

# 新型苯预处理钌脱硫催化剂的工业化使用

葛 昕, 常钊芳\*

(阳煤集团太原化工新材料有限公司, 山西 太原 030400)

**摘要:**环己烯水合法是制备己内酰胺的主流工艺路线,其中环己烯通常由苯加氢生成,苯中微量的硫可能会导致苯加氢钌催化剂中毒,影响催化剂寿命。提出了一种新的苯预处理脱硫催化剂装填方案,对比了钌脱硫催化剂和钯脱硫催化剂的运行数据,介绍了钌脱硫催化剂的再生方案,总结和展望了目前钌脱硫催化剂的研究现状和发展方向。

**关键词:**噻吩; 脱硫催化剂; 钌

**中图分类号:** TQ063

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)07-0228-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.07.046

## Industrialization experience of ruthenium desulfurization catalyst in benzene pretreatment

GE Xin, CHANG Fang-fang\*

(Taiyuan Novel Chemical Materials Co., Ltd., Yangquan Coal Industry (Group) Co., Ltd., Taiyuan 030400, China)

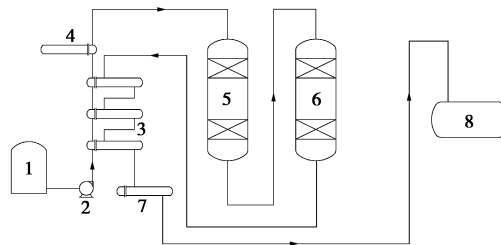
**Abstract:** Cyclohexene hydration is the mainstream process for the preparation of caprolactam, in which cyclohexene is made by hydrogenation of benzene. Trace sulfur in benzene may lead to poisoning of ruthenium catalyst for hydrogenation of benzene and affect the catalyst lifespan. A new packing scheme for benzene pretreatment desulfurization catalyst is proposed. The operating data of ruthenium desulfurization catalyst and palladium desulfurization catalyst are compared, and the regeneration scheme for ruthenium desulfurization catalyst is introduced. Current research status and development direction of ruthenium desulfurization catalyst are summarized and prospected.

**Key words:** thiophene; desulfurization catalyst; ruthenium

环己烯水合法和环己烷氧化法是我国目前己内酰胺工业中制备环己醇/酮的 2 种主流方法,其中环己烯水合法由于工艺路线安全可靠、碳收率高(99%以上)、无废弃物和环境污染,成为近年来己内酰胺工业的主流路线。目前国内建成或在建的己内酰胺项目产能已超过 700 万 t/a。采用旭化成环己烯水合法技术的超过 300 万 t/a<sup>[1]</sup>,环己烯水合法以苯为原料,在钌催化剂作用下,苯部分加氢生成环己烯。由于钌催化剂对硫化物特别敏感,苯中微量的硫可导致苯加氢钌催化剂中毒,影响催化剂寿命。工艺要求加氢反应所使用的苯中总硫、噻吩小于质量分数  $0.01 \times 10^{-6}$ 。尽管脱除焦化苯中硫化物的方法进展迅速,但目前原料焦化苯中总硫、噻吩的质量分数可分别控制在  $0.2 \times 10^{-6}$  以及  $0.06 \times 10^{-6}$  以下。为了保护加氢反应顺利进行,设置了用于脱除原料苯中总硫和噻吩的苯预处理单元。

### 1 环己醇酮装置苯预处理流程

苯预处理单元流程见图 1,主要由苯预处理器及相关的换热设备构成,苯预处理器共计 2 台,为固定床反应器,装填有两段催化剂,上段是氧化铝吸附剂,下段是脱硫催化剂。原料苯在苯预处理蒸汽加热器中由中压蒸汽加热至 150℃ 后进入苯预处理



1—苯缓冲罐; 2—苯输送泵; 3—苯预处理进料换热器;  
4—苯预处理蒸汽加热器; 5—苯预处理器 A; 6—苯预处理器 B;  
7—苯预处理冷却器; 8—苯接收器

图 1 苯预处理单元流程

收稿日期: 2020-07-21; 修回日期: 2021-05-02

作者简介: 葛昕(1986-),男,硕士,工程师,研究方向为石油化工及材料化工,xyz72313@gmail.com; 常钊芳(1983-),男,硕士,高级工程师,研究方向为石油化工及材料化工,通讯联系人, islandnet@163.com。

器,先经氧化铝吸附剂预脱硫,脱除除噻吩外的硫化物,再经脱硫催化剂脱除噻吩,使苯中的总硫和噻吩降至检不出。脱硫的操作压力要维持在 0.8 MPa 以保障苯在 150℃ 的条件下不沸腾。脱硫的苯经过热交换后通过苯预处理冷却器冷却至 50℃ 后进入苯接收器,作为部分加氢反应的原料使用。

