

连续液相柴油加氢装置降低反应器压降新技术应用

孙建怀*, 杨仕海, 苗 健
(恒逸石化股份有限公司, 浙江 杭州 311200)

摘要:分析了某套连续液相柴油加氢装置反应器压降升高的原因以及带来的不利影响,探索了在停开反应循环泵且不改变加工焦化汽油、焦化柴油原料的情况下继续维持装置高负荷生产超低硫柴油的可行性。通过多次技术攻关和调整摸索,开发出了一种连续液相柴油加氢装置反应器反向吹扫新技术,通过利用装置现有流程,实现了对上流式反应器进行反向冲洗和吹扫,有效解决了反应器压降高的问题,使装置运行周期提高了 2 年左右。在 1 个生产周期内,该技术可以反复多次使用,每次反向吹扫可以降低反应器压降 0.2 MPa 以上,显著改善了装置运行工况,装置运行周期可延长 4 个月以上,避免了装置提前停工并更换催化剂。反应器反向吹扫技术简单、高效,可推广至使用上流式反应器的多种加工工艺,可有效解决常规滴流床反应器压降容易升高且不得不停工处理的固有技术难题,具有较好的推广价值和前景。

关键词:连续液相;柴油加氢;上流式反应器;反应器压降;反向吹扫

中图分类号:TE624.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)09-0213-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.043

Application of new technology for reducing reactor pressure drop in continuous liquid-phase diesel hydrogenation unit

SUN Jian-huai*, YANG Shi-hai, MIAO Jian
(Hengyi Petrochemical Co., Ltd., Hangzhou 311200, China)

Abstract: The reasons for the increase in pressure drop in the reactor of a continuous liquid-phase diesel hydrogenation unit and the adverse effects brought about are analyzed. The feasibility for continuously maintaining the unit to produce ultra-low sulfur diesel in a high operation rate is explored under the conditions of stopping the reaction circulation pump and not changing the raw materials for processing coking gasoline and coking diesel. Through multiple technical exploration and adjustment, a new technology for back-purging of reactors in continuous liquid-phase diesel hydrogenation unit is developed. By utilizing the existing process of the unit, the upflow reactors are reversely flushed and purged, which effectively solves the problem of high pressure drop in the reactor and increases the operating cycle of the unit by about 2 years. In a production cycle, this technology can be used repeatedly for many times, and each back purging can reduce the pressure drop of the reactor by more than 0.2 MPa, which significantly improves the operating conditions of the unit, and the operating cycle of the unit can be extended by more than 4 months, avoiding the earlier shutdown of the unit for replacing the catalyst. The reactor back purging technology is simple and efficient, and can be promoted to a variety of processing techniques using upflow reactors, which can effectively solve the inherent technical problems of conventional trickle bed reactors that the pressure drop is easy to rise, and the unit has to be shut down. The method has good promotion value and application prospect.

Key words: continuous liquid phase; diesel hydrogenation; upflow reactor; reactor pressure drop; back purging

连续液相加氢技术也称 SLHT, 该技术的特点是应用了上流式反应器, 液相和气相都是从下向上流过固相催化剂完成加氢精制反应过程。该技术大幅降低了循环氢流量及装置能耗, 同时具有装置占地面积小、投资低及催化剂填装效率高等特点。SLHT 连续液相加氢技术也存在着装置操作复杂以及加工二次油后催化剂易结焦等问题, 目前主要应用在航煤、柴油等馏分油加氢精制上, 且实际应用案例不多, 还有待在今后继续研发、完善^[1]。

SLHT 连续液相加氢技术因使用的上流式反应器在压降升高后无法像传统滴流床加氢反应器一样

进行催化剂撇头处理, 使得反应器压降成为制约装置安全、长周期运行的主要瓶颈。本文中介绍了某套连续液相柴油加氢装置多次利用反向吹扫操作降低反应器压降的新技术, 操作过程平稳、顺利, 使反应器压降明显降低, 有效延长了装置的运行周期。

