

# 煤油催化加氢除氧效果的模拟评价

周立群<sup>1</sup>, 王 玉<sup>1</sup>, 许 艺<sup>1</sup>, 陆小华<sup>2</sup>

(1. 金陵石化烷基苯厂, 江苏南京 210046; 2. 南京工业大学, 江苏南京 210000)

**摘要:**为解决烷基苯联合装置加氢单元换热器存在的结焦问题, 研究开发了煤油催化加氢除氧工艺。设计了换热器模拟装置进行工艺评价试验, 同时考察了除氧催化剂的使用寿命。试验结果表明: 加氢除氧工艺能有效地脱除煤油中的溶解氧, 加氢处理后煤油在换热器中生成的焦垢晶粒发生了明显的变化, 换热器结垢状况得到了改善, 延长了运行时间; 加氢除氧催化剂具有良好的使用寿命。

**关键词:**煤油; 催化; 加氢; 除氧; 模拟评价

中图分类号: TE626.22

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)07-0055-03

## Catalytic hydrogenation process simulating evaluation of removing oxygen dissolved in kerosene

ZHOU Li-qun<sup>1</sup>, WANG Yu<sup>1</sup>, XU Yi<sup>1</sup>, LU Xiao-hua<sup>2</sup>

(1. Linear Alkyl Benzene Plant of Jinling Petrochemical Corporation, Nanjing 21046, China;

2. Nanjing University of Technology, Nanjing 210000, China)

**Abstract:** The process of catalytic hydrogenating to remove the oxygen dissolved in kerosene has been studied to resolve the problem of coking in the hydrogenating unit of the LAB(linear alkyl benzene) complex. An evaluating unit for simulating the actual conditions of heat exchangers in the plant is designed and manufactured to evaluate the performance of this process. The evaluating results indicated that the shape and size of the coking granule was obviously changed, the running time of heat exchanger got much longer than before and the coking state was improved by the catalytic hydrogenating process. The catalyst had a long life for the process.

**Key words:** kerosene; catalytic; hydrogenation; deoxidization; simulating evaluation

烷基苯联合生产装置以筛料煤油为原料, 经加氢精制、分子筛脱蜡制得轻蜡, 轻蜡再经脱氢、烷基化反应生产烷基苯。原料煤油首先要经预分馏塔预处理, 由于装置扩容改造后加工量增加, 外购筛料煤油比例增加, 槽车、轮船运输增加了中间装卸作业, 造成原料溶解氧含量增加, 氧质量分数为  $3 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6}$ , 导致预分馏塔的进出料换热器、进料加热器的结垢速度加快, 使进料换热器、加热器切换清洗频率增加。同时发现, 温度越高的换热器结垢越严重, 每年需清洗换热器约 100 台。换热器、加热器的频繁切换清洗不仅增加了装置运行中的工程费用, 又给装置的安全运行带来许多隐患。

通过对预分馏塔进料加热后  $O_2$  含量、溴指数测定发现, 塔进料  $O_2$  含量随温度升高而降低, 溴指数有所下降, 经分析认为换热器结垢的原因为不饱和烯烃与溶解氧在  $150 \sim 260^\circ\text{C}$  时, 反应生成氧化胶质和高聚物附着在换热器管壁, 属于化学反应污垢。

对于化学反应生成的污垢的抑制多采用添加抗

氧剂、缓蚀剂、分散剂等方法<sup>[1]</sup>, 由于这些物质的加入可能对后续工序的分子筛造成不良影响, 在这里并不可取; 另外, 采取适当的污垢抑制方案, 虽然能使换热器结垢状况大大改善, 可氧化胶质仍然进入塔中, 沉淀在塔底、换热器壳程, 恶化了除氧塔的操作, 甚至被带入加氢反应器。综合文献资料[2-5], 对实际可能应用于煤油除氧过程的方法加以分析认为, 鉴于装置的实际情况, 采用催化加氢除氧工艺在工业装置应用的可行性较强, 且不产生二次污染, 因此开发了煤油催化加氢除氧工艺过程<sup>[6]</sup>。为客观地评价加氢除氧后煤油在经换热器加热过程中的结焦情况, 分析加氢除氧的效果, 笔者对此进行了模拟评价试验, 同时考察了除氧催化剂的使用寿命。

## 1 试验部分

### 1.1 模拟换热评价试验

模拟进料换热器、加热器的条件, 自行设计制造了 1 台热油加热换热器(换热面积  $2.17 \text{ m}^2$ , 管程:

Φ 34.0 mm × 3.5 mm, 长 3 100 mm, 壳程: Φ 48.0 mm × 4.0 mm, 长 2 900 mm) 作为模拟评价装置。装置示意图如图 1 所示。

