

海外纵横

俄罗斯催化重整工艺发展概况

赵琳

(辽宁石油化工大学材料科学与工程系, 辽宁抚顺 113001)

摘要: 俄罗斯大部分原油含轻组分较多, 这种原油特点促进了催化重整工艺的发展, 催化重整工艺在俄罗斯生产高辛烷值汽油方面占有首要位置, 综述了俄罗斯原有催化重整工艺的发展概况, 介绍了对半再生催化重整过程、连续再生催化重整过程、固定床半再生重整工艺改造方案和分子筛重整工艺, 最后展望了其发展前景。

关键词: 催化重整; 催化剂; 工艺技术; 进展; 俄罗斯

中图分类号: TE624.42

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)02-0062-04

Review of development of catalytic reformation process in Russia

ZHAO Lin

(Department of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: Most of crude oil in Russia contains much light composite, which accelerates the development of catalytic reformation process in this country and the catalytic reformation process plays a principal role in the production of high octane gasoline in Russia. The development of catalytic reformation was reviewed. The catalytic reformation processes were introduced which included semi-regenerated catalytic reformation process, cyclic-regenerated catalytic reformation process, fixed bed semi-regenerated catalytic reformation process and molecular sieves catalytic reformation process. Finally the prospect of this process was forecasted.

Key words: catalytic reformation; catalyst; process technology; development; Russia

催化重整工艺以石脑油馏分为原料, 在一定的反应条件下通过催化剂的催化作用, 使原料油中的环烷烃和部分烷烃转化成相应的芳烃。一般重整汽油的辛烷值较石脑油原料约提高 50 个单位, 重整汽油已成为现今炼油厂高辛烷值汽油不可缺少的组分之一。俄罗斯车用汽油组分中重整汽油达到 54.1%, 可见催化重整工艺在俄罗斯生产高辛烷值汽油方面占有首要位置。俄罗斯大部分原油含轻组分较多, 这种原油特点促进了催化重整工艺的发展。目前俄罗斯有 100 多套催化重整装置, 总处理能力为 5 090 万 t/a, 占原油一次加工能力的 10.62%, 仅次于美国, 居世界第 2 位。

1 半再生催化重整过程

俄罗斯催化重整工艺的历史要追溯到 20 世纪 40 年代初。马达夫斯克和舒依诺夫^[1]进行了以生产芳烃为目的的工业重整反应的可行性研究, 实验是在临氢条件下以铝钼或铝铬为催化剂下进行的。20 世纪 50 年代初全苏石油化学工业科学研究所 (ВНИИНефтехим) 开发了催化重整工艺模型——

临氢重整工艺^[2], 它是俄罗斯第 1 套国产工业重整工艺, 该工艺以芳构化反应为主, 采用氢气再循环等技术, 已具备现在催化重整工艺的诸要素。

20 世纪 50 年代末, 前苏联开始着手建设铂重整工业装置。1962 年在新古比雪夫斯克炼油厂 (Новокуйбышевский НПЗ) 建成第 1 套以铂为催化剂, 加工能力为 30 万 t/a 的宽馏分工业重整装置 Л-35-5/300^[3]。它采用全苏石油化学工业科学研究所开发的工艺条件, 由国家炼油厂设计院 (Гипронефтезавод) 设计完成, 之后列宁格勒国立天然气管道和天然气企业设计院 (Ленгипрогаз) 针对 2 种不同原料提出 2 套不同的设计方案^[4]: ①以 62 ~ 85 °C、65 ~ 105 °C 的直馏汽油馏分作为原料, 在 2 MPa 压力下用于生产苯和甲苯的重整装置 Л-35-6 和 Л-35-8; ②以 85 ~ 180 °C、105 ~ 185 °C 汽油馏分作为原料, 在 3.5 ~ 4.0 MPa 压力下用于生产高辛烷值汽油的重整装置 Л-35-5、Л-35-11/300、Л-35-11/600 和 ЛГ-35-11/300。在这一阶段, 广泛应用酸性组分为氟的铂/氧化铝催化剂 АП-56, 工艺过程都不包括原料的预精制脱硫及其他去除杂质过程, 该工艺

特征列入表1和表2。

1967年,全苏石油化学工业科学研究所推出全氯型铂/氧化铝催化剂 АП-64^[5],取代原来应用的 АП-56 催化剂^[6]。为了保证催化剂的氯含量要求,对

原有装置进行改造,同年建造了用于生产高辛烷值汽油的重整装置 ЛГ-35-11/300-95 和 ЛЧ-35-11/600,以及用于生产苯和甲苯的重整装置 Л-35-8/300 和 ЛГ-35-8/300,它们的工艺特征见表1、表2。