1 装置简介

某连续液相柴油加氢装置设计产能为 220 万 t/a, 于 2019 年 10 月建成投产。该装置采用中国石化石油化工科学研究院(石科院)和中国石化工程建设公司(SEI)联合开发的 SLHT 连续液相加氢技术, 首

收稿日期:2022-11-30;修回日期:2023-07-09

作者简介:孙建怀(1977-),男,本科,教授级高级工程师,研究方向为炼油生产技术及应用,通讯联系人,sunjh_2002@163.com。

次开工采用石科院开发的催化剂 RS-2100、RS-2200 和保护剂 RG-1。该装置以直馏柴油、焦化柴油和焦化汽油为原料,在氢气和催化剂作用下进行脱硫、脱氮、脱氧和烯烃、芳烃饱和反应,主要生产硫含量不大于 10 mg/kg 的超低硫精制柴油,副产少量石脑油。

该装置反应主要工艺流程如图 1 所示,原料与氢气混合经过加热后与反应生成的循环油一起进入一段反应器内,自下而上经过催化剂床层,进行加氢脱硫、脱氮等精制反应,使硫含量降至 100 mg/kg 左右;从一段反应器出来的反应产物进入与反应器整合的分离器中进行气液分离;一段反应器顶部出来的反应生成气与二段反应器的补充氢及换热后的一段反应生成油混合后自下而上进入二段反应器进行深度加氢脱硫反应,使硫含量降至 10 mg/kg 以下。反应器内液相为连续相,气相为分散相,高压分离器顶部外排少量气体,从而取消了传统加氢工艺技术中的循环氢系统^[2]。

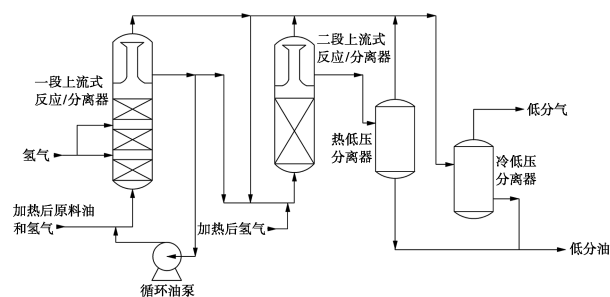


图 1 连续液相柴油加氢装置反应系统主要工艺流程

2 反应器压降上涨

该柴油加氢装置一段反应器(R-101)共设计 3 个催化剂床层,反应器设计有单个床层压降及总压降,均可在线显示。

装置自 2019 年 10 月 21 日试车成功后,反应器 R-101 顶部压力控制在 9.2~9.4 MPa,反应床层总压降稳定在 0.23~0.24 MPa。2020 年 10 月 6 日 R-101 总压降开始缓慢升高,到 2021 年 1 月 22 日 R-101 总压降升高至 0.31 MPa。

2.1 反应器压降上涨的原因分析

(1) 原料性质较差

该装置设计加工的原料性质如表 1 所示。

在装置设计原料核算期间,焦化汽油、焦化柴油的溴价均按照普通延迟焦化装置的焦化汽油(溴价 40~60 g/100 g)和焦化柴油(溴价 30~40 g/100 g)

表 1 设计原料油性质

分析项目	直馏柴油	焦化汽油	焦化柴油	混合原料
加工量/(Mt·a ⁻¹)	191.09	11.99	16.92	220.00
加工比例/%	86.86	5.45	7.69	100.00
密度(15℃)/(kg·m ⁻³)	0.86	0.73	0.88	0.85
初馏点/℃	147	14	193	55
10%回收温度/℃	212	60	204	177
50%回收温度/℃	274	92	254	269
90%回收温度/℃	325	136	317	322
终馏点/℃	375	172	335	374
硫质量分数/%	0.51	0.6	2.41	0.66
氮含量/(mg·kg ⁻¹)	88	200	600	133

