

# 碳二前加氢催化剂 PEC-21 长周期运行性能分析

梁玉龙<sup>1\*</sup>, 刘轶凡<sup>2</sup>, 张展<sup>3</sup>, 车春霞<sup>1</sup>, 温嵩<sup>1</sup>, 张峰<sup>1</sup>, 苟承莲<sup>1</sup>, 韩伟<sup>1</sup>

(1. 中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心, 甘肃兰州 730060;

2. 中国石油大庆石化分公司化工一厂, 黑龙江大庆 163714;

3. 中国石油兰州石化公司乙烯厂, 甘肃兰州 730060)

**摘要:**考察了中石油自主开发的碳二前加氢催化剂 PEC-21 在大庆石化 270 kt 装置一段反应器 35 个月的运行情况, 并与同周期进口催化剂运行性能进行了对比。工业应用结果表明, PEC-21 催化剂 35 个月平均乙炔转化率 56.7%, 乙烯选择性 94.4%, 提温幅度仅 19℃, 比同周期进口剂低 7.5℃。在 CO 含量 200~1 200  $\mu\text{L/L}$ , 进料量 63.6~78.5 t/h 的波动工况下显示出良好的长周期运行稳定性。

**关键词:**碳二前加氢; 加氢催化剂; 工业试验; 乙炔选择加氢

中图分类号: TQ221.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)10-0216-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.10.045

## Analysis on long-term operation performance of PEC-21 catalyst for front-end hydrogenation of acetylene

LIANG Yu-long<sup>1\*</sup>, LIU Yi-fan<sup>2</sup>, ZHANG Zhan<sup>3</sup>, CHE Chun-xia<sup>1</sup>, WEN He<sup>1</sup>, ZHANG Feng<sup>1</sup>, GOU Ga-lian<sup>1</sup>, HAN Wei<sup>1</sup>

(1. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina Petrochemical Research Institute, Lanzhou 730060, China;

2. No. 1 Chemical Plant, PetroChina Daqing Petrochemical Company, Daqing 163714, China;

3. Ethylene Plant, PetroChina Lanzhou Petroleum Company, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** The catalyst for front-end hydrogenation of acetylene independently developed by PetroChina Company Limited has been operated continuously for 35 months in the 270 kt/a plant of PetroChina Daqing Petrochemical Company, which is compared with the performance of imported catalysts in the same cycle. Industrial application results show that PEC-21 catalyst has given an average acetylene conversion rate of 56.7% in 35 months, an ethylene selectivity of 94.4%, and a temperature increase of only 19℃, which is 7.5℃ lower than that of the imported catalyst in the same cycle. Under the fluctuating operating conditions with a CO content of 200~1 200  $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  and a feeding speed of 63.6~78.5  $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ , it shows good long-term running stability.

**Key words:** front-end hydrogenation of C<sub>2</sub>; hydrogenation catalyst; industrial test; selective hydrogenation of acetylene

乙烯技术是衡量一个国家化工发展水平的重要标志,按照分离流程不同,乙烯装置分为后加氢和前加氢 2 种工艺,随着近年来炼化行业“减油增化”及大型地炼的快速崛起,以乙烷、丙烷为原料的新型裂解工艺纷纷投产上马,2019 年我国乙烯产能达到 2 865 万 t/a,占全球乙烯产能的 15%,成为仅次于美国的第二大乙烯生产国<sup>[1-2]</sup>。蒸汽裂解生产的乙烯中含有 0.2%~2.0% 的微量乙炔,必须降低至  $10^{-6}$  以下才能用于后续聚合等化工生产过程,工业上普遍采用选择加氢的方法进行炔烃的脱除<sup>[3]</sup>。目前使用的乙炔选择加氢催化剂为 Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

催化剂,是乙烯装置的核心技术之一,由于前加氢物料组成复杂、催化剂运行周期长、装置控制手段单一,催化剂开发难度大<sup>[3-5]</sup>,中国石油乙烯装置长期依赖进口催化剂,碳二前加氢催化剂自主技术的开发,有助于提高中国石油乙烯技术的国际竞争力。

中国石油石油化工研究院从 2007 年开始前加氢催化剂的研发工作,2017 年在大庆石化 270 kt/a 装置一段反应器成功进行首次工业应用<sup>[6]</sup>,目前已连续稳定运行 3 年,本文中对催化剂长周期运行性能进行分析,为 PEC-21 催化剂的推广应用提供依据。

