

# 重整进料硫含量异常升高的原因分析及对策

杨振华

中科(广东)炼化有限公司 广东湛江 524000

**摘要:** 分析了我公司连续重整装置在运行至第四周期末期, 突然出现重整进料硫含量控制指标异常频繁超标的情况, 通过对预加氢催化剂活性判断, 预加氢单元进出料换热器是否存在内漏, 重整原料来源的分析判断, 查找出重整进料硫含量频繁超标的原因, 并给出了相应的对策, 从而保证了装置安全平稳高效运行。

**关键词:** 重整进料; 硫含量; 精制油; 重整温降

## Cause analysis and Countermeasures for abnormal increase of sulfur content in reforming feed

Zhenhua Yang

ZhongKe (Guangdong) Refinery & Petrochemical Company Limited, Zhanjiang, Guangdong, 524000

**Abstract:** It is analyzed that the control index of sulfur content in reforming feed suddenly exceeds the standard frequently from the operation of our company's continuous reforming unit to the end of the fourth cycle. By judging the activity of the pre-hydrogenation catalyst, whether there is internal leakage in the feed and discharge heat exchanger of the pre-hydrogenation unit, and analyzing and judging the source of reforming raw materials, the reasons for frequent exceeding the standard of sulfur content in reforming feed are found out, and the corresponding countermeasures are given. Thus, the safe, stable and efficient operation of the device is ensured.

**Keywords:** Reforming feed; Sulfur content; Refined oil; Reforming temperature drop

### 1 前言

我公司50万吨/年连续重整装置于2005年3月投产, 原料为常减压装置提供的直馏石脑油和柴油加氢改质装置提供的加氢重石脑油, 通过原料预处理、重整反应、产品分离3个工序, 把低辛烷值的石脑油转化为富含芳烃的高辛烷值汽油组分, 并副产氢气、液化气等。催化剂一直采用石油化工科学研究院的PS-VI型连续重整催化剂, 装置反应和再生单元合计装填33吨催化剂, 重整反应过程生成的焦炭由催化剂带入再生系统进行连续再生, 恢复活性的催化剂再经循环系统回到反应器床层中, 继续重整反应。如此循环往复, 实现过程的连续性。为方便开停工, 罐区精制油流程较为灵活, 可以直接进入预加氢单元汽提塔或直接进入重整单元。另外除连续重整外还有一套固定床重整, 两套重整装置部分物料可相互供给, 形成互补。

### 2 重整进料硫含量异常升高经过

2015年7月15日凌晨开始连续重整反应温降逐

步下降, 情况反常, 疑似催化剂硫中毒现象, 9:30采样分析重整进料硫含量为1.32ppm远超工艺指标(0.25~0.5ppm)。车间立即汇报生产处, 并联合进行原因查找, 通过加样分析发现1#柴油加氢的重石脑油硫含量异常, 高达132ppm(经验值为30ppm左右)。13:00连续重整预加氢将加氢重石脑油由12t/h降至5t/h, 并联系1#柴油加氢装置进行调整, 16:00重整进料硫含量下降至0.95ppm, 连续重整反应情况开始有所好转。在原料排查的过程中, 罐区精制油硫含量正常(0.22ppm), 为了进一步降低重整进料的硫含量, 18:30将罐区精制油由5t/h提至10t/h。

7月16日8:30开始重整反应温降再次下降, 9:30连续重整进料硫含量为1.71ppm, 再次检查原料情况并无异常, 且在后面的几天里连续重整进料硫含量都出现较有规律的上下波动, 对重整反应造成很大影响。经过查看温降曲线, 发现连续重整一反温降呈周期性上下波动的趋势。

车间开始对预加氢系统进行全面排查并邀请石科院专家来厂进行诊断。7月19日下午石科院专家进厂,对装置的情况进行了解后,建议车间从预加氢催化剂活性和换热器内漏这两方面进行原因查找。从采样分析的数据看,可以排除预加氢反应进出料换热器E3001A~E和汽提塔进出料换热器E3003A~C内漏的可能。7月19日22:00将预加氢反应温度由319℃提至330℃控制,从反应器出口分析数据看,提温后预加氢催化剂脱硫能力得到提高,但是重整进料的硫含量较高且不稳定的状况仍然没有得到改善,对重整反应系统仍然造成较大的影响。

