

【摘 要】为了促进石油石化行业的健康发展,对近年来催化重整行业的技术与发展进程进行分析。主要对国内外重整工艺技术的发展与应用状况进行了分析,同时对国内外重整催化剂的研发进展,以及在重整工业的应用状况进行阐述,为催化重整技术以及重整催化剂的研究方向进行指导。

【DOI】10.12316/j.issn.1674-0831.2023.08.031

一、催化重整工艺发展

1949年美国环球油品公司（UOP）研发出含铂并以其作为活性金属的催化剂，并开发出第一套铂重整（Platforming）工艺装置，并建成投产。此套重整装置加工能力7.5kt/a，其反应条件相对宽松，并且得到的重整汽油辛烷值相较于使用钨催化剂的重整油有着较大幅度的提升。Pt/Al₂O₃催化剂的活性、选择性、稳定性均大幅提高，此装置连续运行半年以上不需要进行催化剂

1.半再生重整工艺

图1 UOP半再生重整工艺流程

2.连续重整工艺

连续重整指的是积碳催化剂在重整装置连续运行的情况下不进行停车就可以将积碳去除，进而恢复至与新鲜催化剂相当的水平。积碳失活的催化剂通过烧焦、氯化、干燥、还原等步骤，其活性恢复至与新鲜催化剂相同的程度。生产过程中催化剂性能始终能够保持在较高的程度，因此允许在苛刻度比较高的反应条件下进行重整反应，并能保持较高产品收率，且生产周期长，操作较稳定。

(1) 国外连续重整工艺

目前,国外连续催化重整工艺主要有美国UOP和法国IFP这两家公司开发的连续重整工艺,这两种工艺虽有其相似之处,又具有各自独特的地方。

1971年,美国UOP公司开发的CCR(Catalyst Continuous Regeneration)连续重整工艺投产运行,使得重整装置在不停工的前提下,而催化剂可以连续不断地在装置内部进行再生,催化剂可以在较长时期的运行中保持其活性,极大地提高了生产效率。其工艺流程一般情况下是4个从上而下叠放布置的反应器,催化剂从最上部的第一反应器顶部的催化剂入口进入,依次流经下方的第二、三、四反应器,从第四反应器底部的催化剂降料管流出,经过吹扫置换的催化剂再经 N_2 将其提升到再生器顶部的分离料斗中,除去催化剂中携带的粉尘、小颗粒后经降料管流入再生器。含碳催化剂在再生器内从上到下经过烧焦、氧氯化、干燥这三个区域,除去积碳、分散金属、补充酸性组分、除去水分,再经过 N_2 置换,用 H_2 将其提升至第一反应器顶部还原区,利用 H_2 在高温下还原成金属态后进入反应器内。在反应器和再生器之间的管线上装有多个催化剂料斗,其工艺流程如图2所示。1990年,中国石化扬子石油化工有限公司1#连续重整装置就是采用的第一代UOP连续重整技术,设计产能1057kt/a,1997年9月装置经过扩能改造后,产能达到1393.5kt/a,截至目前,此套装置仍在正常运行。

