

# QJH-01/QJH-02 加氢催化剂 在高烯烃原料制氢装置中的应用

李世勤<sup>1</sup>, 高步良<sup>1</sup>, 程玉春<sup>1</sup>, 聂守更<sup>2</sup>, 张庆荣<sup>2</sup>

(1. 山东齐鲁科力化工研究院有限公司, 山东淄博 255086;

2. 山东恒源石化股份有限公司, 山东德州 251500)

**摘要:** 介绍 QJH-01/QJH-02 加氢催化剂在恒源石化制氢装置高烯烃原料变温—绝热加氢和有机硫氢解工艺过程中的应用情况。运行结果表明: 该催化剂组合具有良好的低温活性和稳定性, 抗工况波动能力强, 具有一定的抗甲烷化反应能力; 装置运行平稳, 满足高烯烃原料制氢装置中变温—绝热加氢脱硫的净化要求。

**关键词:** 加氢转化 催化剂 烯烃饱和 净化

中图分类号: TQ426.95 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)04-0284-04

山东恒源石化集团(简称恒源石化)制氢装置始建于 2005 年 3 月, 设计规模 4 000 m<sup>3</sup>/h 工业氢气。其原料催化干气中烯烃含量较高, 加氢脱硫净化采用的是变温—绝热串联工艺, 2006 年 4 月 22 日首次开车成功。开工 3 a 来, 原料气净化部分的加氢催化剂活性时常出现降低或失活。为使装置正常运行, 变温反应器所用催化剂更换过 3 次, 绝热反应器所用催化剂更换过 1 次。2009 年 4 月, 两器(即变温/绝热反应器)首次更换为山东齐鲁科力化工研究院有限公司生产的 QJH-01/QJH-02 加氢催化剂。现已运行 2 a 多, 在原料波动幅度较大的情况下, 装置运行平稳, 且达到了装置所需的加氢脱硫净化要求(进转化炉气体中不含烯烃和硫化物)。

## 1 工艺流程及特点介绍

### 1.1 工艺流程

催化干气经湿法脱硫后, 在压缩机入口分液罐分液, 然后通过原料气压缩机升压至 3.2 MPa。经开工加热炉升温到 250 °C 左右, 大部分气体进入列管式变温反应器, 进行烯烃加氢饱和, 并将有机硫加氢转化, 反应放热由壳程导热油取走; 出变温反应器的气体与另一部分干气混合后进入绝热反应器。绝热反应器中的有机硫完全加氢转化为硫化氢, 烯烃全部加氢饱和, 然后进入脱硫反应

器, 脱除硫化氢和氯。经上述处理后的原料气与装置自产蒸汽混合, 在转化炉原料预热段加热到 500 °C 左右进入转化炉管。原料气和蒸汽在管内转化催化剂的作用下发生反应, 生成 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 和部分 CH<sub>4</sub>。转化气经废热锅炉换热, 温度降至 360 °C 后进入中变反应器, 转化气中的 CO 与水蒸气进行变换反应生成 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>。出中变反应器的气体经多级换热冷却后进入 PSA 系统, 经变压吸附分离得到纯度大于 99.9% 的氢气, 送往加氢装置。工艺流程图见图 1。

### 1.2 工艺特点

原料气净化部分包括 1 台列管式变温反应器、1 台绝热反应器、2 台脱硫反应器。原料气中烯烃含量高达 22%, 导致装置的加氢反应放热量很大。为此, 变温反应器采用导热油管外循环取热工艺, 两器采取可串可并流程。在实际生产中, 通过两器的温控调节阀, 来分配原料量以合理的控制原料空速, 使两器发挥最好的效能。原料气中的烯烃与氢气发生加氢反应生成饱和烃, 有机硫和有机氯加氢转化生成无机硫和无机氯。两器装填钴钼镍加氢催化剂, 脱硫反应器装填脱氯剂和脱硫剂。

