

裂解汽油一段加氢镍基催化剂 在国内大型乙烯的工业应用

胡晓丽^{1*}, 孙利民¹, 马好文¹, 梁顺琴¹, 管信泽², 刘德华³

(1. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060; 2. 中国石油抚顺石化公司, 辽宁 抚顺 113014; 3. 中国石油四川石化有限责任公司, 四川 彭州 611900)

摘要:介绍了一种自主研发的预还原-钝化-预硫化型裂解汽油一段镍基 LY-2008 催化剂, 及其制备和器外硫化工艺研究。该催化剂在抚顺石化和四川石化新建的 80 万 t/a 乙烯装置首次工业应用情况表明, 催化剂具有优异的加氢和抗砷中毒能力。这标志着国产镍基催化剂在大型乙烯配套裂解汽油加氢装置工业应用迈出了坚实的一步, 为实现 LY-2008 催化剂大规模的推广应用奠定了良好的基础。

关键词:裂解汽油; 加氢; 镍基催化剂; 预还原-钝化-预硫化

中图分类号: TQ221.23

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0162-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.038

The industrial application of nickel-based catalyst for pyrolysis gasoline first stage hydrogenation in domestic large scale ethylene cracker

HU Xiao-li*, SUN Li-min, MA Hao-wen, LIANG Shun-qin, GUAN Xin-ze, LIU De-hua

(1. PetroChina Lanzhou Petrochemical Research Center, Lanzhou 730060, China; 2. PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113014, China; 3. PetroChina Sichuan Petrochemical Company, Pengzhou 611900, China)

Abstract: This paper introduces a self-developed prereduction-passivation-presulfuration pyrolysis gasoline first stage hydrogenation LY-2008 catalyst, its preparation and external pre-sulfuration process. The results of its first time application on the new 800 kt/a ethylene plant in PetroChina Sichuan Petrochemical Company show that this catalyst has excellent hydrogenation ability and arsenic poisoning resistance. This marks China-made nickel catalyst has taken a big step forward in the application of the matched pyrolysis gasoline hydrogenation facility in large scale ethylene cracker, which lays a good foundation to achieve wider application of LY-2008 catalyst.

Key words: pyrolysis gasoline; hydrogenation; nickel-based catalyst; pre reduction-passivation-presulfuration

裂解汽油一段加氢催化剂主要有贵金属钯基催化剂和非贵金属镍基催化剂 2 种。贵金属催化剂具有启动温度低、加氢活性高的优点, 但由于钯的 d 轨道容易与原料中微量杂质砷化合物键合, 导致催化剂易中毒而失活^[1-2]。而非贵金属镍基催化剂具有一定的容砷、抗胶质能力, 对原料具有更加优异的适应性^[3-4]。同时镍基催化剂具有明显的价格优势, 成为近年来新建大型乙烯厂家的首选, 相比钯基催化剂, 国内市场份额在不断攀升。

目前, 进入我国市场的进口裂解汽油一段加氢镍基催化剂主要包括英国 JM 公司的 HTC-200/400 和 CRI-Kataleuna 公司 KL6660-TL 2.5, 代表了国际领先水平。中国石油兰州化工研究中心经过多年的研究, 开发出了高性能的镍基催化剂 LY-2008, 预还原态 LY-2008 催化剂已先后在独山子石化 22 万 t/a

乙烯、辽阳石化 20 万 t/a 乙烯等小乙烯成功实现了工业应用, 为生产企业创造了良好的经济和社会效益。

抚顺石化和四川石化 80 万 t/a 乙烯的裂解汽油加氢装置均采用 AXENS 公司 PGHU 的两段加氢技术, 有前脱碳五后加氢、前脱碳五碳九后加氢和全馏分加氢 3 种流程设计, 在一段对裂解汽油馏分进行双烯烃加氢, 然后进行二段单烯烃加氢使之饱和, 并脱除其中的有机硫、氧、氮后, 为芳烃抽提装置提供原料。四川石化和抚顺石化为近几年新建的大型乙烯装置, 虽然 LY-2008 催化剂在小型乙烯开工方面积累了丰富的经验, 但是尚无在大乙烯工业应用业绩。同时抚顺石化和四川石化不具备器内硫化条件, 为适应厂家实际装置和工况, 提供四川石化和抚顺石化催化剂形态为预还原-钝化-预硫化型催化

收稿日期: 2016-11-03; 修回日期: 2017-03-09

作者简介: 胡晓丽(1981-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为裂解汽油加氢催化剂研发及应用, 通讯联系人, 0931-7982787, huxiaoli6@petrochina.com.cn。

