

固体超强酸异构化催化剂失活原因分析及应对措施

杨军朝*, 王万真

(中国石油玉门油田公司炼油化工总厂, 甘肃 酒泉 735200)

摘要:玉门炼化总厂 80 kt/a 异构化装置从 2021 年 7 月开始出现产品辛烷值下降、异构化反应变弱的情况, 分析原因为氧超标所致催化剂失活。经过器内再生后, 催化剂活性得到恢复, 异构化产品辛烷值提高到了 85。

关键词:异构化; 固体超强酸; 催化剂; 失活; 再生

中图分类号: TQ21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0387-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.079

Cause of inactivation of solid super acid catalyst for isomerization and response measures

YANG Jun-zhao*, WANG Wan-zhen

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

Abstract: Since July 2021, the 80 000 tons per year isomerization unit of Refining and Chemical Complex of PetroChina Yumen Oilfield Company has encountered the situation that the octane number of the product decreases and the isomerization reaction weakens. Through regeneration within the unit, the catalyst restores its activity, and the octane number of the isomerized product rise to 85.

Key words: isomerization; solid super acid; catalyst; inactivation; regeneration

玉门炼油化工总厂 80 kt/a 异构化装置于 2008 年建成, 当时采用了石油化工科学研究院研制的分子筛催化剂。2019 年应用石油化工科学研究院(简称石科院)开发的固体超强酸异构化技术对该装置进行了改造, 投用后效果良好。该技术采用了固体超强酸异构化催化剂, 即以硫酸根促进的纳米晶粒氧化锆为酸性组元, 同时负载了少量金属 Pt 为加氢组元^[1]。与采用分子筛催化剂的 C5/C6 烷烃异构技术相比, 采用固体超强酸催化剂的异构化工艺反应温度降低了 70℃, 异构化产品辛烷值(RON)提高了 2~3 个单位^[2]。与采用 Pt-Al₂O₃/Cl 催化剂的低温工艺技术相比, 固体超强酸催化剂具有更好的抗硫、水能力, 原料中硫、水含量只要低于 5 μg/g 即可满足工艺要求, 同时固体超强酸催化剂由于不含卤素, 因此不会产生装置腐蚀问题^[3]。

1 存在的问题

装置自 2019 年 11 月改造完开工以来运行基本平稳, 新增加的原料脱水脱硫系统运行稳定, 催化剂性能表现良好, C5 异构化率达到 71%, C6 异构化率

达到 85%, 异构化油辛烷值达到 85 以上, 达到了改造的目的。

但从 2021 年 7 月开始, 异构化油辛烷值开始出现下降, 从正常的 85 逐渐下降到 80.7, 反应器入口温度为 150℃; 8 月 2 日异构化油辛烷值降至 79.4, 为提高异构化油辛烷值, 将反应器入口温度提至 155℃, 但效果不明显; 8 月 6 日异构化油辛烷值降至 79.2, 继续将反应器入口温度提高至 160℃; 8 月 12 日异构化油辛烷值降至 76.6, 经过咨询石科院专家之后, 继续将反应器入口温度提至 165℃, 异构化油辛烷值没有提高。从 8 月 16 日至 9 月 4 日, 相继取样 5 次, 辛烷值仍呈逐渐下降趋势, 最低降至 73.8, 此时床层最高温度已提高到 190℃, 至此确认异构化催化剂失活。

2021 年 7 月—9 月进料温度调整及异构化油辛烷值变化情况见图 1。

通过分析异构化油单体烃组成, 计算所得 C5 组分异构化率在 45%~50%, C6 组分异构化率在 69%~72%, 远低于设计值的 70% 和 85%, 表明催化剂活性下降严重, 需要进行活化再生。

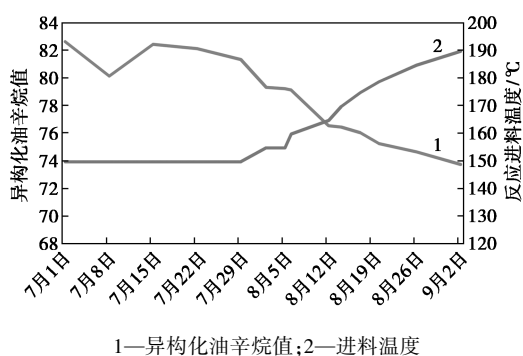


图 1 进料温度调整与异构化油辛烷值变化关系

2 催化剂失活原因分析

2.1 催化剂活性影响因素

通常造成异构化催化剂失活的原因^[4]主要有原料原因、操作原因和催化剂本身原因。原料原因造成的催化剂失活,主要是由于原料中水、硫、氮等有害杂质超标或者原料中烯烃较高,造成催化剂积炭、催化剂失活;操作原因主要是操作条件超过了工艺指标范围,如超温、氢油比不足、压力不足等造成催化剂积炭、失活;催化剂本身原因主要是催化剂制造过程中存在缺陷,载体质量不高发生破碎等^[5-6]。

