

# 连续重整反应器内构件损坏原因分析

杨启明<sup>1</sup>, 胡博<sup>1</sup>, 陈龙<sup>2</sup>, 郭隆山<sup>2</sup>, 刘成刚<sup>2</sup>

(1. 西南石油大学, 四川 成都 610500; 2. 中国石油锦西石化分公司, 辽宁 葫芦岛 125000)

**摘要:**以国内某炼厂采用UOP公司第3代超低压重整工艺CCR装置为例,针对连续重整反应器操作异常、内构件损坏情况进行了分析。因为此反应器的内构件损坏状况具有一定的代表性,所以内构件损坏原因的分析对今后类似问题的研究具有一定的借鉴意义。同时阐述了反应器积炭的特征、类型、原因及机理,分析了抑制反应器积炭的影响因素,并提出了抑制反应器积炭的方法和反应器出现炭块后的处理措施。

**关键词:**连续重整反应器;内构件;积炭;原因分析

中图分类号:TE624.42

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)04-0085-04

## An analysis of damage causes in continuous reforming reactor internals

YANG Qi-ming<sup>1</sup>, HU Bo<sup>1</sup>, CHEN Long<sup>2</sup>, GUO Long-shan<sup>2</sup>, LIU Cheng-gang<sup>2</sup>

(1. Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Jinxi Petrochemical Company of PetroChina, Huludao 125000, China)

**Abstract:** The unusual operation of continuous catalytic reforming (CCR) unit and the damage of its internals in a domestic refinery are analyzed, which adopts CCR unit of the third generation ultra low pressure reforming technology from UOP Corporation. The damage cause analysis of internals has certain reference significance to similar problems in future research, because the condition of the damage of reactor internals has a certain representative. The feature, the type, the reason and the formation mechanism of carbon deposition in the reactor is described, the influencing factors on inhibiting carbon deposition is analyzed, the methods of inhibiting carbon deposition is put forward, at the same time, and the countermeasures against carbon deposition is introduced.

**Key words:** continuous reforming reactor; internals; carbon deposition; reason analysis

催化重整(Catalytic Reforming)是石油炼制主要过程之一。某炼厂连续重整装置以低辛烷值石脑油为原料,生产高辛烷值汽油、C<sub>6</sub>组分,并副产氢气。该装置重整反应部分采用了UOP公司第3代超低压(0.35 MPa)重整工艺,它可使催化剂的活性、选择性得到充分发挥。该装置于2002年投产,在运行期间未进行过大检修,进入2008年以来,重整反应器操作出现异常,连续补充新催化剂后,现象未有好转,2008年10月,装置停工,对反应器进行检查处理。

## 1 反应器操作异常原因分析

该工艺采用重叠式反应器,每台反应器内件均由1根中心管、8~15根催化剂输送管,布置在器壁的若干扇形筒和连接中心管和扇形筒的盖板组成。正常情况下催化剂从还原段通过催化剂输送管进入第1反应器的中心管和扇形筒之间的催化剂床层

(见图1),靠势能缓慢地向下流动,直至反应器底部,然后经底座上的引导口,通过催化剂输送管进入第2反应器。照此,直至催化剂进入末反应器下部的催化剂收集器,然后从催化剂出口流出<sup>[1]</sup>。

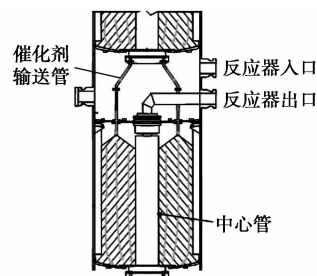


图1 催化剂流动示意图

油气从反应器入口进入,通过布置在器壁的扇形筒顶部D字形升气管均匀地流入扇形筒中(见图2),然后径向流过催化剂床层,径向进入中心管(见图3),从反应器上部出口流出(见图4)。

收稿日期:2009-12-03

基金项目:“石油天然气装备”教育部重点实验室(西南石油大学)资研(026)

