

连续重整在线更换高密度催化剂的研究

许明阳^{1*}, 包生伟¹, 林德溪¹, 马方圆²

(1. 中化泉州石化有限公司, 福建 泉州 362103; 2. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 泉州石化 230 万 t/a 连续重整装置催化剂已使用 5 年多, 催化剂已接近使用寿命末期。为了能够保障装置安全运行, 进而扩能增产以实现提高经济效益的目的, 创新性地提出采用高密度催化剂 R264 在线替换标准密度催化剂 R234, 实现不停工换剂。在线换剂结果表明, R264 更适合扩能改造装置, 换剂后装置纯氢收率、液体收率等指标均达到预期效果。同时本次在线更换高密度催化剂为国内首创, 也为其他企业未来进行在线换剂操作积累了经验。

关键词: 连续重整; 在线换剂; 高密度催化剂

中图分类号: TE6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)05-0239-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.046

Research on online replacement of high-density catalyst for continuous catalytic reforming unit

XU Ming-yang^{1*}, BAO Sheng-wei¹, LIN De-xi¹, MA Fang-yuan²

(1. Sinochem Quanzhou Petrochemical Co., Ltd., Quanzhou 362103, China;

2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The catalyst in the 2.3 million tons/year continuous catalytic reforming (CCR) unit in Sinochem Quanzhou Petrochemical Company has been used for more than 5 years and is approaching the end of its service life. In order to ensure the safe operation of the unit, and expand the capacity to increase production for improving economic efficiency, R264, a high-density catalyst, is innovatively applied to replace online the existing standard-density catalyst R234 to achieve non-stop replacement. It is shown after replacement that R264 catalyst is more suitable for capacity expansion and transformation of the CCR unit. After the replacement, the unit indicators such as the yields of pure hydrogen and liquid products have reached the expected level. At the same time, this online replacement of high-density catalyst is pioneering in China, which has also accumulated operation experience, supplying references for other companies to replace catalyst online in the future.

Key words: continuous catalytic reforming; online replacement; high-density catalyst

中化泉州石化 200 万 t/a 连续重整装置采用 UOP 超低压连续重整工艺, 以生产芳烃为目的。反应器采用一反、二反和三反、四反两两重叠布置, 催化剂再生部分采用 CycleMax 工艺技术, 催化剂为 UOP 公司的标准密度催化剂 R234。装置于 2014 年 5 月原始开工。2017 年 12 月全厂停工检修, 装置扩能改造至 230 万 t/a。

截至到 2019 年 6 月, 经过 5 年的运转, 催化剂比表面积由 175 m²/g 降至 136 m²/g, 持氯能力显著下降, 导致注氯量增多, 进而将会导致后续设备、管线的加快腐蚀。同时, 载体相变比例变高, 粉尘量增多, 活性和选择性(液收、芳产、氢产)显著下降, 因此, 可判断催化剂已进入到使用寿命的末期^[1-2]。在经效益核算后, 综合考虑确定装置需要进行更换催化剂工作。

催化剂的更换需要对催化剂的类型进行选择, 经过前期的市场调研, 初步分析本装置可选择的催化剂主要有 2 种, 一种是目前使用的标准密度催

剂 R234, 另一种为高密度催化剂 R264。表 1 所示为 2 种催化剂的性能表征对比, 从表中可以看出 R264 的铂金含量低于 R234 的铂金含量, 且堆积密度要高于 R234^[3-4]。R264 的活性、选择性以及催化剂的强度均具有优势, 更适合扩能改造装置或反应加热炉负荷存在瓶颈装置的需求, 减少贴壁风险, 防止还原段波动^[5-6]。由于在 2017 年年底停工检修时对装置进行了扩能改造, 因此 R264 更适应于今后装置生产的要求。

