

汽油加氢一段加氢催化剂活性下降处理

陈 伟

中沙(天津)石化有限公司 天津 300270

摘要: 汽油加氢装置一段加氢反应器的目的是把二烯烃(链状、环状二烯烃和烯基芳香族如苯乙烯)加氢,同时把部分单烯烃加氢成饱和烃(90%的双烯、10%的单烯)。一段加氢采用的是钨系催化剂,具有双烯加氢活性、选择性高,操作稳定性好的特点。反应器作为本装置的关键系统其运行的好坏决定着装置的平稳运行,而决定反应器运行好坏的则是催化剂的性能。

关键词: 汽油加氢;一段加氢;催化剂;毒物

1 流程简述

65万吨/年汽油加氢装置采用中国石化工程建设公司(SEI)的裂解汽油加氢工艺技术,采用三塔二反流程,即脱碳五塔系统、脱碳九塔系统、一段加氢系统、二段加氢系统和稳定塔系统,加工乙烯装置副产的粗裂解汽油,通过两段加氢生产C6-C8加氢汽油,为芳烃抽提装置提供原料,同时副产不加氢C5-和C8C9+产品。

2 问题描述

从4月初开始,一段加氢反应器上层温升逐渐下降,到5月初,上部温升为零,同时一反出口双烯含量超标。

3 原因分析

造成一段加氢反应器出口双烯超标的原因很多,如进料组分变化,氢气不达标,进料(DPG进料及苯乙烯抽余油)中带有催化剂毒物,进料中带水等。装置立即

对可能的各种原因进行了验证与排除。

3.1 一反进料组分是否发生变化

通过对进料进行取样分析,从分析结果来看,一反进料的双烯、溴价均在控制指标以内,且与前期基本一致。

表1 一反进料双烯、溴价分析数据

采样日期	样品名称	溴值, gBr/100g (<=100)	双烯, gI/100g (<=50)
2021-5-8	一段进料	24.1	10.3
2021-5-9	一段进料	25.2	15
2021-5-10	一段进料	24.5	11
四月份	一段进料	25.2	11.7
三月份	一段进料	24.8	12.1

3.2 进料是否带水

3.2.1 进料中水含量分析

中沙(天津)石化有限公司 SINOPEC SABC Tianjin Petrochemical Company Limited				
质量分析报告单 Analysis Report				
样品名称(Sampling Name):	一段加氢反应器进料	采样点(Sampling Point):	SA-701031	
批号(Batch Number):		采样日期(Sampling Date):	2021-05-14 19:03	
签字日期(Signing Date):	2021-05-14 20:42			
分析项目 Properties	质量指标 Limits	检测结果 Results	试验方法 Test Methods	
水含量 Water content, mg/kg	≤ 500	333	GB/T 6283-2008	
样品说明 Sampling Description	双烯值, 溴价, 水			
判定结果 Determination	合格 CONFORMITY			
检验员 Inspector	签字 Signature			
日期				

注: 本产品执行标准 Specification

图1 一反进料水含量分析

3.2.2 一反进料样品颜色(见图2、图3)

从分析结果及一反进料样品颜色来看,一反进料无明水,水含量在控制指标以内。

3.3 进料中是否带有硫、氮等常见的催化剂毒物

3.3.1 氮的排查

进料中的氮主要来自前系统的阻聚剂,前期也出现过助剂量加大导致一反无温升的情况。考虑到一反的进料有两股,一股来自脱碳九塔塔顶,一股来自苯乙烯的



图2 近期进料颜色



图3 前期进料中有水的颜色

抽余油。装置于5月8日9:00将苯乙烯抽余油切出,观察24小时发现一反无明显变化后将抽余油切回。另外前期乙烯装置EA419经常结焦加大了阻聚剂的注入量,这部分阻聚剂也会跟随粗汽油进入到反应器中,因此也将EA419阻聚剂注入量恢复正常,观察24小时后一反也无明显变化。同时也一反进料氮含量也进行了分析,氮含量在控制范围内。

3.3.2 硫的排查

考虑到近期原料中硫含量一直超标,碳五产品中硫含量也较高。结合一反同行业如茂名石化、武汉石化已

出现的情况,一反催化剂部分失活的原因可能是二硫化碳中毒。为了验证二硫化碳确实在DPG进料及一反进料中存在,外委上海院对DPG进料及一反进出料进行分析,分析结果如下:

表2

取样点	二硫化碳含量 (mg/kg)	备注
DPG进料	7.06	在进料中存在
一反进料	1.07	一反进料中存在
一反出料	0	出料里没有,可能被吸附

二硫化碳与碳五属于共沸物,它会随少量碳五进入一反,一反催化剂是钨系,在金属态下才具有较高的活性,而二硫化碳能与钨形成化学键,使钨变成硫化态,活性下降。

4 制定措施及实施

针对这种情况,装置立即采取了相关措施并进行了实施:

(1) 提高脱碳五塔灵敏板温度,使二硫化碳尽可能在脱碳五塔中脱除。将脱碳五塔灵敏板温度由106.5℃逐渐提高至109℃,混合苯中碳五含量逐渐降低。那么一反进料二硫化碳含量也会降低。

