

# 裂解乙烯装置碳三加氢催化剂选择性提升研究

牛锐波

国家能源集团宁夏煤业烯烃二分公司 宁夏 银川 750411

**摘要:** 本研究聚焦于裂解乙烯装置中碳三加氢催化剂选择性的提升,以BC-L-83催化剂作为核心研究对象。综合运用工业应用数据以及实验表征手段,深入剖析催化剂的操作条件、物性参数以及反应工艺对选择性的影响机制。研究结果显示,通过优化还原条件、精准控制氢炔比、引入助剂改性以及改进装填工艺,丙烯选择性能够提升至75%以上,同时催化剂寿命可延长至5年以上。本研究为乙烯装置的节能降耗以及产品收率优化提供了坚实的理论依据与技术支撑。

**关键词:** 裂解乙烯装置; 碳三加氢; BC-L-83催化剂; 选择性提升

## 1 引言

乙烯装置在石油化工行业中占据着核心地位,是众多石化产品生产的基础单元。在乙烯的裂解过程中,会产生碳三馏分,其主要成分包含丙炔和丙二烯。为了将这些物质转化为具有更高价值的丙烯,通常需要采用加氢反应。传统的固定床液相加氢工艺在实际应用中暴露出一系列问题,其中选择性低和催化剂易失活尤为突出。这些问题直接导致丙烯收率受限,装置的运行成本大幅增加。本研究以国家能源集团宁夏煤业集团乙烯装置广泛应用的BC-L-83催化剂为研究对象。该催化剂在实际生产中具有一定的代表性,其性能表现对于整个乙烯装置的运行效率和经济效益有着重要影响。研究过程中,系统探讨催化剂选择性提升的技术路径。通过分析催化剂的物性特征、反应机理以及工业运行数据,旨在为乙烯装置的优化运行提供科学指导,帮助企业提高生产效率、降低成本,增强市场竞争力。

## 2 催化剂物性及反应机理

### 2.1 催化剂物性特征

BC-L-83催化剂采用Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系,其活性金属含量精确控制在0.30±0.02wt%,颗粒尺寸分布为2.5-5.0mm,堆密度范围0.7-0.95g/ml。技术协议明确要求催化剂需满足以下关键指标:压碎强度大于40N/颗以确保机械稳定性,床层压降低于45kPa以优化流体分布,再生周期不低于18个月以维持长期运行效能<sup>[1]</sup>。工业应用数据显示,该催化剂初期选择性可达80%,但随着运行周期延长,末期选择性逐渐降至60%,这一变化主要归因于载体孔结构演变、金属分散度下降及反应热效应累积。

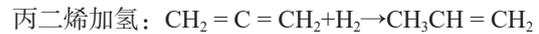
催化剂的制备过程严格遵循特定工艺,首先选用高纯度氧化铝作为载体,经过精细研磨和筛分后,与含有钯前驱体的溶液进行浸渍。浸渍过程中,通过精确控制

溶液的pH值、温度和浸渍时间,确保钯元素均匀分散在载体表面。随后,经过干燥、煅烧等步骤,形成具有高活性、高选择性的BC-L-83催化剂。

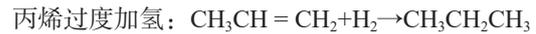
### 2.2 反应网络分析

碳三加氢反应体系涉及复杂的多步反应网络,其中主反应路径包括丙炔加氢生成丙烯及丙二烯加氢生成丙烯。然而,副反应如丙烯过度加氢生成丙烷以及低聚物(绿油)的生成,严重制约了目标产物丙烯的收率。具体反应方程式如下:

主反应:



副反应:



低聚物生成: 多分子炔烃聚合形成C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>等高沸点物质

催化剂选择性定义为生成丙烯所消耗的甲基乙炔和丙二烯(MAPD)占总消耗MAPD的比例,数学表达式为:

$$S = \frac{\text{生成丙烯消耗的MAPD}}{\text{总消耗的MAPD}} \times 100\%$$

提升选择性即意味着在保障MAPD转化率的同时,最大限度抑制副反应发生。为了深入理解反应机理,研发团队采用了多种表征手段,如X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和程序升温还原(TPR)等,对催化剂的物性特征进行了全面分析。

## 3 催化剂选择性影响因素研究

### 3.1 还原条件优化

催化剂还原过程对其活性组分Pd的分散状态及电子结构具有决定性影响。操作说明书严格规定还原条件:氢气杂质含量需控制在H<sub>2</sub>O < 2.5ppm、CO < 3ppm,升