表 1 催化剂 R-234 与 R-264 性能表征

项目/型号	R-234	R-264
组成(质量分数)/%	Pt 0.29, Sn 0.31, Cl 1.10	Pt 0.25, Sn 0.31, Cl 1.10
担体	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
粒度/mm	小球 φ1.6	小球 φ1.6
压碎强度/(N·mm ⁻¹)	>40	>40
堆积密度/(kg·m ⁻³)	561	670
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	180	180

收稿日期: 2021-06-21; 修回日期: 2022-03-07

作者简介: 许明阳(1987-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事催化重整工作, 通讯联系人, xumingyang@sinochem.com。

1 换剂方式决策

UOP 连续重整装置共有停工换剂和在线换剂 2 种换剂方式可供选择,这 2 种换剂的方式各有特点,需要根据装置的实际情况进行选择。

1.1 停工换剂

停工换剂是目前多数重整装置更换催化剂的方法,一般选择在装置停工检修时对催化剂进行更换。主要考虑装置停工检修期间可对设备、内构件进行全面的维修和清理,为下一周期装置平稳运行做好有力的保证。但当装置需要更换催化剂的时间点距离检修时间点过长时,如果进行停工换剂,重整装置停工将对炼厂带来巨大的经济损失。以 200 万 t/a 连续重整装置预估,停工换剂至少需要 20 d 的时间,而连续重整装置停工 1 天损失将达到 1 500 万元。同时停工换剂需要承担的风险更大,且费用更高。装置停车、卸剂、装剂、开工等一系列工作存在的风险均远大于装置运行时的风险。

1.2 在线换剂

在线换剂是指装置在不停工的情况下,通过连续加装新催化剂,卸载旧催化剂的形式,实现对催化剂的更换。常应用于装置换剂距离下一次计划检修时间较长的重整装置。一般要求装置运行平稳、无设备问题,不需要停工检修或检查,且装置没有催化剂粉尘问题,不需要清理设备。由于在线换剂不需要装置停工,可以继续生产合格产品,且换剂计划灵活,换剂时间仅需 5~7 d,允许在市场状况不好或汽油需求不高的时候进行换剂,可以大大减少企业经济损失。同时在线换剂过程中存在返混,返混量约占总催化剂的 5%,但反应器死区内催化剂不需要更换,可以节约催化剂 3%~7%,大大减少了催化剂更换的投资费用。除此之外,在线换剂比常规检修换剂更安全,无需进行任何改造。

目前在线换剂正发展成为一种趋势,全球约有 50 个成功案例装置,在线换剂技术相对成熟。在国内仅有荆门石化 60 万 t 重整装置实施过在线换剂,且为同密度催化剂的在线更换,不同密度的催化剂在线更换经验几乎为零^[7]。本装置离下一个检修时间点还有 2 年时间,目前除了重整进料换热器 E201 压降高、换热效率低外,其他设备运行良好,相较于停工换剂,在线换剂是可行且推荐的换剂方式,优势非常明显^[8]。选用在线换剂,实现装置在不停车的情况下以新换旧,助力装置高效运行,提高装置效益。

2 在线换剂实施方案

如图 1 所示,流程上在氮封罐处有一套催化剂在线换剂设备可供使用。在确定采用在线换剂方式后,首先设计了在线换剂的实施方案。该方案主要包括空试测试、模拟换剂试验以及在线换剂 3 部分。

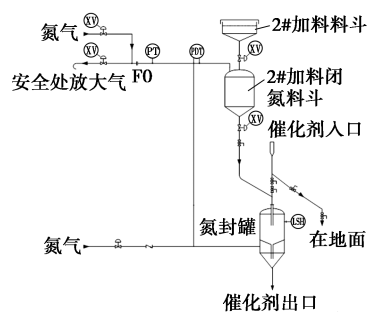


图 1 换剂操作示例

2.1 空试测试

空试测试的目的在于测试仪表、程序是否能正常使用。主要步骤为:①检查、清空 2 号催化剂加料料斗、闭锁料斗中杂物。②将 2 号闭锁料斗底部的手动球阀保持关闭,通过人工给氮封罐的料位开关 LL30008 信号,满足 CRCS 系统内的装剂条件,测试 2 号加料料斗的泄压、装剂、充压等步骤开关动作能否顺利进行。