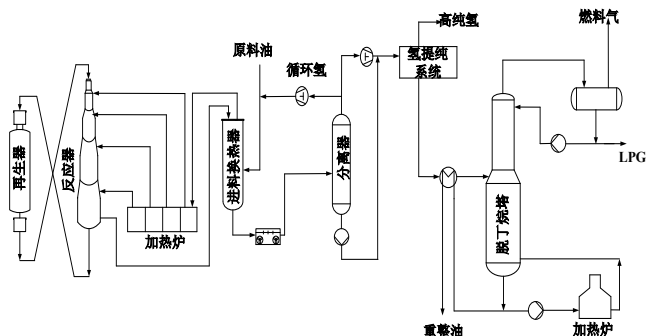


图2 UOP连续重整工艺流程

1973年,法国IFP公司Octanizing工艺建成投产,其各方面的工艺性能与UOP公司的CCR工艺基本相同。法国IFP的连续催化重整工艺流程与UOP存在差别,主要是把多个反应器在同一水平面并列放置,每个反应器底部都设计了催化剂料斗和提升器,在反应器顶部同样都设计了催化剂料斗。催化剂通过第一个反应器顶部料斗进入,从反应器底部流入提升器内,然后利用气体将催化剂提至第二个反应器的顶部,后面几个反应器也如此进行,催化剂从最后一个反应器底部被提至再生器中。积碳催化剂在再生器内经过烧焦、氯化,经还原后再送入第一反应器内。其工艺流程如图3所示。金陵石化600kt/a连续重整装置就是采用的法国IFP第二代连续重整工艺。

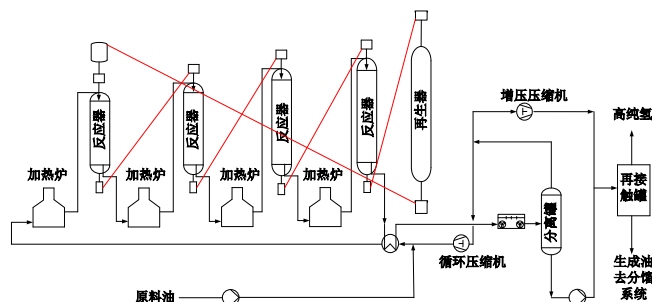


图3 IFP连续重整工艺流程

经过几十年的发展，UOP与IFP公司在不停地开发新技术，对其连续催化重整技术不断革新，均由第1代连续催化重整工艺开发出第2代、第3代连续催化重整工艺。在这些年的发展中，这两种连续催化重整工艺之间互相借鉴，摒弃缺点，但其反应器分布方式和催化剂再生程序存在着清晰的差别，UOP连续催化重整采用重叠式反应器布置和热循环再生回路流程，而IFP连续催化重整采用并列式反应器布置和冷循环再生回路流程。UOP将多个反应器叠放布置，节约土地面积，且催化剂在提升过程中磨损消耗量是比较少的，但是重叠放置使反应器高度过高，对于反应器的生产、安装施工和日常维护都提出了较高的要求。而IFP的催化剂提升流程比较复杂且长，对于设备管线的布置要求较高，且催化剂多次提升增加了催化剂的输送损耗，但其对于设备管线材质的要求较低。这两种工业装置技术都比较成熟，从这几十年的生产看来，都具有较好的经济效益。

(2) 国内连续重整工艺

近年来,我国的连续重整工艺技术在不断发展进步。2000年1月,齐鲁石化建成投产了我国第一套自行编制工艺包和工程建设的连续重整装置,此套装置我国只付专利费,采用国产催化剂,装置规模600kt/a。2001年3月,由中国石化石油化工科学研究院(RIPP)和中

国石化洛阳石油化工工程公司共同开发的长岭炼化公司500kt/a低压组合床连续重整装置开车成功。2005年8月,在洛阳石化公司700kt/a重整装置改造中,完全采用了国产连续重整成套技术,装置完工投产后,实际生产能力、重整苛刻度、芳烃收率、重整液收、纯氢产率均达到或超过了攻关指标,标志着我国拥有了具有自主知识产权的连续重整成套技术。2009年4月,由洛阳石化工程公司总承包、采用国产连续重整成套技术建设的广州石化公司1000kt/a连续重整装置成功投产。

