

# LY-9702 催化剂在重整抽余油 加氢精制中的应用

王斌\*, 梁顺琴, 马好文, 彭蓉, 胡晓丽, 孙利民, 郑云弟, 王宗宝

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:**介绍了 LY-9702 型加氢催化剂对重整抽余油的加氢效果, 发现该型催化剂在 150℃ 的条件下就可以使产品的溴价符合工艺需要; 考察了当原料油中含有环丁砜时的加氢效果, 发现当环丁砜的质量含量超过 100 μg/g 时, 对产品的溴价影响较大。

**关键词:** LY-9702; 重整抽余油; 加氢; 环丁砜

**中图分类号:** TE622

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)05-0140-03

## Application of LY-9702 catalyst in hydrogenation of reforming raffinate oil

WANG Bin\*, LIANG Shun-qin, MA Hao-wen, PENG Rong, HU Xiao-li, SUN Li-min,  
ZHENG Yun-di, WANG Zong-bao

(Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute of PetroChina Company Limited,  
Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** The hydrogenation effect of LY-9702 hydrotreating catalyst for reforming raffinate oil is introduced. The bromine value can meet the process needs when the catalyst runs at 150℃. However, when the content of sulfolane is more than 100 μg·g<sup>-1</sup>, the bromine value is greatly affected.

**Key words:** LY-9702; reforming raffinate oil; hydrogenation; sulfolane

在石油炼制过程中, 抽余油约占重整装置进料质量的 40%, 其辛烷值较低, 不适合作为高标号汽油的调合组分<sup>[1]</sup>。重整抽余油是指催化重整产品经芳烃抽提后的油品, 主要组分为 C<sub>6</sub> ~ C<sub>8</sub> 链烷烃和环烷烃, 是良好的石油化工原料, 可作为乙烯裂解的原料。但因芳烃抽提后, 其中会残留一定量的烯烃成分, 烯烃在裂解炉中会发生聚合、环化、缩合和结焦反应, 因此必须经过加氢将烯烃饱和<sup>[2]</sup>。

目前烯烃加氢饱和有 2 种类型的催化剂, 一种是低温液相加氢, 主要采用 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 活性状态为金属态, 催化剂加氢活性高, 反应较为缓和, 但抗杂质性能尤其是抗硫杂质中毒性能较差, 容易使催化剂床层失活<sup>[3-5]</sup>; 另一种是高温气相加氢, 主要采用 Mo-Ni、Mo-Co 等体系催化剂, 活性状态为硫化态, 具有较好的抗硫能力<sup>[6-7]</sup>。

工业装置芳烃抽提过程中通常使用环丁砜作为萃取剂, 在抽余油中难以避免会有部分残留物, 而抽余油中环丁砜的存在容易使金属态催化剂中毒失活, 因此本实验考察了具有更好抗硫化物中毒性能的硫化态催化剂。实验选用中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心研发的 LY-9702 催化剂, 针对重整抽余油进行了加氢评价试验, 并考察了环丁砜对加氢效果的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂物性

LY-9702 催化剂采用氧化铝为载体、Mo-Ni 为主活性组分、多种助活性组分构成, 是在裂解汽油加氢领域拥有优异工业应用效果的加氢催化剂, 这是首次将其应用在重整抽余油加氢领域<sup>[8-9]</sup>。该催化剂具有加氢活性高、稳定性好、抗硫效果优异等特点。

表 1 LY-9702 催化剂主要物性技术指标

项目	外观	尺寸/ mm	堆积密度/ (g·mL <sup>-1</sup> )	比表面/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	压碎强度/ (N·cm <sup>-1</sup> )	活性 组分
指标	绿色三叶 草条型	Φ1.01.5	0.70 ± 0.05	1500 ± 20	≥100	Mo-Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### 1.2 原料油性质

试验原料为大连石化公司重整抽余油, 原料油性质如表 2 ~ 表 4 所示。

表 2 重整抽余油原料性质

组成	硫质量 分数/10 <sup>-6</sup>	密度/ (g·mL <sup>-1</sup> )	硅质量 分数/10 <sup>-6</sup>	溴价/ [g·(100 g) <sup>-1</sup> ]
C <sub>5</sub> ~ C <sub>8</sub>	5.6	0.6	0.2	20.0

表3 族组成分析(质量分数) %

环烷烃	异构烷烃	正构烷烃	环烯烃	异构烯烃	正构烯烃	芳烃
4.47	63.14	25.84	0.35	4.60	1.46	0.12

表4 馏程分析

初馏点	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	干点
39.6	58.3	62.0	65.5	68.9	72.6	76.5	81.1	87.2	95.8	113.5

