

碳四选择性加氢催化剂在轻烃处理装置上的应用经验

郭一朋

中国石油化工股份有限公司天津分公司

摘要:介绍了碳四选择性加氢催化剂在轻烃处理装置的投用和应用情况,以及使用过程中导致失活的一些原因,并介绍了该催化剂失活后进行活化的具体办法和过程。同时归纳了该催化剂在装置运行过程中的使用经验和效果。

关键词:碳四选择性加氢催化剂;失活;活化;运行效果

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2022.09.091

选择性加氢反应器R-101是天津石化烷基化装置预处理部分的加氢反应器。该反应器担负着将碳四进料中的丁二烯转化为单烯烃的任务。由于碳四原料中二烯烃的大量存在可能导致装置最终产品异辛烷中的重组分超标,所以设计单位参考其他同类装置,设置了预加氢部分,以控制进入烷基化反应器物料中的二烯烃含量。该反应器于2018年9月投用,根据原料情况,间歇使用,其间进行过两次活化。因工况变化,目前间歇择机使用。

一、选择性加氢工艺

(一)加氢工艺目的

随着裂解原料的重质化以及其反应温度的提高,催化/焦化反应产物碳四中丁二烯含量不断增高,有不少裂化装置产生的碳四中丁二烯浓度超过0.5% (m/m)。如果这类碳四用做烷基化原料,其中的丁二烯是耗酸的主要杂质,并且影响烷基化油的收率和质量,因此很有必要将其脱除。加氢的方法可有效地脱除了丁二烯,但该加氢工艺过程必须是高选择性的,因为单烯烃是烷基化的有用组分,在加氢过程中不能将其加氢,同时应尽量使丁烯-1异构为顺、反丁烯-2,因为顺、反丁烯-2是烷基化最理想的组分,它与异丁烷生成的烷基化油辛烷值高。因此必须采用极具选择性的并且有较高异构化性能的催化剂和非常合适的工艺条件,以使混合碳四经过加氢脱丁二烯工艺处理后达到如下目的:丁二烯残留量低;正构丁烯加氢成为丁烷的量最少;丁烯-1异构成为丁烯-2的量最多。

(二)加氢催化剂

催化剂通常由一种载体及其上所沉积分散极细的一种或多种金属所构成。此金属总是对催化剂起决定作用,载体也经常具有催化作用。催化剂并不消耗,但可被原料中的杂质或化学反应产生的某些产品(如催化剂上形成的聚合物或焦炭沉积物)所失活。

1. 催化剂活性、选择性、稳定性

催化剂除其物理性质外的主要特性是:

活性——活性是催化剂加快反应速率的能力。对于其他操作条件相同的既定进料,活性由催化剂的操作温度来衡量,催化剂必须在可产生合格产品的温度下操作。

选择性——选择性表示催化剂对所要求的反应(而不是其他反应)的能力。

稳定性——稳定性的特征是操作条件与原料稳定时催化剂的性能(活性、选择性)随时间的变化。主要是原料中的杂质和聚合物或焦炭的沉积影响稳定性。

2. 催化剂污染物

催化剂的污染物分为三类:抑制剂或活性调节剂、暂时毒物、永久毒物。

(1) 抑制剂或活性调节剂

抑制剂是一种在催化剂活性表面上与反应物竞争,使可利用的活性面积减少的化合物。它们强有力地吸附于催化剂金属之上,但这种吸附是完全可逆的,当进料中不再含有所述污染物时,毋需特别处理活性就恢复。CO就是一种典型的活性调节剂。

(2) 暂时毒物

暂时毒物是吸附力强到能在活性表面上积累的污染物,只能采用就地或异地使用特有方法清除毒物恢复活性。游离水即为典型的暂时毒物,用热氢气汽提即可有效地恢复活性。

(3) 永久毒物

永久毒物是采用蒸汽—空气烧焦和热氢气提等方法所不能去掉的。铅和氯就是典型的永久性毒物,催化剂必须卸出另换新剂。

二、首次开工过程及效果

(一) 催化剂装填

催化剂厂家代表与装置技术人员于2018年07月19日装填前共同对反应器进行了检查。对发现的问题进行最后的处理。

19日中午11:20起开始进行底部瓷球装填,22:45全部催化剂及瓷球装填结束。催化剂在反应器中分为上下两床层布置,下层底部装填保护剂,在保护剂上方装填催化剂,上层全部为催化剂,上下两层催化剂保持一致。本次装剂的装填高度和装填密度与厂家预判基本一致。