二、重整催化剂

1. 半再生重整催化剂

目前世界上大多数半再生重整装置中使用含铂铈双金属或多金属催化剂。Axens公司发明的铂铈双金属重整催化剂如RG-412, RG-482, RG-492, RG-582, RG-682等,通过制造高铂铈比催化剂来提升重整性能。UOP公司生产的半再生催化剂,从R-50开始,一直到后来的R-56, R-60, R-62, R-86, R-88, R-98等,均属于铂铈催化剂系列。我国半再生重整催化剂发展,主要是从1965中国石化石油化学科学研究所(RIPP)研发的单铂催化剂开始。其中RIPP发明的PRT-A/B/C/D等一系列半再生重整催化剂,这些催化剂制备方法先进、可靠,比表面积和孔结构适宜以及载体纯度高。中国石化抚顺石油化工研究院(FRIPP)开发研制的CB-5/5B/8/11等重整催化剂,也成功地在工业生产中发挥出了良好的性能,从而提高了国产半再生重整催化剂的整体水平。

2. 连续重整催化剂

连续重整催化剂近年来不断发展进步,其动力就是连续重整工艺不断提出超低压、高苛刻度的要求,从而需要催化剂的容碳能力、再生性能、水热稳定性和耐磨损性再上一个台阶。

UOP公司开发出一系列的连续重整催化剂并投产使用,如R-134, R-234, R-264, R-254, R-284, R-334等。2019年,中国石油兰州石化公司的UOP第2代超低压800kt/a连续重整装置换装了UOP公司开发的R-334重整催化剂。对其进行生产考评后得知,在R-334催化剂的催化作用下,重整反应产物中C₅液体的收率为91.3%,高纯氢的收率为4.5%,与原催化剂相比提高0.61, 3.85个百分点, R-334催化剂再生性能良好,待生催化剂碳质量维持在3%~5%,氯含量约为0.95%; R-334催化剂稳定性良好,可以在高苛刻度下长周期稳定运转。

当前,国产连续重整催化剂的开发与应用都已比较

成熟,主要代表是由RIPP研制的PS-II/III/IV/V/VI/VII系列。PS-II和PS-III具有不错的选择性、活性以及抗磨损性;PS-IV和PS-V与PS-II和PS-III相比,活性、选择性和水热稳定性有所提高;PS-VI的选择性进一步提升,容碳能力增强;PS-VII的选择性、容碳能力、水热稳定性和抗磨损能力再度增强。目前,PS-VIII/IX催化剂已开发成功,其具有更低积炭、更高选择性/高堆比。在这一系列催化剂中,最主要的两个类型是PS-VI以及PS-VII。其中PS-VI型催化剂适用装置类型全面,尤其是对于芳烃型连续重整装置。2014年6月,扬子石化2#重整采用国产超低压连续重整成套技术,生产能力1500kt/a,采用PS-VI催化剂,截至目前,其已经创造出极大的效益。在我国现在已经建成投产的许多套连续重整装置中使用RIPP开发的催化剂,国产重整催化剂的市场占有率大大提高。

三、结束语

催化重整工艺具有较高的目的产品选择性,能够按照人们的意愿将原料油生产出高附加值产品,因此,在目前高油价背景下,具有更好的经济效益和市场竞争力。重整工艺和重整催化剂等技术的逐渐成熟稳定,装置稳定性越来越好,单套装置的产能也逐渐增加,国产连续重整技术的已经成熟。开发出选择性好、抗积碳能力强的催化剂成为连续重整催化剂的发展方向。按照国家统一要求自2020年7月1日起全国范围内已实施国VI排放标准。能否打破原有技术局限性,寻找新的反应途径与设计思想,研究出新的重整催化剂与相配套的催化重整工艺,将会成为激励科研人员研究方向。

参考文献:

- [1]徐春明,杨朝合.石油炼制工程[M].石油工业出版社,2009.
- [2]杨勤.苏丹炼厂40万吨/年连续重整装置标定与优化[D].中国石油大学(华东),2016.
- [3]刘鹏飞.半再生催化重整全流程模拟与优化[D].大连理工大学,2015.
- [4]张阳.催化重整研究进展[J].当代化工,2016,45(04):863-864.
- [5]张传兆.催化重整工艺技术进展及产能现状[J].炼油与化工,2011,22(04):3-7+76.