作者简介:杨启明(1948-),男,教授,博士生导师,从事机械设计理论研究和过程装备与控制工程教学科研工作,yqm2795@126.com;胡博(1982-),男,硕士生,hubo312213@163.com。

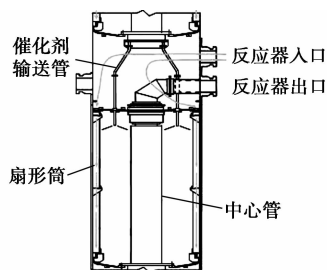


图2 油气进入反应器流向示意图

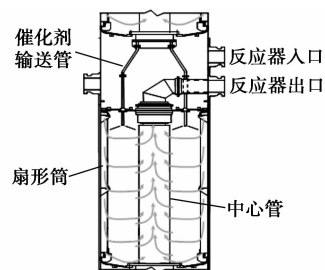


图3 油气流过催化剂床层示意图

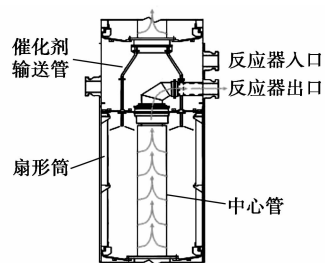


图4 油气流出反应器示意图

催化重整反应伴随生焦过程,当焦粉在扇形筒内积累时,扇形筒的过流面积减小,影响了油气在扇形筒内的正常流通,部分油气走短路,床层内的油

(上接第84页)

冷凝温度,优化分馏塔操作,控制分馏塔适宜的顶循抽出量和顶循返塔温度,尽量给适量冷回流。避免形成液态水在塔内形成水相内回流。

## 6 结语

(1)在线水洗结盐的分馏塔避免了切断进料,迅速恢复操作,减少了装置的停工损失。

(2)重油催化裂化装置分馏塔塔盘结盐是氯化铵在塔内的沉积造成。重油催化裂化原料油中的氯化物和氮化物为结盐提供了物质条件;掺渣比高,装置蒸汽用量增大,分馏塔内水汽分压高,分馏塔内中上部低温部分易形成水相为结盐提供了环境条件。

(3)优化蒸馏装置电脱盐操作,减少催化裂化装置反应系统和分馏系统蒸汽用量,优化分馏塔操

气压差增大;扇形筒内的积炭继续增加时,积炭在扇形筒内积累膨胀,达到一定程度后,将扇形筒胀裂,使得油气的过流面积进一步减小;同时变形的扇形筒在催化剂床层内翘起,阻断了催化剂的流动,走短路的油气量加大,气体流速进一步增加,夹带炭粉的油气通过盖板与内外支持圈之间的缝隙,部分产生积聚,在积炭膨胀力作用下反应器盖板被顶起,使得在中心管和扇形筒之间床层流动的催化剂进入油气流通区域,在油气的吹动作用下,散落的催化剂落入反应器四周的扇形筒内,落入其中的催化剂不能回到再生器再生,导致催化剂活性降低,循环的催化剂数量减少。尽管加入新催化剂,但是当催化剂落入反应器内部时,扇形筒内的催化剂数量不断增加,使得还原段料位下降,直至料位低于核料位仪监测的位置,反应器料位连锁,催化剂停止循环再生。

## 2 反应器内构件损坏原因分析

### 2.1 内构件检查结果

装置停工后,对反应器进行仔细检查、清理。检查结果如表1所示。

表1 反应器内构件损坏情况

反应器编号	中心管损坏情况	扇形筒损坏/根	支撑圈损坏/根	升气筒密封板开裂/块
第1反应器	无	无	无	2
第2反应器	下部1个裂口	22	1	7
第3反应器	无	1	无	催化剂输送管密封板1块
第4反应器	下部1个裂缝	无	无	无