剂,目前没有工业装置上的应用经验。

1 装置工艺流程及原料组成

1.1 装置工艺流程

目前抚顺石化装置采用的是前脱碳五碳九后加氢流程,为 $C_6 \sim C_8$ 馏分加氢。前脱碳五碳九是在物料进一段加氢反应器之前,先脱除掉碳五、碳九,然后进行一、二段加氢,汽油加氢部分的操作弹性是 40% ~ 130%。装置一开一备,采用上下两段装填。四川石化装置采用的是全馏分加氢流程,即 $C_5 \sim C_9$ 馏分加氢,一段加氢部分的操作弹性是 60% ~ 120%,一开一备,采用上下两段装填。裂解汽油一段加氢具体情况见表 1。

表 1 裂解汽油一段加氢装置情况概述

厂家	乙烯规模/ ($10^4 t \cdot a^{-1}$)	装置情况	首装催化剂	
			R-1801A	A1801S
四川石化	80	一开一备	HTC-200	LY-2008
抚顺石化	80	一开一备	KL6660-TL 2.5	LY-2008

1.2 原料组成及特点

抚顺石化一段进口原料性质见表 2,四川石化一段进口原料性质见表 3。四川石化裂解汽油原料含有约 35% 的碳五和碳九馏分,这部分物料相对处理难度大。

表 2 抚顺石化一段进口原料性质

溴价/ [$g \cdot (100 g)^{-1}$]	双烯/ [$g \cdot (100 g)^{-1}$]	水/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	硫/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	砷/ ($\mu g \cdot kg^{-1}$)
<40	~12	<180	<100	<100

表 3 四川石化一段进口原料性质

溴价/ [$g \cdot (100 g)^{-1}$]	苯乙烯/ %	水/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	胶质/ [$mg \cdot (100 mL)^{-1}$]	硫/ ($mg \cdot kg^{-1}$)
<80	~5	浮动大	≤ 30	<500

2 催化剂的制备及器外预硫化工艺

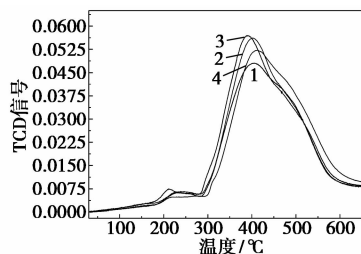
2.1 催化剂制备

裂解汽油一段镍基加氢催化剂 LY-2008 的制备采用等体积浸渍法,即在一定条件下将金属组分前驱体与配合物一起配制成溶液,浸渍在已成型的载体上,经干燥、焙烧制得催化剂^[5-8]。成品催化剂物性参数见表 4。

表 4 LY-2008 催化剂参数指标

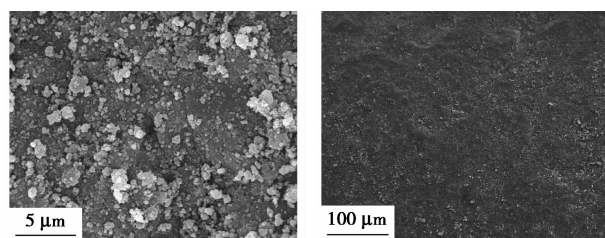
项目	技术要求
外观	黑色三叶草条
镍的质量分数/%	≥ 12.0
外径/mm	1.8 ~ 2.2
堆密度/($g \cdot mL^{-1}$)	0.65 ~ 0.85
径向抗压碎/($N \cdot cm^{-1}$)	≥ 70
比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	80 ~ 120

LY-2008 催化剂在开发的过程中,添加碱金属和 Mo、Zn、Cu 等元素的一种或多种作为助剂,从而改善催化剂的酸性和酸类型及活性组分镍原子周围的电子云密度,同时有利于活性组分的分散和还原。从图 1 催化剂的 TPR 曲线可以看出,加入不同种类助剂,均只在 400℃ 左右出现明显的还原峰。此温度范围对应的还原峰为与载体具有相互作用,并以高分散状态存在 NiO 还原峰。说明该工艺流程制备的催化剂均具有优异的还原性能和高度分散型,其中又以同时加入助剂 A 和 B 为最优。最终制备的催化剂表面致密、分布均匀,SEM 和 TEM 如图 2。



1—助剂 A + B; 2—助剂 A; 3—助剂 B; 4—助剂 C

图 1 加入不同助剂的 TPR 谱图



(a) SEM

(b) TEM

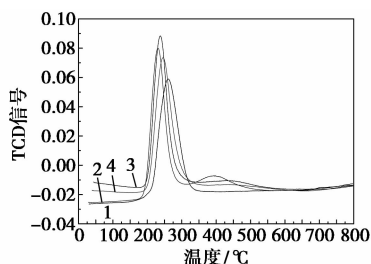
图 2 催化剂的 SEM、TEM 图

2.2 器外预硫化工艺

为了适应厂家不能对催化剂进行器内硫化的工艺要求,预还原-钝化-预硫化型 LY-2008 催化剂应运而生,该型催化剂拥有开工周期短、工艺操作简便等优点。开发出了符合工业装置需要的预还原-钝化-预硫化型 LY-2008 催化剂,采用一步喷淋法对

