

## 工艺与设备

# 宝钢莱托尔加氢装置加氢催化剂早期活性下降现象的对策及启示

王焕煜, 王仁远, 夏剑忠, 刘春法, 孙 剑  
(上海宝钢化工有限公司, 上海 201900)

**摘要:**分析了莱托尔(Litol)系统加氢反应机理,提出了“氢油反应当量比”的概念,指出了要维持莱托尔系统正常运行,必须保持足够的氢油反应当量比,当粗苯原料中甲苯、二甲苯等重组分含量增加时,要相应地增加氢/油摩尔比;实践证明其既能保证莱托尔系统加氢催化剂正常运行,又能保证装置运行的经济性,解决了莱托加氢装置加氢催化剂出现早期活性下降现象的问题。

**关键词:**莱托尔加氢;氢/油摩尔比;苯加氢;当量;能耗

中图分类号:O643.38

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0071-03

## Points to note and countermeasures to take for early activity declination in hydrogenation catalyst of Baosteel Litol hydrogenation unit

WANG Huan-yu, WANG Ren-yuan, XIA Jian-zhong, LIU Chun-fa, SUN Jian  
(Shanghai Baosteel Chemical Co., Ltd., Shanghai 201900, China)

**Abstract:** the mechanism of Litol system's hydrogenation reaction is analyzed, a concept of reaction equivalent ratio of H<sub>2</sub> to oil is proposed. It indicates that enough reaction equivalent ratio of H<sub>2</sub> to oil is necessary to maintain normal operation for the system. When heavy components such as toluene, xylene in crude benzene increase, the molar ratio of H<sub>2</sub> to oil should be increased accordingly. The practice shows if the hydrogenation catalyst in Litol system runs normally and also commercially. The problem of early activity decline of hydrogenation catalyst in Baosteel Litol system is resolved.

**Key words:** Litol hydrogenation; molar ratio of H<sub>2</sub> to oil; benzene hydrogenation; equivalent; energy consumption

目前,焦化粗苯的精制主要有酸洗精制和加氢精制两类工艺。酸洗精制工艺脱硫效率低,芳烃损失率高,产品质量差、产率低、生产成本低,副产酸焦油和残渣处理难度大<sup>[1]</sup>;而加氢精制工艺解决了酸洗精制难以解决的酸焦油问题,也减少了苯损失,产品质量好,目前得到了广泛应用。加氢精制工艺以反应温度区分,可分为高温法和低温法。高温法主要技术是莱托尔法,自身能平衡加氢与制氢的物料,苯产品收率高,工艺简单。上海宝钢化工有限公司(以下简称宝钢)一期工程自日本引进的莱托尔加氢装置采用莱托尔法。本文中对宝钢莱托尔加氢装置催化剂早期活性下降现象进行了分析,并提出了应对方法,保证了装置的正常运行。

### 1 工艺流程简介

宝钢莱托尔加氢装置的原料为粗苯(包括焦油

装置的脱酚轻油),首先经过预备蒸馏得到轻苯,然后将轻苯通过加氢预处理和莱托尔加氢处理得到加氢油和加氢反应气。加氢油经过精制即得到纯苯产品;加氢反应气先脱除硫化氢,脱硫后的加氢反应气大部分作为循环气,加热后返回预加氢设备作为氢源和热源,另一部分加氢反应气用甲苯洗净,再经重整和转化,最后经吸附精制,相继脱除各种杂质后被制成体积分数为99.9%的纯氢,作为循环气体的补充氢。莱托尔加氢装置工艺示意图如图1所示。

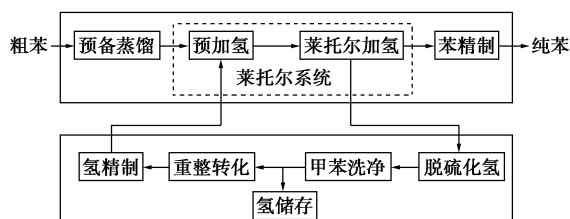
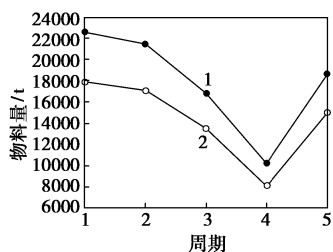


图1 莱托尔加氢装置工艺示意图

莱托尔加氢系统加氢催化剂选用 Co-Mo 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂,由美国胡德利(HOUDRY)公司研制,用于苯的同系物加氢脱烷基制取高纯度苯,在正常操作条件下,能选择性地将甲苯、二甲苯脱烷基等,最后制成单一产品纯苯。反应过程中,催化剂上会逐渐积炭,导致催化剂的催化表面积减少而使其活性降低,使纯苯产品的全硫和噻吩含量增高超标,这时装置就要停止运行,进行催化剂再生。这样,莱托加氢装置周期性地运行,每个周期由运行周期和再生周期组成。