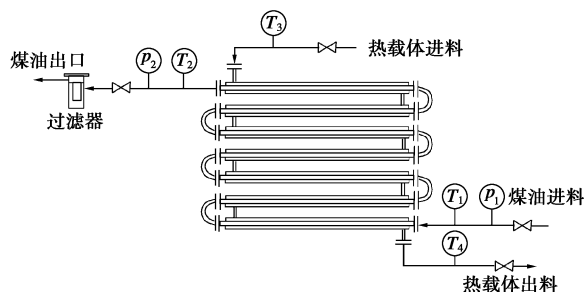


图 1 模拟换热评价装置示意图

模拟换热评价试验过程通过转子流量计控制煤油进料量为 700 L/h, 通过调节热油的流量使进料煤油经模拟换热评价装置后, 出料温度  $T_2$  达到 235℃ 左右, 锁定热油流量。随着使用时间的延长, 换热器内壁逐步发生氧化结焦, 使其换热效果下降。在保持流量不变的情况下, 煤油出料温度  $T_2$  逐步下降。当降至 180℃ 左右时即为 1 个评价周期。比较各评价周期的运行时间, 同时和其他一些相关数据进行比较, 从而对加氢除氧改善换热器的结焦效果进行评价。模拟评价装置运行 1 个周期后, 进行拆卸清洗, 为保证清洗质量, 特采用金慧射流公司的高压水枪进行射流清洗。

### 1.2 加氢试验

利用生产装置现有条件, 在装置中外挂侧线试验装置, 煤油经加热后与氢气混合进入 50 L 固定床加氢反应器进行反应, 反应产物经模拟评价装置进入预分馏塔<sup>[6]</sup>。

### 1.3 样品分析

样品经滤纸吸除残存的煤油及水分, 进行喷金处理后, 采用德国 LEO 公司 LEO-1530 VP 扫描电子显微镜进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 模拟换热评价结果

根据加氢反应条件试验结果, 考虑项目工业化的可行性及经济性确定加氢反应条件, 进行模拟换热评价试验, 模拟换热评价试验数据如表 1 所示。

由表 1 数据可知, 煤油加氢除氧处理后, 经换热器加热运行时间大大延长。氧的存在对于结焦性有很大的影响。氧含量高, 焦垢松散, 传热系数小, 对换热影响大; 氧含量低, 结焦致密, 传热系数大, 对换热影响小, 换热器正常运行时间变长。未加氢煤

油生成焦垢为油泥状夹带片状沉淀物, 经加氢除氧后生成的焦垢为较密实颗粒状、干粉状。煤油经加氢处理后延缓换热器结垢效果明显。

表 1 加氢除氧效果考察试验数据

项目	空白试验	加氢试验 1	加氢试验 2
加氢反应条件			
煤油流量/L·h <sup>-1</sup>	700	700	700
催化剂装量/L		70	35
反应压力/MPa		0.82	0.85
空速/h <sup>-1</sup>		10	20
氢、油体积比		0.33	0.50
温度/℃		55 ~ 60	50 ~ 60
原料氧质量分数/10 <sup>-6</sup>	5.89	7.29	5.66
加氢后氧质量分数/10 <sup>-6</sup>		1.44	1.26
$T_2$			
初始温度/℃	230	230	235
末期温度/℃	180	175	188
焦质质量/g	400	1370	1460
运行时间/h	180	644	796

### 2.2 电镜分析结果

为研究除氧前后煤油加热生成的焦垢性状发生的变化, 对 2 种条件下的焦垢进行电镜观察, 结果表明: 未经除氧处理的煤油加热生成的焦垢粒子尺寸较大, 多为 2 ~ 4 μm, 晶体颗粒为块状、层状块; 而加氢处理后的煤油加热生成粒子颗粒度较小, 多为小球状, 颗粒尺寸为 100 ~ 200 nm, 这符合焦垢生成机理, 焦垢生成机理主要有自由基反应、聚合反应, 两者都有 3 个主要过程: 链引发、链增长与链终止。氧可以同碳氢化合物反应产生不稳定的过氧化物, 过氧化物则离解为十分活泼的自由基, 在链增长过程中起主要作用<sup>[1]</sup>, 经加氢处理后氧浓度减小, 使链增长的程度降低, 不利于焦垢晶体颗粒的长大, 多以小颗粒状态存在。

试验研究发现液体中的颗粒物质, 只有在其重力可以忽略不计时, 即其粒径在 1 μm 以下时容易附着于换热面形成污垢; 粒径 1 μm 以上的颗粒往往因重力和流体流动的作用力, 容易剥离出表面而被流体重新夹带而去<sup>[1]</sup>。由电镜结果可知, 空白试验焦垢粒径大于 1 μm, 比加氢试验焦垢更容易从附着表面剥离, 因此使空白试验收集的焦垢量较少; 但在试验过程中发现模拟评价换热器出料管线发生堵塞现象。实际生产中发现预分馏塔内沉积大量焦垢, 也

