

工艺与设备

连续重整装置满负荷优化运行探索

孙广宇

(中国石化集团天津石化公司,天津 300271)

摘要:针对中国石化天津石化公司扩能改造后催化剂 PS-VI 积碳量明显增加的问题,对影响催化剂积碳速率的因素进行了分析并通过以下相应措施对积碳量进行控制:①控制原料初馏点和干点,调配合适的原料配比;②适当控制反应苛刻度;③控制适宜的水氯平衡;④严格控制催化剂烧碳区峰值温度。结果表明,催化剂积碳速率得到降低,实现了装置的满负荷、高苛刻度运行。

关键词:积碳;连续重整;催化剂 PS-VI;优化

中图分类号:TQ021.8;TQ032.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)04-0046-03

Optimization of continuous catalytic forming unit

SUN Guang-yu

(Tianjin Petrochemical Corporation, SINOPEC, Tianjin 300271, China)

Abstract: With the reconstruction and modification of continuous catalytic forming unit in Tianjin Petrochemical Corporation of SINOPEC, the quantity of coke accumulated in catalyst PS-VI was increased obviously, the factors that affect the rate of coke accumulated in catalyst were analyzed and the countermeasures were put forward. The modification includes the following procedures: ① Controlling the primary distillation point and dry point of feed and allocating the suitable feed match; ② Controlling the rigorous degree of the reaction appropriately; ③ Controlling the balance of H₂O-HCl; ④ Controlling the peak temperature of coke burning area grimly. The results showed that the rate of coke accumulated in catalyst decreased; the unit was running in full load and keeping a high rigorous degree of operation.

Key words: coke accumulated in catalyst; continuous catalytic forming; catalyst PS-VI; optimization

中国石化天津石化公司连续重整装置原设计生产能力为 60 万 t/a, 采用美国 UOP cyclemax 再生技术, 使用北京石油化工科学研究院研制开发的 PS-V 催化剂。该装置于 2004 年 8 月扩产改造至目前生产能力为 80 万 t/a。在改造过程中将 PS-V 催化剂更换为 PS-VI 催化剂, 新的催化剂具有低积碳、低氢烃比、高空速、高选择性等特点。随着生产负荷和反应温度的提高以及原料石脑油重组分的增加, 催化剂的积碳量明显增加, 使再生系统烧碳区的温度明显上升, 难以实现装置的满负荷、高苛刻度运行。通过研究、分析影响催化剂积碳速率的各种因素, 制定出相应的调整措施, 降低了催化剂的积碳速率, 实现了装置在满负荷、高苛刻度条件下运行。

1 催化剂积碳的类型和原理

重整反应过程中的积碳反应是双功能催化作用的结果。反应分子在催化剂的金属中心上过度脱氢, 形成高度不饱和的烯烃、芳烃等积碳前物, 烯烃进一步环化聚合, 形成稠环芳烃, 吸附在催化剂

上, 逐步生成焦炭。金属上的积碳通过气相传递或表面扩散迁移到载体的酸位上, 进一步聚合、环化, 形成碳化度更高的焦炭, 导致催化剂失活。

烷烃的加氢裂化、氢解反应是重整过程的副反应, 对积碳也有一定的影响。

2 各因素对催化剂积碳量的影响及调整措施

2.1 原料对催化剂积碳量的影响及调整措施

2.1.1 原料的初馏点和干点

重整原料馏程的选取取决于重整目的产物的需要, 原料初馏点过低、干点过高均会加快催化剂的积碳速率。原料初馏点过低, 会导致少量 C₅ 以下馏分进入系统, 这些组分不可能生成芳烃, 但会发生加氢裂化反应, 甚至增加催化剂的积碳量。而原料烃类中五元环烷经深度脱氢生成环戊二烯等, 最易聚合成积碳。重整进料干点升高, 表示原料重组分含量增加, 而 C₁₀ 等重组分的增加会造成催化剂结焦母体增加, 积碳量随原料干点的变化如图 1 所示(试验均于 2005 年进行, 在图中标注省略年份, 下同)。

