

国内首套 ORP 除烯烃装置的工艺及应用研究

王 鹏*

(中国石油广东石化公司, 广东 揭阳 522000)

摘要:美国 UOP 公司新研制的 ORP 除烯烃装置首次在中国石油广东石化公司 260 万 t/a 芳烃联合装置进行了工业应用。该装置用于脱除重整上游重整生成油中的烯烃,在 45~110°C 工作温度、2.1 MPa 操作压力、5.0 质量空速条件下,可满足下游吸附分离单元对进料中溴指数低于 20×10^{-6} 的进料要求。通过与传统的酸性白土吸附工艺的对比,分析其工艺、操作、参数和配备设施等情况,研究表明,该 ORP 除烯烃装置具有低生产成本、催化剂可在线再生、大幅降低固废产生、可根据不同生产状况及时进行调整等优点。

关键词:芳烃联合装置;ORP;白土吸附;烯烃

中图分类号:TB3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)01-0230-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.042

Research on process and application of China's first ORP olefin removal unit

WANG Peng*

(PetroChina Guangdong Petrochemical Company, Jieyang 522000, China)

Abstract:The ORP olefins removal unit newly developed by UOP Company has been industrially applied for the first time in the 2.6 million t/a aromatics complex of Guangdong Petrochemical Company of PetroChina. This unit is used to remove olefins from the reforming oil. Under 45–110°C, 2.1 MPa, and a mass space velocity of 5.0, this unit can meet the feed requirements of downstream adsorption and separation units for a bromine index lower than 20 ppm in the feed. Through comparing with the traditional acidic clay adsorption process, the process, operation, parameters, and equipment of the ORP unit are analyzed. Study shows that the ORP olefin removal unit has advantages such as low production cost, online catalyst regeneration, significant reduction of solid waste, and timely adjustment according to different production conditions.

Key words:aromatics complex; ORP; clay adsorption; olefin

芳烃联合装置是将上游装置来的重整生成油通过精馏分离和吸附剂选择性吸附等工艺提取出 PX 的技术,在二甲苯、异构化、芳烃抽提和歧化的苯甲苯单元均设置有脱除烯烃的工序^[1]。除烯烃是因为其具有很高的活性,烯烃会使芳烃联合装置中的催化剂和吸附剂污染和中毒,并导致再沸器和换热器结垢。目前国内各炼厂的芳烃联合装置所采用的脱除烯烃方法是利用酸性白土催化剂将烯烃与芳族分子结合起来,结合产物成为一种重质油,再通过蒸馏方法将其脱除^[2]。传统白土塔的操作条件通常为:操作温度 150~200°C,操作压力 1.0~2.0 MPa,反应空速 0.5~1.0 h⁻¹。从运行效果来看,颗粒白土对脱除 C₆~C₈ 馏分中的烯烃有较好的效果,但缺点是失活快,使用周期短,无法再生。且白土在表面吸附了较大分子的稠环芳烃或高干点化合物后会形成积碳,积碳会积聚在白土的孔道从而导致比表面积和孔容大幅度降低,同时造成表面酸性中心数目也会明显减少,而造成白土失活,无法达到理想的脱烯烃效果^[3]。白土使用寿命与进料中的烯烃含量、反应空速和操作温度有关,当上游重整装置的反应苛

刻度高,生成的重整生成油烯烃含量高时,会急剧缩短下游白土颗粒的运行寿命^[4]。以四川石化的二甲苯分离塔进料前的白土罐为例,目前采用的是“一投一备”的双罐模式,平均每 3 个月就需要更换罐中的白土^[5],每次更换产生的固废运输、掩埋和人员操作等费用等都会造成生产成本的增加,固废处理不当甚至会对环境造成影响。因此对白土吸附脱除烯烃技术进行改进升级迫在眉睫^[6]。

近年来随着贵金属催化剂选择加氢脱烯烃工艺的迅速发展,国外 UOP 公司发展出的 ORP 脱烯烃工艺采用液相反应可将重整生成油的烯烃选择性加氢为饱和烃,具有反应条件缓和,可随时进行再生、大幅度降低固废等显著优势^[7]。ORP 脱除烯烃技术本质上是催化加氢精制脱除烯烃的技术^[8],原理是在非贵金属 (Co-Mo 或 Ni-Mo/Al₂O₃) 催化剂的作用下选择性加氢饱和重整生成油中的烯烃。ORP 主要是利用烯烃在催化剂和氢气的作用下,选择性地加氢生成相应的烷烃或环烷烃,再通过蒸馏方法除去。发生的化学反应包括正烯烃、异烯烃、烯基芳烃、多环芳烃及多环芳烃的转化^[9],正烯烃和

