

重整生成油脱氯剂结块原因分析及对策

唐 宾 牛万通 冯李杨 王 玫

(中国石油天然气股份有限公司玉门油田分公司炼油化工总厂, 甘肃 玉门 735200)

摘 要: 玉门油田炼化总厂重整车间在 2019 年检修期间发现生成油脱氯罐底部出现脱氯剂结块的现象, 影响生成油的脱氯效果, 给下游装置带来腐蚀风险, 本文通过对脱氯剂结块原因分析, 提出解决问题的对策, 提高脱氯效果, 延长脱氯剂的使用寿命。

关键词: 脱氯剂; 结块; 使用寿命

1 前言

催化重整装置重要的参数之一是催化剂水氯平衡的控制。为了充分发挥催化剂的性能, 要求催化剂在运转过程中保持催化剂上氯含量在 $1.0\% \pm 0.1\%$ 。但由于重整进料中含有一定量水, 使得催化剂上的氯不断流失。为此双功能重整催化剂必须通过注氯来实现水氯平衡的控制。而流失的氯会部分进入重整生成油中, 如果不脱除, 会给下游装置带来设备腐蚀问题。因此在重整生成油进入重整稳定塔前, 设置 1 组生成油脱氯罐 (图 1 所示), 用脱氯剂将氯从生成油中脱除是十分必要的。

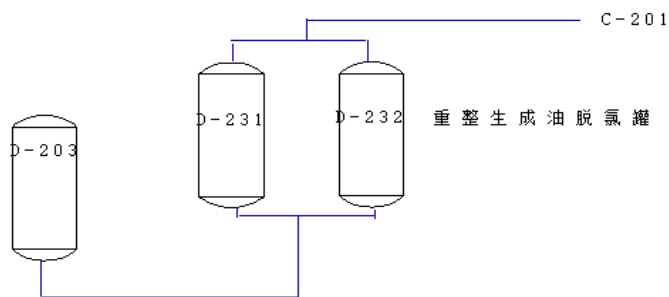


图 1 重整生成油脱氯罐示意图

重整装置共有 2 台生成油脱氯罐 D231、D232, 其操作条件见表 1。2 台脱氯罐在 2016 年检修时更换脱氯剂, 共计装填 17t。

表 1 重整生成油脱氯罐操作条件

重整生成油流量 (kg/h)	40315
操作压力 (MPa)	1.09
操作温度 (°C)	25
质量空速 (h^{-1})	4.7

2 脱氯剂结块原因分析

2.1 现象简介

重整脱氯罐于 2018 年 6 月由 D-231 切换至 D-232,

2019 年上半年生产运行过程中发现, 脱氯罐压差逐渐增大, 其脱氯效果也逐渐变差。压差变化曲线如图 2。

2019 年检修在卸 D231、D232 脱氯剂时发现, 两罐底部脱氯剂出现结块现象。如图 3。

在脱氯剂使用过程中, 结块或板结问题是脱氯剂性能的大忌。一旦结块发生后, 原料气或原料油再不会均匀地穿过脱氯剂床层, 顺着结块边缘流过, 或顺着器壁穿过, 这样使得原料中的 HCl 只能和脱氯剂的少部分接触而发生反应, 最后导致整个脱氯剂床层的快速氯穿透。

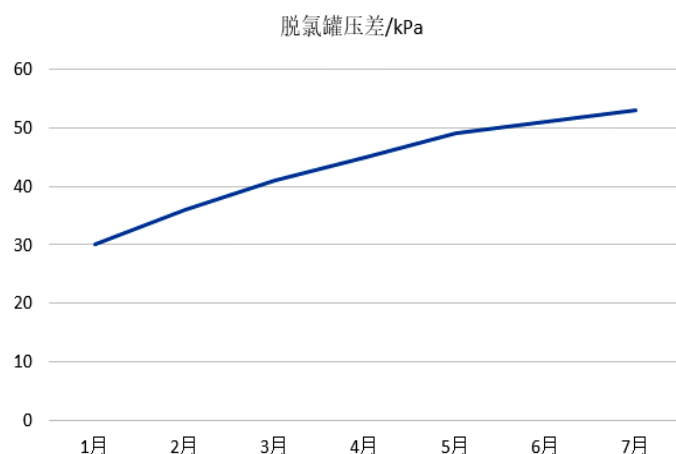


图 2 D-232 压差变化趋势图



图 3 脱氯剂结块示意图

2.2 原因分析

2.2.1 重整原料中水含量超标

重整装置开工以来存在重整原料中水含量超标的情况。按设计,进入装置的重整原料水含量为 5ppm,而由于蒸发脱水塔脱水效果不佳,实际重整原料水含量为 30~50ppm。这就使得重整生成油中携带了较多的水,进入脱氯罐后,造成脱氯罐顶部吸附氯后的剂相互粘结,形成一整块,最终导致床层压降上升,脱氯效果下降。