预还原-钝化态催化剂进行硫化,对有机多硫化物的加入量进行了考察,并完成放大生产和工业评价。

图 3 给出了不同有机多硫化物加入量对催化剂还原性能的影响。预还原-钝化态 LY-2008 催化剂只有 1 个还原峰;有机多硫化物硫化后催化剂有 2 个还原峰,谱图中新增还原峰为硫化镍的还原峰,且随硫的增加,还原峰面积呈增大趋势,温度呈减小趋势。



1—上硫量 0%; 2—上硫量 0.6%; 3—上硫量 1.2%;
4—上硫量 1.8%

图 3 不同载硫量催化剂 TPR 谱图

分别对预还原-钝化态催化剂和载硫量为 1.2% 催化剂进行性能评价,催化剂评价在 500 mL 绝热装置上进行,该装置为平行 2 套反应器,一套反应器装填预还原-钝化态 LY-2008 催化剂,另一套装填载硫量为 1.2% 催化剂。催化剂装填体积均为 100 mL。先在 150℃ 还原,然后采用石脑油 50℃ 润湿 2 h,具体评价结果见表 5。投油过程中床层最高温升有明显改善,同时运行稳定后一段时间,产品双烯平均值相当。

表 5 载硫、不载硫催化剂对比评价结果

项目	产品双烯值/[g·(100 g) ⁻¹]	投油温升/℃
未载硫	1.12	87
载硫量 1.2%	1.14	54

采用有机多硫化物对催化剂进行硫化,喷淋载硫,将硫化剂填充到催化剂的空隙中或结合到催化剂的活性金属组分上。装入反应器后用氢气或者氢气和油进行梯度升温,可在一个较宽的范围内,缓慢地“逐步释放”所含有的硫。可靠性好,装填的“每一粒”催化剂都经过充分地还原、硫化处理,反应器催化剂床层截面的物流和温度分布均匀,对大型装置的开工非常有利。抚顺石化和四川石化开工过程平稳、时间短,无明显飞温。同时,减少有毒有害气体的排放,安全环保。

工业应用结果表明,采用预还原-钝化-预硫化

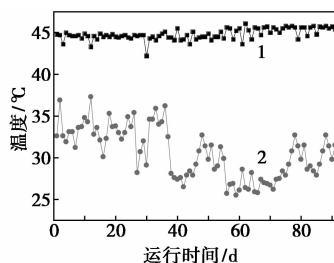
型催化剂开工周期明显缩短,较之前的氧化态催化剂开工周期缩短 60%。

3 催化剂在工业装置上的运行情况

衡量一段催化剂加氢活性的重要指标为入口温度、空速和产品双烯值或苯乙烯含量(苯乙烯含量随着双烯值的降低而降低)。为考察 LY-2008 催化剂在工业装置上的实际运行情况和效果,选取一个连续时间段对总体运行情况进行总结。

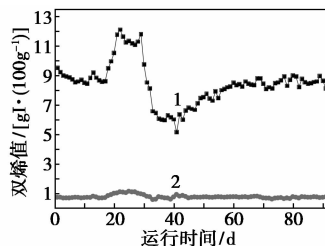
3.1 抚顺石化工业运行情况

成功实现了预还原-钝化-预硫化型 LY-2008 催化剂在抚顺石化工业装置顺利开车,用于中间馏分加氢,装置主要操作条件为:反应器入口温度 45℃、进料量 40~45 t/h、循环量 150~180 t/h、压力 2.5 MPa,加氢产品双烯值 1.5 g/100 g。目前装置运行平稳,床层温升平稳,催化剂表现出优异的加氢性能。LY-2008 催化剂一段加氢产品双烯值、入口温度及床层温升情况见图 4 和图 5。



