

加氢裂化装置反应器压差增加的原因分析及措施

郑港西*, 苏 灿, 佟向尧
(中海油惠州石化有限公司, 广东 惠州 516086)

摘要:加氢裂化装置在运行过程中因反应器压差快速增加,导致装置进行停工撤头。通过对撤出的催化剂、杂质粉末、原料等进行分析,确定造成反应器压差增加的根本原因,提出相应的控制措施。

关键词:加氢;反应器;压差;催化剂

中图分类号:TE642

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0333-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.069

Analysis on cause for increase of reactor differential pressure in hydrocracking unit and measures

ZHENG Gang-xi*, SU Can, TONG Xiang-yao

(CNOOC Huizhou Petrochemical Company Limited, Huizhou 516086, China)

Abstract: Hydrocracking unit stops running due to a rapid increase of reactor differential pressure. Based on analyzing skimmed catalyst, impurity powder and raw materials, the root cause for the increase of pressure difference in the reactor is determined, and corresponding control measures are put forward.

Key words: hydrogenation; reactor; differential pressure; catalyst

反应器床层压差是加氢裂化装置的重要指标,反应器床层压差增加过快,会使装置处理量降低,产品质量不合格,安全操作系数降低,装置生产周期缩短,严重影响企业的经济效益^[1]。一般情况下,加氢裂化反应器压降均发生在第一台反应器的催化剂床层顶部,因此正常生产时重点监控一床层压差^[2]。

某厂3.6 Mt/a柴油加氢裂化装置主要以直馏柴油和催化柴油为原料生产石脑油、航煤、柴油等产品。该装置于2019年4月换剂检修完成,开工后反应器一床层压差由0.01 MPa一直缓慢上涨,2020年4月反应器一层压差上涨至0.35 MPa,装置被迫进行停工撤头,更换一床层催化剂。

1 压差增加原因初判

3.6 Mt/a柴油加氢裂化装置由于反应器压差增大,导致装置无法提高处理量,严重影响全厂物料平衡,被迫进行停工撤头。在打开反应器顶部分配盘之后发现,顶层的保护剂颗粒外形基本完整,无明显粉碎现象。随着进一步的下撤,催化剂中存在大量的灰色粉末,越往下粉末越多,大量粉末集中在

$\phi 5$ 保护剂与 $\phi 3$ 保护剂处,尤其 $\phi 3$ 保护剂和 $\phi 1.2$ 精制剂的界面处粉末最多,随着精制剂的继续下撤,粉尘逐渐减少,至 $\phi 1.2$ 精制剂深度40 cm处已无明显粉末。从撤头情况看,可判断催化剂中的灰色粉末是造成反应器压降升高的主要原因。图1是反应器床层催化剂装填示意图。



图1 反应器床层催化剂装填示意图

2 反应器压差快速增加的原因分析

2.1 催化剂的孔结构

对卸出的催化剂进行孔结构分析,催化剂命名为保护剂-(位置)、精制剂-(深度,cm)以及精制剂-新剂。从所有催化剂的碳含量(表1)可以看出,

收稿日期:2021-01-12;修回日期:2021-04-06

作者简介:郑港西(1984-),男,本科,工程师,主要从事加氢裂化工艺管理工作,通讯联系人,zhenggx3@cnooc.com.cn。

精制剂-0 的积炭含量最多,但并未超过 2.3%,根据以往分析数据,该部分积炭并不会造成催化剂孔道的大量堵塞而引起催化剂失活。反应器从上到下的保护剂孔容由 0.35 cm³/g 到 0.42 cm³/g,表明上层保护剂的孔容损失比较明显。同样地,在两种催化剂界面处精制剂的孔容损失最为明显,随着催化剂取样位置的加深,催化剂的孔容损失减小。经过焙烧处理,催化剂脱除部分硫碳之后,保护剂的孔容和比表面积(表 2)恢复较差,表明其孔结构已被其他杂质沉积堵塞。而精制剂的恢复程度略好,但仍低于新剂的孔结构性能,表明催化剂中也存在一定量的杂质沉积,但沉积量低于更靠反应器上部的保护剂。

表 1 卸出的催化剂性质

催化剂	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔 径/nm	C/%	S/%
φ5 保护剂	0.39	99	15.7	1.48	2.16
φ3 保护剂-上	0.35	102	13.9	1.46	3.26
φ3 保护剂-中	0.38	89	17.1	1.43	3.55
φ3 保护剂-下	0.42	104	16.0	1.37	3.53
精制剂-0	0.25	118	8.5	2.26	9.79
精制剂-10	0.28	123	8.8	1.65	9.85
精制剂-20	0.29	134	8.6	1.30	10.09
精制剂-30	0.29	133	8.7	1.44	10.05
精制剂-50	0.31	141	8.8	1.37	10.46