收稿日期:2023-03-04;修回日期:2023-11-08

作者简介:王鹏(1992-),男,硕士,工程师,研究方向为芳烃联合及连续重整,通讯联系人,282084390@qq.com。

异烯烃被加氢为相应的石蜡油, 烯基苯被加氢为相应的芳烃分子^[10]。

1 ORP 装置工艺及操作参数

1.1 ORP 反应器的装填

装剂时采用袋式装填 H-150 催化剂。装剂缓冲料斗底部安装了滑阀, 在装剂期间帮助调节催化剂流量。装填前, 先从顶部人孔法兰和反应器出口分布器处进行初始空高测量, 在容器底部装入 19、6、3 mm 瓷球层, 随后装填 H-150 催化剂, 催化剂设计装剂量为 90.6 m³。利用滑阀使催化剂持续均匀稳定地流动, 避免催化剂堆在反应器中心。每次装完总桶数的 1/5 后, 停止装剂, 对催化剂进行平整, 并测量空高。图 1 为 ORP 反应器装剂示意图。

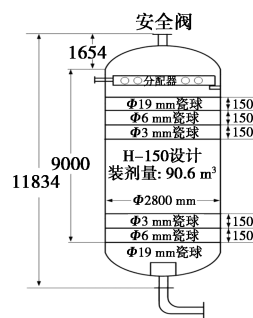


图 1 ORP 反应器装剂示意图

1.2 装置流程

图 2 为中国石油广东石化新引进的 ORP 除烯烃系统的工艺流程示意图, 该装置设置在重整油分离塔底物料与至 A8 汽提塔进料流程之间, 用于将

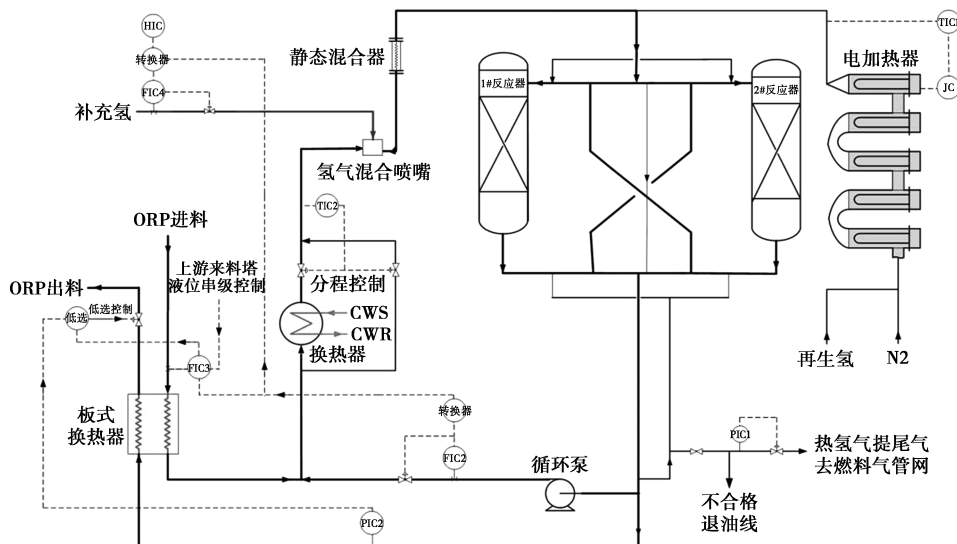


图 2 ORP 除烯烃流程

上游来的 C8A+ 组分中的烯烃与羰基组分脱除。在装置进料处利用板式换热器将 ORP 出料的热量回收来加热进料, 降低能耗。随后通过温度分程控制保持适宜的进料温度, 通过氢烃比的计算对进料混入补充氢气, 在混合器的作用下均匀进入 ORP 反应器, 单罐或双罐除烯烃反应后将单程反应产物送出, 部分再通过循环泵循环回进料中, 利用高速循环物流来提高催化剂表面的反应物流速, 以提高空速, 同时额外的高流量还有助于氢气溶解进入到反应器物流中。在反应器出口处, 设有压力控制来维持单元的压力, 防止物料在反应器中汽化。同时系统配套设置了催化剂再生系统, 可有效延长催化剂寿命。

