

# 柴油加氢改质异构降凝装置 长周期运行存在的问题及对策

王涛\*, 闫芳, 张超群

(中国石油玉门油田炼油化工总厂, 甘肃 玉门 735200)

**摘要:** 50万 t/a 柴油加氢改质异构降凝装置操作运行进入末期, 会出现催化剂活性下降、原料适应性差、设备缺陷等问题, 对装置长周期运行带来较大影响。介绍了装置开炼末期运行情况, 分析了影响长周期运行的因素, 并提出解决方案。

**关键词:** 柴油加氢; 温度; 压力; 催化剂

中图分类号: TE624.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)S-0146-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.S.032

## Analysis on problems existed for diesel hydrogenation upgrading-isodewaxing unit in long-term operation and corresponding countermeasures

WANG Tao\*, YAN Fang, ZHANG Chao-qun

(Refining and Chemical Complex, PetroChina Yumen Oilfield Company, Yumen 735200, China)

**Abstract:** There are problems such as decreased catalyst activity, poor adaptability to raw materials and equipment defects when a 50 000 t/a diesel hydrogenation upgrading-isodewaxing unit runs at the end of an operational cycle, which have a great impact on long-term operation. This paper introduces the operation status of the unit at the end of the operation cycle, analyzes the factors affecting the long-term operation and proposes solutions.

**Key words:** diesel hydrogenation; temperature; pressure; catalyst

50万 t/a 柴油加氢改质异构降凝装置由中石油华东设计院有限公司设计。为贯彻炼化板块实施产品结构优化调整、多产高效产品的指示精神, 装置于2011年9月初进行了生产低凝柴油方案的技术改造, 采用抚顺石油化工科学研究所的劣质柴油加氢改质异构降凝工艺(FHI)<sup>[1]</sup>。改造后, 装置可以按不同的生产方案生产-10<sup>#</sup>、-20<sup>#</sup>和-35<sup>#</sup>低凝柴油, 满足低凝柴油的市场需求。2016年7月, 又进行了国V升级适应性改造, 主要增加了循环氢脱硫系统, 有利于保证装置长周期、平稳、安全运行, 提高产品质量和收率, 降低装置物耗和能耗。随着装置运行时间的延长, 操作运行进入末期, 出现催化剂活性下降、原料适应性差、设备缺陷等问题, 给装置长周期运行带来较大影响。

## 1 运行现状分析

### 1.1 加工负荷

柴油加氢改质异构降凝装置目前新鲜进料量(瞬时加工量)维持在38~45 t/h之间, 距离一年来最大进料值55~56 t/h存在较大差距。新鲜进料量变化大是由于原料在原料罐中分层, 以及催柴和焦化汽油比例不均匀等问题造成的。进入反应器的原料组成及性质在原料改罐时变化较大, 随着运转周

期的延长, 催化剂失活速度较快, 装置只能通过降低空速来保证产品质量。不同时期具体运行数据见表1。

表1 不同时期运行数据

日期	进料量/ (t·h <sup>-1</sup> )	一反空速/ (h <sup>-1</sup> )	二反空速/ (h <sup>-1</sup> )	精制柴油 硫含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )
2016年10月10日	55	1.74	1.57	3.3
2017年10月23日	53	1.68	1.51	4.6
2018年10月10日	45	1.42	1.28	6.2
2019年1月10日	40	1.27	1.14	4.7

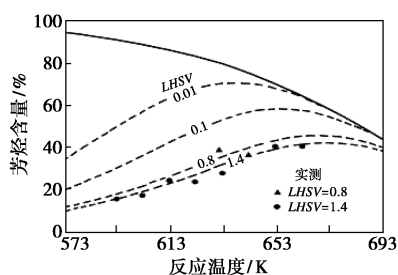
### 1.2 提温速度

表2为反应器床层温度数据对比。从表2可以看出, 与文献推荐加氢裂化装置末期反应最高温度(415℃)相比, 降凝反应器床层的实际操作温度已接近控制上限。与装置开工初期(2016年10月1日)数据相比, 精制反应器入口温度由330℃上升至367℃, 平均每月升温1.5℃; 降凝反应器入口温度由350℃上升至400℃, 平均每月升温2.0℃。以降凝反应器床层平均温度上限计算, 则装置距离反应终温还有8个月的运行时间, 可以正常运行至2019年炼厂大检修。为了保证产品硫含量合格, 装置目前只有提高温度和降低空速两种手段, 但是长期的

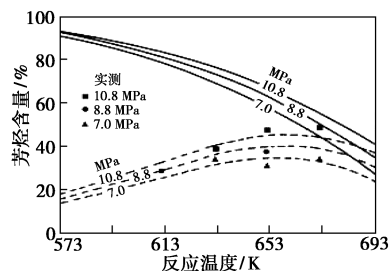
高温和低速操作会加剧催化剂积碳失活和活性金属组分的聚集失活,同时由于化学动力学因素,高温将影响催化剂的脱芳活性<sup>[2]</sup>,如图1所示。