进行估算。但在实际生产期间,因焦化装置选用的是灵活焦化工工艺,生产的焦化柴油溴价平均 40~50 g/100 g,焦化汽油的溴价甚至高达 90~100 g/100 g,远超设计值。装置加工的焦化汽油中二烯烃含量较高,达到 10.3 g/100 g 左右,因此该股原料容易发生聚合结焦反应;焦化柴油原料溴价升高后非饱和组分的缩合反应增加,也会引起催化剂表面结焦、反应床层压降升高。

此外,该装置焦化柴油设计终馏点为 335℃,极端工况下要求不大于 343℃。但自 2019 年 11 月装置开始掺炼焦化柴油后,焦化柴油的实际终馏点平均值为 355.5℃,较设计值高 20℃ 以上。焦化柴油终馏点升高后,焦柴中脱硫难度较大的大分子硫化物增加,需要更高的反应温度才能达到相同的脱硫率,而这又加速了催化剂积碳和反应床层压降上升,缩短了催化剂的运行周期。

(2) 二次油加工比例偏高

该装置设计的焦化汽油掺炼比例不大于 5.86%,焦化柴油掺炼比例不大于 8.27%。但装置实际运行过程中焦化汽油的掺炼比例平均达到 8.5%,最高达到 12.5%。2020 全年焦化汽、柴油总掺炼量达到设计的 132.5%,2021 年第一季度焦化汽、柴油总掺炼量已超出设计值 3%。

在高二次油加工比例工况下,反应系统的耗氢更多、温升更高,为了确保后续床层催化剂有足够的氢气,就必须提高进入反应器的氢气补充流量。装置设计 100% 负荷下总补充氢流量为 37 500 m³/h,但实际总补充氢达到 47 000 m³/h;同时由于二次油的加氢饱和引起床层温升增加,又需要更大的循环油量来满足床层携热的需求。装置设计循环比为 1.5,但由于反应氢耗高、温升大,循环比实际控制在 1.9~2.0。更多的补充氢气和更大的循环油流量,

使反应器内催化剂床层单位时间内通过的油气物料量远高于设计条件,大流量的物料在向上流动过程中,极易造成小粒径的催化剂向上迁移。

结合国内其他同类连续液相柴油加氢装置运行情况和该装置历次反吹后分馏系统大量挟带焦粉杂质的情况来看,二次油掺炼比例偏高是影响反应器床层压降升高的主要原因。

2.2 反应器压降增大的危害

(1) 循环油量降低

连续液相加氢技术中的循环比是反应循环油量与进料量的比值,循环油通过携带反应器中多余的热量,可有效降低反应床层发生飞温的风险,延长催化剂的使用寿命;同时循环油中携带更多的溶解氢,能够保证加氢精制反应所需的氢气,并维持一定的加氢反应速率^[3]。

在该装置生产过程中,随着 R-101 床层压降上涨,极大地影响了循环泵的工作环境。当 R-101 床层压降大于 0.4 MPa 时,反应循环泵出口流量锐减,导致反应循环比难以维持到设计值;当 R-101 床层压降大于 0.5 MPa 时循环泵已无法正常运行。随着循环比的降低,反应床层提温、失活速度明显加快,最终导致柴油产品质量不合格,装置被迫在仅加工直馏柴油条件下维持低负荷运行或直接停工更换催化剂。

(2) 对反应器内构件造成冲击

反应器压降超设计值时会增加反应器支撑内件的负荷,出现固定点断裂、催化剂返混等现象,致使装置被迫停工处理。

3 连续液相柴油加氢反应器的反向吹扫操作

由于目前全球范围内连续液相柴油加氢同类装置较少,且普遍只加工直馏柴油原料,因此可借鉴的经验不多。由于连续液相加氢反应器为上流式结构,原料携带和反应产生的焦粉等杂质大量积聚在 R-101 底部的一、二催化剂床层。为了解决 R-101 床层压降持续上涨、严重影响装置正常操作及长周期安全运行的问题,装置技术团队做了大量技术攻关和摸索工作,最终取得了良好效果。

3.1 第一次简单反向油冲洗

2021年1月22日,因工厂内连续重整装置短停期间全厂氢气中断,柴油加氢装置利用临时停工机会尝试对 R-101 催化剂床层进行了第一次简单反向油冲洗,即通过 R-101 入口退油线将 R-101 内存油自上往下直接退至下游的热低压分离器,希望