车间通过进一步分析后,认为是罐区精制油中含有溶解氧是造成重整进料硫含量高且不稳定的主要原因。含氧的精制油和预加氢反应产物(高含硫化氢)一起混合进入汽提塔,在此过程中硫化氢被氧化生成了单质硫,在汽提塔无法脱除,造成了重整进料硫含量高且不稳定。7月21日12:00将罐区精制油进汽提塔由20t/h逐步降至10t/h,重整反应开始出现好转的趋势,温降变化幅度明显减小。7月22日下午15:00将罐区精制油直接改为重整进料而不进入汽提塔,15:30重整反应系统迅速好转,重整进料硫含量下降明显,重整进料硫含量高且不稳定的问题得到解决,7月24日重整反应系统逐步恢复正常。

### 3 原因分析

#### 3.1 预加氢换热器内漏情况排查

连续重整预加氢有两组进出料换热器,分别是预加氢反应进出料换热器E3001A~E和汽提塔进出料换热器E3003A~C,如果它们中某台换热器出现内漏,则都会造成重整进料硫含量高。

表1 换热器查漏数据

时间	15/7 18:00	16/7 15:00	16/7 19:00	21/7 9:00
名称	硫(ppm)	硫(ppm)	硫(ppm)	硫(ppm)
E3003C入口 (汽提塔底油)	—	2.4	2.11	—
E3003C出口	—	4.0	1.16	—
E3003A/B出口 (重整进料)	—	2.2	1.39	—
E3001AB出口	6.4	0.3	3.64	1.76
E3001CD出口	3.2	6.6	5.5	1.16
E3001E出口	4.6	1.6	1.69	1.11

E3003A/B/C总共两组数据,硫含量总体较高,与重整进料的硫含量分析相近,换热器前后物料硫含量偏

差不大,没有突升的情况,也就是说进汽提塔的物料中有机硫含量已经很高,而正常值为<0.2ppm,可以判断E3003A/B/C换热器没有出现内漏。

E3001A/B/C/D/E共4组数据,虽然部分分析结果有偏差,原因可能是样品处理问题,碱洗、水洗干净程度不同,影响分析结果。但是也没有出现连续突升的情况,也可以排除E3001A/B/C/D/E换热器出现内漏。

#### 3.2 预加氢催化剂活性下降

预加氢反应器催化剂装填量为9吨,2012年大修撤头过筛后新增了3吨新剂。第四周期运行过程中预加氢催化剂受到了3次氨中毒,1次原料带水冲击,多次掺炼高氧含量石脑油等都对预加氢催化剂的活性造成了不良影响,结焦速率加快,反应器床层压降上涨较快,至2015年7月预加氢反应器压降已经达到0.36Mpa,已影响到预加氢系统的正常运行。反应器压降大也会导致床层反应压力下降、物料分布不均等,随着运行时间增加,预加氢催化剂活性下降。上半年以来,重整进料的硫含量经常超0.5ppm,随后停止了注硫,但是硫含量依然经常超标,车间提高预加氢反应温度319℃,但是重整进料的硫含量还是经常出现超标现象,说明预加氢催化剂的活性已经大大下降。

石科院专家对预加氢反应系统的运行情况进行诊断后也得出催化剂活性下降的结论,综合考虑后建议继续提高反应温度至330℃。

表2 预加氢反应温度提温前后对比

预加氢反应温度	提温前 319℃		提温后 330℃			
	日期(7月)	17日	18日	20日	21日	22日
预加氢反应器出口	4	2.26	—	1.68	0.86	0.22
物料硫含量 ppm (碱洗、水洗)	5.9	1.41	0.6	1.26	0.88	0.23
	7.23	2.19	0.51	0.78	0.84	0.24
重整进料硫含量 ppm	3.09	3.17	3.30	1.15	2.15	0.86
预加氢进料硫含量 ppm	34	32.3	36.0	37.6	35.3	33.5

