

连续重整改性催化剂积碳分析及处理

邹芳 廖日才 (中国石化广东石化公司, 广东 揭阳 515200)

摘要: 在连续重整技术中, 催化剂的作用是非常重要的。只有依靠催化剂的“三性”, 才能生产出高辛烷值的汽油调和成分, 满足后续单元的原料供应要求, 以及满足其他用氢装置的要求。工业运转中, 催化金属组分和酸性中心逐渐积累碳, 使催化活性逐渐降低, 寿命一点点减少, 所以在达到一定期限之前, 需要进行更换处理, 这是计划内的。然而, 由于原料和操作条件等不合适的情况下, 将会加速催化剂积碳, 导致催化剂的失活速度变快, 在正常运作中, 应该尽量避免操作条件异常波动。本文对催化剂的积碳原因和处理方法作了简单的论述, 旨在增强读者对连续重整催化剂的认识。

关键词: 连续重整催化剂; 影响因素; 积碳分析; 积碳处理

0 引言

近来, 世界各地都颁布了更严格的环境法规, 以满足新的需求。在石油化工生产中, 为了满足成品汽油的清洁生产, 催化剂重整装置尤为重要。连续重整通过研发新的再生工艺, 研究催化剂工作时的最佳条件, 改善烧焦和铂金属的分散度, 提高和维持催化剂的活性, 借此达到清洁生产的目的。通过催化剂在温度、压力、氢油比等适当条件下, 原料油中的环烷基和烷基转化生产芳香族碳氢化合物或异构烷烃, 同时副产氢气满足其他装置的用氢要求。

1 连续重整催化剂概要

1.1 功能

催化剂是石脑油在高温、低压环境下进行重整反应时, 使碳氢化合物快速重新排列成新的分子结构, 自身却不会因此发生化学变化的化学物质。连续改性催化剂需要两个不同的活性中心, 从而满足催化氢化和脱水素反应, 并满足异构化和分裂反应, 即催化剂的金属组分和酸性中心。两个活性中心分别对应两个不同的功能, 即金属功能和酸性功能, 只有适当平衡这两种催化特性, 催化剂才能持续保持最大的活性和选择性, 重整反应产物才能满足生产的要求。

1.2 结构

通常 CCR 采用 UOP 公司的超低压技术, 选用的重整催化剂, 由浸渍在氧化铝载体上的铂、锡金属组成。

铂为催化剂的主要金属成分, 用于发挥催化剂的金属功能, 锡作为助剂, 主要作用是抑制铂的催化活性, 降低脱甲基(氢解)反应速度, 减少轻烃化合物的生成, 从而提高催化剂的催化活性、选择性和稳定性。催化剂通常具有足够大的比表面积, 可以吸附足够的氯元素和铂金属颗粒, 使其满足各种生产要求。作为载体的氧化铝不仅大幅提高了催化剂的炭容量, 还提供了工业催化剂必需的机械强度和耐热性。

1.3 催化剂的毒物

通常把催化剂的毒物归纳为永久性毒物和暂时性毒物。

永久性毒物是指催化剂中毒后即使应用一般的再生

工艺也难以恢复活性的毒物。在连续重整装置中, 如果催化剂发生永久性中毒, 则只能停车换剂。在重整催化剂中, 主要的永久性毒物有砷、铅、铜、汞和硅等。

暂时中毒可以通过再生处理技术恢复活性。也就是说, 这是不停车就可以从催化剂中除去的毒物。催化剂暂时中毒后, 如果不及时处理, 催化产品将暂时达不到要求, 装置的生产能力将受到影响。催化剂中最常见的暂时性毒物包括硫、氮化合物、水、氧、卤素和沉积炭等。

2 连续重整催化剂积碳分析

在低压条件下, 生成芳香族碳氢化合物的转化率高, 氢气产率高, 并且加氢裂化反应速率满, 可以显著提高液体产品的收率。然而, 低压环境下催化剂容易积存碳, 导致催化剂运行周期缩短, 对装置生产非常不利。

由于超低压或其他操作条件的波动, 原料油中的碳物质积聚增多, 碳物质或其他物质沉积在催化剂的表面, 使催化剂孔径变小。反应物分子无法到达孔内, 堵塞在表面, 导致反应物分子与催化剂的接触面积变小, 催化剂的活性因此受到制约。各种实验结果证明, 由于积碳, 催化剂的性能就会发生变化。其中, 由金属催化功能促进的脱氢环化反应速率的明显降低, 氢解反应也在一定程度上受到阻碍。除此之外, 酸性功能促进的裂化反应和异构化反应速率也因碳积累而下降。由此可见, 催化剂积碳的消极影响不容忽视。

2.1 积碳前身物

焦炭前身物是稠环芳烃类物质, 一般由苯环和二烯烃缩聚而成。在后部反应器中, 由于反应温度较高和超低压, 容易形成焦炭前身物。随着缩聚反应的持续进行, 氢含量逐步减少, 便形成焦炭。

但是, 在反应过程中, 反应物、产物或其他中间产品都有可能变成焦炭的母体, 或者相互结合成更高分子量的物质沉积在催化剂表面。因此, 催化剂的积碳是非常复杂的。

2.2 积碳类型

大部分研究里, 把积碳产物归纳为四种焦炭类物质。一是气相生成的烟炱, 二是在惰性表面生成的有序或无

序的炭，三是对生焦反应有催化活性的表面上形成的有序或无序的炭，即催化结焦物，四是积碳前身物，即高分子量的芳烃缩合物等等。

初期，积炭发生在催化剂金属中心，生成速度较快。然后，生成的积碳通过气相扩散或表面传递，转移到催化剂载体酸性中心，转化成比较稳定的积炭。金属中心上产生的碳积在氢的作用下，由于氢解作用，可以部分去除。但是，在酸性中心不会发生氢分解反应，积碳很难被清除。由于碳的累积量和结焦速度的增高，影响了催化活性中心，碳覆盖的活性中心变多，重整反应速度变慢。