通过反应器内的存油逆向流动带走部分杂质。2021年1月27日装置恢复开工后,R-101总压降由0.31 MPa降至0.26 MPa,之后压降保持平稳。但2021年3月19日R-101一床压降突然从0.135 MPa降至0.075 MPa,二床压降则从0.05 MPa涨至0.085 MPa,总压降从0.3 MPa降至0.27 MPa。随后到2021年4月12日首次正式反吹扫前,二床压降从0.075 MPa持续上涨至0.315 MPa,总压降从0.27 MPa上涨至0.49 MPa。

3.2 第一次反向吹扫操作

为延长装置运行周期,同时避免提前更换催化剂,装置尝试利用 R-101 入口的退油线和 R-101 气相出口的热氢吹扫线 2 条流程,通过循环氢气将 R-101 一、二催化剂床层内的杂质自上而下吹出,从而降低 R-101 压降。

为实现 R-101 反向吹扫的操作,需先将 R-101 顶部压力由 9.3 MPa 降至 4.0 MPa, R-101 入口温度降至 220℃,并切断反应进料,分馏系统维持循环待料状态。在装置切断反应进料后利用 R-101 入口的退油线和 R-101 气相出口的热氢吹扫线将装置改为 R-101 反向热氢吹扫循环流程,如图 2 所示。

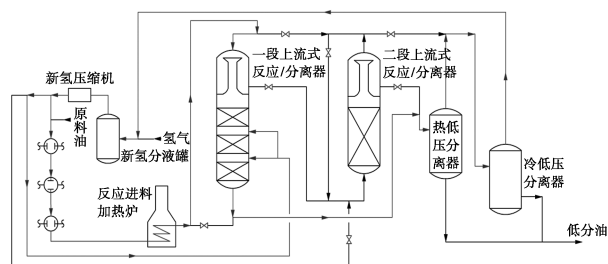


图2 R-101反向吹扫工艺流程

因连续液相加氢技术中没有设置循环氢压缩机,为了提高反吹扫过程中的氢气流量,在 R-101 反吹扫期间将 2 台新氢压缩机全部投入运行,使进入 R-101 的最大气相流量保持在 100 000 m³/h 左右并保持连续循环,同时通过调整反应进料加热炉负荷,将 R-101 入口温度控制在 230~240℃,持续反吹 8 h 以上,以达到热氢反吹效果。2021年4月15日装置恢复正常开工后,R101床层总压降由0.488 MPa降至0.247 MPa,装置运行工况明显改善,此次反吹扫达到了预期效果。

3.3 其他多次反向吹扫操作

随着反应器 R-101 压降的反复上涨,装置又分别在 2021 年 10 月 5 日、2022 年 2 月 25 日及 2022

年 9 月 8 日进行了 3 次反吹扫。

2021 年 4 月至今,装置先后对 R-101 进行了 4

次反吹扫操作,每次反吹扫操作前后 R-101 的主要工艺条件变化如表 2 所示。

表 2 R-101 反吹扫前后主要工艺条件

项目	第一次 反吹前	第一次 反吹后	第二次 反吹前	第二次 反吹后	第三次 反吹前	第三次 反吹后	第四次 反吹前	第四次 反吹后
R-101 第一床层压降/MPa	0.080	0.130	0.088	0.107	0.084	0.103	0.429	0.103
R-101 第二床层压降/MPa	0.315	0.045	0.319	0.057	0.277	0.061	0.048	0.070
R-101 第三床层压降/MPa	0.093	0.072	0.072	0.070	0.073	0.071	0.070	0.070
R-101 床层总压降/MPa	0.488	0.247	0.479	0.234	0.434	0.235	0.547	0.243
R-101 顶气相外排量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	850	2800	2500	2800	1050	1550	650	1600
R-101 床层平均温度/ $^{\circ}\text{C}$	360.5	338.5	350	355.5	368.5	370	389	389
与上次反吹扫间隔时间/d	—		172		142		193	