证明生成的焦垢在换热器中附着的只是其中的一部分。

### 2.3 催化剂寿命试验结果

为考察该催化剂使用寿命,在进行效果模拟评价时,还进行了加氢除氧催化剂的寿命评价试验。在催化剂不同的运行时间,反应温度 50 ~ 60℃、反应压力 0.8 ~ 0.9 MPa、氢油体积比为 0.5 的条件下,分别考察了液时空速 10 h<sup>-1</sup>和 20 h<sup>-1</sup>时催化剂的活性,结果如表 2 所示。

表 2 催化剂寿命试验评价结果

运行 时间/h	液时 空速/h <sup>-1</sup>	煤油中氧质量分数/10 <sup>-6</sup>		氧平均 转化率/%
		原料	产物	
1000	10	3.72	0.66	82.3
2000	10	4.54	0.95	79.1
3000	10	5.81	1.22	79.0
3000	20	4.65	1.13	75.7
6000	20	6.60	1.75	73.5

从表 2 可看出,催化剂连续运行 3 000 h 后,液时空速为 10 h<sup>-1</sup>时,氧转化率 79.0%;运行 6 000 h 后,液时空速为 20 h<sup>-1</sup>时,氧转化率仍可达 73.5%,该催化剂的除氧效果较好,说明加氢除氧催化剂具

有良好的使用寿命。

### 3 结语

低温煤油加氢除氧工艺能够有效地脱除煤油中的溶解氧。加氢除氧催化剂具有良好的使用寿命。电镜观察未经除氧处理的煤油加热生成焦垢粒子的尺寸较大,晶体颗粒为块状、层状块;而加氢处理后的煤油加热生成的粒子颗粒度较小,多为小球状。煤油经加氢除氧后在加热过程中的结垢状况得到改善,换热器运行时间延长。

### 参考文献

- [1] 杨善让,徐志明,孙灵芳,等.换热设备污垢与对策[M].2版.北京:科学出版社,2004:246-248.
- [2] 王军,王和平.浅析中小型锅炉给水的几种除氧方法[J].安徽建筑,2002(7):97-98.
- [3] 王辉.对催化脱氧法清除油田水溶解氧的现场评价[J].国外油田技术,1992(5):37-40.
- [4] 徐贤伦,刘淑文,马军,等.高效脱氧除氢催化剂的研制和应用[J].工厂动力,1997(4):37-39.
- [5] 范震宇,周凤琴,赵素芳,等.新型高效脱氧剂的工业应用[J].内蒙古石油化工,2001,27(1):112-115.
- [6] 王玉.煤油低温加氢除氧工艺的研究[J].精细石油化工进展,2003,4(10):21-23.■

## 霍尼韦尔公司荣获 FROST & SULLIVAN 公司 2006 年度产品创新领袖奖

2006年6月9日霍尼韦尔公司宣布荣获全球咨询公司 Frost & Sullivan 授予霍尼韦尔工业自动化和过程控制领域 2006 年度产品创新领袖奖。该奖每年颁发给创新能力超过同行并在开发和改进产品方面有突出表现的公司。

与竞争对手相比,获奖者还必须显示其拥有先进的库存和供应链管理的卓越能力,能够及时响应用户的需求,并能大大促进工业生产效率。评选过程包括与供应商面谈、客户调查以及征求行业专家的意见。2005年,霍尼韦尔以其对旗舰自动化平台 Experion<sup>®</sup> PKS 过程知识系统的重新设计显示了它在过程控制行业的创新能力。Frost & Sullivan 在颁奖时对霍尼韦尔的 UniSim<sup>™</sup> 过程模拟系统和 Business FLEX<sup>®</sup> 应用软件也给予了高度评价。同时霍尼韦尔推出了 Experion PKS R300,它基于成熟的平台

结构,并采用重新设计的创新技术。Experion 的新型 C 系列输入/输出(I/O)控制器采用倾斜安装,以减少系统的占用空间,更好地控制热柱并降低安装成本。Experion PKS R300 的另一特点是嵌入式网络安全技术,用于防止在控制层发生服务攻击和消息泛滥。此外,Experion PKS R300 的自动备份和恢复功能,也是其他竞争对手望尘莫及的。Frost & Sullivan 认为这些特点有助于 Experion 控制系统在客户中得到更好的认可。

帮助生产商如何结合生产计划和业务目标的 Business FLEX 软件在评选中也获得了高分。Frost & Sullivan 公司特别提名高度评价了 Business FLEX 在加快供应链、显著提高运行和生产能力以及通过调整燃料配方改进能源管理方面的能力。(张晰)