

Iron Poisoning of FCC Catalyst and Its Countermeasures

Changgeng Si

SINOPEC Luoyang Company, Luoyang Henan
Email: scg429@163.com

Received: Mar. 2nd, 2018; accepted: Mar. 17th, 2018; published: Mar. 26th, 2018

Abstract

This paper mainly expounds the phenomenon of iron poisoning in 1# FCC plant, and briefly describes the principle of iron poisoning, and puts forward the countermeasures for the device.

Keywords

FCC, Catalyst, Fe Pollution, Desulphurization and Denitrification

FCC催化剂铁中毒现象及应对措施

司长庚

中国石油化工股份有限公司洛阳分公司, 河南 洛阳
Email: scg429@163.com

收稿日期: 2018年3月2日; 录用日期: 2018年3月17日; 发布日期: 2018年3月26日

摘 要

本文主要阐述了洛阳分公司1#FCC装置催化剂铁中毒的现象, 并简要说明了铁中毒原理, 提出了本装置的应对措施。

关键词

FCC, 催化剂, Fe污染, 脱硫脱硝



1. 引言

FCC 催化原料中金属含量的变化是日常原料监控的重要指标之一，包括 Fe、Ni、V、Ca、Na 等。中石化防焦导则中就指出原料中 Fe + Ni + V + Ca 应不大于 25 mg/kg，一般情况 Ni + V 不大于 15 mg/kg，V 不大于 8 mg/kg，各装置都采用金属钝化剂拟制 Ni、V 的影响。对于 Na 的影响，文献中指出不大于 2 mg/kg，并说明 Na 及 Na、V 的加和污染[1]。对于 Fe 含量目前还没有明确指标，有的人认为 Fe 对催化剂或催化裂化影响较小[2]，有的人认为在掺炼渣油时影响较大[1]。

近些年为提高综合效益，FCC 原料不断重质化，原料性质复杂，Fe 对 FCC 催化剂的污染越来越受到重视。

2. 概述

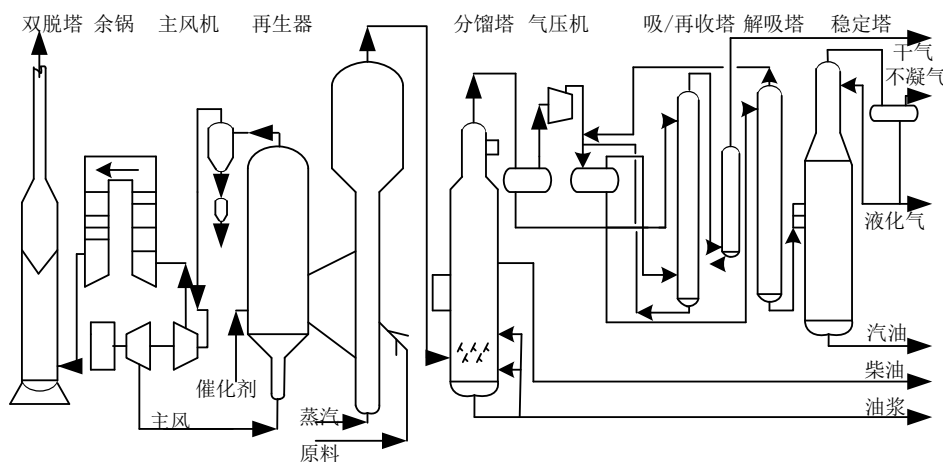
中石化洛阳分公司 1#FCC 装置目前运行规模为 140 万吨/年，原料有加氢蜡油(含 DMO 及焦蜡)、减压渣油和减四线重蜡油，掺渣比(减四线掺渣按 0.25%计)约 18%。反再高低并列式，再生形式为单器、单段完全再生。原则流程图如图 1 所示。

在 2017 年 5 月 30 日发生催化剂铁中毒，对装置掺渣能力及产品分布产生一定影响。

3. 装置铁中毒现象及影响

3.1. 原料 Fe 含量分析有突高情况

我厂原油采用分储分炼，主要根据原油硫含量，组织高、低硫油种混合加工，高硫油种 8 天，低硫油种 3 天。这种模式给原油/原料油等化验分析增加更多的工作量，对各装置原料监控带来难度。在现有的化验频次相对不足情况下，原料油 Fe 含量出现个点突升情况，低点 15 mg/kg 以内，高点 150 mg/kg 左右。参考减渣及减四线 Fe 含量，综合分析原料铁含量出现突升。