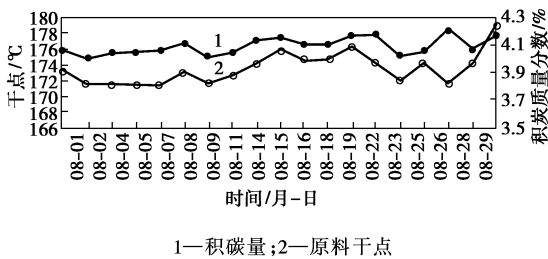


图1 催化剂积碳量随原料干点变化

经过研究,结合该厂目前的分析方法,选取原料的初馏点大于 84°C ,另外将本装置加工的直馏轻石脑油,经预分馏,选取其初馏点大于 90°C 的馏分为进料,这不但可以有效地减少催化剂的积碳量,而且增加了混合二甲苯的产量。同时发现当原料干点大于 173°C 时,其重组分含量明显上升,催化剂积碳量增大,因此为实现装置的高苛刻度、满负荷运行,应选取干点小于 173°C 的原料。

2.1.2 原料芳潜的变化

原料芳潜的变化直接影响到反应的苛刻度、芳烃产率和氢气产率,生产数据表明,芳潜降低对催化剂积碳速率有较大影响,当芳潜质量分数低于44%时,催化剂的积碳速率会明显加快,结果如图2所示。

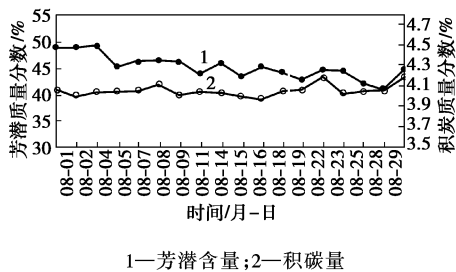


图2 原料芳潜变化对催化剂积碳的影响

生产中参考对原料的分析数据,将加氢裂化石脑油、直馏重石脑油、直馏轻石脑油按照适当的比例混合,将原料的芳潜质量分数控制在 $(47 \pm 3)\%$,而

芳烃产率达到了 $73\% \sim 76\%$,同时在装置满负荷运行时,催化剂的积碳质量分数为 4.0% 左右,该装置做到了优化运行。

2.2 反应苛刻度对积碳量的影响及调整措施

反应苛刻度的调整对反应的影响至关重要。提高反应温度,对脱氢、脱氢环化及加氢裂化反应促进较大,尤其是加氢裂化反应增加的更明显。这虽然对芳烃的转化率有所提高,但液收率下降,催化剂积碳量增加。

产品芳烃产率的提高主要通过提高芳构化程度完成,对于连续重整装置通过提高温度,增加的主要是正构烷烃的芳烃转化率,以及 C_6 烷烃的异构转化率,因此应选择适当的反应温度,控制得到满意的芳构化反应和较少的加氢裂化反应,以达到最佳的产品收率。目前该装置的反应温度控制为 535°C 。

另根据经验,当温度、生产负荷需要调整时,操作要缓慢而有节奏,避免因为温度、负荷调整过快而造成反应系统的波动,目前采用的提温速率是 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{次}$,每次提温最短时间间隔为4 h。反应温度的调整还应根据3种原料组成、芳潜和干点变化情况进行调整,尤其是在原料罐切换前进行计算,可以保证重整进料组成、芳潜、干点的平稳变化。

2.3 循环氢气中水和氯对积碳量的影响及调整措施

水是控制系统水氯平衡的关键因素,又影响着催化剂上的氢解反应。循环气中水含量对催化剂积碳的影响如图3所示。水含量偏高,金属上的积碳

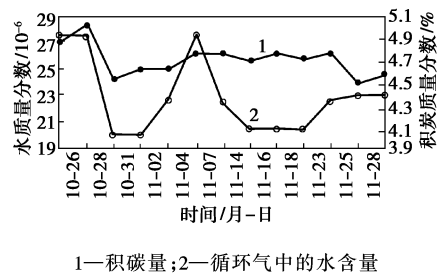


图3 循环气中水与催化剂积碳的关系

(上接第45页)