收稿日期:2020-06-18;修回日期:2020-07-28

基金项目:中国石油科技管理部项目(2018B-2505)

作者简介:梁玉龙(1980-),男,硕士,高级工程师,主要从事碳二、碳三加氢除炔以及乙苯脱氢催化剂研发,通讯联系人,0931-7982043, liangyulong@petrochina.com.cn。

## 1 工艺流程及催化剂

### 1.1 工艺流程

大庆石化 270 kt/a 装置采用 S&W 前脱丙烷前加氢工艺,流程见图 1。高压脱丙烷塔塔顶采出物经过 5 段压缩后,进入保护剂反应器中脱除微量硫、砷,然后采用低压蒸汽加热至一定温度进入三段串联加氢反应器,在催化剂作用下,将物料中乙炔脱除至  $1 \mu\text{L/L}$ ,用于后续聚合过程。

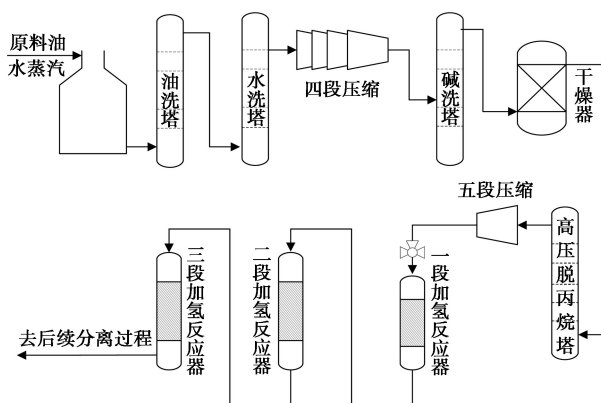


图 1 前脱丙烷前加氢工艺流程

### 1.2 催化剂情况

PEC-21 催化剂外观为蓝灰色小球,采用 Pd-Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  体系,此次工业试验一段反应器装填 PEC-21 催化剂,二、三段采用进口催化剂,单床催化剂装填量  $6 \text{ m}^3$ 。催化剂物性对比如表 1 所示。

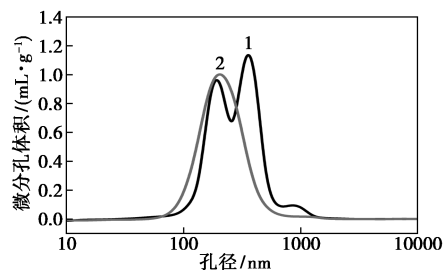
表 1 催化剂物性对比

	PEC-21	进口剂
外观	$\Phi 4.0 \text{ mm}$ 蓝灰色小球	$\Phi 4.0 \text{ mm} \times 4.0 \text{ mm}$ 蓝灰色圆柱
强度/N/粒	>50	>50
比表/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	4~7	4~7
孔容/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	0.30~0.50	0.40~0.45
孔径/nm	250~300	250~350
堆比/ $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.92~1.10	0.95~1.0
活性组分含量/%	Pd:0.03~0.045	Pd:0.03~0.04

经分析,PEC-21 催化剂与进口剂采用相同的 Pd-Ag 体系,活性组分含量相当,催化剂物性也与进口催化剂相当。

采用压汞仪对催化剂孔结构进行对比分析,如图 2 所示,PEC-21 催化剂呈双峰孔分布,大、小孔最可几孔径分别为 550 nm 和 150 nm 左右,这种孔结构保证催化剂具有足够活性比表面的同时,大孔有利于提高物料的传输效率。而进口催化剂为单一

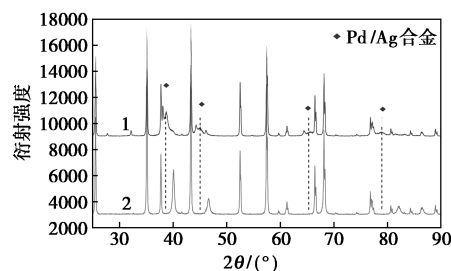
孔分布,最可几孔径约为 300 nm。



1—PEC-21;2—进口剂

图 2 催化剂孔结构对比

对催化剂活性组分晶相进行对比分析,如图 3 所示,PEC-21 催化剂与进口剂最大的区别在于,PEC-21 活性组分 Pd 和助组分 Ag 形成了合金结构,而在进口剂 XRD 谱图没有发现这种晶相。