表1 以高辛烷值汽油为目的产物的催化重整工艺特征

重整装置	生产能力/ t·a ⁻¹	工艺条件				催化剂类别		辛烷值	
		压力/MPa	空速/h ⁻¹	循环比/m ³ ·m ⁻³	温度/℃	原设计	实际应用	马达法	研究法
Л-35-5	300	4.0	1.5	1500	520	АП-56	АП-64, КР-	75	80
Л-35-11/300	300	4.0	1.5	1500~1800	520	АП-56	АП-64, КР-	78	85
ЛГ-35-11/300	300	4.0	1.5	1500	520	АП-56	АП-64, КР-	78	85
ЛГ-35-11/300-95	300	3.5	1.5	1800	530	АП-64	АП-64	85	95
Л-35-11/600	600	3.5	1.5	1500	525	АП-56	АП-64, КР-	80	88
ЛЧ-35-11/600	600	3.5	1.2~1.5	1800	530	АП-64	КР-, ПР-	85	95
Л-35-11/1000(ЛК-6y)	1000	3.5	1.2~1.5	1800	530	АП-64	КР-, РБ-, R-56, RG-482	85	95
ЛЧ-35-11/1000	1000	1.5	1.5	1100~1200	530	КР	КР-	85	95
ЛФ-35-11/1000	1000	0.9	1.9	900	543	R-30	R-30	88	100

表2 以芳烃为目的产物的催化重整工艺特征

重整装置	生产能力/ t·a ⁻¹	工艺条件				催化剂类别		原料馏分/ ℃	主要产物
		压力/MPa	空速/h ⁻¹	循环比/m ³ ·m ⁻³	温度/℃	原设计	实际应用		
Л-35-6	300	2.0	1.5	1200	525	АП-56	АП-64, КР-	62~105	苯, 甲苯
Л-35-8/300	300	2.0	1.5	1600	535	АП-64	КР-	62~105	苯, 甲苯
ЛГ-35-8/300	300	2.0	1.5	1600	535	АП-64	КР-, REF-	62~105	苯, 甲苯
Л-35-12/300	300	2.0	1.5	1200	525	АП-56	АП-64	62~105	苯, 甲苯
Л-35-13/300	300	3.0	1.5	1500	535	АП-64	АП-64	105~140	甲苯, 乙苯
ЛФ-35-11/1000	1000	0.8	1.8	900	543	R-32	R-32, R-134	85~140	甲苯, 乙苯
Л-35-11/300K	300	2.5	1.5	1500~1800	520	АП-56	АП-64	105~140	乙苯
Л-35-11/600	500	2.5	1.2~1.5	1500	525	—	КР-	105~127	乙苯
Л-35-11/1000	700	2.5	1.0	1500	535	—	КР-	62~140	苯, 甲苯, 乙苯

随着重整工艺和催化剂的不断完善,在1970年投产了第1套生产能力为100万t/a的催化重整装置 Л-35-11/1000^[7]。而另一套生产能力为100万t/a的催化重整装置 ЛЧ-35-11/1000 是以85~180℃汽油馏分为原料,应用高稳定双金属催化剂 КР-104,生产出研究法辛烷值为95的汽油馏分。20世纪70年代后期,前苏联半再生催化重整过程的快速发展与应用高稳定的双金属催化剂 КР-系列密切相关。

2 连续再生催化重整过程

20世纪70年代末,前苏联开始着手引进连续再生催化重整工艺。在1980—1983年,从美国UOP公司引进了3套连续重整装置 ЛФ-35-11/1000^[8],

装置设计压力为0.8~0.9 MPa,每套装置的原料加工能力为100万t/a。其中2套用于生产芳烃,分别建于乌法(Уфа)和鄂木斯克(Омск);另一套用于生产高辛烷值汽油组分,建于巴库(Баку)炼油厂。同一时期,全苏石油化学工业科学研究所开始研究用于连续再生的球型 ШАП-系列催化剂^[9]。1989年列宁格勒国立石油化学工业设计院(Ленгипрофтехимом)完成了第1套国产连续再生催化重整装置 Л-35-21/600^[10]的设计,并使用国产高机械强度的球型催化剂 ШАП-88。