## 2 存在的问题及解决方法

莱托尔加氢装置的生产中,莱托尔系统加氢催化剂运行周期处理的粗苯量和对应生产的纯苯量出现了大幅减少的现象,图2中的运行周期3、4出现了莱托尔系统的加氢催化剂早期活性下降迹象。



1—粗苯处理量;2—纯苯

图2 莱托尔加氢装置加氢催化剂运行周期物料量跟踪图

### 2.1 问题分析

催化剂中毒分为暂时中毒和永久性中毒。在催化剂周期性运行中,催化剂主要是暂时中毒,永久性中毒也一定同时发生,但占的比重较小。因此,催化剂每运行1个周期,尽管再生使催化剂恢复了活性,但其性能必然变差一些,表现出正常运行周期逐渐缩短、周期内处理的物料量逐渐降低,这种趋势的缓慢过程是正常的情况。

图2所示的莱托尔系统加氢催化剂的运行周期3、4中,处理的粗苯量和对应生产的纯苯量出现大幅下降,正常运行周期大幅缩短,这严重影响了生产线的物料平衡及生产的正常运行。为此,该厂对装置运行情况进行了分析,发现除了原料来源发生较大变化外,其他条件并无大的变动。再通过对原料中重金属含量的检测分析,可以断定不是催化剂重金属中毒现象。

经过对原料组成进行系统研究发现,周期3、4中处理的原料粗苯、甲苯、乙基苯、二甲苯和苯乙烯

等重组分含量比原来明显升高,具体数据如表1所示。

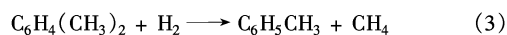
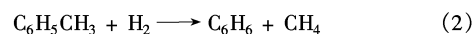
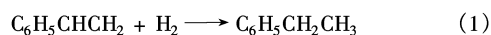
表1 粗苯原料重组分组成及其反应当量含量情况

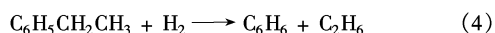
项目	序号	甲苯	乙基	P-X	M-X	O-X	苯乙	反应
		质量	苯质	质量	质量	质量	烯质	
		分数/ %	量分 数/%	分数/ %	分数/ %	分数/ %	量分 数/%	含量/ % <sup>①</sup>
设计值	—	14.80	0.60		2.80		1.40	0.2654
原来值 <sup>②</sup>	—	10.78	0.11	0.54	1.59	0.46	0.98	0.1964
周期3	1	12.33	0.13	0.55	1.81	0.57	1.14	
	2	12.78	0.13	0.58	1.83	0.60	1.13	
	3	13.62	0.17	0.67	2.18	0.70	1.21	
	4	13.64	0.16	0.69	2.18	0.70	1.24	
	平均值		13.09	0.15	0.62	2.00	0.64	1.18
周期4	1	13.25	0.17	0.67	2.25	0.73	1.24	
	2	14.19	0.15	0.60	2.11	0.68	1.18	
	平均值		13.72	0.16	0.64	2.18	0.71	1.21
周期5	1	13.87	0.12	0.72	2.23	0.66	1.28	
	2	14.11	0.19	0.79	2.40	0.66	1.25	
	平均值		13.99	0.16	0.76	2.32	0.66	1.27

注:①反应当量含量=甲苯含量/92×1+(乙基苯含量+P-X含量+M-X含量+O-X含量)/106×2+苯乙烯含量/104×3;②表中原始数据为一段时间分析数据的平均值;③“周期1”和“周期2”粗苯原料的情况接近于表中“原来值”的情况,在此不一一列举。

对于催化加氢反应,直接影响催化剂结焦速度的1个十分重要的控制指标是“氢/油摩尔比”,氢/油摩尔比是指反应器出口混合气的 $\text{H}_2$ 与芳香烃的摩尔比。氢/油摩尔比高时,莱托尔系统加氢催化剂活性降低的速度就慢,但氢/油摩尔比不能无限提高,要根据设备的能力及经济效果来适当确定,设计控制值为5.10。

由于进莱托尔系统的轻苯,主要组分是苯,从氢/油摩尔比的定义知道,原料组成变化对氢/油摩尔比影响不大,但在实际反应过程中对催化剂结焦速度是否有影响呢?从莱托尔系统加氢反应机理分析,进入莱托尔系统轻苯的主要组分是苯,另外含甲苯、乙基苯及二甲苯等组分。实际上,不考虑少量的副反应,轻苯中近80%的苯是不参与反应的,只是经过反应系统;主要的反应是苯乙烯加氢生成乙基苯,甲苯、乙基苯、二甲苯等的脱烷基反应,以及饱和烃加氢裂解等,具体反应如式(1)至式(5):