1—PEC-21;2—进口剂

图 3 催化剂 XRD 对比

## 2 原料组成及工艺条件

大庆石化 270 kt/a 装置裂解料主要为石脑油和尾油,对装置原料组成及工艺情况进行分析统计,见表 2 所示。

表 2 装置反应原料及工艺条件

原料组成						工艺条件	
CO/ ( $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ )	H <sub>2</sub> / %	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / %	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / %	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> / %	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> / %	空速/ h <sup>-1</sup>	压力/ MPa
640	13.2	0.57	40.07	0.22	0.21	4300	3.75

## 3 结果与讨论

### 3.1 整体运行情况

开工以来一段反应器维持较高负荷运行,平均乙炔转化率 56.7%,如图 4 所示,并且整个运行周期乙烯选择性达到 94.4%,反应器运行稳定。从图 5 反应温度变化趋势可以看出,PEC-21 升温速率缓慢,并且没有明显的初活性期,运行 35 个月,提温约  $19^\circ\text{C}$ ,整个周期床层温升平稳,表现出良好抗结焦能

力和长周期运行稳定性。

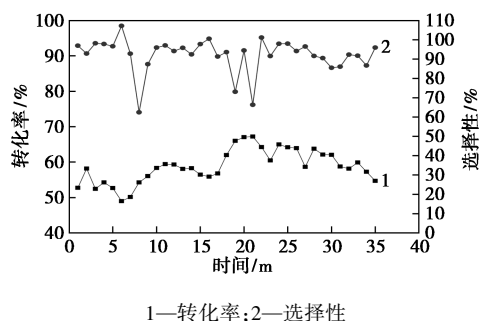


图 4 一反乙炔转化率和乙烯选择性

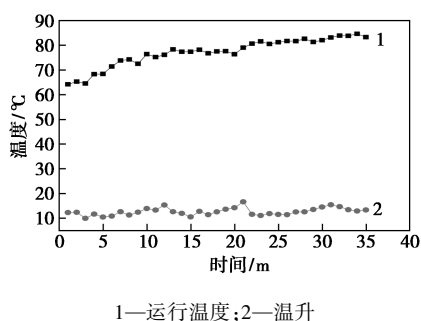


图 5 一反运行温度

在工业装置,稳定性是安全生产的第一要求,碳二前加氢反应器是乙烯前端处理工序,其运行稳定性直接决定整个乙烯装置的运行情况。

### 3.2 PEC-21 空速适应性分析

工业装置通常采用多台裂解炉切换操作,因此投料量波动较大,对催化剂空速适应性具有很高要求。从图 6 可以看出,大庆石化本周期操作投料量基本分为 3 个阶段,第一阶段在较低投料量下运行,经统计平均投料量 63.6 t/h,第二阶段平均投料量 71.0 t/h,第三阶段平均投料量 78.5 t/h,并且阶段波动较大,结合图 3 运行温度情况,在进料量波动较大情况下,乙炔转化率维持稳定水平,说明催化剂具有较好的空速适应性。

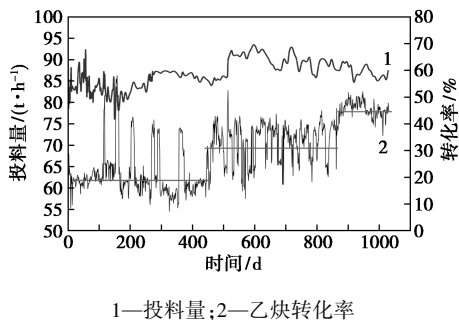


图 6 乙炔转化率随进料量变化情况

### 3.3 PEC-21 对 CO 适应性分析

对于前加氢工艺,原料中的 CO 含量对催化剂

活性有非常大的影响,CO 会抑制催化剂加氢活性,CO 含量过高会造成加氢产品炔烃超标,CO 含量过低,会造成过度加氢,导致反应器“飞温”。工业装置通常通过裂解炉注硫钝化控制裂解深度,注硫的不稳定性造成物料中 CO 含量波动,装置最高 CO 含量达到 1 200  $\mu\text{L/L}$ ,最低仅为 200  $\mu\text{L/L}$ ,见图 7。