1.3 ORP 的运行控制

ORP 装置的运行效果与流量、压力、温度和氢烃比有关。工艺参数如表 1 所示, 对比传统的白土

塔, ORP 的工作温度较低, 但反应压力较高。操作时应尽可能减小补充氢和进料控制阀上的压降。整个反应器的正常压降约为 0.35 MPa。当其中一个反应器离线进行再生时, 需要增加反应器出口处压力控

表 1 ORP 工艺参数

项目	ORP 反应器	传统白土塔
催化剂型号	H-150	白土催化剂
反应器温度/°C	45~110	150~200
反应器压力/MPa	2.1	1.0~2.0
重量空速/h ⁻¹	5.0	0.5~1.0
溴指数/[mg·(100 g) ⁻¹]	1634(入口)/150(出口)	—
C ₇ ~C ₁₀ 芳烃损失率/%	0.1	—
氢气消耗(基于原料)/%	0.05	—
催化剂外观	椭球状	椭球状
铈含量/%	0.4%	—
粒度	20 目	1~50 目
堆积密度/(g·mL ⁻¹)	0.54	0.74~0.92

制器的设定值,以使进料和补充氢控制阀保持受控。

1.3.1 流量控制

如图 2 所示,首先 ORP 的新鲜进料流量 FIC3 与上游液位进行串级控制,而循环泵的设置提供了循环流量 FIC2,增加循环流量可保持稳定的进料流速,提高了进料的表观速度。而流量的增加也有助于氢气溶入物料进入反应器,因此对于 ORP 来说进料总流量为新鲜进料与循环物料的流量相加,该值在正常运行过程中一般不调整。但要注意重时空速的降低会导致催化剂选择性降低和额外的芳烃被饱和。

1.3.2 压力控制

装置的反应压力由 FIC3 和 PIC2 的开度低选信号进行控制,这样可防止进料流量过大造成反应压力骤增,或出口压力过大反应器内物料汽化,从而保护 ORP 反应器。但增加反应压力可保证氢气在工艺液体中最大的溶解度,同时更高的压力能使更多的氢气溶于液相,从而提高产量。

1.3.3 温度控制

ORP 的正常操作温度在 45~110℃,随着催化剂老化,需提高反应温度,以保持催化剂的活性。在保证产品质量可接受的前提下,以最低温度运行,可使催化剂的失活率最低。ORP 催化剂的末期温度不能超过 110℃,高温可能会导致催化剂永久性的硫中毒,甚至会导致更多的芳烃被加氢。当其中一个反应器进行再生时,另一个在线的反应器需提高温度,以维持溴反应性物质的加氢。2 个反应器串联运行可以使该反应在更低的温度下进行,这样能够获得最佳的产出率和最长的催化剂寿命。

1.3.4 氢烃比控制

ORP 装置设计有加氢控制器以维持稳定的氢气/新鲜进料比,加氢量过高会导致芳烃损失;加氢量过低又会使溴指数不足导致吸附剂损坏。为了估算加氢量的初始设定值,需首先分析进料中的溴值和苯、甲苯、萘等主耗氢组分。

当溴值报告以每 100 g 样品的 Br 克数表示,为确定应饱和的样品中双键的摩尔数,需将溴指数除以溴的分子质量 79.904。且该值还需除以 2,因为每个双键会消耗 2 摩尔的 Br,因此可通过计算得到每吨进料的需消耗的 H₂ 量。同时由于 ORP 加氢的目的不是要使进料中的芳烃氢化,因此估算苯及甲苯的耗氢量设定值为 0.50% 和 0.25%。另外考虑到实际氢气纯度和计算结果的不确定性,计算结果还需要增加 20% 作为最终的加氢量。

假设进料中溴值为 a 、成分包含质量分数 $b\%$ 的

苯、 $c\%$ 的甲苯和 $d\%$ 的萘。首先溴指数等于溴值乘以 1000,且由溴指数确定的每摩尔 Br₂ 会消耗一摩尔氢气。

因此由之前假设每百克进料包含 a 克 Br,对于消除 Br 值的耗氢量:

$$\begin{aligned} & (a \text{ g Br}/100 \text{ g 进料}) \times [(1 \text{ g/mol Br})/79.904 \text{ g Br}] \times \\ & [(1 \text{ g/mol H}_2)/(2 \text{ g/mol Br})] \times (1\,000\,000 \text{ g 进料}/ \\ & \text{每 1 t 进料}) \times [(1 \text{ kg/mol TH}_2)/(1\,000 \text{ g/mol H}_2)] = \\ & [(0.062\,57a \text{ kg/mol H}_2)/\text{每 1 t 进料}] \end{aligned}$$