作条件等措施预防分馏塔结盐。

### 参考文献

- [1] 侯美生. 炼油工程师[M]. 北京:石油工业出版社,1995:151-177.
- [2] 陈俊武. 催化裂化工艺与工程[M]. 2版. 北京:中国石化出版社,2005:44-66.
- [3] 刘可非,韩剑敏,叶晓东,等. 重油催化裂化分馏塔结盐的分析与对策[J]. 石油炼制与化工,1994,35(1):46-49.
- [4] 于红霞,盖金祥,刘昕光,等. 防止催化裂化分馏塔结盐研究[J]. 北京化工大学学报,2003,30(3):99-101.
- [5] 侯祥麟. 中国炼油技术[M]. 北京:中国石化出版社,1991:43-77.
- [6] 孙德立. 分馏塔结盐的分析与对策[J]. 辽宁工学院学报,2001,21(5):59-60.
- [7] 王京. 炼油工艺中结垢与阻垢研究的新进展[J]. 石油化工,2001,30(2):141-146. ■

其中:①第1反应器扇形筒升气筒密封板开焊2处,密封板上有部分催化剂;还原段与第1反应器连接法兰垫片损坏;②第2反应器中所有损坏的扇形筒的底部几乎全部被沉积的炭胀破;③大部分损坏的扇形筒的下部被从反应器壁生长出来的炭顶向反应器的中部,呈现弯曲几乎90°的L型,部分扇形筒顶部也发生了破裂变形;④反应器的盖板被顶起变形10块,部分催化剂从盖板下漏到盖板顶部,并且有部分催化剂落入扇形筒内部;⑤第2反应器20 mm厚的半圆形的扇形筒固定支撑圈严重变形;⑥弯曲的扇形筒向反应器中部挤压,弯曲的扇形筒本身或扇形筒挤压时将硬炭块推向中心管破损;⑦扇形筒的损坏除了上述的筒底破损和弯曲外,还出现受自下向上的顶力造成皱折而损坏。反应系统内构件的损坏主要是扇形筒、中心管及支撑圈的损坏。

对卸出的催化剂筛选,去除积炭,4个反应器内清理出来的炭量见表2。

表2 反应器中清理出来的炭量

反应器编号	第1反应器	第2反应器	第3反应器	第4反应器
炭量/桶(110 kg)	2	22	3	4

从表1、表2可以看出,内构件的损坏是在第2、3反应器,积炭现象在第2反应器最为严重。

## 2.2 反应器内构件损坏原因分析

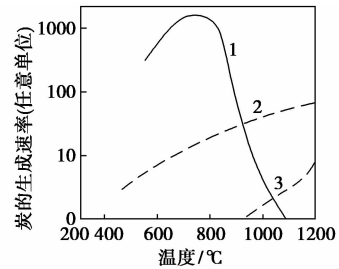
### 2.2.1 反应器积炭特征

从检查结果可以发现反应器壁金属积炭具有以下特征:①催化剂下料管经常出现堵塞,催化剂卸料不畅;②芳烃产率或辛烷值(RONC)略有下降;③在某一时段催化剂粉尘量异常增多,造成扇形筒流通面积大幅减少,反应器床层内气流速度大大提高引起催化剂局部流化,磨损加剧,产生大量催化剂粉尘;④反应器的还原段料位不稳定;⑤下料口存在软、硬炭块堵塞;⑥扇形桶内有催化剂粉尘或器内结焦导致流通面积减少,使压降增加,达到0.103 MPa。

### 2.2.2 积炭的类型及生成机理

通常炭的沉淀是一个包含不同生长形式的复杂结构,大致可以分为三大类:无定形炭、石墨炭和丝状炭<sup>[2]</sup>。对于金属器壁暴露在烃类的气氛中,这3种炭的相对生成速率的关系如图5所示。

图5表明,在重整的反应条件下,金属暴露在烃的气氛中可能生成的炭是无定形炭和丝状炭,而丝状炭的生成速率比无定形炭快100倍。经观察发现:在重整条件下,发生反应器壁积炭主要是丝状炭,其形状通常是圆柱形,也有实心的<sup>[3]</sup>、空心的和



1—丝状炭;2—无定形炭;3—石墨炭

图5 相对生炭速率与温度的关系

或编织的<sup>[4]</sup>形状存在。大部分丝状物有一小块金属颗粒,一般在丝状炭的顶部。这些小的金属颗粒就是丝状炭的成长中心<sup>[5]</sup>。