表 2 焙烧后催化剂性质

催化剂	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔 径/nm	C/%	S/%
φ5 保护剂	0.40	98	16.2	0.18	0.35
φ3 保护剂-上	0.38	87	17.8	0.15	0.50
φ3 保护剂-中	0.34	83	16.5	0.15	0.55
φ3 保护剂-下	0.38	95	15.9	0.14	0.74
精制剂-0	0.30	144	8.3	0.09	1.49
精制剂-10	0.30	160	7.4	0.05	2.43
精制剂-20	0.33	182	7.4	0.05	2.62
精制剂-30	0.34	178	7.3	0.04	2.69
精制剂-50	0.35	185	7.6	0.06	2.34
精制剂-新剂	0.40	183	8.6	—	—

从催化剂的孔结构分析结果来看,反应器压差快速增加与催化剂的积炭失活关系不大,主要是由粉末杂质沉积引起的。

2.2 催化剂和粉末的元素分析

对催化剂和焙烧处理的灰色粉末进行了 XRF 元素分析,催化剂命名为保护剂-(位置)、精制剂-(深度,cm)以及保护剂-新剂和精制剂-新剂,结果如表 3 所示。灰色粉末中氧化铁占 43.62%、二氧化硅占 10.12%、五氧化二磷占 27.39%。可见,沉积下来的灰色粉末多为杂质元素,仅有少量的氧化铝粉末。可以看出,保护剂中沉积了大量的硅、磷、钙和铁等杂质,其含量远高于下层的催化剂,充分地发

表 3 催化剂及沉积粉末中部分元素的 XRF 分析

催化剂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₃	%
灰色粉末	0.07	8.61	10.12	27.39	4.60	0.92	43.62	0.04	
φ25 保护剂	0.09	67.25	6.89	8.79	3.14	0.12	3.37	0.05	
φ13 保护剂	0.09	61.28	11.11	10.75	1.41	0.17	5.76	0.06	
φ10 保护剂	0.11	74.15	9.16	4.91	1.12	0.03	1.23	0.06	
φ5 保护剂	0.05	77.02	基准 3+3.62	基准 4+6.97	0.24	0.03	0.55	0.27	
φ3 保护剂上	0.05	68.14	基准 3+4.91	基准 4+8.44	0.26	0.04	0.86	0.54	
φ3 保护剂中	0.05	64.52	基准 3+5.26	基准 4+10.35	0.47	0.05	1.39	0.61	
φ3 保护剂下	0.04	70.23	基准 3+3.58	基准 4+6.63	0.26	0.02	0.81	0.50	
保护剂-新剂	0.05	80.71	基准 3	基准 4	0.09		0.06		
精制剂-0	0.03	45.98	基准 1+2.31	基准 2+4.51	0.36	0.03	0.96	0.41	
精制剂-10	0.04	46.88	基准 1+1.32	基准 2+2.61	0.24	0.02	0.41	0.30	
精制剂-20	0.03	46.52	基准 1+0.38	基准 2+2.13	0.31	0.03	0.59	0.05	
精制剂-30	0.05	46.44	基准 1+0.28	基准 2+1.92	0.40	0.03	1.07	0.05	
精制剂-50	0.04	49.09	基准 1+0.61	基准 2+1.47	0.25	0.02	0.57	0.08	
精制剂-新剂	0.00	54.57	基准 1	基准 2	0.13	0.00	0.03	0.00	

挥了保护剂的拦截作用。对于 $\phi 5$ 和 $\phi 10$ 保护剂,铁和钙元素杂质的含量已降到很低,但硅元素和磷元素杂质的含量仍然较高,表明这两种无机元素杂质不易被拦截,更易随着原料油向催化剂中渗透,进而影响靠下的催化剂主剂。

从精制剂样品来看,除新催化剂中的硅和磷元素基准外,该催化剂中已经沉积了硅和磷杂质。二氧化硅主要沉积在上层催化剂,催化剂界面以下20 cm处的硅含量比参比新剂多0.38%,表明硅杂质已经沉积在表层催化剂,下层的精制剂未明显受到硅元素的影响;磷元素也主要集中在较浅位置的催化剂上,但距催化剂界面50 cm处精制剂的磷沉积量仍高于基准1.5%左右,可以看出磷元素的穿透能力更强,可能会对更靠下位置的精制剂产生一定影响。

