

# 连续重整待生催化剂碳含量异常原因分析

黄水望\*, 钟晶洁, 杨宝良, 张小露

(中化泉州石化有限公司, 福建泉州 362000)

**摘要:** 催化剂再生系统是连续重整装置的重要组成部分, 连续重整装置的待生催化剂碳质量分数在 2%~6% 波动, 严重影响了再生系统的操作调整。研究发现, 由于待生催化剂里面含有较多的芳烃组分是产生该现象的原因。通过改进分析方法, 对待生催化剂在 100℃ 烘烤 2.0 h, 碳质量分数不再大幅度波动, 保证了装置的平稳运行。

**关键词:** 连续重整; 再生; 待生催化剂; 碳质量分数

**中图分类号:** TE624

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)09-0192-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.043

## Analysis of abnormal carbon content in spent catalyst for continuous catalytic reforming

HUANG Shui-wang\*, ZHONG Jing-jie, YANG Bao-liang, ZHANG Xiao-lu

(Sinochem Quanzhou Petrochemical Co., Ltd., Quanzhou 362000, China)

**Abstract:** The catalyst regeneration system is an important part of the continuous catalytic reforming unit. Carbon content of the spent catalyst in the continuous catalytic reforming unit often fluctuates between 2% and 6%, which affects seriously the operation adjustment of the catalyst regeneration system. It is found that the presence of more aromatic components in the catalyst is the cause of this fluctuation. Through improving the analytical method, carbon content of the spent catalyst that is baked at 100℃ for 2.0 h will no longer fluctuates greatly, which ensures the smooth operation of the system.

**Key words:** continuous catalytic reforming; regeneration; spent catalyst; carbon content

连续重整是现代炼油化工企业二次加工的核心装置之一, 该装置通过连续再生工艺使重整催化剂始终保持较高的活性, 从而使反应始终保持在高苛刻度下进行, 可稳定、长周期地生产高辛烷值汽油组分或保持高芳烃转化率, 同时产生大量的氢气用于其他加氢精制装置。连续重整催化剂含金属铂, 价格昂贵。在重整反应过程中, 经常会在活性金属位和载体的酸性位上生成积碳, 覆盖了催化剂表面的活性中心, 从而降低了催化剂的活性和选择性。一般工艺上对催化剂的碳含量都有严格的控制要求, 以保证催化剂的活性和再生器正常操作, 同时可延长催化剂的寿命, 因此需对催化剂含碳量准确测定和控制, 为装置的烧焦提供指导<sup>[1-3]</sup>。

中化泉州石化有限公司连续重整装置设计规模为 200 万 t/a, 按年运行 8 400 h 设计。主要以常减压装置、柴油加氢装置、加氢裂化装置提供的石脑油为原料, 采用 UOP 超低压连续重整工艺技术, 催化剂再生系统采用 UOP 第三代 CyclyeMax 技术, 主要

以生产芳烃为目的, 产品研究法辛烷值在 100 以上。该装置自投产以来, 再生系统在生产过程及催化剂循环过程中也曾遇到一些问题<sup>[3-4]</sup>。本文中主要针对该装置再生系统正常生产过程中遇到的碳含量异常现象, 查找原因和进行处理, 保障了再生系统的平稳运行。

### 1 CyclyeMax 再生工艺

催化剂再生系统采用 UOP 第三代 CyclyeMax 技术(见图 1), 重整待生催化剂在再生器内从上到下分别经过预加热区、烧焦区、再加热区、氯化区、干燥区和冷却区。从再生风机出口出来的气体可以预热来自分离料斗的催化剂。在烧焦区, 待生催化剂通过内外 2 个筛网间的环形区域向下流动, 经加热的含氧再生气径向通过催化剂床层, 完成烧焦过程。再加热区域可以对部分没有烧焦的催化剂进行再次烧焦和为氯化区提供热量。催化剂经过氯化、干燥和冷却后, 依靠重力的作用从再生器底部进入氮气密封罐。

收稿日期: 2018-02-08; 修回日期: 2018-07-05

作者简介: 黄水望(1987-), 男, 硕士, 工程师, 从事石油化工产品的检测管理工作, 通讯联系人, huangshuiwang@sinochem.com。