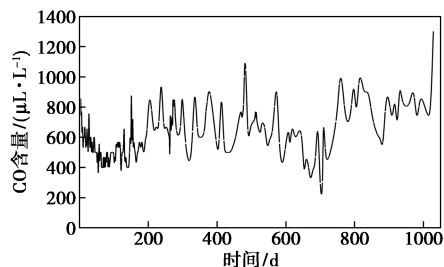


图 7 CO 含量变化情况

CO 含量波动往往发生在裂解炉切换过程,对“切炉”短时间内物料 CO 变化与装置稳定性进行深入分析,如图 8~图 11。

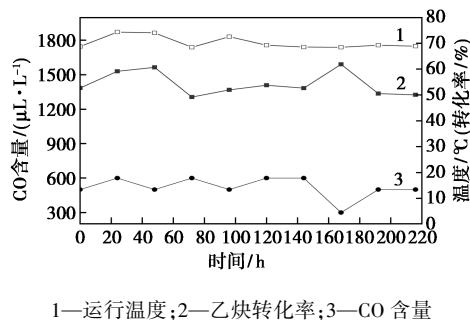


图 8 CO 突降对转化率的影响

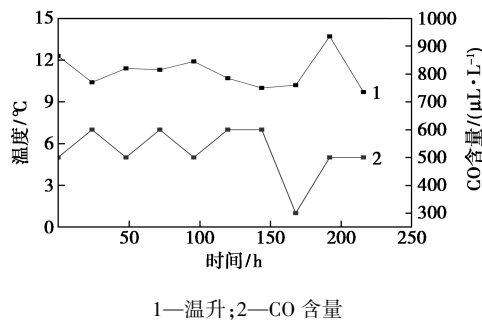


图 9 CO 突降对温升的影响

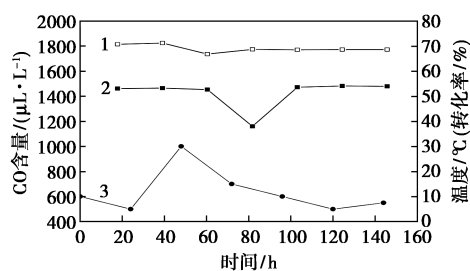
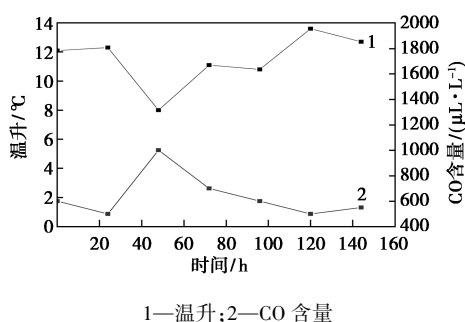


图 10 CO 突升对转化率的影响



1—温升;2—CO含量

图 11 CO 突升对温升的影响

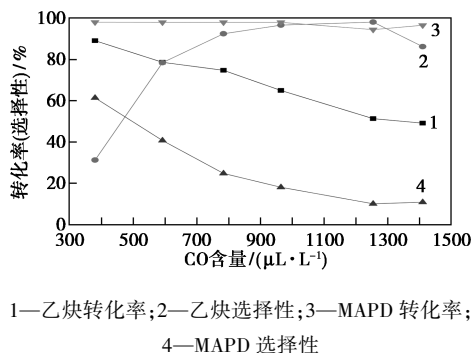
如图 8 所示,维持反应器入口温度稳定,当 CO 含量从 600  $\mu\text{L}/\text{L}$  突降至 300  $\mu\text{L}/\text{L}$  时,一段反应器乙炔转化率相应从 52.6% 升高至 61.8%,当 CO 含量稳定后,乙炔转化率恢复正常。从图 9 可以看出,CO 含量降低引起乙炔转化率升高,床层温升升高 3.5 $^{\circ}\text{C}$ ,但时间略有延迟。

从图 10、图 11 可知,保持入口温度不变,当 CO 含量从 500  $\mu\text{L}/\text{L}$  突然升高至 1 000  $\mu\text{L}/\text{L}$  时,一段反应器乙炔转化率相应从 52.5% 降至 38.0%,当 CO 含量稳定后,乙炔转化率快速恢复正常。CO 含量升高引起乙炔转化率降低,床层温升降低 4.3 $^{\circ}\text{C}$ ,CO 含量恢复正常后温升恢复正常。

以上分析可知,催化剂加氢活性与 CO 浓度密切相关,在裂解炉切换或者注硫量波动时,应该密切观察来料 CO 浓度变化,及时进行反应温度调控,避免出现“漏炔”或者“飞温”。另外可以看出,PEC-21 催化剂具有良好 CO 适应能力,在 200~1 200  $\mu\text{L}/\text{L}$  范围内均能满足装置加氢需求,另外对 CO 含量突变具有良好的适应能力。