(二) 催化剂还原

1. 还原条件

新鲜的催化剂其活性金属是一种无活性的氧化物,使用前必须用氢气还原,将活性金属氧化物还原为单质

金属。同时，干燥的还原气流过催化剂，可以消除催化剂内所含的水分。相同的还原程序可在再生后的催化剂上进行。

还原气体可以是纯H₂，可以是N₂、H₂混合物，可以是C₁~C₄烷烃和H₂的混合物，但在混合物中H₂的含量最小要为25% (V/V)。由于N₂、H₂热容量比较小，所以仅用这些气体进行还原，催化剂床层的温度很难升到110℃，并且所用的气量非常大。而在H₂中掺一些烷烃（甲烷、乙烷、丙烷、丁烷均可），是一种可行的方法，因为烃类物质的热容量比较大，容易将床层的温度升上去。拟定还原温度为120℃，时长为8小时。

该催化剂原计划拟采用N₂+H₂进行还原。由于现场实际情况和装置具体条件，最终使用重整氢气对催化剂进行了还原。

2. 还原过程

8月10日，在催化剂厂家代表指导下，进行催化剂还原。还原流程如图1所示。下午，引入芳烃重整氢气，投用进料加热器E-101。18:00开始升温，根据催化剂量计算，还原氢气量约为1000Nm³/h。由于反应器下部温度计仪表线缆连接问题，示数不准，影响升温进度。经维修后发现底部温度率先达到170℃左右，造成当日升温温差较大。后经调整，于11日中午12:00，反应器四个测温点温度均达到110℃以上，基本满足还原条件。维持温度至16:00开始降温。至12日凌晨2:00，温度降至常温。还原温度曲线如图二所示。

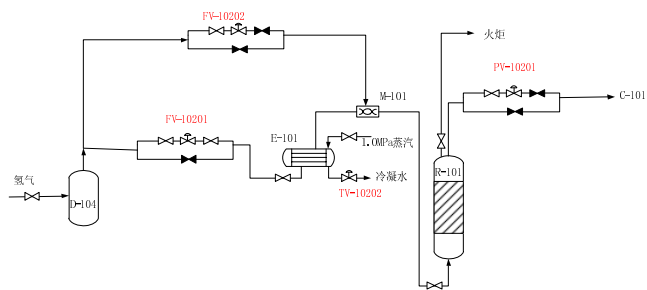


图1 选择性加氢催化剂还原流程

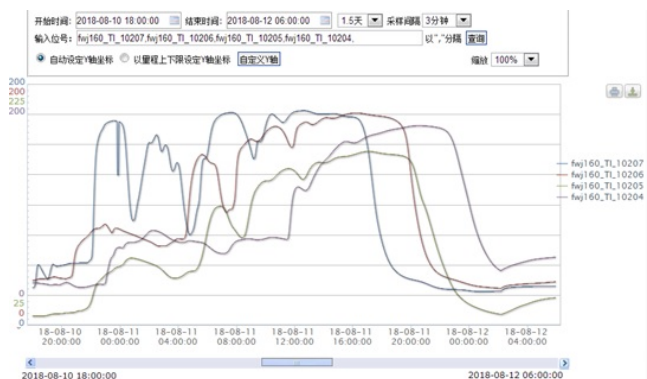


图2 催化剂还原期间各温度点变化曲线

（三）还原后的保护

催化剂还原之后，使用氮气充压进行保护。初期至21日，氮气微正压保护。21日至9月5日，考虑随时可能

准备投用加氢反应器，将保护压力提至充液压力0.4MPa维持至投用。

（四）催化剂投用

9月5日，催化剂厂家代表指导催化剂投用。上午在氮气背压0.4MPa条件下进行反应器充液。11:15充液完成准备投料。引入芳烃重整氢气将反应器充压至2.0MPa。12:00反应器逐步切入系统。12:15完成投用，反应产品进入脱轻塔C-101进行后续处理。因进料原料温度本身高于70℃，超过了设计的使用温度要求，没有投用进料加热器。