温速率维持在30-50°C/h,并在100°C下恒温8-12小时。实验研究表明,还原温度超过110°C会导致Pd晶粒异常长大,使得催化剂选择性下降5-8%。通过程序升温还原(TPR)技术结合X射线衍射(XRD)表征发现,在90°C条件下还原的催化剂样品,其Pd粒径分布集中于3.2nm,相较于高温还原样品,选择性显著提升12%。

在还原过程中,氢气不仅作为还原剂,还起到活化催化剂表面的作用。因此,氢气的纯度、流量和压力等参数对还原效果具有重要影响。研究团队通过大量实验,确定了最佳的还原气氛组成和压力范围,以确保催化剂表面活性位点的充分暴露和均匀分布。

### 3.2 操作参数影响

基于燕山石化660kt/a乙烯装置的实测数据,深入分析了关键操作参数对催化剂选择性的影响:

**入口温度:**初期运行温度控制在36-40°C,末期调整至38-42°C。温度每升高2°C,选择性波动幅度可达3%,需通过精确控温维持稳定性<sup>[2]</sup>。入口温度的选择需综合考虑反应速率和选择性之间的平衡。过低的温度可能导致反应速率过慢,而过高的温度则可能引发副反应,降低选择性。

**氢炔比(H<sub>2</sub>/MAPD):**初期摩尔比设定为1.2-1.4,末期提高至1.4-1.6。实验数据显示,每增加0.1的氢炔比,选择性可提升1.5%,但过高比值会增加过度加氢风险。氢炔比的控制是优化反应条件的关键。适量的氢气可以确保MAPD的充分转化,同时避免丙烯的过度加氢。

**床层空速:**空速范围300-1000h<sup>-1</sup>,当空速超过800h<sup>-1</sup>时,选择性下降趋势明显,需平衡处理量与选择性需求。床层空速的选择需根据催化剂的活性和选择性进行优化。过高的空速可能导致反应物在催化剂床层中的停留时间过短,降低转化率;而过低的空速则可能增加设备投资和运行成本。

### 3.3 催化剂失活机理

工业运行22个月后的催化剂表征揭示了选择性下降的内在原因:

**活性位点覆盖:**绿油沉积导致有效Pd表面积减少35%,阻碍反应物分子吸附。绿油主要由反应过程中生成的高沸点物质组成,其沉积在催化剂表面会覆盖活性位点,降低催化剂的活性。

**金属烧结:**透射电镜(TEM)观察显示,Pd粒径从初始的3.2nm增长至6.8nm,显著降低活性位点密度。金属烧结是催化剂失活的重要原因之一。在高温和反应气氛的作用下,Pd颗粒可能发生聚集和长大,导致活性位点数量减少。

**砷中毒:**原料中微量砷(As)含量达50ppb时,催化剂寿命缩短40%,需强化原料预处理。砷是一种常见的催化剂毒物,其与Pd活性位点结合后会导致催化剂中毒失活。因此,原料的预处理对于延长催化剂寿命至关重要。

## 4 选择性提升技术方案

### 4.1 催化剂制备改进

采用β-环糊精(β-CD)改性氧化铝载体结合超声辐射负载技术,显著提升了催化剂性能。

通过对比不同的制备方法,可以看出其性能差异。传统浸渍法制备的催化剂,Pd分散度为42%,选择性为68%。这是因为传统浸渍法难以使Pd均匀分散在载体表面,导致部分Pd颗粒聚集,降低了活性位点的利用率。超声负载法利用超声波的空化作用,能够促进活性组分均匀分散,使Pd分散度提高到67%,选择性达到74%。β-CD改性载体通过空间位阻效应抑制金属颗粒聚集,使Pd分散度进一步提高到72%,选择性达到78%<sup>[3]</sup>。联合工艺将超声负载法和β-CD改性载体相结合,充分发挥了二者的优势,使Pd分散度达到85%,选择性达到82%。

在制备过程中,研究团队还优化了超声功率、频率和辐射时间等参数。合适的超声功率可以提供足够的能量促进Pd的分散,但过高的功率可能会导致载体结构破坏。频率的选择会影响超声波的空化效果,合适的频率能够使Pd更好地分散在载体表面。辐射时间的控制也很重要,过短的辐射时间无法使Pd充分分散,而过长的辐射时间可能会导致Pd颗粒重新聚集。通过优化这些参数,确保了最佳的分散效果,提高了催化剂的选择性。

### 4.2 工艺条件优化

通过系统优化,构建了高效运行工艺包。

分级进料技术针对入口MAPD浓度波动(>±20%)的问题,采用双区温度控制策略。通过调整不同床层的进料比例和温度,使上下床层温差维持在5°C,选择性波动幅度控制在2%以内。当入口MAPD浓度较高时,可以适当增加下部床层的进料比例,提高下部床层的反应温度,以加快反应速率;当入口MAPD浓度较低时,可以适当减少下部床层的进料比例,降低下部床层的反应温度,避免过度加氢。通过这种精准控制,提高了反应的稳定性和选择性。