### 3.4 CO 对 PEC-21 催化剂性能影响分析

工业装置中 CO 含量变化较大,为准确表述 CO 对催化剂性能影响,在 350 mL 侧线装置进行了模拟试验,结果见图 12 所示。



1—乙炔转化率;2—乙炔选择性;3—MAPD 转化率;4—MAPD 选择性

图 12 CO 变化对催化剂性能的影响

从图 12 可知,催化剂加氢活性与物料 CO 含量

呈反比关系,CO 含量升高,催化剂乙炔和 MAPD 加氢活性降低,对数据进行拟合发现,催化剂乙炔加氢活性与 CO 含量呈良好的线性关系,对 MAPD 加氢活性与 CO 含量呈二次曲线。

CO 含量与催化剂乙炔加氢活性:

$$X_{\text{C}_2\text{H}_2} = -0.04C_{\text{CO}} + 103.9 \quad R^2 = 0.987 \quad (1)$$

式中, $X_{\text{C}_2\text{H}_2}$  为催化剂乙炔转化率,%; $C_{\text{CO}}$  为物料中 CO 含量, $\mu\text{L}/\text{L}$ 。

CO 含量与催化剂 MAPD 加氢活性:

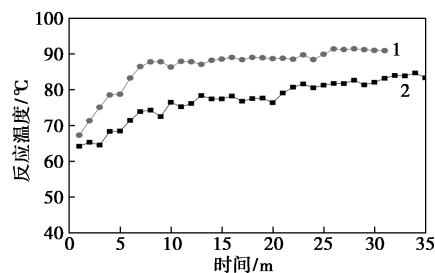
$$X_{\text{MAPD}} = 6 \times 10^{-5} C_{\text{CO}}^2 - 0.158 C_{\text{CO}} + 112.73 \quad R^2 = 0.9983 \quad (2)$$

式中, $X_{\text{MAPD}}$  为催化剂 MAPD 转化率,%; $C_{\text{CO}}$  为物料中 CO 含量, $\mu\text{L}/\text{L}$ 。

在 CO 含量变化时,可以采用以上关系式对加氢活性进行预判,指导温度调整。

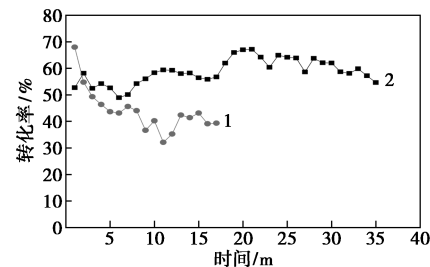
### 3.5 同周期与进口剂对比

上周期该装置一段反应器采用进口催化剂,与本周期 PEC-21 运行情况进行对比。从图 13 可以看出,PEC-21 催化剂起始温度为 64.2 $^{\circ}\text{C}$ ,进口催化剂起始温度为 67.3 $^{\circ}\text{C}$ ,略高于 PEC-21,另外从提温趋势可以看出,进口催化剂具有明显的快速衰减期,运行 7 个月内提温速率较快,后续进入稳定期;PEC-21 催化剂没有明显的初活性期,入口温度呈线性变化,与进口剂有明显区别。从图 14 可以看出,PEC-21 催化剂乙炔转化率更为稳定,统计平均乙炔转化率 56.7%,进口催化剂在初活性期出现较



1—PEC-21;2—进口剂

图 13 与进口剂反应温度对比



1—PEC-21;2—进口剂

图 14 与进口剂乙炔转化率对比

为明显的活性衰减,全周期乙炔转化率 43.8%。

乙炔选择加氢过程中,部分 MAPD 也会加氢转化为丙烯,MAPD 加氢放热会提高床层温升,转化率过高将会发生出口温度“高限”报警,导致装置连锁停车,不利于装置的长周期稳定运行。从图 15 可以看出,进口催化剂初始 MAPD 转化率高达 50%~60%,进入稳定期后 MAPD 转化率达到 20%左右,PEC-21 对 MAPD 加氢活性较弱,并且转化率比较稳定,平均约为 10%,最高转化率 20%左右,更有利于催化剂长周期运行。