2.3 积碳原因

随着生产周期变长，催化剂的物理性质就会变化，碳的累积量增加，活性就会受到破坏。根据实际生产得出结论，操作压力增加，操作温度和氢油比降低，催化剂的碳积累量就会增加。据多年的实战经验，反应系统操作强度变高，压力急剧下降，氢油摩尔比降低，原料油的干点太高，原料组成（N+A）变少的话，催化剂的积碳速度就会增加。影响积碳速率增加的因素还有系统含水量低，催化剂酸性功能强，原料油硫含量高等。

3 连续重整催化剂积碳处理

重整催化剂在运行过程中，活性慢慢下降，积碳是原因之一。在连续重整工艺过程中，由于沉积在催化剂表面的焦炭是催化剂的暂时毒物，为了恢复催化剂的活性，只能对催化剂进行烧焦处理，达到再生的目的。催化剂烧焦是在适宜的温度、压力条件下，用含低氧氮气燃烧催化剂上堆积的炭的过程。正常烧焦过程中，氧气含量必须始终保持为 0.5~1.0%（摩尔）。

3.1 处理方法

美国 UOP 铂重整装置的连续催化剂再生（CCR）段采用超低压技术，在反应段高温、低压条件下，焦炭以更快的速度沉积在催化剂上，重整催化剂的失活速度也就更快。积碳的处理也就变得非常重要。

催化剂中的焦炭燃烧发生在再生塔燃烧区。催化剂进入垂直圆柱外筛和圆锥内筛之间，依靠自身重力向下流动。含有 0.5~1.0%（摩尔）氧气的热再生气径向流向再生器内部。催化剂下移到中部位置，则焦炭燃烧生成二氧化碳和水，放出部分热量。催化剂离开燃烧区时，焦炭则已经被充分燃烧。如果催化剂在燃烧区以下烧焦，放出大量热，会对催化剂和设备内构件造成巨大损害。在正常生产过程中，应选择适当的操作参数并合理控制，以确保所有焦炭燃烧都发生在燃烧区。

3.2 烧焦过程的影响因素

影响催化剂烧焦的主要原因有很多。其中最重要的是催化剂的循环速度、燃烧区的氧含量、待生催化剂的焦炭含量以及燃烧区的气体流量。

3.2.1 催化循环速度

催化剂的循环速率是由催化剂再生控制系统（CRCS）中的催化剂设定值控制的，其可接受工作范围被燃烧区

氧气含量、待生催化剂焦炭含量以及燃烧区气体流量等因素限制。为了保持催化剂的最大活性和维持最大的经济效益，催化剂的循环速度必须小于设计值的 100%。

3.2.2 燃烧区的氧气含量

燃烧区的氧含量是影响催化剂循环的重要因素，通常利用在线氧气分析仪测量并控制燃烧区的氧气含量保持在适宜范围。氧含量的多少对燃烧质量的好坏有很大的影响，甚至于影响整个催化剂再生过程。

如果氧气含量低，催化剂的焦炭就不能保证在燃烧区完全烧焦。如果焦炭燃烧发生在氯化区，会造成氯化区飞温，导致催化剂载体的相变和设备的损坏。而氧气含量过高，则会引起较高的燃烧温度，导致催化剂烧焦，表面积损失大，对催化剂造成无法挽救的后果。同样，烧焦温度过高的话，会损坏再生器内部的部件。为了最大限度地减少高温燃烧对催化剂性能的不利影响，在不牺牲催化剂在燃烧区烧焦的前提下，尽量降低燃烧区的氧气含量。

3.2.3 待生催化焦炭含量

待生催化剂焦炭含量是进料量、产物辛烷值、进料质量、反应器压力、循环氢流量、催化剂循环速率的函数。大多数待生催化剂焦炭的最佳工作范围维持在 3~7%（重量），以确保催化剂的循环速度和寿命在计划内。为了控制待生催化剂焦炭含量合适，必须始终平衡焦炭沉积率和焦炭烧焦率。如果反应器条件发生改变导致焦炭沉积率加快，则必须改变再生的条件来进一步提高焦炭烧焦率，从而达到最佳循环速率。

3.2.4 燃烧区气体流量

在燃烧区，气体流量是不可控制的，通常采用再生冷却器降压法和氧气测定法计算。对于变频再生风机，再生塔筛网干净不堵塞时，燃烧区气体流量为设计值的 100%。但是，在连续再生过程中，燃烧区筛网会因为催化剂碎屑等各种原因逐渐堵塞，这降低了燃烧区的气体流量和燃烧区充分燃烧的可能性。当燃烧区的气体流量减少到燃烧区的筛网洁净时的 90% 时，应该清洁筛网，使其满足烧焦要求。虽然配备了变速器的再生风扇可以弥补减少的流量，但因为堵塞，气体不均匀，焦炭则可能突破障碍进入氯化区。

4 结语

重整催化剂由于含贵金属——铂，价格极其昂贵，除此之外，催化剂活性好坏决定了重整各个产品产率的高低。为了有效的促进连续重整技术的发展，对催化剂性能影响因素进行分析与优化控制是当前的重要任务，实际生产中要针对催化剂积碳速率进行有效的调整，以确保催化剂发挥最佳性能。

参考文献：

- [1] 曹志红, 孙启文, 张宗森, 孙燕. Pt-Re 催化剂重整高温 F-T 合成石脑油的催化性能 [J]. 工业催化, 2016, 24(01): 47-51.