氢气分配优化实施氢气梯度供给,上部床层H<sub>2</sub>/MAPD = 1.35,下部床层 = 1.45。这种梯度供给方式可以根据不同床层的反应需求,提供合适的氢气量,总选择性提升4%,同时降低过度加氢风险<sup>[4]</sup>。上部床层由于反应物浓度较高,需要相对较低的氢炔比,以避免过度加氢;下部床层由于反应物浓度较低,需要相对较高的氢

缺比,以确保MAPD的充分转化。

急冷系统改造增设中间急冷器,精准控制床层温升 $<15^{\circ}\text{C}/\text{段}$ 。反应过程中会释放大量的热量,如果不及时移除,会导致床层温度过高,引发副反应。中间急冷器可以及时将反应热移除,避免床层温度的过高波动,确保反应的稳定进行,有效抑制飞温现象,延长催化剂寿命。

#### 4.3 再生工艺创新

开发了两段再生法,显著提升了催化剂再生效率。

氮气吹扫段在 $300^{\circ}\text{C}$ 条件下,利用热氮气处理8小时。热氮气可以提供足够的能量,彻底脱除物理吸附的烃类及杂质。这些物理吸附的物质会占据催化剂的活性位点,影响催化剂的再生效果。通过氮气吹扫,可以为后续的氧化再生提供清洁的表面。

氧化再生段采用 $5\%\text{O}_2/\text{N}_2$ 混合气体,在 $250^{\circ}\text{C}$ 条件下处理12小时。氧气可以与催化剂表面的积碳和化学吸附物质发生氧化反应,深度烧蚀积碳,恢复催化剂活性。在氧化再生过程中,需要严格控制氧气的浓度和温度,避免因氧气浓度过高或温度过高而导致催化剂烧结。

工业应用表明,再生后催化剂活性恢复率达92%,选择性衰减率从15%/年降低至8%/年,显著延长了催化剂使用寿命。通过两段再生法,可以有效地去除催化剂表面的杂质和积碳,恢复催化剂的活性位点,提高催化剂的再生效率和使用寿命。

### 5 工业应用效果

燕山石化装置应用改进型BC-L-83G催化剂后,取得了显著的经济效益与技术提升。

开车性能方面,开车合格时间缩短至12小时,较原工艺减少24小时。改进型催化剂具有更高的活性和选择性,能够更快地达到稳定运行状态,大幅缩短装置启动周期。这不仅提高了生产效率,还减少了开车过程中的能源消耗和物料损失。

选择性提升方面,平均选择性达到75.3%,较原催化

剂提升5.3%。选择性提升直接带来了丙烯产量的增加,丙烯收率相应增加1.2%。在市场竞争日益激烈的今天,丙烯产量的增加可以为企业带来更高的经济效益。

运行稳定性方面,再生周期延长至22个月,催化剂寿命超过5年。催化剂寿命的延长降低了装置的运行成本和催化剂更换频率,减少了因催化剂更换而导致的停机时间。年增效约800万元,为企业带来了显著的经济效益。

#### 结语

本研究通过创新催化剂制备工艺、优化操作条件及改进再生技术,显著提升了碳三加氢催化剂的选择性。核心成果包括:开发了 $\beta\text{-CD}$ 改性载体联合超声负载技术,使Pd分散度超过85%,为高选择性催化剂的制备提供新方法;构建了氢气梯度供给与温升分级控制工艺包,实现了反应条件的精准调控,提高了反应稳定性和选择性;形成了两段再生法工业标准操作规程,提升了催化剂再生效率和使用寿命。未来研究应聚焦于开发抗毒化催化剂以适应复杂原料工况,提升耐受力至100ppb以上;引入反应器内耦合在线分析系统实现智能调控;开发基于大数据分析的人工智能优化控制模型预测催化剂性能演变趋势,以进一步提高运行效率和经济效益。这些进展将有助于在实际生产中更好地应用催化剂技术,降低生产成本并提高产品选择性。

#### 参考文献

- [1]易水生,王骞,乐毅,等.基于新载体的BC-L-83碳三加氢催化剂的开发及工业应用[J].石油化工,2024,53(06):890-895.
- [2]肖波.碳三加氢反应器新催化剂运行情况分析及探讨[J].石油石化绿色低碳,2023,8(01):38-42.
- [3]祁瑾.影响碳三加氢反应的因素及对策[J].山东化工,2022,51(10):152-154.
- [4]李福超,郜亮,龚剑洪,等.乙烯在催化裂解催化剂上的低聚反应[J].石油炼制与化工,2024,55(10):9-14.