- [2] Golay S, Kiwi-Minsker L, et al. Influence of catalyst acid/base properties on the catalytic ethanol dehydration under steady state and dynamic conditions: In situ surface and gas-phase analysis[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54: 3593 - 3598.
- [3] Luiza A, Salgado S M, et al. NO reduction by ethanol on Pd and Mo catalysts support on HZSM-5[J]. Catalysis Today, 2003, 85: 23 - 29.
- [4] 赵本良, 赵宝中. 以杂多酸催化法乙醇脱水制乙烯[J]. 东北师大学报: 自然科学版, 1995(1): 70 - 72.

- [5] 李浩春. 分析化学手册. 第五分册[M]. 2版. 北京: 化工工业出版社, 2001.
- [6] Raymond L V M, Thanh M N, et al. The bioethanol-to-ethylene(B. E. T. E) process[J]. Applied Catalysis, 1989, 48: 265 - 277.
- [7] William R M, Rober W T, et al. Silicon-rich H-ZSM-5 catalyzed conversion of aqueous ethanol to ethylene[J]. Journal of Catalysis, 1989, 117: 19 - 32.
- [8] 莫炳荣, 黄科林. 广西发展生物酒精乙烯工业的可行性分析[J]. 化工技术与开发, 2002, 31(3): 20 - 23. ■

速率增加;水含量偏低,金属上的积碳速率也有所增加,但比高水含量时的积碳速率要低得多。

重整反应要求催化剂具备双重功能,即重整催化剂既具有金属活性中心,又要具有酸性活性中心。而对于全氯型重整催化剂,催化剂上的酸性功能主要靠水氯平衡来控制,催化剂上的氯含量不仅影响催化剂的活性和选择性,而且对催化剂的活性、稳定性有十分明显的影响,生产数据表明,催化剂上的氯含量偏低时,催化剂的积碳增多,催化剂上的氯质量分数向 1% 接近时,催化剂的积碳速率明显下降。当催化剂上的氯质量分数大于 1.2% 时,催化剂的积碳速率会增加(如图 4 所示)。同时金属中心的积碳量和酸性中心的积碳量是不同的,一般来说酸性中心积碳的形成,需要较高的烧碳温度,因此控制适宜的水氯平衡,既可以增加芳烃产率,又可以降低催化剂上的积碳量,为装置的高苛刻度、满负荷运行打下良好基础。水氯平衡的现象及解释如表 1 所示。

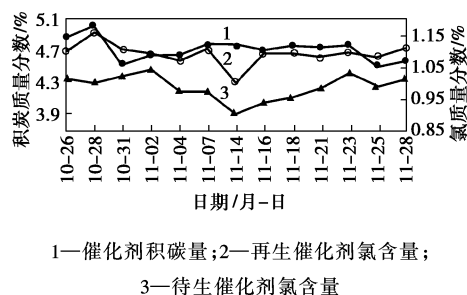


图 4 催化剂上的氯含量与催化剂积碳的关系

表 1 水氯平衡现象及原因

现象	原因
反应温降降低	芳构化反应减弱,氢解、裂化反应增多
循环氢纯度低	氢解、裂化反应增多
氢气产率低	芳构化反应减弱,催化剂中毒或催化剂平衡氯含量低
辛烷值(芳烃产率)降低	催化剂的活性、选择性低;金属或酸性功能弱;氯含量低、水含量高
C ₅ 以上烃类收率降低	催化剂酸性功能强
液化石油气(LPG)产量降低	催化剂酸性功能弱

水氯平衡调整措施主要如下:

(1) 根据试验结果进行判断,使催化剂上氯质量分数控制在 1.05% ~ 1.10%;

(2) 通过提温时辛烷值的变化进行判断,温度每升高 3℃,反应产物的辛烷值约增加 1,说明积碳情况正常;

(3) 将循环气中的氯质量分数控制在 4.0×10^{-6} ~ 6.0×10^{-6} ;

(4) 通过反应温降的变化,针对原料组成及时调节水氯平衡,获得满意的芳烃产率;

(5) 重整反应最后一个反应器温降降低的原因一种是放热较强的加氢裂解反应增强,另一种是放热较强的氢解反应增强,因此可以根据其变化情况,及时进行调整;

(6) 通过严格控制加氢气提塔的操作,使原料中的水最大限度地从塔顶脱除,控制重整进料的水质量分数在 5.0×10^{-6} ~ 8.0×10^{-6} ,以保证重整循环氢中的水质量分数控制在 2.1×10^{-5} ~ 2.4×10^{-5} ;

(7) 重整催化剂在低温下氯保持能力强,而在高温下氯保持能力下降。因此在重整操作中,注氯量要随反应温度的变化进行适当的调整。

2.4 催化剂再生烧碳区峰值温度对积碳的影响及改进措施

过高的烧碳区温度会造成催化剂的烧结,氧化铝发生相变,晶相被破坏,催化剂比表面积下降、耐压强度下降,系统中粉尘增加。

2005 年 7 月份开始,随着反应苛刻度的提高、原料重组分的增加,催化剂上的积碳量明显增加(平均质量分数为 5.0% 左右),达到甚至超过了北京石油化工科学研究院规定的上限指标,使再生烧碳区峰值温度明显升高,为了提高催化剂活性,减少积碳量,通过研究,发现催化剂粉尘在系统内的积累是影响再生系统运行的关键,对此我们采取了以下措施:

(1) 提高淘析气体积流量,从 1 750 m³/h 提高至 1 850 m³/h,有效吹除了催化剂上携带的粉尘;

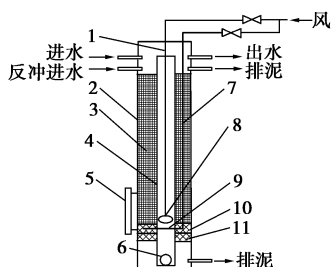
(2) 合理设定氧气含量,改善烧碳区第二点的烧碳效果,减轻烧碳区第三点烧碳压力;

(3) 保证粉尘收集器每次压降上升的总体趋势平稳,逐步降低粉尘收集器压降上升的速率,根据实际情况判断粉尘收集器内滤袋是否存在损坏并注意及时更换。

目前再生系统运转良好,烧碳区峰值温度控制在 560 ~ 575℃。PS-VI 催化剂在使用一年后,测定其比表面积为 181 m²/g,表现出良好的稳定性。结合 PS-VI 催化剂的耐温情况和该装置的实际情况,将催化剂烧碳区峰值温度严格控制在 575℃ 以下,保证了原料在目前实际情况下装置的高苛刻度、满负荷运行。

(下转第 50 页)

酚细菌等微生物的流失,保护了生物相的完整性,碱渣的工业化试验在某炼油厂净化水车间进行,直接将炼油厂碱渣(约为炼油厂碱渣排放量的 1/10)中和后稀释 10 倍(体积流量为 0.5 ~ 1.5 m³/h)引入试验装置进行试验。