收稿日期: 2011-10-17; 修回日期: 2011-10-31。

作者简介: 李世勤(1971—), 男, 高级工程师。1995 年毕业于浙江大学高分子化工专业, 现在山东齐鲁科力化工研究院有限公司工作。电话: 0533-6208672。

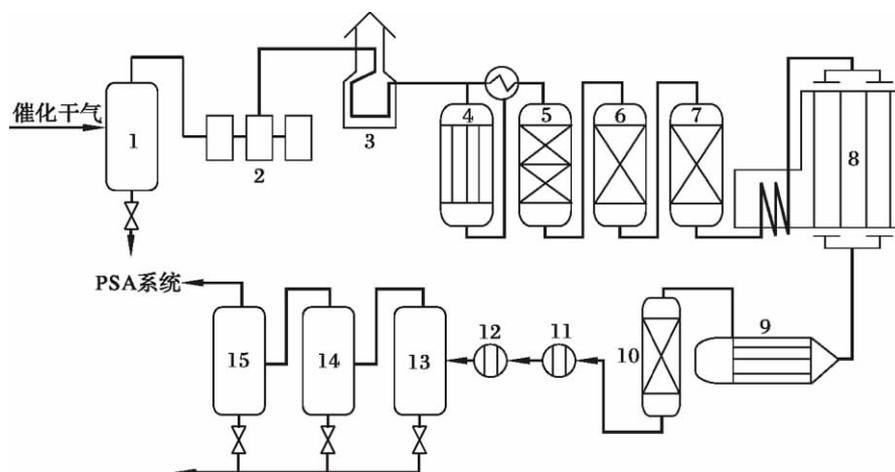


图1 恒源石化制氢装置工艺流程示意

1—分液罐;2—压缩机;3—开工炉;4—变温反应器;5—绝热反应器;6,7—脱硫反应器;8—转化炉;  
9—废热锅炉;10—中变反应器;11,12—换热器;13,14,15—分水罐

## 2 加氢催化剂的选择、装填及硫化

### 2.1 催化剂的选择

制氢原料为3套催化装置和1套液化气芳构化装置产生的干气。由于3套催化装置设计生产工艺、操作条件和所加工原料的不同,干气中组分变化幅度相对较大;液化气芳构化装置年开工天数随市场变化较大,且其干气量变化大,因而对制氢装置原料的组成影响也很大。从而导致以前所用的抗工况波动能力偏弱的催化剂失活较快,催化剂更换频繁。2009年4月换剂时,根据原料的性质和工艺特点,决定将加氢精制催化剂更换成山东齐鲁科力化工研究院有限公司生产的性能较好的QJH-01/QJH-02催化剂,其物化性质及使用条件如表1所示。

表1 催化剂物化性质及使用条件

催化剂型号	QJH-01	QJH-02
颜色及形状	灰绿色球形	灰绿色条形
外形尺寸/mm	φ3.0~5.0	φ3×4~10
活性组分	三元组分	三元组分
平均抗压碎强度	≥50 N/颗	≥60 N/cm
比表面/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	≥260	≥300
孔容/(mL·g <sup>-1</sup> )	0.4	0.5
使用温度/℃	260~400	150~400
使用压力/MPa	常压~5.0	常压~5.0
空速/h <sup>-1</sup>	500~2000	500~2000
变温反应器入口		
φ(有机硫)/10 <sup>-6</sup>	≤500	≤500
φ(烯烃),%	≤6	≤30

### 2.2 催化剂装填

优化后的装填方案:变温反应器中上部有导热油部分装填QJH-02催化剂,底部封头处装填QJH-01催化剂;在绝热反应器顶部装填了一部分QJH-02催化剂,中下部则装填QJH-01催化剂。两器共装填QJH-01催化剂4.5t,QJH-02催化剂3.5t。装填体积未变,催化剂质量比更换前减少了0.6t。催化剂的装填如图2所示。