从催化剂和灰色粉末的分析结果可知,催化剂上沉积了大量的硅、磷、钙和铁等杂质;灰色粉末主要为氧化铁、二氧化硅、五氧化二磷等物质。反应器压差快速增加主要是由催化剂杂质沉积和氧化铁、二氧化硅、五氧化二磷等灰色粉末引起。

2.3 装置进料分析和原因追溯

为进一步追溯催化剂上杂质及灰色粉末产生的原因,对装置进料进行了详细分析,结果见表4。

表4 装置原料油性质

项目	柴油馏分	催化柴油
质量分数/%	75	25
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.860	0.94
黏度(40℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	3.71	2.676
酸值/(mg KOH·g ⁻¹)	2.1	0.06
碱性氮/(μg·g ⁻¹)	91.8	—
闭口闪点/℃	71	82
S/(μg·g ⁻¹)	1700	2500
N/(μg·g ⁻¹)	170	450
Cl/(μg·g ⁻¹)	<1	<1
十六烷值	46	<19
十六烷指数	48	23.2
Fe/(μg·g ⁻¹)	2.4	<1
Na/(μg·g ⁻¹)	<1	<1
Ga/(μg·g ⁻¹)	<1	<1
Ni/(μg·g ⁻¹)	<1	<1
V/(μg·g ⁻¹)	<1	<1
Mg/(μg·g ⁻¹)	<1	<1
Cu/(μg·g ⁻¹)	<1	<1
P/(μg·g ⁻¹)	<1	<1
Si/(μg·g ⁻¹)	1.9	<1
馏程(ASTM D-86)/℃		
初馏点/5%	180.8/234.7	172.7/222.4
10%/20%	248.5/258.9	230.6/241.3
30%/50%	276/288.0	249.5/268.9
70%/90%	310.1/338.9	296.5/336.1
95%/干点	359.5/372.9	350.3/364.5

由表4可见,原料中的直馏柴油(占总进料的75%)硅含量达到1.9 μg/g,铁含量达到2.4 μg/g,因化验仪器精度不够,测得磷含量<1 μg/g。基本可推断出,直馏柴油带入的硅、磷、铁等杂质及自身腐蚀后产生的铁元素(原料酸值较高)在反应器内生成含硅、磷、铁的化合物,在保护剂和精制剂之间聚集,形成大量的粉末,造成反应器压差快速增加。

3 结论与建议

通过撇头过程中现场的全程监测以及对催化剂和杂质粉末的全分析可知,造成精制反应器压差快速增加的主要原因在于运转期间反应器前部(保护剂和精制剂界面)生成了大量以硅、磷、铁为主的粉末,该粉末在保护剂和精制剂间形成积累,导致反应器压差快速增加。

进一步对原料进行分析,推断直馏柴油进料中含有较高的硅元素和铁元素以及原料具有一定的酸值,是导致在反应器前部产生大量杂质粉末的主要原因。

根据上述反应器压差快速增加的原因分析,可采取如下措施:

(1)装置运行时要高度关注原料中的杂质问题,做好原料油性质的分析和监控,除监控金属杂质外,还应重点监控原料中的硅元素和磷元素,追踪分析其来源,以便做好相应的管控措施。

(2)酸值较高的油料在原油蒸馏、贮运系统中会使器壁中的铁溶出并将之带入反应系统,在催化剂床层顶部及催化剂颗粒间形成铁沉积,从而造成反应器压降的异常上升。因此,为使该加氢裂化装置长周期稳定运行,需要对原料提出更严格的控制,降低原料油的酸含量。

(3)加工过程中涉及到缓蚀剂或阻垢剂的应用,要密切关注其成分,尤其是含磷或含硅的缓蚀剂,避免将其带入反应系统。

(4)若装置原料无法改善,应优化催化剂级配,使保护剂具有更高的处理杂质能力,以延长装置生产周期;做好催化剂备货,在压差增加后能快速更换保护剂,避免影响到主剂。

参考文献

- [1] 郑伟华.预加氢反应系统压力降大的原因分析与对策[J].炼油技术与工程,2007,37(3):32-35.
- [2] 宫内爱光,高田稔.防止加氢装置固定床反应器压力降过快升高的对策[J].炼油设计,2000,30(1):22-26. ■