7月19日预加氢反应温度由319℃提高至330℃,从上表分析数据上看,提温后,反应器出口产物的硫含量下降,但是,重整进料的硫含量高且周期性波动的情况并没有好转。

#### 3.3 罐区精制油含有溶解氧

由于连续重整预加氢反应系统压升高,为了防止循环氢压缩机超电流,7月9日开始固定床重整生产精制油至罐区经周转送至连续重整预加氢汽提塔,从而减小连续重整预加氢的负荷,流程如下:

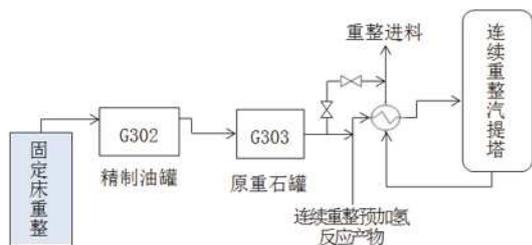


图1 精制油流程走向图

精制油由固定床重整预加氢送至罐区精制油罐 G302 再由罐区倒至小罐 (原加氢重石脑油罐) G303, 再送至连续重整装置和预加氢反应产物一起进入汽提塔 T3001。罐区精制油分析硫含量为 0.46ppm, 这个指标是没有问题的。但是 G303 是小罐, 可用罐存约为 200 吨左右, 每天都要倒罐, 并且 G302、G303 罐没有氮封, 每天液位上下浮动会导致空气进入罐内溶解到精制油中带入装置 (见表 3), 这些溶解在精制油中的氧对重整进料硫含量产生了巨大影响。含氧的精制油和预加氢反应产物 (含硫化氢) 一起混合进入汽提塔, 在此过程中发生了氧化反应变成了单质硫, 在汽提塔无法脱除, 造成了重整进料硫含量高的问题。化学反应式如下:

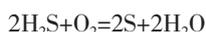


表3 精制油中杂质含量分析数据

名称	项目	7月15日	7月22日	7月24日
精制油罐 G302	硫 (ppm)	—	0.46	—
	氮 (ppm)	—	0.41	—
	氧 (ppm)	—	12.1	12.3
精制油罐 G303	硫 (ppm)	0.22	—	0.27
	氧 (ppm)	—	—	12.6
装置边界精制油	氧 (ppm)	—	11.3	—

经过查看罐液位和一反温降变化趋势图, 发现一反温降与罐 G303 的液位变化存在对应关系, 罐位低时温降也随之降低, 罐位高时, 温降也随之升高, 说明精制油中的溶解氧随着罐位的变化而发生变化, 最终造成一反温降的上下波动。罐 G302 向罐 G303 倒油时 G303 液位上升, 罐内空气向外压, 空气减少则精制油中溶解的氧减少, 氧化反应减少, 重整进料的硫含量下降, 则连续重整一反温降就上升, 反之亦然。

通过查看罐区精制油进装置流量及流程的变化, 发现重整一反温降也出现了比较大的变化, 说明含溶解氧的精制油对重整反应系统造成了较大的影响。17 ~ 21 日期间精制油进料量为 20t/h 时一反温降呈较大幅度的上下波动, 而 21 日 12:00 逐步将精制油进料量降低为 10t/h 后一反温降波动幅度明显波动幅度减小。

7月22日 15:00, 将罐区精制油由进汽提塔改为直接作为连续重整进料, 15:30 分以后, 连续重整一反温降迅速上升, 此后不再出现大幅上下波动的情况, 问题得到解决, 重整反应系统逐步恢复正常。调整后重整进料硫含量及循环氢气中水含量均恢复至正常控制范围内, 装置恢复正常生产。

#### 4 处理对策

(1) 降低连续重整预加氢反应空速。利用装置检修更换预加氢反应器, 增加催化剂装填量, 空速由  $8 \text{ h}^{-1}$  降至  $5 \text{ h}^{-1}$ , 这样可以大大提高预加氢的脱硫、脱氮等效果。