由于异构化装置采用的固体超强酸催化剂已经运行两年,前期运行均比较稳定,所以催化剂本身制造原因可以排除。通过查阅近半年来的操作记录及DCS操作参数趋势,未发现装置有超温、氢油比不足、压力不足等现象,也可以排除操作原因。因此,重点排查了原料。

2.2 原料杂质含量追踪

追踪了2021年6月初—9月底的原料及装置进料中水、硫含量,全部在工艺指标要求范围内,原料和循环氢的干燥和脱硫设施均运行稳定,未出现大范围波动的情况,装置进料中的水、硫杂质含量也满足催化剂对进料杂质控制指标要求,水含量基本在1~4 μg/g,硫含量基本在2~4 μg/g。

追踪2021年6月初—9月底的原料及装置进料中氯、氮、氧含量,氯含量在0.01~0.6 μg/g,氮含量在0.1~0.7 μg/g,氧含量在3~6 μg/g,其中氯、氮含量满足不大于1 μg/g的工艺控制指标要求,氧含量远高于0.1 μg/g的工艺控制指标要求。

追踪2021年6月初—9月底的原料及装置进料中烯烃、苯、C7含量发现,烯烃含量基本在0.2~0.5 μg/g,满足工艺控制指标要求;苯含量在0.3%~1%,C7及以上组分含量在1%以下,满足工艺要求的不大于2%。

分析2021年6月初—9月底的原料及装置进料中砷、铅等重金属物质含量,砷含量基本在0.003~0.01 μg/g,铅、汞等重金属含量也基本在0.001 μg/g左右,远低于工艺控制指标。

综合以上分析,确认原料氧含量超标是造成催化剂活性下降的主要原因。

2.3 原料含氧化合物溯源

异构化装置原料来自于重整装置蒸发塔C-101和分馏塔C-102顶抽出的拔头油。而重整原料油由两部分组成,一部分来自常减压装置的直馏石脑油,大约占重整原料的55%;另一部分来自柴油加氢改质粗汽油,大约占重整原料的45%。追踪常减压装置的直馏石脑油,未检测到氧含量。而柴油改质装置粗汽油氧含量达到15 μg/g,柴油改质装置的精制柴油产品中氧含量则为1 μg/g,由于柴油加氢改质工艺本身没有引入含氧化合物,说明柴油改质装置的进料中有含氧化合物,并且在加氢反应过程中没有反应掉。分析柴油改质装置原料来源共有6种:常减压直馏柴油占37.19%,催化裂化柴油占46.61%,延迟焦化装置汽油占9.70%,航煤组分占3.69%,轻汽油醚化装置抽提脱硫单元的高硫油占2.53%,MTBE脱硫装置的高硫组分占0.28%。其中焦化汽油中含有酚类,MTBE脱硫装置的高硫组中含有MTBE、甲醇、其他醚类等含氧化合物。轻汽油醚化装置抽提脱硫单元的高硫油中含有环丁砜溶剂、呋喃等含氧化合物。这些含氧化合物中,有的在柴油加氢反应条件下可以分解掉,比如环丁砜,有些在柴油加氢反应条件下则无法分解掉,比如甲醇。这些含氧化合物最终被重整装置原料携带进入异构化装置,长期累积引起异构化催化剂失活^[7]。

3 应对异构化装置催化剂失活的措施

3.1 催化剂再生活化

经过与石科院专家协商,制定了异构化催化剂器内再生活化方案:首先,异构化装置反应系统停工,进行热氢带油,之后对系统进行氮气置换;合格后再由压缩机K-801入口通入净化风,缓慢升温,按制定的升温脱水曲线对异构化催化剂进行器内再生活化,活化升温过程及脱水量如图2所示。活化过程中,在高分罐D-803处进行切水并计量,其中,450℃恒温阶段共脱水280 mL,470℃恒温阶段共脱水6.22 L,490℃恒温阶段共脱水15.835 L,总计脱水量22.3 L。活化结束后,投用气体干燥罐,取高分D-803气体检测水含量小于2 μg/g,系统水含量低

于 $5 \mu\text{g/g}$ 。

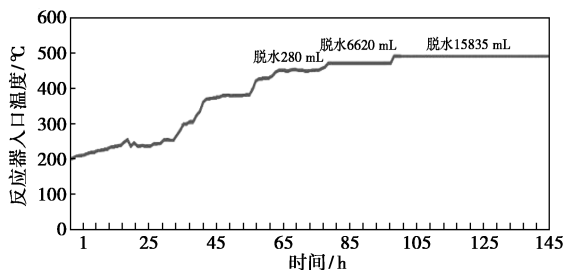


图2 催化剂再生活化升温脱水曲线

经过再生活化,异构化催化剂性能得到恢复,在进料温度 150°C 的条件下异构化油辛烷值提升到85。催化剂性能恢复前后的操作条件见表1。

表1 催化剂性能恢复前后的操作条件对比

	恢复前	恢复后
反应温度/ $^\circ\text{C}$	190	150
反应压力/ MPa	2.0	2.0
体积空速/ (h^{-1})	1.2	1.2
氢油比/ $(\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$	1.5~2.0	1.5~2.0
异构化油辛烷值	74	85