该机理的简要分析:首先气相的烃类分子吸附在金属的表面;吸附的烃类分子经过一系列的分解、脱氢反应,在金属表面生成炭原子;这些炭原子逐渐地溶入或渗入金属的晶粒间或金属的颗粒间;随着时间的推移,金属颗粒上生成的炭不断地向颗粒间转移<sup>[6-7]</sup>,并逐渐生成丝状炭,最后将金属颗粒推离金属母体。

从机理分析可知,碳化铁的生成先于游离炭,生成一定量的碳化铁后,游离炭才开始迅速生长;开始时碳化铁的生成速度是比较快的,但是碳化铁累积到一定量后,就不再增加。在铁表面上生成丝状炭时,单位时间(min)单位质量的铁引起的炭的质量增加分数与反应时间的关系,结果从图6可知,炭的质量分数在反应初期增加十分迅速,达到一定值后,炭的质量增加分数有小幅的下降,然后进入稳定值的阶段,质量增加分数不再提高。

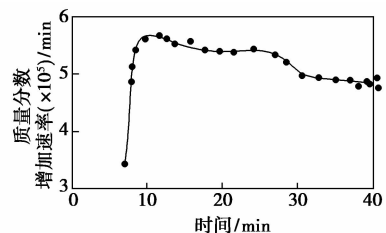


图6 质量增加分数与反应时间的关系

## 3 CCR 反应器抑制积炭的方法

### 3.1 反应条件对催化剂失活的影响

催化重整的操作参数是控制反应的独立条件,除了催化剂和原料性质以外,操作参数主要是指反应压力、反应温度、空速、轻烃比。这些参数的改变将影响产品质量、产率和催化剂的失活效率。

表3 重整操作条件对反应的影响

操作参数	产品辛烷值	产品收率	积炭速率
反应压力↑	↓	↓	↓
反应温度↑	↑	↓	↑
空速↑	↓	↑	↓
氢烃比↑	→	→	↓

注：“↑”指升高或增加，“↓”指减少或降低，“→”指保持不变。

### 3.1.1 反应压力的影响

反应压力影响重整生成油的液体收率、芳烃产率、汽油质量和周期寿命。从热力学和动力学观点看,重整装置在尽可能低的反应压力下进行操作对重整反应如环烷脱氢和烷烃的脱氢环化是很有力的,同时减少了加氢裂化反应,重整生成油收率提高。但是,随着反应压力的降低,催化剂上积炭加快,使得催化剂在这样的操作条件下变得不稳定,催化剂的周期寿命缩短。提高反应压力有利于加氢裂化反应,使重整生成油收率降低,但催化剂上积炭减少,提高了催化的周期寿命。

### 3.1.2 反应温度的影响

提高重整反应温度有利于芳烃的生成和产品辛烷值的提高,但高温会加速氢裂化、积炭等副反应的进行,从而使催化剂上的积炭量增加,这是由于在高温下不饱和产物增加,而这些不饱和产物是积炭的前身。

### 3.1.3 进料空速的影响

Figoli 等人使用 Pt(0.38%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂研究了温度、压力、体积空速(WHSV)和氢油摩尔比对催化剂积炭的影响,得出如下经验公式:

$$C = 4.99 \times 10^6 \times e^{-8955/T} \times p^{-0.94} \times \text{WHSV}^{-1.28} \times [n(\text{H}_2)/n(\text{HC})]^{-1.33} \quad (1)$$

式(1)中,C为催化剂上的积炭总量(%),T为反应温度(K),P为反应压力(kg/cm<sup>2</sup>),WHSV为体积空速(h<sup>-1</sup>),n(H<sub>2</sub>)/n(HC)为氢/油摩尔比。

从式(1)可以看出,在反应温度、压力和氢/油摩尔比不变时,空速降低,催化剂上的积炭量增加,而且积炭主要沉积在载体上。同时,也可以看出,在反应温度和压力不变时,降低空速对催化剂积炭的影响同降低 H<sub>2</sub>/HC 摩尔比对催化剂积炭的影响基本相当。