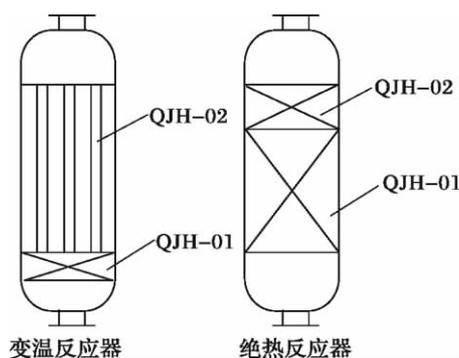


图2 两器催化剂装填示意

### 2.3 催化剂的硫化

硫化就是将催化剂从氧化态转变为硫化态。QJH-01/QJH-02加氢催化剂的硫化与转化中变催化剂的还原同时进行,系统分成净化系统和转化中变系统双路循环。转化中变循环通过氨裂解产生还原所需的氢气,在净化循环压缩机入口引入转化循环的氢气来硫化加氢催化剂。主要硫化条件见表2。

表2 两器催化剂主要硫化条件

循环气量 1 368 m <sup>3</sup> /h	系统压力 0.8 ~ 1.0 MPa
循环气氢体积分数 30%	起始注硫温度 190 °C
最高硫化温度 350 °C	升温速度 20 °C/h
循环气中二甲基二硫体积分数 1 800 × 10 <sup>-6</sup>	硫化剂注入量 600 kg

### 3 QJH-01/QJH-02 催化剂使用情况及讨论

#### 3.1 开工投料

加氢催化剂硫化后,系统内残余硫化物通过氮气置换进行排放。置换合格后,净化系统串入转化中变系统,改为系统大循环,调整各反应器床层温度合格后投料。首次投入催化干气 840

m<sup>3</sup>/h,在转化产出合格氢气之前,加氢前配氢来自氢裂解时储存在 PSA 系统缓冲罐中的氢气。投料初期两器床层温度见表 3,催化干气组成和加氢脱硫后气体组成见表 4。

表3 投料初期床层温度 °C

项目	变温反应器	绝热反应器
入口温度	146	176
上层温度	267	306
中上层温度	265	369
中下层温度	263	362
下层温度	263	354

表4 加氢脱硫前后干气组成

组分名称	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>5</sub> <sup>0</sup>	ΣC <sup>=</sup>	总硫
φ(组分), %										
催化干气	27.31	12.97	20.07	0.18	1.59	0.36	1.02	0.87	22.68	17 × 10 <sup>-6</sup>
变温加氢后	29.06	32.90	0.00	1.75	0.00	1.32	0.00	0.86	0.00	15 × 10 <sup>-6</sup>
脱硫后	29.08	30.36	0.00	1.79	0.00	1.35	0.00	0.82	0.00	0 × 10 <sup>-6</sup>

由表 3 和表 4 中可知: ①催化干气中烯烃含量 22.68%, 变温反应器入口温度 146 °C 时,上层温度升至 267 °C,温升达 121 °C。证明 QJH-02 催化剂具有较低的起活温度,即 146 °C 时可起活,且在 260 °C 床层温度下,可将 22.68% 的烯烃全部转化为饱和烃; ②绝热反应器入口温度 176 °C 时,上部 QJH-02 催化剂床层温度 306 °C,中上部 QJH-01 催化剂温度 369 °C,满足复杂有机硫氢解高于 350 °C 的要求。因此,一部分进入变温反应器的催化干气中的烯烃全部转化为饱和烃;

另一部分经跨线与变温反应器出口气体混合后进入绝热反应器中的烯烃含量较低的气体,经加氢脱硫后也未检测到烯烃和硫化物。证明通过两器后,原料气中的烯烃已全部饱和,有机硫全部氢解成无机硫被脱硫剂吸收。因此,该组催化剂的活性能够满足工艺条件的要求。