1—入口温度; 2—床层温升

图 4 反应器入口、温升变化趋势



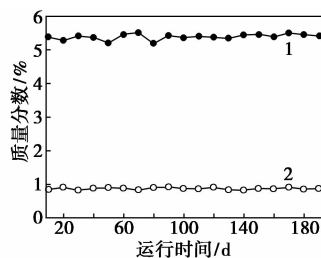
1—进料双烯; 2—产品双烯

图 5 原料、产品双烯值变化趋势

3.2 四川石化工业运行情况

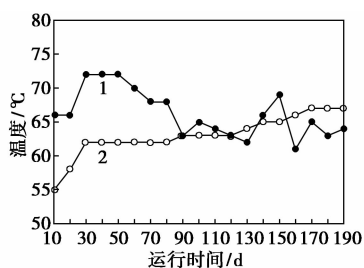
成功实现了预还原-钝化-预硫化型 LY-2008 催化剂在四川石化工业装置顺利开车,用于全馏分加氢,装置主要操作条件为:反应器入口温度 65~70℃、进料量 52~58 t/h、循环量 100~120 t/h、压力 2.5 MPa,加氢产品苯乙烯小于 1.0%。目前一段装置运行稳定,产品合格。LY-2008 催化剂一段加氢产品苯乙烯、入口温度及床层温升情况见图 6 和

图7。



1—原料苯乙烯;2—产品苯乙烯

图6 反应器原料、产品苯乙烯变化趋势

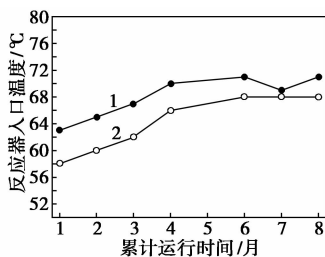


1—入口温度;2—床层温升

图7 反应器入口、温升变化趋势

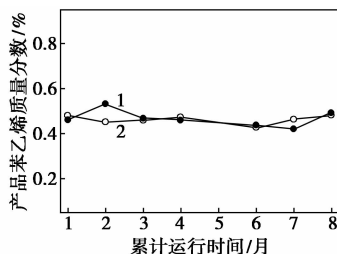
3.3 与工业装置上进口催化剂性能对比

在工业装置上,对进口某先进剂和预还原-钝化-预硫化型 LY-2008 催化剂运行情况进行对比,



1—先进剂;2—LY-2008

图8 反应器入口温度变化趋势



1—先进剂;2—LY-2008

图9 产品苯乙烯变化趋势

结果见图8和图9。由图中数据可以看出,在相同的工艺条件下,在入口温度低的条件下,LY-2008 催化剂具有更加优异的加氢活性和稳定性。

4 结语

工业应用结果表明,采用预还原-钝化-预硫化型 LY-2008 催化剂完全可以满足工业生产需求。抚顺石化中间馏分加氢工艺条件:反应器入口温度 45°C、进料量 40~45 t/h、循环量 150~180 t/h、压力 2.5 MPa,加氢产品双烯值 < 1.5 g/100 g;四川石化全馏分加氢工艺条件:反应器入口温度 65~70°C、进料量 52~58 t/h、循环量 100~120 t/h、压力 2.5 MPa,加氢产品苯乙烯 < 1.0%。

研发的预还原-钝化-预硫化型 LY-2008 催化剂较之前的氧化态催化剂,开工周期缩短 60%。既避免了开工过程中的安全风险,又安全环保。提供四川石化和抚顺石化催化剂形态为预还原-钝化-预硫化型催化剂,积累了丰富的大型乙烯的开工经验。自装置开工至今,装置各项参数控制比较平稳,产品合格。

参考文献

- [1] 刘宪新,李斯琴.裂解汽油一段加氢 Pd 系和新型 Ni 系催化剂加氢性能对比及影响因素浅析[J].乙烯工业,2007,19(2):50-54.
- [2] 梁顺琴,吴杰,王廷海.裂解汽油一段镍基催化剂 LY-2008[J].石油科技论坛,2013,(1):45-47.
- [3] 梁顺琴,龚光碧,吴杰,等.高分散 Ni/Al₂O₃ 催化剂的制备及其裂解汽油一段加氢性能[J].化工进展,2010,29(9):1649-1653.
- [4] 胡晓丽,孙利民,钱颖,等.裂解汽油一段加氢镍基催化剂的性能评价[J].当代化工,2014,43(8):1431-1433.
- [5] 梁顺琴,吕龙刚,许东义,等.一种选择性镍系加氢催化剂及其制备方法、应用:CN,200610000172.4[P].2007-07-11.
- [6] 梁顺琴,肖春景,董海明,等.一种镍系加氢催化剂及其制备方法、应用:CN,200610064904.6[P].2007-09-19.
- [7] Liang Shunqin, Qian Yin, Sun Limin, et al. A selective nickel based hydrogenation catalyst and the preparation thereof: GB, 2467086 [P]. 2012-03-11.
- [8] 梁顺琴,钱颖,孙利民,等.全馏分裂解汽油双烯烃选择性加氢方法:CN,200810102242.6[P].2009-05-13. ■