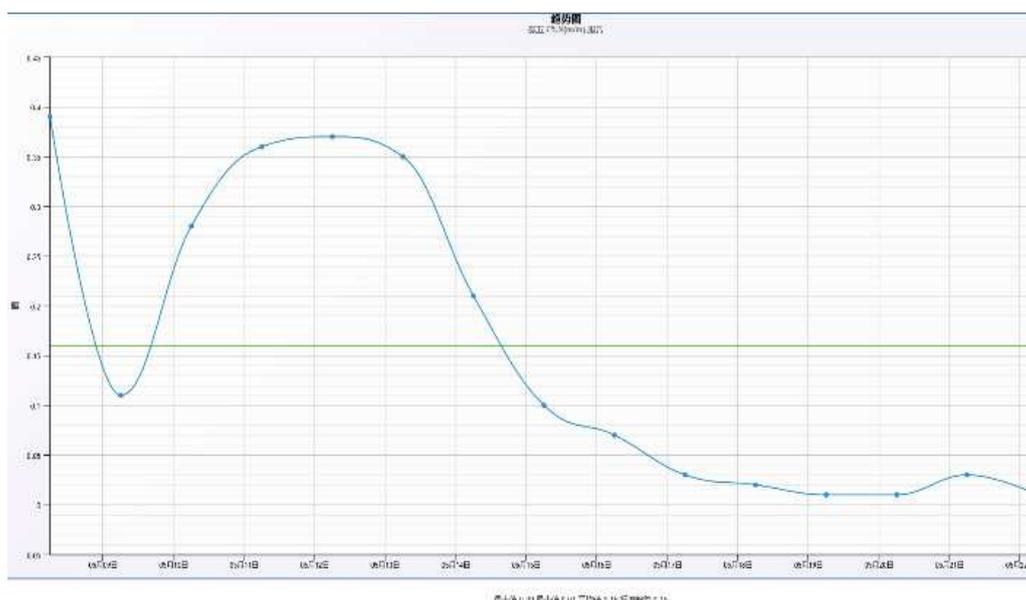


图4 混合苯中C5含量趋势图
(2021年5月6日至5月22日)

(2) 制定方案,对一段加氢反应器升温,加大内循环量,在高温条件下对催化剂进行冲洗脱附。

6月17日8:00开始对一反进行降负荷,利用一反内循环冷却/加热器进行反加热升温,在升温过程中不断开大一反内循环量对床层进行冲洗脱附,升温至86.5℃、

内循环量提至170t/h时时停止升温,恒温12h。升温恒温过程中一反上部无温升点也逐渐出现温升。在升温恒温过程中每两小时分析一反出口的溴值及双烯,溴值及双烯逐渐降低,证明高温脱附效果明显,催化剂活性得以恢复。

表3 升温恒温过程中一反出料分析数

采样日期(报告单)	样品名称	溴价 gBr/100g, ≤ 40	双烯, gI/100g (<=2)
2021/6/1711: 00: 00	一段反应器出料	19.4	2.36
2021/6/1715: 00: 00	一段反应器出料	17.9	
2021/6/1719: 00: 00	一段反应器出料	18.0	
2021/6/1723: 00: 00	一段反应器出料	17.6	
2021/6/181: 00: 00	一段反应器出料	17.2	
2021/6/185: 00: 00	一段反应器出料	17.1	0.15

6月18日8:00开始对一反进行提负荷降温,最终将一反进料恢复正常,一反入口温度降至63.5℃,但发现降温后一反上部升温逐渐下降,同时取样分析一反出口双烯超标。针对此情况,分析认为是由于高硫油工况仍然存在,进料中还是存在二硫化碳,在低温状态还会持续吸附在催化剂表面。于是决定提高一反入口温度至75℃,同时提高内循环量至180t/h,在高硫油工况未结束前保持一反高温运行,确保二硫化碳不被吸附。提高温度后,一反上部出现温升,一反出口双烯合格。

5 结束语

通过排查,找出了一反上部无温升的原因,并通过措施的实施解决了此问题。由于高硫裂解原料在行业内普遍存在,因此必须加强对原料的关注。当原料中硫含量升高时时,需及时对系统进行调整。同时也必须密切关注一段、二段反应器每个温度层的温度,当温度和前期差别很大时,表明反应状况有所改变,需要引起重视,分析原因,尽早找出问题的根源。

参考文献:

- [1]毛怿春.节能型汽油加氢一段催化剂工业化应用[J].石油化工技术与经济,2021,37(02):59-62.
- [2]隋丰伟.汽油加氢装置一段催化剂首次国产化应用性能评价及运行建议[J].工业催化,2020,28(10):62-65.
- [3]汪凯中.催化裂化汽油选择性加氢脱硫催化剂及工艺技术策略探讨[J].化工管理,2018(33):91-92.
- [4]鞠雅娜,兰玲,刘坤红,等.催化裂化汽油深度加氢脱硫催化剂的研制及性能评价[J].化工进展,2017,36(7):2511-2516.