（五）首次使用效果

催化剂投用以后，经加氢后的碳四原料中丁二烯的含量有一定下降，证明催化剂运行有效。（因进料和处理后的取样频次不同，选取时间相对接近的情况进行对比）效果如表1所示。

表1 投用前后相关馏出口化验结果对比

化验日期	混合碳四进料馏分中1, 3-丁二烯mol%	脱轻塔底碳四馏分中1, 3-丁二烯mol%
8月22日	0.03	0.04
8月24日	0.03	0.03
8月25日	0.03	0.02
投用后		
9月8日	0.05	无
9月11日	0.04	无
9月12日	0.05	0.01

（六）催化剂首次投用小结

（1）由于原料丁二烯含量较低，实际使用氢气较小。投用至9月6日下午，氢气用量100Nm³/h左右。6日至13日下午之后降低至小于85Nm³/h。13日之后，氢气流量低于涡街流量计的始动流量，无法显示示数，推算约为30Nm³/h。

（2）因进料原料温度本身高于70℃，没有投用进料加热器。初始温度高于预计的初期反应温度。

（3）反应产物处理后，送至烷基化反应器的精制碳四中几乎不含丁二烯，反应效果良好。

（4）初次投用时不具备满负荷生产条件，无法观察高负荷情况下的运行效果。

三、催化剂活化简要介绍

（一）活化原因

该催化剂在使用过程中经历两次活化，第一次活化时间在初次投用后两个月，即2018年11月8日，主要原因为装置首次开工后，外购碳四原料质量原因，造成夹带游离水过多，反应前脱水效果不好，影响了反应效果。第二次活化时间在投料后1年左右，即2019年10月14日，主要原因为原料组成中的焦炭碳四中硫含量长期超标，造成催化剂失活。

（二）活化条件

1. 活化气体采用重整氢气。规格如下：

硫：无

H₂O：无游离水

CO: $\leq 5\text{ppm}$

O₂: $\leq 5\text{ppm}$

二烯烃: $\leq 0.05\%$ (V/V)

炔烃: $\leq 100\text{ppm}$

2. 活化条件如下:

流量: $1200\text{Nm}^3/\text{h}$

压力: 常压

温度: 150°C

空速: $\geq 200\text{h}^{-1}$

时间: 在 150°C 下8小时以上

活化废气去向为火炬

(三) 活化步骤

1. 反应器切出

由于催化剂活化是在正常生产过程中进行了, 活化时需要调整装置运行, 并进行工艺处理。

加氢产物和反应后氢气正常生产中送向脱轻烃塔C-101, 在反应器切出前关停氢气的过程中, 应同步调整该塔的压力, 逐渐减小塔顶气排放。减少对塔顶气后续流程, 比如燃料气管网的压力波动。

切出时要缓慢打开反应器旁路, 逐渐将物料经过旁路送至脱轻烃塔C-101。将反应氢气完全关停。确认旁路管线畅通后, 逐渐全开, 同时关闭加氢反应器出口调节阀并关闭手阀。

2. 反应器处理

在厂区火炬准许泄压排放后, 缓慢打开R-101反应器顶部放空线阀门, 向火炬线泄压。根据火炬流量和R-101的压力变化趋势, 逐步打开放空阀, 直至泄压至微正压。泄压过程中要控制好泄压速度, 防止碳四原料气化过快, 在内部形成低温而损坏设备。

泄压完毕后, 关闭排放阀, 向反应器内部充入氮气, 置换残余碳四, 氮气经放空线排向火炬, 至微正压后, 氮气保护等待活化。

3. 催化剂活化

打通活化流程: 氢气 \rightarrow FIC-10201 \rightarrow E-101壳程 \rightarrow R-101 \rightarrow 放空线 \rightarrow 火炬。