#### 3.2 装置运行情况

从 2009 年 4 月份开工至今,催化干气、变温加氢后气体和脱硫后干气组成分析见表 5,两器工艺操作数据见表 6。

表5 加氢前后干气组成

项目	2009-04-23			2010-04-23			2011-04-23			2011-08-23		
	催化干气	变温后	脱硫后									
干气量	840			1 603			2 005			1 963		
φ(组分), %												
CH <sub>4</sub>	27.31	29.06	22.08	23.25	26.09	26.63	22.44	22.06	22.05	23.35	24.08	24.48
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12.97	32.90	11.37	9.65	20.60	20.17	9.46	19.84	17.92	11.49	21.06	22.27
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	20.07	0.00	0.00	9.82	0.00	0.00	10.02	0.00	0.00	10.75	0.00	0.00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.18	1.75	1.09	0.14	0.78	0.97	0.19	0.81	0.92	0.16	0.78	0.91
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.59	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.61	0.00	0.00
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.36	1.32	0.85	0.45	0.46	0.57	0.40	0.40	0.48	0.49	0.50	0.53
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
C <sub>5</sub> <sup>0</sup>	0.87	0.86	0.82	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02
CO	0.64	0.65	0.52	0.86	0.88	0.00	0.80	0.80	0.17	0.74	0.65	0.00
CO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.18	0.20	0.21	0.12	0.11	0.14	0.20	0.10	0.12
ΣC <sup>=</sup>	22.68	0.00	0.00	10.47	0.00	0.00	10.67	0.00	0.00	11.38	0.00	0.00
总硫	17	15	0	923	950	0	19	21	0	80	85	0

注:干气量及总硫的单位分别为 m<sup>3</sup>/h、10<sup>-6</sup>。

表6 两器工艺操作数据

时间	2009-04-23	2010-04-23	2011-04-23	2011-08-23
变温反应器温度/℃				
入口	146	162	162	161
上层	267	254	260	252
中上层	265	253	258	251
中下层	263	252	255	250
下层	263	252	253	250
绝热反应器温度/℃				
入口	176	173	181	175
上层	306	305	312	309
中上层	369	363	365	364
中下层	362	361	359	355
下层	354	351	350	351
干气加工量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	840	1 603	2 005	1 963

由表5、6可知:恒源石化制氢装置受条件所限,原料变化频繁,装置波动较大,但QJH-01/QJH-02加氢催化剂始终使装置运行正常。

### 3.2.1 装置波动对催化剂的影响

由表5可知,两器经历了原料大幅度的波动,干气处理量从840 m<sup>3</sup>/h到2 005 m<sup>3</sup>/h,且烯烃体积分数和总硫体积分数变化较大,烯烃及总硫体积分数波动范围分别为22.68%~10.47%, $17 \times 10^{-6}$ ~ $923 \times 10^{-6}$ 。但从加氢脱硫后的干气组成来看,催化干气中的烯烃均全部饱和,有机硫全部氢解成硫化氢后被脱硫剂吸收,脱硫后干气中未检测到烯烃和硫化物。证明QJH-01/QJH-02加氢催化剂具有优良的加氢活性和良好的抗工况波动能力,能耐受工况条件的大幅波动。因此,应用性能优于更换前的加氢催化剂。

### 3.2.2 催化剂床层热点温度变化情况

热点温度位置是衡量催化剂活性稳定性的一个重要指标。随催化剂使用时间的延长,活性会逐渐降低,进而失活。直观表现:热点温度逐渐下移,床层热点温度移到床层下部或出口时,表示催化剂已达使用寿命极限,需更换新的催化剂。由表6可知,开工2 a来变温反应器热点温度一直在床层顶部,绝热反应器热点温度处在床层的中上部,两器热点温度均未下移。充分说明QJH-01/QJH-02加氢催化剂具有良好的活性稳定性。

### 3.2.3 催化剂的起活温度

起活温度是评价催化剂活性高低的主要指标之一,起活温度越低,催化剂活性越高,越能适应

高烯烃加氢的需要。本次换剂后,变温反应器入口温度较换剂前使用的其他加氢催化剂降低了10℃以上,加氢脱硫效果仍能满足后续转化催化剂的净化要求。充分证明QJH-02催化剂具有良好的低温活性。