1—曝气管;2—镍钢处理器;3—填料层;4—隔离曝气筒;
5—手孔;6—回流孔;7—反冲洗气管;8—曝气头;
9—反冲洗盘管;10—卵石层;11—多孔支撑板

图 1 隔离曝气生物滤池结构示意图

2 试验结果

通过前期的中试研究确定该工艺由两级生物氧化反应器组成^[6]。碱渣经中和稀释 10 倍后主要污染物浓度如表 1 所示。

表 1 中和稀释后的碱渣污染物质量浓度 mg/L

COD _{cr}	S ²⁻	酚	油类
2000 ~ 4500	800 ~ 1500	200 ~ 550	80 ~ 150

2.1 水力停留时间对污染物处理效果的影响

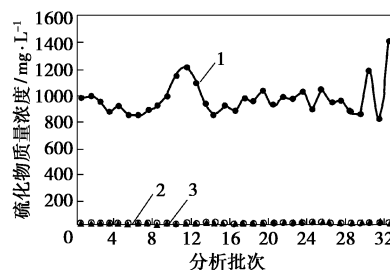
两级生物反应器的曝气体积流量均为 36 m³/h,

(上接第 48 页)

2.5 影响催化剂积碳速率的其他因素

在连续重整高苛刻度、还原气氛的条件下烃被吸附在金属晶粒的表面,然后由于脱氢或氢解等反应产生原子碳并溶解在金属晶粒中,由于碳的沉积和生长而使金属晶粒与金属器壁分离,结果产生了前端带有铁粒子的丝状碳,而这种丝状碳又能催化烃类脱氢,使其本身变大。由于这种碳是在金属器壁上形成的,因此会随着物料流动进入设备扇形管等设备,最终导致扇形管、中心管变形。另外此类碳一般会集中在扇形管底部等位置,很难进入再生系统,因此在初期很难发现积碳现象,但其危害是巨大的。一般可以借助测量碳的金属含量判断这种碳的生成量;也可以通过目测或触摸来判断,因为这种碳覆盖在催化剂表面形成一层细粉。解决这种积碳的最好办法是注硫,用以钝化金属器壁。

通过改变处理量来改变停留时间,考察水力停留时间(HRT)分别为 36 h(每级 18 h)、18 h(每级 9 h)、12 h(每级 6 h)时碱渣的处理效果。图 2 至图 5 给出碱渣经 HRT = 36 h 的氧化处理结果。由图可知,硫化物的去除主要在一级反应器,去除率高达 99%,出水硫化物质量浓度低于 10 mg/L,原来恶臭的碱渣,通过处理后恶臭完全消失,浅黄绿色进水经一级反应器处理后变成了略带硫磺味的乳白色混浊液,继而在二级反应器处理后变成无色。污水中硫化物被去除后,有利于其他微生物的生长,使得碱水的 COD_{cr}、酚和油类污染物大幅度降解,结果表明, COD_{cr}、酚和油类污染物的去除率分别超过了 80%、85% 和 80%。HRT = 18 h 或 12 h 时的结果如表 2 所示,随着 HRT 增加,污染物去除率有一定的提高,但增加并不显著,故本试验 HRT 选为 12 h。此外,当进水硫化物平均质量浓度从 971 mg/L 增加到 1 547 mg/L, COD_{cr} 从 2 855 mg/L 增加到 3 852 mg/L 时,其去除率几乎保持不变,表明系统具有较强的抗冲击能力,保证了出水水质的稳定。



1—进水;2—一级反应器出水;3—二级反应器出水

图 2 硫化物降解情况

反应系统的氢烃比是影响催化剂积碳的重要因素,氢烃比高则积碳速率慢。调节氢烃比主要通过调整循环压缩机的转速,但由于该装置扩能改造时压缩机并未改造,因此目前满负荷条件下,压缩机的转速已无增量空间。另外催化剂粉尘在系统内的积累,再生系统使用干燥空气中水含量的多少,催化剂还原过程的好坏等对催化剂积碳都有一定的影响。

3 结语

实现连续重整装置满负荷优化运行的关键在于降低催化剂的积碳速率。通过调配合适的原料;保证体系的水氯平衡;实现再生系统的良好运行,有利于积碳速率的降低,减少积碳量。连续重整装置可以通过适当控制反应苛刻度,既可获得较为满意的芳烃产率,又可以降低催化剂的积碳速率。■