根据上述反应机理,甲苯脱烷基生成苯和甲烷,进行一次反应;乙基苯先脱烷基反应生成苯和乙烷,乙烷再加氢生成2个甲烷,进行二次反应;类似地,二甲苯进行二次反应,苯乙烯进行三次反应。显然,进入莱托尔反应系统的轻苯组成波动时,轻苯流量并不能反映实际进入莱托尔系统物料油的反应量。因此,笔者定义新概念——物料的“反应当量含量”:

$$\begin{aligned} \text{反应当量含量} = & \text{甲苯质量含量} / 92 \times 1 + \\ & (\text{乙基苯质量含量} + \text{二甲苯质量含量}) / 106 \times 2 + \\ & \text{苯乙烯质量含量} / 104 \times 3 \end{aligned} \quad (6)$$

式(6)中各分母为对应分子的近似摩尔质量;二甲苯包括邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯。这样,反应当量含量就是物料油中组分的主要反应当量之和。

再定义新概念“氢油反应当量比”,是指反应器出口混合气的  $\text{H}_2$  与油反应当量含量的摩尔比。

当原料粗苯中甲苯、二甲苯等重组分含量占芳香烃含量的比值明显增加时,如果控制氢/油摩尔比不变,则氢油反应当量比实际已大幅下降。从反应机理推测,此时莱托尔系统加氢催化剂结焦速度大幅度增大,活性降低速度迅速加快,从而催化剂运行周期内处理的粗苯量和生产的纯苯量减少、正常运行周期缩短。由表1可以看出,周期3、4中物料的反应当量含量分别达到了原来的1.23倍和1.29倍,也就是说增幅达到了1/4左右。可以推断,周期3、4中处理的粗苯量和对应生产的纯苯量出现大幅下降、正常运行周期大幅缩短,莱托尔系统的加氢催化剂出现早期活性下降迹象的问题,症结就在这里。找到了问题的症结,也就找到了解决问题的思路,主要方法是适当增大氢/油摩尔比,使氢油反应当量比恢复进正常范围。

## 2.2 生产实践

根据以上分析,笔者探索处理重组分含量明显

增大的原料粗苯所需的氢/油摩尔比。原来操作时氢/油摩尔比按设计值5.10控制,上已述及周期4中物料的反应当量含量为原来的1.29倍,按此推算,周期4的氢/油摩尔比将增加到6.58。这是个比较大的数值,为了兼顾经济性,笔者要考察其必要性。从表1看到,原来的反应当量含量比设计时的值低得多,因而推测原来控制氢/油摩尔比为5.10可能是偏大的(对莱托尔系统的加氢催化剂没坏处,但装置运行不经济)。在接下来运行的周期5中进行实践,实际反应当量含量如表1所示为0.2623,氢/油摩尔比实际控制在5.63,取得了较好的实际效果。如图2所示,周期5的数值基本落在周期1和周期2对应点连线的延长线上,周期5中处理的粗苯量和对应生产的纯苯量正常。

由此可见,实践验证了前面的分析是正确的,困扰正常生产、严重影响生产线物料平衡的问题得到了解决。同时,可推算出处理原来的原料氢/油摩尔比控制为4.22就可以了,这样装置运行更经济。

## 2.3 启示

合理选择氢/油摩尔比十分重要,过低的氢/油摩尔比对正常生产影响严重;而过高的氢/油摩尔比会增加装置的动力消耗,使装置运行不经济。

在今后的生产中,针对不同组成的粗苯原料,可以采用相应的氢/油摩尔比,或者直接稳定控制适当的氢油反应当量比,来保证莱托尔系统加氢催化剂的正常运行,又降低装置能耗、提高装置运行的经济性。同时,氢油反应当量比对催化剂的影响是非线性的,氢油反应当量比的控制要尽量稳定。

生产中应稳定控制氢油反应当量比,原料组成波动时,氢/油摩尔比的控制是动态的,该控制比原来稳定控制氢/油摩尔比更合理。既能避免莱托尔系统加氢催化剂活性的快速下降,保证装置正常运行;又能降低装置的能耗,使装置运行更经济。■

## 《现代化工》入选中国科学引文数据库核心期刊

《现代化工》创刊于1980年,为中国化工信息中心主办的综合性化工技术类期刊。经过近30年的发展,《现代化工》已经在化工领域有了很大的影响,一直入编《中文核心期刊要目总览》。今年,《现代化工》入编《2009—2010年中国科学引文数据库核心期刊》。目前,《现代化工》既是中文核心期刊也是科学引文数据库核心期刊。读者和相关单位可登陆中科院中国科学文献服务系统(<http://sdb.csdli.ac.cn>),点左下角“中国科学数据库来源期刊”查证。

——《现代化工》编辑部