表2 反应器床层温度数据对比

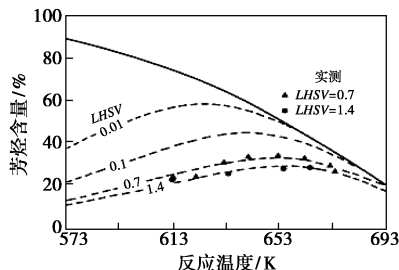
项目	控制	初期	末期
	指标	(2016.10)	(2019.4)
精制反应器 R-501			
入口温度/°C	280~400	330	367
床层平均温度/°C	280~400	340	395
床层最高温度/°C	425	345	400
降凝反应器 R-502			
入口温度/°C	300~415	350	400
床层平均温度/°C	300~415	355	405
床层最高温度/°C	425	358	410



(a) 加氢裂化柴油 8.5 MPa



(b) 焦化柴油 LHSV=0.7



(c) 焦化蜡油 8.8 MPa

图1 不同工艺参数下反应产物芳烃含量

### 1.3 产品质量

目前装置高分压力 6.7 MPa,反应器 R-502 平均温度 400°C,精制柴油凝点基本在-10°C 以下,产品质量比较平稳。但由于降凝催化剂使用时间较长,且生产期间方案切换较为频繁,导致催化剂活性降低。随着反应末期催化剂活性的下降,生成油中芳香烃、不饱和烃含量会逐渐升高,导致凝点升高。

## 2 装置长周期运行存在的问题

### 2.1 原料问题

#### 2.1.1 原料分层

随着催柴原料罐尺的下降,装置处理量逐步提高。当催柴原料罐尺下降到 6 m 左右时,装置处理量可提升至 45 t/h;当催柴原料罐尺下降到 4 m 左右时,由于其余罐满需更换催柴原料罐,催柴在原料罐中长时间沉降分层,罐底油偏重,硫含量较高,改罐后装置即出现精柴硫含量上升,为保障产品质量合格,装置处理量则降至 38~40 t/h。每一次改罐后均会出现此现象,需降低空速才能满足产品硫含量要求。

#### 2.1.2 原料罐无氮封

柴油加氢改质异构降凝装置催柴原料罐为油品车间储罐,但储罐无氮封,焦化汽油中不饱和的二烯烃极不稳定,没有氮封的原料罐中的氧和二烯烃等烃类反应生成胶质,导致反应器前的换热器和加热炉炉管中积碳和结垢,大大降低传热效率,还会进入反应器沉积在催化剂床层上,增加床层压降,缩短装置运转周期,影响装置“安、稳、长、满、优”运行。

### 2.2 催化剂问题

2018年7月,车间委托中国石油石油化工研究院对第一批 FF-36 新剂(2013年装填,载硫型)、第一批待生剂(2016年7月卸出)、第一批再生剂(2016年7月再生后)和第二批 FF-36 新剂(2016年8月装填,氧化态)、第二批待生剂(2018年7月卸出)进行化验分析。结果显示,催化剂 FF-36 失活原因主要是由于积碳、加氢活性金属聚集和砷、铁中毒导致。积碳和加氢活性金属聚集失活可通过再生的方式恢复,但是砷、铁中毒无法通过再生恢复催化剂活性,导致再生催化剂加氢活性较弱。

### 2.3 压降问题

50万 t/a 柴油改质异构降凝装置自 2016年9月大检修开厂至 2018年7月,R-501 上床层压降逐渐上升,尤其在装置停工再次开工后,压降一次上升 0.2 MPa 现象显著,多次操作波动后,R-501 床层压降已经升至 0.9 MPa。通过与抚顺石油化工研究院专家沟通交流,卸出 R-501 催化剂重新装填,消除了此隐患。但柴油改质装置加工原料中含醚化富硫油,其中含有极易缩合生焦的二烯烃,尤其在换热系统温度较高的情况下,很容易发生烯烃聚合等复杂反应,在反应器前的换热器和加热炉炉管中形成积垢,当装置停工温度下降后脱落,装置再次开工后冲刷到 R-501 反应器入口,造成反应器 R-501 压降上升,影响装置“安、稳、长、满、优”运行。

## 2.4 设备问题

原料油自动反冲洗过滤器为 2002 年装置新建配套设施。目前该过滤器由于自动控制系统老化,部分关键配件损坏,无法实现自动反冲洗,导致无法过滤原料油中的固体杂质,影响反应器 R-501 催化剂使用寿命。过滤器污油收积罐为开放式,且容积过小,无法适应自动反冲洗对污油罐容积的要求,也不符合安全使用规范。