2.2 模拟换剂试验

模拟换剂试验的目的在于检验在线换剂相关仪表、程序运转是否正常,测定在线换剂所需时间,获取目标循环速率。主要步骤如下。

(1) 催化剂循环速率降至 60%,再生从白烧转至黑烧,维持再生正常烧焦。

(2) 停空气电加热器,加大冷却气流量,待再生器下部温度冷却至 80℃ 后开始卸剂。

(3) 全开催化剂卸料管线的顶部阀门,通过下部阀门控制催化剂卸出速率。

(4) 将 1 桶 R234 新剂(约 110 kg)加入催化剂加料料斗中,现场旋至“装料”位置,由 CRCS(催化剂再生控制系统)程序控制 2 号闭锁料斗泄压阀泄压至设定值后,2 号闭锁料斗入口管线的阀门自动打开,催化剂由加料料斗加入 2 号闭锁料斗。

(5) 待漏斗内新剂全部加入至 2 号闭锁料斗后,现场旋钮旋至“停止”位置,关闭 2 号闭锁料斗的泄压阀及催化剂进口管线阀门。

(6) 待 DCS 氮封罐的料位开关显示为“空”后,现场旋钮旋至“加料”位置,此时氮气充压阀门自动

打开充压。

(7)待2号闭锁料斗与氮封罐压差达到设定值后,2号闭锁料斗催化剂出口管线阀门自动打开,催化剂流入氮封罐,闭锁料斗出口阀门维持开启状态设置的时间为2 min,随后出口阀门自动关闭,将旋钮旋至“停止”位置。

通过实验,获取如表2所示的在线换剂所需时间,从表中可以看出,在线更换110 kg的催化剂需要约450 s。根据测试结果,决定将2号加料料斗泄压孔板由2.84 mm口径改为3.8 mm口径,匹配循环速率38%,计划耗时7 d。

表2 模拟换剂运行时间 s

步骤	加压	卸料	泄压	装料	总循环时间
测试1	86	49	257	43	435
测试2	110	57	270	30	467

2.3 在线换剂

通过模拟换剂试验获取相关参数的设定后,根据全厂氢气需求降低的时机,对重整装置负荷进行调整,负荷调整如表3所示。

表3 在线换剂工况

项目	进料量/ (t·h ⁻¹)	一反 温度/ ℃	二反 温度/ ℃	三反 温度/ ℃	四反 温度/ ℃	循环氢量/ (m ³ ·h ⁻¹)
数值	155	505	509	507	509	145000~148000

在完成负荷调整后,将催化剂循环速率降至38%,按照模拟换剂试验步骤将催化剂R264连续加入至重整装置中。为判断催化剂换剂终点,创造性地在催化剂中添加了标志物(纯白色瓷球),直至再生剂密度及颜色明显变化接近新剂,且无标志物,代表换剂结束。

3 在线换剂

3.1 在线换剂过程

本次在线换剂于2020年1月14日10时开始,按照在线换剂实施方案,将连续重整装置生产负荷逐渐降至约155 t/h,并于12点03分开始在线换剂。在线换剂过程中催化剂的循环速率调整至38%,以约7 min/斗进行换剂。当在线换剂置换达到80%,即加剂量约156 t时,加强质检化验分析,采样分析催化剂氯含量、催化剂碳含量等指标,并观察催化剂颜色变化。直至换剂量的103%时,标志物几乎消失,再生剂密度及颜色明显变化接近新剂,