### 3.2.4 催化剂装填方案的优化

通过对催化剂进行优化装填,绝热反应器顶部的QJH-02催化剂在入口温度175℃时起活,将床层中上部温度升至有机硫氢解所需的350℃以上,完成了复杂有机硫化物的氢解。从加氢脱硫后干气中未检测到烯烃和硫化物可知,优化后的装填方案,充分发挥了QJH-01/QJH-02催化剂的各自特性,能够满足装置稳定运行的要求。

### 3.2.5 催化剂的抗甲烷化性能

由表5可知,干气中含有少量CO和CO<sub>2</sub>,但在开工投料时和正常运行期间,两器均未发生换剂前常见的床层超温现象,且无甲烷化反应发生。说明QJH-01/QJH-02催化剂具有一定的抗甲烷化反应能力。

## 4 结论

(1)从运行情况来看,QJH-01/QJH-02催化剂具有良好的应用性能,起活温度较低,尤其是QJH-02具有更好的低温活性。

(2)在工况及原料大幅度波动的情况下,装置操作稳定。因此,QJH-01/QJH-02催化剂具有良好的抗工况波动能力,是一组性能优良的加氢催化剂。(下转第295页)

## 参考文献

- [1] 陈国平,周立进,李学军. 重整再生器内网堵塞的危害与对策[J]. 石油炼制与化工, 2002, 33(4): 41-44.
- [2] 解新安,彭世浩,刘太极. 催化重整反应动力学模型的建立及其工业应用(3) [J]. 炼油设计, 1996, 26(2): 44-48.
- [3] 偶国富,包金哲,章利特,等. 连续重整装置催化剂提升管磨损失效分析[J]. 浙江理工大学学报, 2010, 27(1): 89-92.
- [4] 周明秋,陈国平,马爱增. PS-VII型连续重整催化剂的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(4): 26-29.

## HAZARDS OF CONTINUOUS REFORMING CATALYST DUST AND ITS COUNTERMEASURES

Chen Guoping

(Aromatics Plant of Yangzi Petrochemical Co. Ltd., SINOPEC, Nanjing 210048)

**Abstract:** This paper analyzed the hazards of catalyst dust in continuous reforming unit of Yangzi Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC. Approaches to decrease catalyst dust were proposed as follows: decrease the regeneration bed temperature to reduce heat collapse of catalyst; control the lift velocity of catalyst, increase the erection quality of lift pipe and adopt catalyst with higher mechanical intensity to reduce the catalyst abrasion in transfer process; The dust was removed by optimizing dust removal process and cleaning inner net regularly.

**Key words:** continuous reforming; catalyst; dust; hazard; measure

(上接第 287 页)

(3) 催化剂装填方案合理,充分发挥该组催化剂的各自特点,降低了原料气入口温度,扩大了

高烯烃加氢放热形成的温升空间。

(4) 该组催化剂具有抗甲烷化反应能力,避免了开停工期间和原料变化时的温度大幅波动。

## APPLICATION OF HYDROGENATION CATALYST QJH-01/QJH-02 IN HYDROGEN PRODUCTION UNIT USING HIGH OLEFIN CONTENT MATERIALS

Li Shiqin<sup>1</sup>, Gao Buliang<sup>1</sup>, Cheng Yuchun<sup>1</sup>, Nie Shougeng<sup>2</sup>, Zhang Qingrong<sup>2</sup>

(1. Shandong Qilu Keli Chemical Research Institute Co., Ltd., Zibo Shandong 255086;

2. Hengyuan Petrochemical Co. Ltd., Dezhou Shandong 251500)

**Abstract:** This work introduced the application of QJH-01/QJH-02 catalysts in the temperature-adjustable adiabatic hydrogenation and organic sulfur hydrogenolysis of raw materials with high olefin content in the hydrogen production unit of Hengyuan Petrochemical Co. Ltd. Operation results showed that the catalysts had excellent low temperature activity and stability, high fluctuation resistance, and methanation resistance. Operation of the unit was stable, reliable. The catalysts could meet the purification requirement of high olefin raw materials.

**Key words:** hydrogenation conversion; catalyst; olefin saturation; purification