## 3 长周期运行对策

### 3.1 升级催化剂

目前装置使用的 FF-36 催化剂已经由 FF-46、FF-56 升级到 FF-66。由抚顺石油化工研究院新研制的 FF-66 催化剂,载体采用特种  $\text{Al}(\text{OH})_3$  材料制备,以 Mo-Ni 为催化剂活性金属组分,制备工艺简单。通过金属分散技术和催化剂活化技术改进,催化剂的表面 Ni/Al 原子比较高,硫化后有利于形成 Ni-Mo-S 活性相,并具有较适宜的酸性质和金属-载体相互作用力,有利于催化剂性能的提高和长周期运转。在相同的工艺条件下,该催化剂与 FF-56 催化剂活性相当,但由于 FF-66 堆积密度明显降低,并且采用了廉价的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  原料,其相对体积成本降低了 25% 左右,大幅度降低了催化剂的采购成本。催化剂升级历程见图 2。

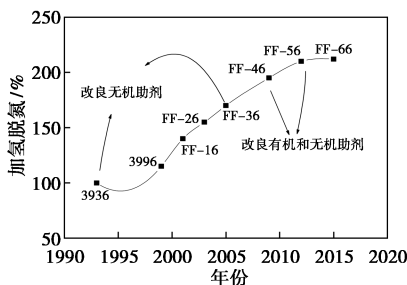


图 2 加氢精制催化剂的进步历程

### 3.2 升级自动反冲洗过滤器

建议新增一套可编程逻辑控制系统 (PLC),并对现有自动反冲洗过滤器 SR-501 程控阀等硬件改造升级,同时更换一大容积密闭式污油罐。过滤器 SR-501 通过压差实现自动控制反冲洗,以除去原料中直径大于  $25\ \mu\text{m}$  的颗粒,保障反应器压降,保证装置的长周期、安全平稳运行。过滤器投运后,介质从下而上通过过滤组件,由滤芯的外表面将原料中的颗粒杂物阻隔,干净液体由内排出,经过滤器出口进入反应器或容器。随着滤芯上截留的聚集物增多,进、出口总管之间的差压逐渐增大,当达到某一设定值时,过滤器进入反冲洗工作状态。冲洗液

按过滤时的反向流动,将过滤器元件外表面上堆积的固体颗粒冲洗掉。过滤器配有差压变送器和 PLC,当过滤器进出口的流体差压达到设定值时,差压变送器输出信号至 PLC,PLC 输出信号能驱动现场防爆电磁阀,防爆电磁阀由电信号转为气信号启动执行机构切换其中一组二通阀门。利用已过滤的原料油及自身压力由内向外对过滤器滤芯进行反向冲洗,并按顺序逐个进行。待该台过滤器反冲完毕后,PLC 按程序驱动下一台过滤器进行反冲洗,依此类推,待整个系统全部反冲完毕后,系统的差压恢复到正常工作状态,及至下一次信号到来。

### 3.3 原料净化系统的优化措施

为保障原料的稳定性,建议:①原料新增聚结脱水器,脱出原料油中的水,从而保证催化剂的使用寿命和活性;②原料罐加氮封或焦化汽油采用直输来防止二烯烃等烃类反应生成胶质;③将醚化富硫油从原料中分离出来,进催化裂化装置回炼。通过降低原料中二烯烃含量可有效防止胶质进入反应器沉积在催化剂床层上,最终避免反应器床层压降上升。

### 3.4 新增粗汽油聚结脱水器

进行国 V 升级适应性改造后,分馏塔顶负荷增加,轻组分增多。按照降凝方案生产时,1 台塔顶回流泵有时不能满足生产,需要开启 2 台塔顶回流泵增加外排流量,才能维持塔顶回流罐液面。塔顶回流罐油相和水相分离不彻底,造成外排石脑油带水。石脑油外输可以进入重整装置原料罐,也可直接进入重整装置。由于石脑油  $\text{H}_2\text{S}$  含量较高,导致进原料罐切水时存在安全隐患,而且罐顶异味较大;直接进入重整装置会影响其进料泵及分馏塔的操作,进而影响重整装置生产。因此建议新增粗汽油聚结脱水器消除生产安全隐患。

## 4 结论

通过上述分析,要保证柴油加氢改质异构降凝装置长周期安全、稳定运行,必须注意以下几点:

- (1) 装置运行末期,催化剂活性下降,且加工负荷和转化率低,时刻关注对装置长周期运行带来的影响。
- (2) 密切监控原料的硫、氮含量,及时调整反应温度,可减缓催化剂失活速率,同时延长装置运行周期。

### 参考文献

- [1] 孟祥兰,李永泰,尹恩杰,等.加氢降凝和加氢改质降凝组合工艺技术进展[J].工业催化,2004,12(11):15-18.
- [2] 包洪州,方向晨,刘继华,等.FH-UDS 催化剂对 FCC 柴油加氢脱芳烃反应的影响[J].石化技术与应用,2011,3(29):241-243. ■