### 1.3 催化剂评价工艺流程

LY-9702 催化剂性能评价使用 250 mL 固定绝热床反应器,催化剂装填量 100 mL,装填时使用 150 mL 载体稀释。装置流程如图 1 所示。

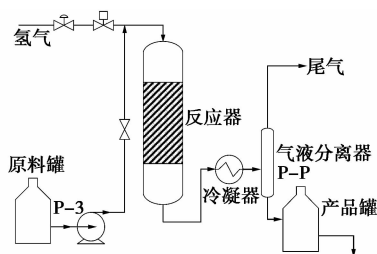


图1 评价装置工艺流程图

原料油和氢气经计量控制后进入反应器上部预热段混合,并加热至需要的反应入口温度,之后油品进入反应段,反应产物经冷凝后分离,液体进入产品罐,尾气经计量后放空。根据相应的工艺参数,为了满足作为乙烯裂解料的工艺要求,应将产品的溴价

(上接第 139 页)

损失,适当调整裂解气压缩机、丙烯机和乙烯机抽汽量,优化合理利用各等级蒸汽,减少蒸汽损失。

## 3 结语

新建 60 万 t/a 乙烯装置运行 1 年多,通过优化措施,乙烯能耗逐渐降低,2014 年 9 月份乙烯能耗已达到 581.22 kg/t。

(1) 逐渐降低碳四原料的比例,增加优化轻烃原料的投入量,增加乙烯收率,降低装置能耗。

(2) 自 2014 年 3 月份装置负荷提高到设计负荷,提高装置产量,达到降低能耗的效果。

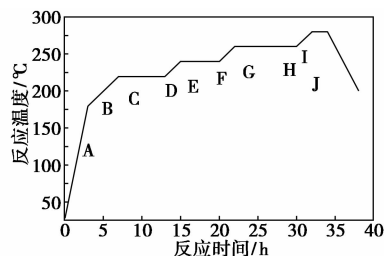
(3) 加强操作人员培训,一方面加强操作人员的节能意识,另一方面增强操作技术水平,通过统一操作、精细操作使装置处于长期平稳运行。

在石化企业竞争激烈的环境下,企业应该不断增加节能降耗的投入与研究,应用节能技术以

控制在 0.8 g/100 g 以内。

### 1.4 催化剂硫化

LY-9702 催化剂的主活性组分是 Co-Mo,新的和再生过的催化剂以氧化态形式存在,在投料使用之前需要对催化剂进行硫化预处理,将金属氧化物转化成具有更高活性的硫化物,硫化过程如图 2。



A—点火炉点火升温(升温速率 50℃/h),系统压力 1.5 MPa;

B—开始注入 DMDS;C、E、G、I—恒温阶段;

D、F、H—升温速率 10℃/h;J—硫化结束降温预备投油

图2 LY-9702 硫化过程

### 1.5 投油开车

硫化结束后,将系统压力升至 2.5 MPa,入口温度控制在 220℃,反应器改为绝热操作,投入原料油,原料油空速 2.5 h<sup>-1</sup>,氢油体积比 200:1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度

由图 3 可见,反应器初期投油温度在 220℃,产品溴价 0.28 g/100 g,随着反应趋于稳定,逐渐降低

谋求进一步的发展,节能技术的采用不仅是企业竞争和发展的需要,也是社会发展战略的必然要求。

### 参考文献

- [1] 蔡世干,王尔菲,李锐.石油化工工艺学[M].北京:中国石化出版社,2006:313-314.
- [2] 吴德荣.乙烯联合装置能耗分析和节能技术[J].化学工程,2007,35(12):66-70.
- [3] 魏家文,徐明成.扬子乙烯能耗统计及节能措施[J].乙烯工业,2011,23(3):26-29.
- [4] 乙烯单位产品综合能耗限额和计算方法[J].浙江节能,2010,(4):55-57.
- [5] 陈国忠.中国石化裂解炉能耗现状分析与节能改造[J].石油化工,2012,41(12):1394-1400.
- [6] 彭海波.优化裂解炉日常操作有效提高乙烯收率[J].江西化工,2012,(1):35-37.
- [7] 刘树青.乙烯装置裂解炉节能降耗措施分析[J].中国化工贸易,2012,(3):281-296. ■