3 固定床半再生重整工艺改造方案

3.1 末反连续再生工艺

20世纪80年代起,俄罗斯对固定床半再生

重整工艺提出一系列改造方案。众所周知,末反催化剂处于高浓度的芳烃物料中,且末反平均床层温度高,因而催化剂生焦速率快。一般末反催化剂的积炭量为第一反应器的 3~5 倍,所以固定床半再生重整装置的运转周期主要决定于末反催化剂的稳定性。为强化末反催化剂操作创造条件,列宁格勒石油化学工业研究院(Леннефтехим)在 20 世纪 80 年代中期开发了末反连续再生工艺技术^[11]。该工艺主要特点是连续地通过提升管移出末反催化剂到独立的再生系统内烧炭并活化之,由于末反催化剂的活性得以保证,因此强化过程允许在低压(0.7~1.0 MPa,末反入口)和高温(530~540℃,末反入口)条件下进行。再生系统完全自动化连续操作,并与反应器由密闭设备完全隔离,从而简化了其结构并保证装置安全运转。

末反连续再生工艺中前部反应器采用催化剂固定床,在最后一个反应器内应用连续再生催化剂,对原有装置进行改造时最大可能地应用原有设备,改造前后工艺指标见表 3,设计改造成本回收期为 2.0~2.5 年。

表 3 末反连续再生工艺改造前后工艺指标比较

工艺指标	改造前	改造后
工作压力/MPa	1.5~3.0	0.7~1.0
研究法辛烷值	95~92	100
产率(质量分数)/%		
重整馏分(C ₅₊)	86.0~82.0	86.0~84.0
氢气	2.0~1.6	2.4~2.2
再生周期/月	10~12	12
相对电消耗/%	100	85~90

3.2 催化剂分段装填工艺

催化重整工业装置的各反应器内催化剂所处的环境和条件是有差别的。第一反应器内压力稍高、温降大、平均床层温度低、氢油摩尔比小,并首先接触到反应物料中带来的硫、水及重金属等杂质;各反应器内所进行的烃类反应也不尽相同,第一、二反应

器内主要是环烷烃脱氢反应,烷烃的脱氢环化和加氢裂化反应则主要在第三、四反应器内进行,而最后一个反应器内积炭量最大。针对这些特点列宁格勒石油化学工业研究院提出催化剂分段装填工艺^[12],1992 年在安加尔斯克炼油厂(Ангарский НПЗ)重整装置 Л-35-11/1000 上首次应用成功。在前部反应器中装入一种选择性较好、抗干扰能力较强的催化剂 КР-110,后部反应器中装入稳定性更好的催化剂 РБ-1 和 РБ-2,反应器压力降低 20%~30%,氢油摩尔比降低 30%~40%,催化剂负载量降低 10%~15%,从而大大提高装置的经济效益。1998 年在这套装置上改用催化剂 КР-118y 和 РБ-22y 分段装填,也获得良好效果。

4 分子筛重整工艺

为了拓宽生产燃料的原料来源,俄罗斯科学院催化研究所(Институте катализа СО РАН)开发了分子筛重整工艺^[13-14]。分子筛重整装置是生产高辛烷值(92~96,研究法)汽油的自动控制装置,生产能力可以从 5 000 t/a 到 35 万~50 万 t/a。分子筛重整是以直链烷烃和环烷烃为原料,在含分子筛的催化剂上通过 C—C 键的裂解反应、异构化反应、氢原子重排及烷基化反应使低辛烷值碳氢化合物转化为高辛烷值组分。作为原料除了石油馏分外,还能利用含烯烃的裂化气和裂解气,以及含氧的有机化合物。与传统催化重整相比,分子筛重整有着一系列优势:催化剂不含贵金属和重金属元素;催化剂对原料中 S 含量不敏感,因而不要求原料的预脱硫、脱氮工艺过程;允许沸点在 35~250℃ 的任意馏分为原料;在过程中不需要循环氢气及相关设备;过程在低温(340~450℃)和低压(0.5~1.5 MPa)下进行,从而降低 20%~30% 能耗;由于降低了产品中芳烃及苯的含量,获得的汽油产品符合生态要求,适应现代国际标准。传统催化重整与分子筛重整工艺指标比较见表 4。

表 4 传统催化重整工艺与分子筛重整工艺的工艺指标

参数	分子筛重整工艺	传统重整工艺
反应温度/℃	340~460	480~550
压力/MPa	0.5~1.5	0.3~3.5
氢源	不要求	必须
原料预加氢	不要求	必须
原料	20~300℃ 碳氢馏分;含烯烃气体;含氧化合物	80~180℃ 馏分或 60~120℃ 馏分
催化剂	不含贵金属,是生态无毒的	含有 Pt、Pd 及其他重金属