由于每摩尔苯加氢饱和需要 3 摩尔 H₂,其计算公式为:

$$\begin{aligned} & [(1\,000 \text{ kg} \times b\% \text{ 苯})/\text{每 1 t 进料}] \times [(1 \text{ kg/mol 苯})/ \\ & 78.108 \text{ kg 苯}] \times [(3 \text{ kg/mol H}_2)/(\text{kg/mol 苯})] \times 0.5\% = \\ & [(0.001\,92b\% \text{ kg/mol H}_2)/\text{每 1 t 进料}] \end{aligned}$$

同理每摩尔甲苯和萘加氢饱和需要 3 mol H₂,计算公式为:

$$\begin{aligned} & [(1\,000 \text{ kg} \times c\% \text{ 甲苯})/\text{每 1 t 进料}] \times \\ & [(1 \text{ kg/mol 甲苯})/92.14 \text{ kg 甲苯}] \times \\ & [(3 \text{ kg/mol H}_2)/(\text{kg/mol 甲苯})] \times 0.25\% = \\ & [(0.008\,14c\% \text{ kg/mol H}_2)/\text{每 1 t 进料}] \\ & [(1\,000 \text{ kg} \times d\% \text{ 萘})/\text{每 1 t 进料}] \times \\ & [(1 \text{ kg/mol 萘})/128.17 \text{ kg 萘}] \times \\ & [(3 \text{ kg/mol H}_2)/(1 \text{ kg/mol 萘})] = \\ & [(0.234d\% \text{ kg/mol H}_2)/\text{每 1 t 进料}] \end{aligned}$$

因此最终耗氢量为:

$$\begin{aligned} & \text{每吨进料耗氢量}(\text{kg/mol H}_2) = \\ & \{[(0.062\,57a + 0.001\,92b\% + 0.008\,14c\% + \\ & 0.234d\%) \text{ kg/mol H}_2]/\text{每 1 t 进料}\} \times 120\% \end{aligned}$$

2 ORP 装置的投用及再生

2.1 催化剂还原

由于 H-150 是镍基催化剂,为使其稳定便于运输,催化剂表面已经被氧化,因此新催化剂在投用前需要先进行还原。如图 4 左侧所示,还原时氢气通过电加热器依次通过两反应器,将回路压力设置在 0.45 MPa 以方便排放。升温时以 30℃/h 的速度提高氢气温度,当后路反应器出口达到 270~300℃ 后维持 48 h 还原结束。

2.2 ORP 反应器充液

ORP 反应器充液操作与白土塔类似,导通流程使用 C8A+重整油从反应器底部向上充,同时打开安全阀副线进行排气,维持反应器压力为 0.35 MPa。当反应器与精馏塔充液循环流程建立后,注意塔操作不要被过多冷物料扰乱。

2.3 ORP 正常运行

在 ORP 装置注入氢气前,需将反应器切换至单程操作,以避免氢气在反应器和循环回路中的聚集

和芳烃被加氢饱和,氢气流量要在 1 h 内提高至计算需求的耗氢量。

2.4 催化剂再生

当催化剂处在末期温度或在烯烃饱和的同时有较高的芳损时,需要将反应器内催化剂再生,可采用

热蒸汽提除去催化剂表面少量的硫化物。再生流程如图 3 右侧图所示,将体积空速为 120 h^{-1} 的再生氢通过反应器,升温速度为 $30^\circ\text{C}/\text{h}$ 逐渐升高至 300°C ,该温度下维持 48 h 再生完成,期间废气排向火炬,再生后以 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 降温。