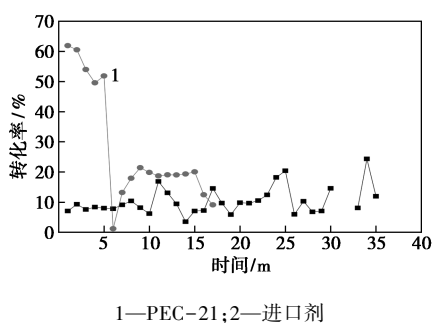


图 15 与进口剂 MAPD 转化率对比

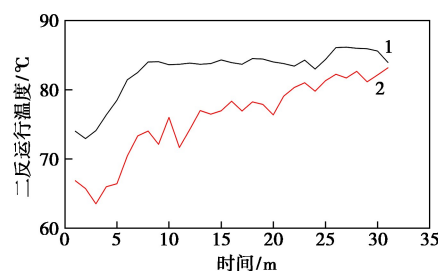
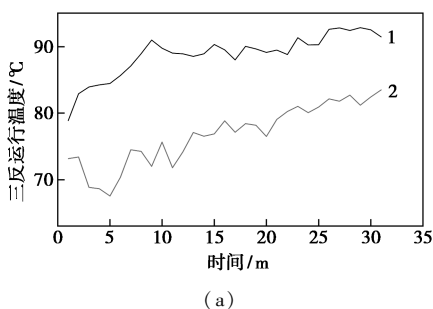
### 3.6 串联运行情况

2 个周期三段反应器负荷分配具有明显不同,本周期一反负荷较高,比上周期高 13%,本周期一反 PEC-21 加氢性能更加优越,相应二反负荷降低了 9%,如表 3 所示。

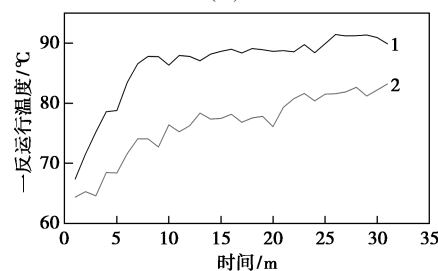
表 3 不同周期反应器除炔负荷分配对比 %

	一反除炔负荷	二反除炔负荷	三反除炔负荷
上周期	43.8	50.3	5.9
本周期	56.7	41.4	4.57

对本周期和上周期三段反应器运行温度进行对比,如图 16 所示,本周期 3 个反应器运行温度均低于上周期运行温度,除却催化剂性能提升,也有可能是由于一反除炔负荷提高,二、三反除炔负荷相对降低,催化剂失活减慢,这对装置长周期运行非常有利。同时可以看出,PEC-21 催化剂与进口剂可以配合使用,具有良好的兼容性。



(b)



(c)

1—上周期;2—本周期

图 16 不同运行周期反应器操作温度对比

## 4 结论

(1) PEC-21 催化剂在大庆石化 270 kt/a 装置一段反应器稳定运行 35 个月,平均乙炔转化率 56.7%,比进口剂高 13%,乙烯选择性达到 94.4%,表现出优异的除炔活性和烯烃选择性。

(2) PEC-21 具有优异的抗空速适应性,在高、中、低空速下,除炔负荷稳定,同时催化剂表现出优异的抗 CO 波动性能,在 CO 含量 200~1 200  $\mu\text{L/L}$  范围内,催化剂加氢性能稳定,并且具有良好的抗 CO 突变能力。

(3) PEC-21 催化剂不存在明显的诱导期,活性稳定释放,同周期提温幅度比进口剂约低 7.5 $^{\circ}\text{C}$ ,表现出优异的抗结焦能力,有助于装置的长周期运行稳定性。

## 参考文献

- [1] 王红秋.未来五年我国乙烯产能将快速增长[J].中国石化,2020,(1):29-31.
- [2] 李振宇,王红秋,黄格省,等.我国乙烯生产工艺现状与发展趋势分析[J].化工进展,2017,36(3):767-773.
- [3] Maryam Takht Ravanchi, Saeed Sahebdelfar, Samane Komeili. Acetylene selective hydrogenation: A technical review on catalytic aspects [J]. Rev Chem Eng, 2018, 34(2): 215-237.
- [4] 古红星,张乐,张勇,等.CO 波动对碳二前加氢反应的影响及应对措施[J].乙烯工业,2017,29(4):24-28.
- [5] Pei Guangxian, Liu Xiaoyan, Yang Xiaofeng, et al. Performance of Cu-alloyed Pd single-atom catalyst for semihydrogenation of acetylene under simulated front-end conditions [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(2): 1491-1500.
- [6] 梁玉龙,张宝忠,李保江,等.国产 PEC-21 前加氢催化剂在大庆石化的工业应用[J].石油化工,2018,47(2):192-196. ■