进料空速对芳烃转化率的影响随反应深度的增加而增加,根据重整反应的特点,前面反应器是以环烷脱氢反应为主,反应速度较快,积炭量减少,可以

采用较大的空速,后面的反应器以烷烃脱氢环化和加氢裂化反应为主,反应较慢,易于积炭,需要较低的空速。

### 3.1.4 氢/油摩尔比的影响

在反应温度、压力和空速不变时,氢/油摩尔比降低,氢分压减少,有利于烷烃的脱氢环化和环烷脱氢,从公式(1)可以看出,催化剂上的积炭增加,会缩短催化剂的周期寿命。氢/油摩尔比提高,氢分压增加,能降低催化剂的失活速率,提高催化剂的稳定性,延长催化剂的周期寿命,而对生成油的性质影响不大。

## 3.2 硫化剂注入

利用对工艺设备进行硫化的方法来抑制金属器壁积炭,在工业上已经有成熟的经验,由于重整催化剂对原料油中硫含量要求不大于 0.5 μg/g,硫含量过高会造成重整催化剂中毒,硫含量太少会引起重整装置反应器器壁积炭。为此,在重整装置进料的总硫含量控制上,尽量接近 0.5 μg/g,但是不要超过 0.5 μg/g。

## 4 CCR 装置反应器出现炭块后的处理

CCR 装置在出现反应器积炭后,必须引起充分的重视,并采取相应的措施:①清炭后必须对反应器内构件进行全面清扫,将扇形筒和中心管缝隙中的夹杂物清理干净;②由于反应器内的积炭附着在设备的器壁上,它们都是进一步积炭的种子,因此最好在器内进行喷砂处理;③反应器积炭后,由于内构件可能损坏,因此必须准备好足够的内构件,同时做好损坏部件的修复办法;另一方面,由于积炭时,部分催化剂被炭包裹,清出后无法使用,为此需准备好一定数量的新鲜催化剂。

## 5 结语

连续重整反应器内构件损坏的原因主要包括:丝状碳的产生;反应条件(包括反应压力、温度、进料空速、氢油比、硫化剂注入等)的影响等。为此可以采取如下措施减缓积炭的产生:保持操作过程的稳定;控制好重整进料中的硫含量,并坚持稳定长期注硫;在满足生产要求的条件下,尽量在较缓和的苛刻度下运转,防止积炭情况恶化过快,并造成更严重的内构件损坏。

(下转第90页)

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

在确定的反应条件下,委内瑞拉奥里常渣在高压反应釜内进行减黏裂化反应得到减黏产物。分别取常渣及减黏产物约 10 mg 溶于 1 mL 甲苯中,取其中 25  $\mu\text{L}$  用  $V(\text{甲苯}):V(\text{甲醇})=1:1$  的混合溶液稀释至 1 mL,加入 15  $\mu\text{L}$  质量分数 28%  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,轻轻振荡使其混合均匀,放置待分析。

### 1.2 仪器分析条件

使用仪器为 Bruker 公司 Apex Ultra 型 FT-ICR MS,磁场强度 9.4 T。ESI 源,负离子模式,极化电压 +2 500 V,进样速度 8  $\mu\text{L}/\text{h}$ ,采集质量范围 450 ~ 1400,采样点数 1 M,采集 128 次,激发衰减 10 dB。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Neg ESI FT-ICR MS 谱图

委内瑞拉奥里常渣的 Neg ESI FT-ICR MS 谱图见图 1,从  $m/z$  200 到  $m/z$  800,600 个质量单位范围内,同时存在 5 000 多个质谱峰,使委内瑞拉奥里常渣组分质谱峰实现了完全分离。同时烃类化合物在电喷雾(ESI)电离源中不产生电离,负离子模式下,ESI 对酸性非烃化合物具有非常好的选择性,由于重油样品未经任何分离处理,得到的组成信息能够更好地反映这些化合物在重油中的组成与分布。