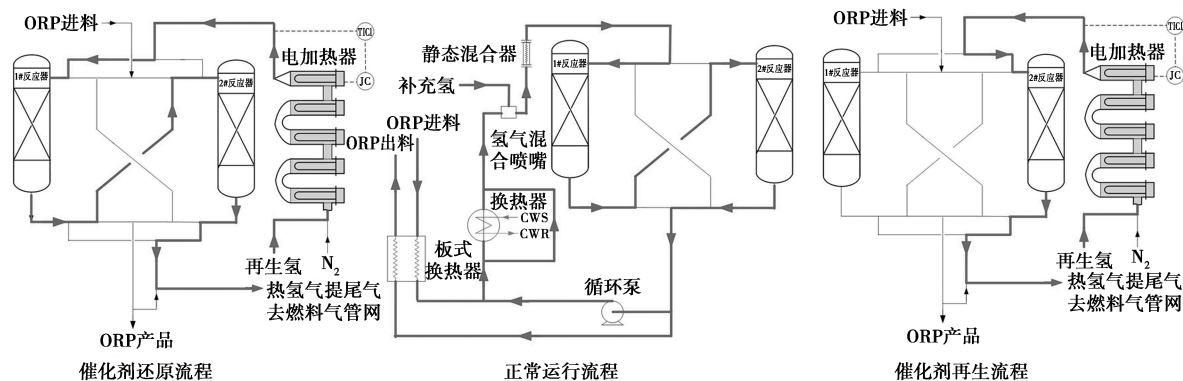


图3 ORP的催化剂还原、正常运行及催化剂再生流程

3 ORP装置的实际应用

2023年2月18日ORP开始引上游连续重整油直供料,为检查ORP除烯烃效果,对ORP实际运转性能进行考察。首先使用纯度大于99.9%的氢气作为ORP补充氢气,随后对最近几天时间内的工艺条件和产品烯烃脱除情况进行了检测分析,3种工况下的产品溴指数均满足不大于 $150 \text{ mg}/100 \text{ g}$ 的要求,ORP装置运行达到理想的脱烯烃效果,工艺参数和产品检测结果如表2所示。

表2 ORP装置不同工况下的对比分析

项目	高负荷 工况	正常工 况	重组分 工况
工艺条件			
反应温度/ $^\circ\text{C}$	45	45	45
反应压力/ MPa	1.61	1.64	1.68
补充氢量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	930	770	760
反应器循环流量/ $(\text{t} \cdot \text{h}^{-1})$	700	680	675
反应器进料流量/ $(\text{t} \cdot \text{h}^{-1})$	190	150	140
进料溴指数/ $[\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}]$			
产品特性			
产品溴指数/ $[\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}]$	70.3	81.2	136.0
烯烃消除率/%	93.0	91.6	88.3
芳烃损失率/%	0.07	0.08	0.60

由于ORP设计工作温度为 $45 \sim 110^\circ\text{C}$,在装置投用初期催化剂活性较强,故均在 45°C 下进行反应。在反应压力 1.6 MPa 下的高负荷工况时需要提高补充氢气量以满足进料脱烯烃要求,随着补充氢气量的增大,产品溴指数也更低。而在正常工况时产品溴指数、烯烃脱除率和芳烃损失率均处在理

想区间内。但由于重整来直供料初期重组分偏多,因此在未大幅调节ORP工艺参数条件下产品溴指数和芳烃损失率均有所增加。

4 结论

ORP装置是新一代的除烯烃技术,对比传统的白土塔脱烯烃方法,ORP具有操作温度低、空速高、可随时再生催化剂,大幅降低固废产生等优点,且控制方法多样,可根据不同进料和生产要求进行调整。随着环保要求的日益严格,其余炼厂可借鉴引进相关技术,优化流程与工艺,达到减排增效的效果。

参考文献

- [1] 王鹏.芳烃联合装置中制苯工艺对比及技术发展[J].化学工程,2022,50(7):74-78.
- [2] 于子千.重整生成油液相加氢技术应用研究[J].炼油与化工,2022,33(3):13-16.
- [3] 黄志遥,肖雪洋,薛金召,等.催化重整装置生成油烯烃脱除技术的研究进展[J].当代化工研究,2019,(17):96-98.
- [4] 臧高山,王涛.重整生成油脱烯烃催化剂TORH-1的开发及其应用[J].石油炼制与化工,2020,51(1):24-30.
- [5] 李泽壮,刘经纬,杨爱武.芳烃重整油脱烯烃工艺研究进展[J].石油石化绿色低碳,2017,2(2):8-14.
- [6] 班辉,陈祥,李韶华.重整生成油液相加氢脱烯烃与白土精制工艺运行总结[J].炼油技术与工程,2021,51(5):17-21.
- [7] 王彦涛,丁璟.TORH-1重整生成油脱烯烃催化剂在连续重整装置上的工业应用[J].石油炼制与化工,2021,52(5):45-49.
- [8] 孔德存.固体酸催化剂烷基化脱除芳烃中微量烯烃的研究[D].上海:华东理工大学,2020.
- [9] 龙有,匡良斌,周亚新,等.DOT-300重整油脱烯烃催化剂工业试验[J].化学反应工程与工艺,2022,38(3):283-288.
- [10] 张婷.分子筛改性及其在烷基化脱除芳烃中的烯烃的研究[D].上海:华东理工大学,2021.■