂油抽提法生产食用油,在国家不增加油料种植面积的前提下,可大大提高食用油的产量。所剩饼粕也是医药工业的原料和人类植物蛋白的主要来源,附加值很高。

5 结束语

MH-705 抽余油加氢已经形成了完整的成套技术,可以适应不同条件下抽余油的加氢精制。该技术具有高空速、长寿命、可再生、设备简单、便于操作、经济效益高等特点,产品溶剂油质量优于中石化赶超国际水平技术标准。

继 MH-705 抽余油加氢技术后,我们又开发成功 MH-508 重整生成油中烯烃的选择性加氢精制技术,也已在茂名和上海高桥石化公司推广使用。这两类技术分别适应不同的加氢精制路线,可为国内外市场提供高质量的溶剂油及其它化工产品。