## 2 新型苯预处理钨脱硫催化剂的装填

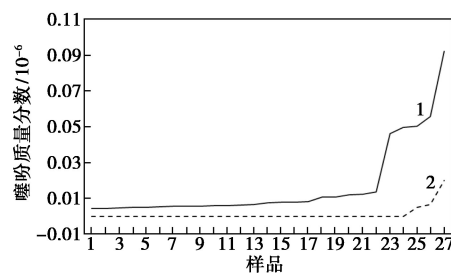
苯脱硫催化剂原为日本 NE 公司生产,价格昂贵,大大增加了石油化工企业的苯精制生产成本。后经国产化的钨催化剂,采用特殊方法浸渍钨,使得钨金属粒径小且分布均匀,呈蛋壳型分布在载体的外表面,提高了对苯中噻吩的吸附能力<sup>[2-3]</sup>。硫容达到 0.8 g/kg 以上,脱硫性能达到并优于日本进口催化剂水平。但由于金属钨价格较高,存在一次性投入大、占用资金成本较高的问题。2015 年左右,国内相继开发出了以金属钨为主要成分的新型脱硫催化剂,并进行了小试及中试试验,该脱硫催化剂以钨的有机金属化合物为活性组分前驱体,负载于氧化铝载体上,经干燥、焙烧活化制成,该催化剂价格低,性价比高,更具有市场竞争力。

经过前期调研,认为该催化剂在小试和中试中表现出了可以确定的对噻吩的吸附能力。同时根据原料苯中的总硫和噻吩主要在串联使用的前一台苯预处理器中脱除,后一台苯预处理器用以在前一台苯预处理器中催化剂对硫化物及噻吩吸附失效后,继续吸附原料苯中的硫化物及噻吩的保安作用。因此决定采用新型钨脱硫催化剂,按照 2 台串联预处理器的第一台脱硫塔内装填钨脱硫剂,后一台保安塔内装填已成功工业化的钨系脱硫剂的方案,有效地降低了项目存在的潜在风险。

## 3 新型苯预处理钨脱硫催化剂的使用

本项目投产后,在一定时间内,采购的原料苯的噻吩质量分数在  $0.03 \times 10^{-6}$  左右,经过苯预处理器处理后的苯中噻吩质量分数处于检不出的状态。在适当提高原料苯中噻吩质量分数的过程中发现,在噻吩质量分数低于  $0.06 \times 10^{-6}$  时,钨脱硫催化剂基本也可以满足将噻吩处理至检不出的要求。但在噻吩质量分数进一步提高后,钨脱硫催化剂的能力则无法达到预处理工艺的要求,特别是在苯中噻吩质量分数达到  $0.1 \times 10^{-6}$  以上时,会在处理后仍有  $0.02 \times 10^{-6}$  左右的噻吩残留。钨脱硫催化剂对不同

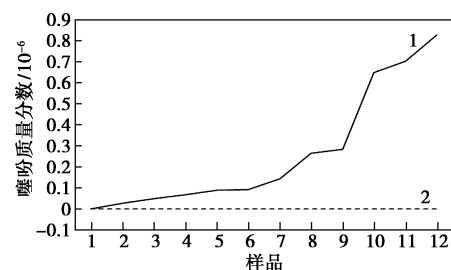
噻吩浓度的原料苯处理效果见图 2。



1—原料苯中噻吩质量分数;  
2—经过钨脱硫催化剂后的噻吩质量分数

图 2 钨脱硫催化剂对不同噻吩浓度的原料苯处理效果

钨脱硫催化剂对噻吩吸附的性能如图 3 所示,在采用的原料苯浓度逐步增加的过程中,经过第一台苯预处理器处理后的苯中噻吩质量分数在原料苯浓度低于  $0.05 \times 10^{-6}$  时,处理后的苯中噻吩浓度检不出;在原料苯中噻吩质量分数在  $0.06 \times 10^{-6}$  以下时,处理后的苯中噻吩浓度可以检出,但仍然不会对苯部分加氢催化剂的活性造成太大影响,原料苯中的噻吩质量分数接近  $0.1 \times 10^{-6}$  时,经过处理后的苯中噻吩质量分数达到  $0.02 \times 10^{-6}$ 。此时的苯预处理器发生了穿透。



1—原料苯中噻吩质量分数;  
2—经过钨脱硫催化剂后的噻吩质量分数

图 3 钨脱硫催化剂对不同噻吩浓度的原料苯处理效果

对比可见,钨脱硫催化剂的噻吩处理能力相对于钨脱硫催化剂的吸附能力要高,在原料苯中噻吩质量分数在  $0.8 \times 10^{-6}$  时仍能保证处理后的苯中检测不出噻吩。可以看出,钨脱硫催化剂的抗冲击能力优于钨脱硫催化剂。值得注意的是,钨脱硫催化剂在进料苯中噻吩质量分数提高时,操作条件并无明显的变化,而钨脱硫催化剂在进料苯中噻吩质量分数提高时,操作温度发生了一定程度的降低,温度的变化也在侧面印证了 2 种脱硫催化剂脱硫机理存在一定差异。