注：干气、液化气至气体脱硫；汽油至s-zorb；柴油至加氢；油浆至溶脱

Figure 1. Flow chart of 1#FCC

图 1. 原则流程图

3.2. 再生器密相密度下降

正常期间再生器催化剂总藏量约 200 t, 仪表测量段藏量日常控制 150 ± 10 吨, 密相密度平均约 550 kg/m^3 。铁中毒期间, 藏量指示下降明显, 平均 450 kg/m^3 最低 410 kg/m^3 。根据某国处催化剂厂研究理论认为, 原料中的外加 Fe 在催化剂表面形成氧化铁瘤, 并具有磁性吸附包裹在催化剂表面, 导致催化剂小球间间隙变大, 是密相下降的主要原因。国内资料显示, 铁可在催化剂表面形一层壳, 呈玻璃球状等[1]。

3.3. 再生器稀相密度上升

催化剂 Fe 中毒期间, 再生器旋分器入口处浓度监测值明显上升, 由原 $0\sim 2 \text{ kg/m}^3$ 上升到 $5\sim 7 \text{ kg/m}^3$, 说明稀相出现“场尘现象”。催化剂破碎加大, 出现大量细粉, 四旋废剂回收量增。根据催化剂单耗(跑损)平衡测算, 期间每日再生器侧催化剂跑损增加量应在 1 吨以上。

3.4. 脱硫脱硝废催化剂呈砖红色

烟气携带催化剂粉尘进入双脱塔洗涤后经絮凝排入滤液箱沉淀, 发现废剂颜色由原浅色变成砖红色; 剂量增加, 沉滤液箱切换频率由原 2 次/月增加到 3 次/月, 月增加量约 20 吨。砖红色基本可认为就 Fe_3O_4 所表现出来的。根据该机构理论, 铁瘤磁性相吸也易造成催化剂小球表现碎裂、破损, 破损后的细粉中含有大量铁的氧化物, 这也能更好的解释为什么四旋剂铁含量更高(上万)以及双脱剂量增加、颜色变红, 而再生剂颜色变化不大。

3.5. 产品分布变差

由于催化剂 Fe 中毒对催化剂表面的覆盖包裹及破碎作用, 使的催化剂活性和选择性下降, 主要表现在油浆收率增加 2%, 汽油 + 液化气收率降低 2.5%, 柴油收率略有上升。期间活性由 69 下降到 66, 再生催化剂累积 Fe 含量由 5000 mg/kg 上升到 6000 mg/kg 以上。

3.6. 三旋出入口总压降变小

烟气中细粉含量上升导致烟气流动摩擦增加, 进入三旋入口处烟气压力降低, 最终表现为旋分总压降降低。从监测仪表看到其差压由 15 kPa 下降到 12 kPa , 其变化也与上述再生器密度、稀相密度等趋势变化完全一致。

4. 应对措施

4.1. 加强原油及原料油监控

原油的高、低硫油种混合前对每种原油进行主要指标分析, 根据硫含量组合目标外, 也考虑重金属等影, 避免对电脱盐及催化剂等造成冲击。另外, 罐区罐底油的清罐、倒罐污油尽可能分次均匀渗炼。还应掌握原油输送管道内壁清污信息, 作好应对外加 Fe 的加入。

4.2. 加大催化剂置换

在上游控制来料性质前提下, 加快催化剂补充置换, 减弱对产品分布及旋分器等设备的影响, 缩短异常工况时间。在 Fe 中毒期间, 催化剂单耗由 0.8 kg/t 提高到 1.3 kg/t 以上; 另外补充了占新鲜剂 15%~20% 的重油裂化剂, 改善收率。

4.3. 加大脱硫脱硝塔外排水量, 防止粉尘超标

烟气粉尘携带量大, 加大双脱塔底浆液的外甩量, 其间由 6 t/h 提高到 9 t/h , 同步增加新鲜水的补充,

防止脱后粉尘浓度上升。另外加大外排水絮凝剂用量，开双泵加入絮凝剂，保证了外排净化水澄清。

4.4. 加强四旋卸剂及烟机工况监控

提高四旋卸剂频率，由每周二次变为每周三次；加强烟机入口烟气分析，期间未出现异常指标。

5. 结束语

重金属 Fe 的污染越来越多的受到重视，应作为一项重要监控参数纳入原料的日常管理，对出现以上类似异常时可尽快确定出原因，尽早采取措施。目前存在的问题是有些装置再生剂中 Fe 含量更高但还未出现过类似状况，对于可造成中毒的 Fe 的前身物还需要进一步研究，国外某催化剂研究机构就提出只有形成 γ -FeO 后，才会对催化剂造成这样的影响。

参考文献

- [1] 梁凤印. 催化裂化装置技术手册[M]. 北京: 中石化出版社, 2017.
- [2] 曹汉昌, 郝希仁, 等. 催化裂化工艺计算与技术分析[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org