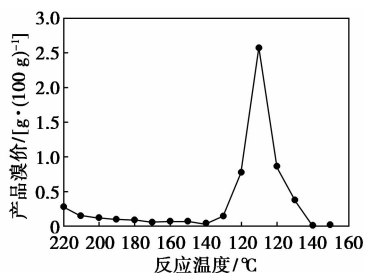


图 3 反应温度对加氢产品影响

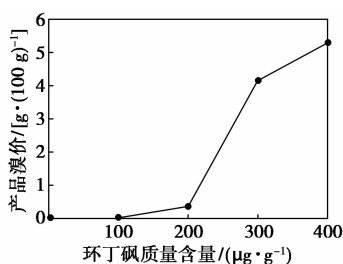
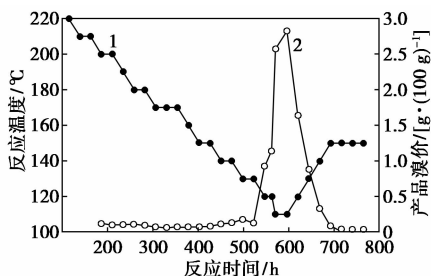


图 5 重整抽余油中环丁砜质量含量对加氢产品溴价的影响

反应温度,当入口温度降低到 130℃时,产品的溴价有上升的趋势,但仍然合格;入口降至 120℃时溴价进一步增大,110℃时产品溴价超标,随后提高入口温度,发现产品溴价又大幅度降低,在 150℃产品溴价降低至 0.01 g/100 g。这说明 LY-9702 催化剂对重整抽余油的加氢效果与反应温度有直接的关系,可以将反应的入口温度控制在 150℃左右。

## 2.2 反应时间

由图 4 可知,在前 500 h,随着反应的进行,产品的溴价在 0.3 g/100 g 以内,保持在较低的水平,而且在经过一段时间反应器建立平衡之后,产品的溴价能控制在 0.1 g/100 g 以内,表明催化剂的加氢效果非常好。



1—反应温度;2—产品溴价

图 4 反应温度、产品溴价随反应时间变化趋势

## 2.3 环丁砜中毒试验

在其他工艺条件不变,控制反应温度在 150℃,考察了对不同环丁砜含量的重整抽余油加氢效果。

从图 5 的试验数据可以看出,当原料中不含环丁砜时,产品的溴价非常低,接近于 0;当更换成含环丁砜 100 μg/g 的原料油后,产品的溴价只是略有上升,对产品没有太大的变化;原料中含 200 μg/g 环丁砜时,产品的溴价有了比较明显的上升趋势,但是产品的溴价还是处在合格的范围之内;当环丁砜质量含量增加到 300 μg/g 以上时,产品溴价快速上升,超过产品控制标准。

## 3 结论

LY-9702 催化剂用于重整抽余油加氢试验时,在系统压力 2.5 MPa、原料油空速 2.5 h<sup>-1</sup>、氢油体积比 200:1、反应温度 150℃的工艺条件下,可以使产品的溴价从 20 g/100 g 加氢到 0.01 g/100 g 的水平,完全能够满足下一步工艺的需要;当原料油中环丁砜的质量含量在 100 μg/g 以下时,对催化剂的加氢效果影响不大,体现了该型催化剂较强的抗硫中毒能力;但是当超过 100 μg/g 时,产品的溴价上升得较快,所以在工业应用中为保证产品的溴价及工业装置的长期稳定运行,应严格控制环丁砜的质量含量在 100 μg/g 以下。

## 参考文献

- [1] 朱迪珠. 重整生成油及抽余油加氢脱烯烃生产溶剂油的新技术[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(9): 20-23.
- [2] 王松汉. 乙烯工艺与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000: 293-295.
- [3] 梁顺琴, 肖红, 钱颖, 等. 裂解汽油一段加氢催化剂 LY-9801D 的研制与工业应用[J]. 石化技术与应用, 2008, 26(6): 549-552.
- [4] 马好文, 孙利民, 吕龙刚, 等. 催化裂解汽油加氢催化剂及工艺研究[J]. 现代化工, 2013, 33(8): 100-103.
- [5] 孙利民, 刘树青, 钱颖, 等. 碳四烯烃加氢饱和镍基催化剂和钨基催化剂性能评价[J]. 现代化工, 2012, 32(7): 74-76.
- [6] 胡晓丽, 王宗宝, 孙利民, 等. LY-9702E 催化剂在碳四、碳五加氢精制中的应用[J]. 当代化工, 2014, 43(2): 171-173.
- [7] 秦南, 周明秋, 梁顺琴, 等. LY-9802 型催化剂在重整预加氢装置上的应用[J]. 石化技术与应用, 2005, 23(5): 365-367.
- [8] 蒋帮勇, 梁顺琴, 钱颖, 等. 裂解汽油二段加氢 LY-9702 和 LY-9802 复合床催化剂的工业应用[J]. 石化技术与应用, 2008, 26(5): 463-466.
- [9] 王成威, 苏君来, 李亚男, 等. LY-9702/LY-9802 型催化剂在裂解汽油二段加氢中的应用[J]. 乙烯工业, 2011, 23(2): 60-63. ■