3.2 工艺管控措施

为有效减少异构化原料中的有机含氧化合物的含量,对相关装置进行管控。优化 MTBE 装置操作,加强甲醇回收,减少 MTBE 产品中的甲醇携带量;MTBE 脱硫单元严格控制温度,减少高硫组分中醚类、甲醇的含量;轻汽油醚化装置抽提脱硫单元精细操作,减少富硫油中环丁砜溶剂的携带;将柴油加氢改质装置的操作压力从 6.9 MPa 提高到 7.2 MPa ,强化含氧化合物脱除能力^[8]。

4 结论

(1)原料中含氧化合物超标是造成异构化催化剂失活的主要原因。异构化原料中氧含量应严格控

制在 $0.1 \mu\text{g/g}$ 以下。氧在氢气存在的条件下会生成水,与催化剂中的 Pt 络合,在操作温度下无法脱除,使得催化剂活性逐步下降。

(2)异构化催化剂对含氧化合物脱氧生成水有催化作用。一些在柴油加氢条件下反应不掉的含氧化合物,在固体超强酸异构化催化剂表面却可以与氢反应生成水。

(3)固体超强酸异构化催化剂水失活为可逆失活,可以通过再生活化恢复活性。再生活化过程在通入空气、逐步升温条件下进行,并分别在 450°C 、 470°C 和 490°C 3 个温度段恒温脱水,当反应器出口空气中水含量小于 $2 \mu\text{g/g}$ 以下时判断为再生合格。

(4)异构化催化剂再生活化后性能得到恢复,反应温度恢复到 150°C ,异构化油辛烷值恢复到 85 以上。

参考文献

- [1] 杨军朝.固体超强酸异构化催化剂工业应用总结[J].炼油技术与工程,2020,50(10):46-49.
- [2] 曾宿主,高鹏,王琪,等.满足国VI排放标准汽油生产方案的研究[J].石油炼制与化工,2017,48(5):70-75.
- [3] 杜云散.C5/C6 固体酸异构化的反应建模与工艺条件研究[J].科技创新导报,2018,(26):93-96.
- [4] 吴惜伟,张秋平,于中伟.C5、C6 异构化装置升级改造技术方案[J].石油炼制与化工,2015,46(5):38-43.
- [5] 王忠,杨洋,杨燕,等.C5/C6 异构化工艺技术进展及应用调研[J].广东化工,2016,43(18):119.
- [6] 章红艳,宋月芹,倪海微,等.固体超强酸 C5/C6 异构化催化剂成型及寿命研究[J].石油炼制与化工,2018,49(9):79-85.
- [7] 张秋平,乔杰峰,焦江涛,等.闲置加氢装置升级改造为 C5/C6 异构化装置技术及工业应用[J].石油炼制与化工,2018,49(5):6-11.
- [8] 李寿丽,赵德明,郭振莲,等.石脑油中含氧化合物加氢脱除规律的研究[J].化工技术与开发,2020,49(5):12-14. ■
- [9] 曹文全,韩晓兰,周家伟,等.常规克劳斯非常规分流法硫磺回收工艺在天然气净化厂的应用[J].石油与天然气化工,2016,45(5):11-16.
- [10] 岑岭,张友军,周军.克劳斯非常规分流法制硫在重庆净化总厂引进分厂的运用[J].石油与天然气化工,2003,32(6):356-357.
- [11] 尹琦岭,张杰,陈韶范,等.柔性管板结构硫磺回收装置中的应用[J].石油化工设备,2014,43(1):89-91.
- [12] 许述剑,刘小辉,于艳秋,等.天然气净化厂大型硫磺分离器腐蚀泄漏案例分析[J].安全、健康和环境,2015,15(5):11-14.
- [13] 元婧,李煌,许述剑,等.天然气净化装置硫磺分离器腐蚀失效分析[J].石油化工设备技术,2012,33(5):44-46. ■

(上接第 386 页)

其创新的设计特点,可为类似高含硫天然气净化厂建设提供借鉴。

参考文献

- [1] 裴爱霞,张立胜,于艳秋,等.高含硫天然气脱硫脱碳工艺技术在普光气田的应用研究[J].石油与天然气化工,2012,41(1):17-23.
- [2] 王登海,王遇冬.再论长庆气田含硫天然气脱硫工艺技术[J].石油与天然气化工,2002,31(5):246-249.