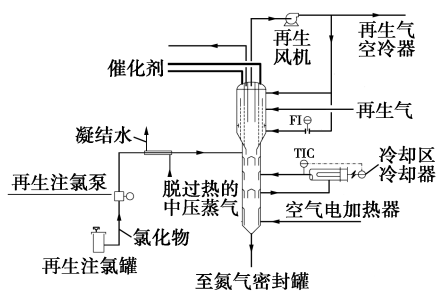


图1 CyclyeMax 再生工艺示意图

烧焦是在氧气存在下的燃烧反应,生成二氧化碳和水,放出热量,烧焦过程没有控制好容易对催化剂造成损害。烧焦温度要控制好,主要是通过控制燃烧时的氧含量完成的。氧含量过高造成燃烧温度过高,但氧含量过低则燃烧速度太慢。正常操作时,氧含量保持在摩尔分数 0.5%~1.0%,这是使烧焦速度最快、烧焦温度相对最低的最佳范围。

## 2 操作现象

连续重整催化剂上的碳含量与进料速率、重整生成油的辛烷值、进料质量、反应压力、催化剂的循环速率有关。在某一时期,重整进料提至满负荷 238 t/h,再生催化剂循环速率也相应提高到 90%,烧焦气氧含量为摩尔分数 0.76%,烧焦峰温 554℃,但连续重整装置的待生催化剂的碳含量结果却十分异常。图 2 是近 40 d 的连续重整待生催化剂碳含量分析结果,化验分析碳含量结果忽高忽低,波动范围在质量分数 2.6%~6.2%,严重影响了生产操作的调整。再生后的催化剂碳含量比较稳定,碳含量基本在质量分数 0.06%~0.08%。

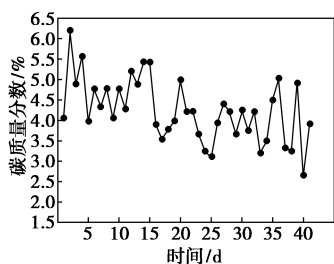


图2 连续重整待生催化剂碳含量分析结果

## 3 异常原因和处理

### 3.1 再生器工艺运行情况

为了判别工艺状况,将再生器的各处监控数据与设计值做了比较,见表 1,再生器的各工艺参数基本都满足设计要求,没有发现异常情况。再生部分一、二段还原氢流量比设计略低,淘析气量 6 803

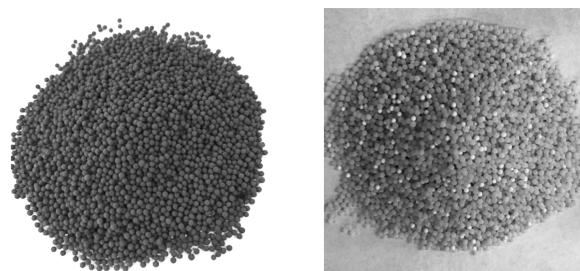
$\text{m}^3/\text{h}$  比设计值 6 407  $\text{m}^3/\text{h}$  略高,其中淘析气量可以根据粉尘量和粉尘颗粒度调节,不会影响待生催化剂的碳含量。

表 1 再生器主要工艺运行参数

项目	设计值	实际值
再生烧焦氧体积分数/%	0.3~1.0	0.76
F301 出口温度/℃	377	377
F302 出口温度/℃	538	487
F303 出口温度/℃	572	565
F304 出口温度/℃	477	477
催化剂循环量/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	2041	1837
一段还原氢流量/( $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ )	3718	2500
二段还原氢流量/( $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ )	2755	2200
再生循环气流量/%	100	100
F304 入口流量/%	>90	100
淘析气流量/( $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ )	6407	6803
烧焦区最高温度/℃	593	534
还原区最高温度/℃	549	457
氮封罐温度/℃	<149	60

### 3.2 催化剂使用概况

装置所使用的连续重整反应的催化剂是 UOP 的 R-234,设计装填数量为 174 t,实际装填总量在 165 t,反应性能良好,可以达到技术协议的各项指标。图 3 为待生催化剂和再生催化剂的实际情况,未发现外观有异常现象。