通过活化氢气调节阀FV-10201开度调整起始氢气, 使R-101压力控制 0.1MPa 左右。

投用E-101, 用蒸汽回水调节阀TV-10202提高反应器入口温度(以 $10^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度升温), 直至反应器床层内所有热电偶显示 150°C 以上。根据反应器温度变化速率, 在厂区火炬流量允许的情况下, 通过FV-10201调整热氢气流量; 通过反应器顶放空阀控制R-101压力 0.1MPa 左右; 维持上述条件 $8\sim 10$ 小时, 监控活化过程的进展; 逐步减少加热蒸汽的量, 保持再生气流动使反应器冷却下来, 使床层温度以 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ 速度下降; 当反应器床层内所有热电偶显示 65°C 以下时, 停止氢气进料, 然后用氮气吹扫将反应器中的氢气置换干净, 并充压至 0.4MPa 左右备用。

4. 反应器投用方案

检查R-101当投用前的压力和装置情况, C-101塔液

位控制提高至70%, 防止切换时短时间断料影响烷基化反应; 如果R-101压力小于 0.25MPa 则使用氮气充压, 使其保持 0.4MPa 的压力; 缓慢打开R-101底部碳四进料阀门, 再微开E-101处碳四进料阀, 向R-101充液, 通过放空阀缓慢泄压, 控制压力在 0.4MPa 左右, 充液完成后, 关闭放空阀, 全开碳四进料阀。

将反应器压力控制阀设定至 2.0MPa , 确认氢气FV-10202关闭, 依次打开FV-10202前后手阀; 逐步关闭R-101旁路阀门, 打开PV-10201前后手阀并投用该自控阀, 直至旁路阀全部关闭, 反应器流程打到自动控制; 确认R-101压力和流程正常后, 根据温度情况, 打开氢气阀FV-10202控制R-101反应温升在 $10\sim 15^\circ\text{C}$, 如果进料温度高于 50°C , 则不需要投用E-101蒸汽加热。

投用后, 对装置原料碳四和C-101塔底分别取样分析组成, 检查加氢催化剂活化效果。

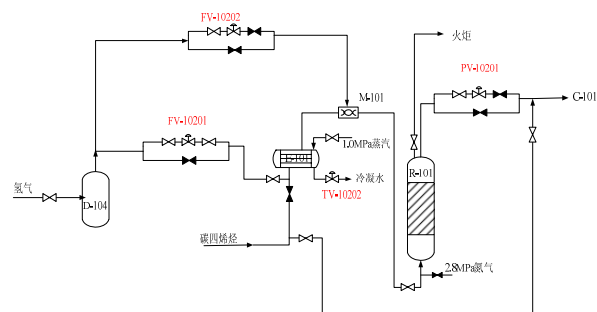


图3 选择性加氢催化剂还原流程

(四) 催化剂活化小结

本次活化使用热氢气脱除催化剂上积累的硫化物的。在催化剂床层下部达到催化剂活性温度时, 局部温升比较快。操作人员采取了临时降低加热量和提高氢气流量的方式带走反应热量, 以控制升温速度。催化剂床层中上部分没有受到温升的影响, 基本上维持了正常升温曲线要求。

四、后续情况

考虑到焦化碳四物料硫含量高的影响在当时无法通过合适手段消除, 在活化后, 该催化剂没有再次投用。2020年11月, 天津石化2#催化裂化装置投产, 解决了低硫碳四原料的问题。由于催化裂化碳四丁二烯含量有限, 选择性加氢反应器根据进料变化情况择机使用。

五、结语

碳四选择性加氢催化剂是常见的碳四组分处理催化剂, 投用前进行较为简单的氢气还原后即可使用。在使用过程中发现由暂时性毒物造成的催化剂失活, 可以通过氢气汽提活化, 在较短时间内即可恢复正常活性, 无须长时间停工再生。该类型催化剂处理条件简单, 不占用大量工时的特点, 利于其在相关石化企业中的应用。

参考文献

- [1] 钟方. 加氢催化剂预硫化技术研究[J]. 石化技术. 2017, (6).
- [2] 张利军. 炼厂碳四加氢作裂解原料的工艺研究[J]. 石油化工技术与经济, 2014.