#### 4 新型苯预处理钨脱硫催化剂的再生

在苯中噻吩质量分数低于  $0.06 \times 10^{-6}$  的情况下,理论上目前的钨脱硫催化剂在 10 万 t 环己醇酮装置的使用寿命约为 1 a,约可处理 11 万 t 苯,实际情况原料的进苯量为 8.64 万 t,噻吩质量分数在  $0.03 \times 10^{-6}$  左右。以此计算该催化剂的硫容应在  $0.06 \text{ g/kg}$  左右,低于目前钨催化剂的性能。但钨脱硫催化剂在使用到期后可以再生,并延长 2 个月左右的使用寿命。具体再生方案为采用蒸汽除油、氮气置换、氢气还原的方案,具体如下。

##### (1) 停车时采用循环降温

先停止反应器入口预热(停止苯加热),切断原料苯进料。通过循环对苯预处理器降温,反应器温度降到  $50^\circ\text{C}$  以下后方可停止循环,排出循环油。

##### (2) 蒸汽除油

用中压蒸汽对苯预处理器进行吹扫,塔顶放空进入火炬系统。注意调节蒸汽流量,使反应器床层温度达到  $170 \sim 180^\circ\text{C}$ ,吹净催化剂上的苯残留物,取样分析放空蒸汽中苯体积分数降至  $0.5\%$  以下,无苯气味时,停止通蒸汽。

##### (3) 氮气置换

蒸汽除油结束后需用氮气置换系统,用常温氮气继续吹扫,起降温和脱除部分水分、油及微量氧作用。直至苯预处理器出口氮气中苯体积分数小于  $0.1\%$ 。水体积分数小于  $0.2\%$ 、氧小于  $0.1\%$ ,反应器床层温度降至  $50^\circ\text{C}$ 。

##### (4) 氢气还原

缓慢通入氢气,控制升温速度小于  $10^\circ\text{C/h}$ ,根据反应器床层温升情况(温升应小于  $20^\circ\text{C}$ ),减少或增大氢气进入量。直到切断氮气后,反应器床层无温升。增大氢气流量,反应器出口温度  $110 \sim 130^\circ\text{C}$  后,恒温  $36 \sim 48 \text{ h}$ ,并每隔  $4 \text{ h}$  对排放尾气取样分析,水体积分数小于  $0.2\%$ ,进出塔氢气纯度一样时还原结束,停止进氢气。

##### (5) 氮气降温

还原过程结束后,通氮气降温,同时置换氢气。

当反应器温度降至  $50^\circ\text{C}$  以下,水体积分数小于  $0.2\%$ 、氢小于  $0.1\%$ 、苯小于  $0.1\%$  后,置换合格。保持氮气压力  $0.1 \sim 0.3 \text{ MPa}$  待开车。

经过再生后的钨脱硫催化剂在正常工况下,恢复了噻吩的脱除能力,但在使用 2 个月后再次穿透。而失效后的钨脱硫催化剂经过上述方案再生后,脱硫能力的恢复并不如钨系脱硫剂显著,也再次证明了 2 种脱硫催化剂脱硫机理应该是不同的。

#### 5 结论与展望

从目前来看,钨脱硫催化剂的性能相对于钨催化剂还有一定的差距,但由于其研究尚处于起步阶段,虽然根据目前掌握的理论认为钨脱硫催化剂穿透的主要原因为其对于噻吩吸附的选择性不如钨脱硫催化剂。根据使用及再生情况也可以看出,2 种脱硫催化剂的脱硫过程还有待进一步的研究。但钨金属在成本上的优势也是在化工生产经营过程中不容忽视的,虽然研究初期钨金属价格与钨金属价格与现今相比已产生了较大的变化,但考虑到目前钨金属的高位价格,开车资金的投入相当巨大,钨脱硫催化剂仍然在成本控制上有不小的优势,而 2 台串联预处理器的第一台脱硫塔内装填钨脱硫剂,后一台保安塔内装填已成功工业化的钨系脱硫剂的方案则具有较为经济、可靠的应用前景。在此基础上通过严格控制原料苯质量指标,达到较长时间运行的目的。

同时对于目前钨脱硫催化剂的可再生以延长使用寿命的情况,可以通过进一步的研究以提高再生效果,或改进工艺路线,通过反复再生延长使用时间,也有待进一步的研究。

#### 参考文献

- [1] 王晨.环己醇和环己酮生产现状概述[J].山西化工,2013,33(2):34-37.
- [2] 姜洋,李倩,李熙,等.Pd-Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附剂的制备及其苯吸附脱硫性能研究[J].燕山大学学报,2019,43(1):87-94.
- [3] Vit Z, Kmentova H, Kaluza L, et al. Effect of preparation of Pd and Pd-Pt catalysts from acid leached silica-alumina on their activity in HDS of thiophene and benzothiophene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 108/109: 152-160. ■