从 R-101 4 次反吹扫的情况分析,每次反吹扫均可使反应器床层总压降下降 0.2 MPa 以上,其中反吹扫氢气流量越大、反吹扫时间越长且在增加扰动的情况下反吹扫效果越好。在同等工况下,每次反吹扫后装置可以继续正常运行 4 个月以上,且随着操作经验的积累,预计装置继续运行时间可以达到 7 个月以上,有效延长了装置运行周期。

4 结论

(1) 采用连续液相加氢技术的柴油加氢装置在反应器压降升高后可以采用反应器反向吹扫的新技术方案。该方案可有效降低反应器压降,解决了连续液相加氢反应器压降升高导致装置无法正常运行或必须更换催化剂的技术难题。在催化剂活性许可的情况下,采用该技术方案可使连续液相加氢装置运行周期延长 2 年以上,使用效果良好,值得其他同类装置参考。

(2) 理论上只要催化剂具备足够的加氢脱硫活性,液相加氢装置可以反复、多次进行反应器反向吹扫操作,每次反向吹扫可维持装置继续运行 4 个月以上。但是反应器反向吹扫操作过程应谨慎地进行,需严格控制相关操作参数,避免出现反应器内构件脱落、催化剂性能受损失等异常情况。

(3) 上流式反应器原则上都可以采用反向吹扫技术,可在其他装置上推广使用;建议相关研究、设计部门持续改进上流式反应器的设计并扩大应用范围,从而有效解决固定床反应器压降升高后不得不停工撤头或更换催化剂的固有难题。

(4) 在连续液相柴油加氢反应器压降升高后,反应循环泵的运行将受到极大的限制,甚至无法投用。根据该装置实际经验,反应循环泵停运后,新鲜进料在反应期内的停留时间降低 60%,在反应器入口温度下降 20~25 $^{\circ}\text{C}$ 的情况下,仍然可以保持相同的脱硫深度,装置在高负荷运行时仍可保证产品质量合格,但是将会加速催化剂的失活。

(5) 如果条件允许,建议尽量不要安排焦化汽油、焦化柴油、催化汽油、催化柴油等二次油进液相柴油加氢装置加工,从而能够更充分发挥液相加氢的技术优势。

参考文献

- [1] 李农,李海峰,赵新全,等.液相加氢技术的应用现状[J].化工管理,2021,(6):66-67.
- [2] 李桂军,黄宝才.连续液相柴油加氢装置长周期运行和效果分析[J].炼油技术与工程,2016,46(2):31-35.
- [3] 韩昊,张继昌,火玉龙.140 万吨/年柴油加氢反应器压降增大的原因分析及对策[J].化学工程与装备,2021,(2):22-23. ■
- [4] green power ships[J].Thermal Science and Engineering Progress, 2022,32:101342.
- [5] Campanari S.Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module[J].Journal of Power Sources, 2001,92:26-34.
- [6] Hou Q,Zhao H,Yang X.Economic performance study of the integrated MR-SOFC-CCHP system[J].Energy (Oxford), 2019,166:236-245.
- [7] Erdogan A A, Yilmazoglu M Z. Plasma gasification of the medical waste [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46: 29108-29125.
- [8] 彭维珂,李童宇,武浩然,等.基于医疗垃圾等离子气化的零碳高效热电联产系统性能分析[J].中国电机工程学报,2022,42(9):3135-3151.
- [9] Di Fraia, Massarotti N, Uddin M R, et al. Conversion of Sewage Sludge to combined heat and power: Modeling and optimization[J]. Smart Energy, 2022, 5: 100061.
- [10] Wang Z, Chen H, Xia R, et al. Energy, exergy and economy (3E) investigation of a SOFC-GT-ORC waste heat recovery system for
- [11] Shi T, Liu Y, Yang A, et al. Developing a novel gasification-based sludge-to-methanol utilization process and exergy-economic-environmental (3E) analysis[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 260: 115600. ■

(上接第 212 页)