续表

参数	分子筛重整工艺	传统重整工艺
最终产物	高辛烷值汽油	高辛烷值富含芳烃的汽油
汽油产物中苯体积分数/%	0.6~1.5	5.0~10.0
目的产物体积收率/%		汽油产率取决于调合条件而不同
80#汽油	80~90(35~160℃馏分) 85~92(70~180℃馏分)	
93#汽油	62~75(35~160℃馏分) 70~80(70~180℃馏分)	
95#汽油	62~70(35~160℃馏分) 70~75(70~180℃馏分)	
允许原料中硫质量分数/%	≤1.500	<0.001
在汽油中硫质量分数/%	≤0.050	≤0.001
经济评价	加工能力 8 万~15 万 t/a 装置,回收期不高于 1.5~2.5 年 加工能力 60 万~80 万 t/a 装置是经济可行的	

在 1985 年半工业化装置运行成功后,分子筛重整工艺于 1992 年在下瓦尔托夫斯克天然气加工厂(Нижневартковский газоперерабатывающий завод)投产了第 1 套加工能力 5 000 t/a 装置,它以直馏汽油为原料,汽油收率达到 82%~85%,催化剂运转周期高达 1.5 年;1997 年 2 月在波兰格利马炼油厂(НПЗ "Glimar")试运转加工能力为 4 万 t/a 的分子筛重整装置,用于加工低辛烷值(45~65,马达法)的直馏汽油成为高辛烷值(95,马达法)无铅汽油,同时副产液化汽。

5 结语

总之,20 世纪中后期起,无论是在开发新工艺方面,还是在应用新催化剂方面,俄罗斯在催化重整领域都取得了很大进步。目前在俄罗斯运行 100 多套催化重整装置,且装置加工能力较大,但是催化剂半再生重整装置占大多数,其中只有 3 套催化剂为连续再生重整装置。当前俄罗斯主要的汽油调合组分是重整汽油,因此与对车用汽油的生态要求日益严格相适应,改造陈旧的半再生重整装置,建造现代化的连续再生重整装置和开发更新的、高效的催化剂是十分紧迫的。

参考文献

- [1] Сулимов А Д. Каталитический риформинг бензинов[М]. Москва: Химия, 1973:152.
- [2] Маслянский Г Н, Жарков Б Б и др. Каталитический риформинг бензиновых фракций[J]. ХТТМ, 1979(10):5-14.
- [3] Гуляев В А. Промышленные установки каталитического риформинга[М]. Ленинград: Химия, 1984:32.
- [4] Сулимов А Д. Каталитический риформинг бензинов[М]. Москва: Химия, 1964:204.
- [5] Ивановоков Д В, Каминский Э. Ф. и др. Каталитический риформинг бензиновых фракций на полиметаллических катализаторах [J]. ХТТМ, 1970(3):1-5.
- [6] Маслянский Г Н, Бурсиан И Р и др. Некоторые вопросы развития процесса каталитического риформинга[J]. ХТТМ, 1962(2):5-7.
- [7] Маслянский Г Н, Жарков Б Б и др. Каталитический риформинг бензиновых фракций на полиметаллических катализаторах [J]. ХТТМ, 1977(1):16-20.
- [8] Жарков Б Б, Шапиро Р П и др. Разработка процесса каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора[J]. Нефтепереработка и Нефтехимия, 1999(8):4-8.
- [9] Жарков Б Б. и Красий Б В. Процессы нефтепереработки и нефтехимии[М]. Москва: ЦНИИТЭнефтехимии, 1989:13-22.
- [10] Рудин М Г, Ермоленко А Д. Технические решения отечественной установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора[J]. Нефтепереработка и Нефтехимия, 1992(2):8-11.
- [11] Скипин ЮА, Лобанов Е Л и др. Регулирование активности катализаторов риформинга в промышленных условия [J]. ХТТМ, 1989(11):3-5.
- [12] Гурдин В И, Уфимцев А В. Опыт эксплуатации установки риформинга с комбинированной загрузкой катализатора [J]. ХТТМ, 2000(3):34-35.
- [13] Степанов В Г, Ионе К Г. Химическая промышленность [J]. ХТТМ, 1996(3):59-70.
- [14] Степанов В Г, Ионе К Г. Цеоформинг-перспективный процесс производства неэтилированных автомобильных бензинов [J]. ХТТМ, 2000(1):8-12. ■