代表换剂结束。在线换剂于2020年1月22日14点12分正式结束,并将再生黑烧直接改为白烧,并于24日逐步提量至245 t/h。

本次在线换剂共用时7 d,装填高密度催化剂R264共1556桶(194.5 t),卸出低密度旧剂R234共1433桶(约188.02 t)。在线换剂过程中会有部分新剂随旧剂卸出,故卸剂到原装填量的103%时,取最后56桶互混剂(约7.6 t),经筛分回收7.41 t的R264作为日常补剂用,节约三剂成本。

3.2 在线换剂注意事项

(1)在线换剂初期,需关注催化剂循环速率。当循环速率过快时,会导致氮封罐点料位持续显示红色,由于氮封罐催化剂可能被提空,将导致氮封罐失效,氢气串压泄露出来,需调整至合适的循环速率,保证氮封罐点料位可显示绿色。

(2)旧剂R234比表面较低,持氯能力差,需要再生注氯,而新剂R264自身含有0.9%~1.0%的氯,故将再生注氯改为重整反应注氯,采样分析待生和再生催化剂,并根据氯差、液化气收率、反应器温降、循环氢水含量及循环氢纯度调整注氯量。

(3)在线换剂时为减少雨天对催化剂的影响,本次换剂创造性地在加料料斗处新增一条氮气软管,使加料料斗充满氮气,起到氮封作用,并缩短开盖与倒剂时间,尽量减少催化剂与湿度大的空气接触,从而减少高比表面积的新剂在高温反应过程中因湿度过大而破碎损坏,实现快速提量的目的。

3.3 换剂后调整

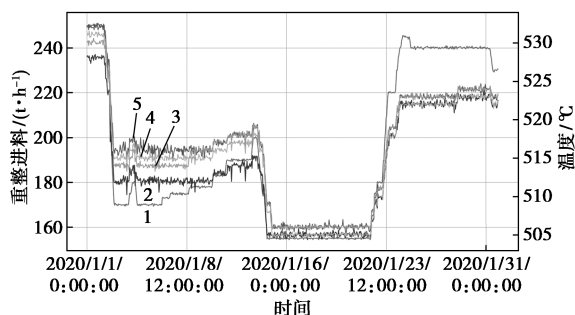
在完成在线换剂后,还需要对相关仪表进行校正。由于R264密度比催化剂R234密度高19%,原有的相关仪表量程、报警、联锁值等已不满足实际要求,需要对其进行调整,如表4所示,催化剂再生提升总气量、待生提升总气量、再生总气量、淘析气均有所提高。同时,为适应更高密度催化剂,还需对还原段、三反缓冲区、分离料斗等核料位计进行在线校正,并进行在线闭锁式料斗的校准,确保闭锁式料斗负载大小足以满足120%的设计循环率。通过调整闭锁式料斗开关点,闭锁料斗装载量从102 kg/斗提高到106 kg/斗。

表4 仪表调整 m³/h

	再生 总气量	器间提升 总气量	待生提升 总气量	淘析 气量
标准密度催化剂	952	1160	510	7737
高密度催化剂	1103	1254	565	7969

4 换剂效果

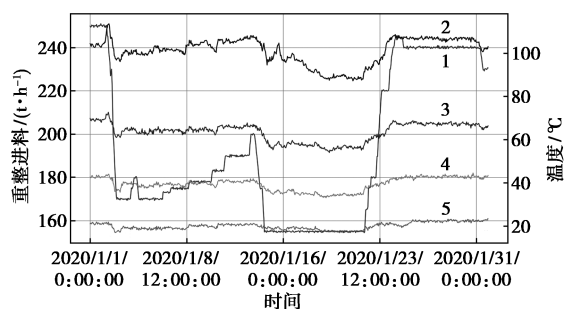
图 2 所示为在线换剂前后反应器进口温度的变化情况。从图中可以看出,装置负荷相同的情况下,在线换剂后各反应器进口温度均有所降低,可以有效地弥补因重整进料换热器 E201 热效率降低带来的加热炉负荷不足的问题。