(a) 待生催化剂

(b) 再生催化剂

图3 待生催化剂和再生催化剂

### 3.3 再生器氧含量的控制

催化剂再生器的烧焦区氧含量是影响待生催化剂再生的主要因素,氧含量过高会使得烧焦温度过高,导致催化剂失活,而氧含量过低则烧焦不彻底,影响催化剂的使用,所以需要严格控制烧焦区中的氧含量。待生催化剂的碳质量分数波动范围在 2.6%~6.2%,理论上再生器的烧焦气体用量和烧焦

区的床层温度应该有明显的变化,但在实际操作过程中,未发现烧焦气体用量变大,氧摩尔分数始终在 0.7%~0.8%,床层温度并未受到影响。

### 3.4 化验分析

#### 3.4.1 分析原理

催化剂碳含量的分析采用德国耶拿 multi EA 4000 硫碳分析仪。该分析仪器采用高温氧化的设计原理,将催化剂放入到陶瓷坩埚内,在高温下与氧气完全反应,生成的二氧化碳用非色散红外(NDIR)检测器进行检测。

#### 3.4.2 分析比对

在化验分析过程中,化验室测试人员发现催化剂颗粒经过研磨和没有研磨分析结果差别很大,同时,催化剂碳含量高的样品在分析过程中能够闻到较重的芳烃气味。表 2 为不同时间点在 SN302 分离料斗出口采集的样品同 A 实验室进行碳含量分析比对。从分析结果上看,2 家实验室分析结果差别较大,同时催化剂进行研磨和未研磨的分析结果差异比较大,碳质量分数最高差 1.5%。这一方面是样品的分析取样量只有 0.1 g,催化剂在转移和研磨过程中催化剂内的烃类组分存在损失,另一方面是催化剂外表面含碳量较高,研磨过程中可能会有损失。

表 2 待生催化剂碳含质量分数数据比对结果 %

采样时间	A 实验室		质检中心	
	未研磨	研磨	未研磨	研磨
2016 年 12 月 11 日	4.1	2.6	3.9	2.7
2016 年 12 月 12 日	3.6	2.9	3.2	2.6
2016 年 12 月 13 日	3.4	2.7	3.7	2.3

#### 3.4.3 分析方法改进

经过上述分析判断碳含量结果异常是由于催化剂上带有部分芳烃组分,在采样和分析过程中催化剂上的芳烃残留量变化引起的。采用研磨的方式容易造成催化剂表面的碳损失,同时研磨过程中芳烃扩散出来,不利于人员的健康。因此改进分析方式,采用在通风橱内用烘箱烘烤的方式去除催化剂里面

残留的芳烃。实验室分别烘烤了 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h 后,确定最佳烘烤的时间为 2.0 h。采用改进后的分析方法对重整装置的待生剂进行分析,图 4 为近 1 个月的分析结果。分析结果表明,装置碳质量分数结果稳定,在 3.6%~4.3%,不再出现较大的波动,装置生产和调整平稳。

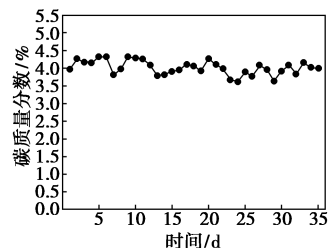


图 4 方法改进后连续重整待生催化剂碳含量分析结果

## 4 结论

待生催化剂的碳质量分数结果是影响连续重整装置正常生产的一个严重问题,处理不好会给炼厂带来严重的经济损失。在 SN302 分离料斗出口的待生催化剂含有较高的芳烃组分,这是影响重整催化剂的碳质量分数在 2%~6%波动的主要原因。通过改进分析方法,对待生催化剂在 100℃ 烘烤 2.0 h,每天的碳质量分数结果趋于稳定。稳定和准确的碳质量分数结果为生产工艺的调整提供了重要的指导作用,确保了装置的平稳运行,对现有炼厂重整装置的碳质量分数分析和装置调整具有一定的指导意义。

### 参考文献

- [1] 孙广宇.连续重整装置满负荷优化运行探索[J].现代化工,2006,26(4):46-50.
- [2] 任研研,郭建波,汤帅.连续重整装置催化剂再生系统运行问题分析及对策[J].当代化工,2014,43(6):1072-1075.
- [3] 粟维清.连续重整再生系统长周期运行的探讨[J].广州化工,2013,41(11):220-222.
- [4] 林德溪.连续重整再生系统开工遇到的问题及解决措施[J].广州化工,2015,43(1):147-149. ■