(2) 做好原料监控。预加氢原料主要是蒸馏直馏石脑油和两套柴油加氢的加氢重石脑油, 其中直馏石脑油和 2# 柴油加氢 (液柴) 的加氢重石脑油有硫含量的分析频次而 1# 柴油加氢重石脑油没有, 增加 1# 柴油加氢的加氢重石脑油固定的硫含量分析频次。

(3) 精制油储罐增加氮封。精制油储罐增加氮封可以完全杜绝氧进入储罐问题。

(4) 做好精制油罐专罐管理。作为重整装置应急原料, 必须进行专罐专用, 并做好和其他物料的隔离保护, 防止出现物料互窜。

(5) 做好罐区精制油分析使用工作。定期对罐区存储的精制油进行分析, 必要时进行精制油储罐物料置换, 保证精制油质量合格。

#### 5 总结及收获

此次重整进料硫含量异常升高是多个原因综合造成, 首先装置运行到末期, 预加氢催化剂活性下降, 反应系统压降过大, 不得不降低预加氢处理量, 但为了保证重整单元满负荷运转, 因此由固定床重整产精制油送至罐区, 罐区送精制油至预加氢汽提塔, 保证重整满负荷运转; 其次 1# 柴油加氢装置异常致使加氢重石脑油硫含量超高, 再加上预加氢催化剂脱硫效果变差, 导致了重整进料硫含量升高; 再次 1# 柴油加氢装置重石硫高后降低了重石进料, 因此提高了精制油进汽提塔的量, 由于对硫化氢和溶解氧反应生成单质硫的认识不足, 加上精制油罐没有氮封罐容小的因素, 导致重整进料硫含量波浪式波动, 严重影响装置平稳运行。经过一系列的数据分析和原因查找才得以最终解决硫含量异常升高的问题, 及时恢复了装置正常运行。

#### 6 其他说明及建议

硫含量高的问题根源明确, 问题得到及时处理, 但还有几个方面不足: 一是预加氢进出料换热器内漏判断的准确性和化验分析的准确性方面有待提高, 样品采样

点位置的选取和采样过程也会给换热器内漏判断形成干扰;二是预加氢和重整单元的循环氢检测分析及判断需提高认识;三是上游装置在回炼污油以及相关装置使用各类添加剂的问题要及时了解和关注,保证装置原料合格。

其他建议:

(1) 增加罐区以及装置内互串管线的盲板,双盲,防止互串。

(2) 预加氢催化剂使用较长时间后尽量进行换剂,不能用撇头代替换剂。容易造成压降大,3-6个月可能会最终导致再次换剂,代价较高,成本不一定低。在大检修前就要衡量好预加氢催化剂的使用情况,评估好经济效益与装置长周期运转,进行催化剂换剂或再生。

(3) 出现预加氢进料硫含量异常升高的时候,要及时对预加氢循环氢和预加氢高分气相进行采样对比检查化验室分析可能带来的误差。

(4) 对全厂各种污油的回炼要进行分析实验,高含

氮、含氧等其他杂质含量的污油尽量不要由蒸馏源头装置回炼,根据实际情况交由催化、焦化、渣油加氢等装置回炼,则不会造成石脑油杂质超标。

(5) 要经常对重整循环氢进行采样,根据经验重整循环氢的硫化氢含量是重整进料硫的2-3倍,来对比化验分析数据的误差。

(6) 使用新技术对预加氢换热器进行内漏判断,如糠醛在线法。

参考文献:

[1]李成栋.催化重整技术问答(第三版).中国石化出版社.

[2]亓仁东等.糠醛在线法判断石脑油加氢装置换热器内漏.化工技术与开发.2012年第41卷第9期.

[3]杨自强等.重整进料硫含量超标的原因及应对措施.中国石油和化工标准与质量.2012年01期.

[4]徐承恩.催化重整工艺与工程(第二版).中国石化出版社.2014年10月.