1—重整进料;2—一反温度;3—二反温度;4—三反温度;
5—四反温度

图 2 反应器入口温度变化示意图

图 3 所示为在线换剂前后重整反应器温降的变化情况。从图中可以看出,在相同的生产负荷下,各反应器的温降均有所增大,特别是一反反应温度比换剂前低 4℃ 时,温降增加约 5℃,说明在线换剂后装置中芳烃化反应明显增加,催化剂活性明显提高。



1—重整进料;2—一反温度;3—二反温度;4—三反温度;
5—四反温度

图 3 反应器温降变化示意图

图 4 所示为在线换剂前后再生器注氯量的变化

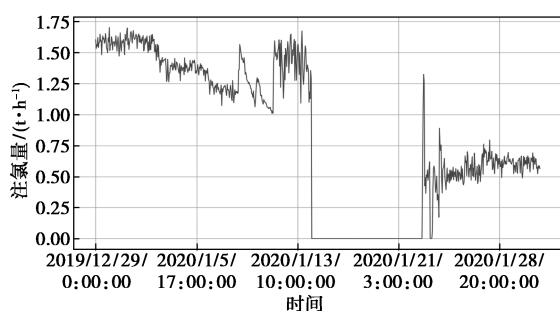


图 4 再生器注氯量变化示意图

情况,从图中可以看出,在线换剂后再生器的注氯量明显减低,从 1.6 L/h 减低至 0.6 L/h 左右,说明催化剂的持氯能力得到明显增强,可以有效地减少因注氯过多导致下游设备腐蚀的问题。

表 5 所示为换剂前后重整装置产品收率的对比。从表中可以看出,催化剂更换后装置中芳烃化反应明显增加,C₅+液收由 85.9% 提高至 87.7%,氢气收率由 3.2% 增加至 3.65%。与保证值相比,C₅+液收高于保证值将近 2.3%,纯氢收率略低于保证值约 0.02%,辛烷值达到要求,说明此次换剂基本达到预期目标。UOP 建议提高反应温度可提高纯氢收率达到保证值,但目前受限于重整进料板式换热器 E201 差压,重整方炉负荷受限,提高反应温度受限而无法实现。

表 5 在线换剂前后产品收率对比

项目	保证值	R264	R234
处理量/(t·h ⁻¹)	255	240	240
C ₆ +辛烷值	102	103.1	102
C ₅ +液收/%	85.8	87.7	85.9
H ₂ 收率/%	3.7	3.65	3.2

5 结论

通过在线更换高密度催化剂,不仅减少了以往停工更换催化剂所带来的经济损失及安全风险,且满足了装置扩能改造的生产需求。在线换剂后装置产品辛烷值、C₅+液收、纯氢收率均有明显提高,说明 R264 适用于扩能改造装置。在线换剂灵活成熟,提量快速,是未来趋势。

参考文献

- [1] 方大伟,马爱增,张新宽.连续重整催化剂全生命周期技术经济分析[J].石油炼制与化工,2015,46(12):1-4.
- [2] 蒋项羽.PS-VI 重整催化剂运行初期与末期性能分析[J].石油炼制与化工,2014,45(3):66-68.
- [3] 纪传佳.R-264 高密度重整催化剂的工业应用[J].炼油技术与工程,2019,40(10):46-49.
- [4] 王超.高密度催化剂 R-264 在连续重整装置的应用[J].广州化工,2018,46(21):107-108.
- [5] 王广胜,高玉生.连续重整催化剂技术进展[J].化学工业,2010,28(6):43-46.
- [6] 粟维清.泉州石化连续重整装置料位波动分析[J].炼油技术与工程,2017,47(4):15-18.
- [7] 王勇进.60 万 t/年连续重整装置首创在线更换催化剂[J].大科技,2020,5(19):183-184.
- [8] 林德溪,许明阳,陈志聪,等.连续重整板式换热器产物侧压力降问题分析及对策[J].炼油技术与工程,2020,50(3):56-59. ■