该装置使用的脱氯剂为某公司生产的低温脱氯剂,主要脱氯反应机理: $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 在操作条件下, CaO 与 HCl 发生不可逆的化学反应,生成的产物 CaCl_2 非常稳定, HCl 的脱除率可达到 99% 以上。

当物料含有少量水时,对新剂的活性组分 CaO 不会产生影响,但当脱氯剂使用一段时间后,生成的 CaCl_2 是强干燥剂,吸附水后自身板结。而脱氯剂吸附氯的过程是一个缓慢地向后迁移过程,先到的先吸附,经过一段时间的运行,入口处的脱氯剂基本饱和,此时如果物料带水,尤其是明水进入,就会导致该剂强度下降,先粉化,而后板结,封住了原料气通道,使得床层压降升高。

2.2.2 注氯量增大

重整所用催化剂 PRT-C/PRT-D 处于使用末期,活性下降,为提高汽油辛烷值,车间根据生产实际,提高注氯量,3 月份车间停厂更换催化剂,所用催化剂型号为 SR-1000,更换催化剂后又采取了集中补氯,部分注氯数据见表 2:

表 2 重整装置注氯数据

日期	重整进料 (t/h)	注氯量 (mL)	注氯比
02.05	40513	3200	2.96
02.11	40033	3200	3.00
03.10	41686	3200	2.88
03.26	42362	8000	7.18
04.13	46897	1200	1.02
06.16	48287	900	0.70
07.25	47166	750	0.60

由表 2 可以看出,由于注氯量大大增加,导致了脱氯罐负荷加大,生成的 CaCl_2 在吸附水后聚集板结。

3 解决思路及对策

3.1 调整蒸发脱水塔操作,降低重整进料含水量

原料中水含量过高不仅会造成吸附氯后的脱氯剂板结,同时为了控制水氯平衡,必须补入过多的氯来维持重整催化剂的活性,重整各产物中的氯含量势必增大,进而缩短了重整氢脱氯剂的使用寿命。重整装置在 2019 年检修期间进行了预加氢流程改造,整体更换了蒸发脱水塔,控制工艺参数为塔底 200℃,塔顶压力 1.10MPa,开工以后精制油含水量基本控制在 20ppm 左右,较改造前大幅降低。

3.2 采取双罐串联操作,提高脱氯效果

对于任何一种脱氯剂,氯容量大小是最主要的性能指标,它直接关系到使用周期的长短。氯容 = 脱氯剂吸收的氯质量 / 脱氯剂的质量 × %。脱氯剂在使用中出口原料的 HCl 含量超过控制指标,此时脱氯剂的吸氯量称为穿透氯容;若当出口原料中的 HCl 含量接近进口原料的氯含量时,此时脱氯剂的吸氯量称为饱和氯容。工业应用中,单罐操作的脱氯剂为穿透氯容,双罐串连使用的脱氯剂可接近饱和氯容。经由实验研究测定,在高径比 3 左右的脱氯剂反应器中,穿透氯容是饱和氯容的 30%~50%。如果高径比小于 3 时,穿透氯容还要更低。根据穿透氯容和饱和氯容的差异,工业应用的经验是:脱氯剂反应容器的单罐高径比以 > 3 为好;双罐串联操作时,前面罐里的脱氯剂的氯容接近饱和氯容。所以条件允许时,尽可能采用双罐串联使用。

在上个检修周期,脱氯罐的使用采取的是用一备一的方式,即一个脱氯罐的脱氯剂氯容饱和后,切换至另一个。2019 检修开工后考虑采取双罐串联的方式,这样使用周期更长,脱氯效果更好。

3.3 选用强度高的脱氯剂

现有的脱氯剂大部分是混捏法或浸渍法制作的,强度越高,抗结块的能力越强,反之,则越弱。强度低时,容易对后序装置或催化剂造成粉尘污染,还有可能在使用过程中结块,严重影响脱氯剂的脱氯效果及氯容。因此,在选择脱氯剂时既要考虑氯容,又要兼顾强度。

3.4 平稳操作,避免生产大幅波动

原料中的杂质、水蒸气、温度等工艺条件是形成结块的外部条件,这种外部条件对于脱氯剂是无法逃避的。操作者可以采纳的措施是:脱氯剂运行期间避免多次开停车,紧急停工期间保温保压,这些措施可以减缓结块程度。在催化剂使用末期,要及时根据生产实际缓慢调整注氯量。

综上所述,针对重整装置重整生成油脱氯剂结块的运行问题进行分析,发现重整进料中水含量高,注氯量大会导致重整氢脱氯剂板结,进而使脱氯罐床层压降增大,脱氯效果变差,导致切罐换剂。在今后的生产过程中,采取双罐串联的方式,严格控制蒸发脱水塔操作参数,当需要进行氯含量调节时,应采用连续均匀的注氯方法,延长脱氯剂的使用寿命,相应降低换剂费用。