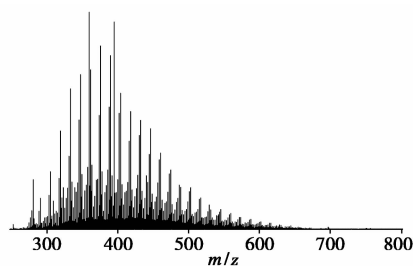


图1 委内瑞拉奥里常渣的  
Neg ESI FT-ICR MS 谱图

### 2.2 Neg ESI FT-ICR MS 谱图分析

石油组分 ESI FT-ICR MS 谱图处理,采用 Kendrick 质量代替 IUPAC 质量对谱图进行初步分类<sup>[9]</sup>。

$$\text{Kendrick Mass} = \text{IUPAC Mass} \times 14/14.01565 \quad (1)$$

$$\text{KMD} = (\text{Kendrick Nominal Mass} - \text{Kendrick Exact Mass}) \quad (2)$$

质量转换后相同类型的化合物具有相同的“质量亏损”(KMD)值,在 KMD 图中通过相互平行的多条水平线将不同类型化合物直观地区分出来。经过初步分类后的谱图,根据准确相对分子质量计算质谱峰的元素组成和原子个数<sup>[10]</sup>。通过相对分子质量计算分子式的前提是准确的相对分子质量,并根据石油化学的基本常识及对谱图的不断解析和验证,对元素原子个数加以限制,如 C 不大于 100, H 不大于 200, O 不大于 4, N 和 S 不大于 3。解析后的谱图所得到的化合物类型的准确性,根据如下原则确定:①分析得到的一类化合物要集中分布,随着碳数的分布呈现高斯分布或者  $\gamma$  分布;②丰度较强的质谱峰存在对应的  $^{13}\text{C}$  同位素有 1 个甚至达到 2、3 个,  $^{13}\text{C}$  同位素峰的丰度是比例符合自然界的丰度。

委内瑞拉常渣鉴定出的化合物 KMD 分布图如图 2 所示,质谱峰分布主要集中在 KMD 介于 0 ~ 0.4 的区间。依据上述方法解析谱图,鉴定出了  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_1$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{N}_1$ 、 $\text{N}_1\text{O}_1$ 、 $\text{N}_1\text{O}_2$ 、 $\text{N}_3$ 、 $\text{N}_3\text{O}_1$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_1$ 、 $\text{S}_1$ 、

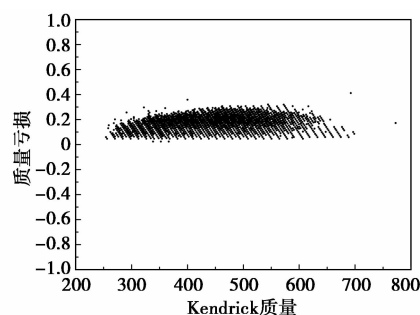


图2 委内瑞拉常渣 KMD 分布图

(上接第 88 页)

### 参考文献

- [1] 徐承恩. 催化重整工艺与技术[M]. 北京:中国石化出版社,2006.
- [2] Baker R T K, Harris P S. Chemistry and physics of Carbon[M]. New York: Dakker, 1978.
- [3] Hofe L J E, Sterling E, McCartney J T. Structure of the carbon deposited from carbon monoxide on iron, cobalt, and nickel[J]. J Phys

Chem, 1995(59):1153.

- [4] Oberlin A, Endo M, Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition[J]. J Crystal Growth, 1976, 32:335.
- [5] Baker R T K, Chludzinski Jr J J. Filamentous carbon growth on nickel-iron surfaces[J]. J catalysis, 1980, (64):464.
- [6] Baker R T K, Yates D J C. Filamentous Carbon Formation over Iron Surfaces[C]//Coke Formation on Metal Surfaces. New York:1981.
- [7] Bennett M J, Chaffey G H, Myatt B L, et al. Inhibition by Sulfur Poisoning of the Heterogeneous Decomposition of Acetone[C]//Coke Formation on Metal Surfaces. New York:1981. ■