

发展催化重整装置 改善我国油品质量

李亚军, 李国庆, 华 贲

(华南理工大学化工与能源学院 强化传热与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:针对我国汽油消耗量快速增长和油品指标日趋严格的现状,从芳烃及衍生物消费、加氢工艺氢源需求的增加等方面探讨了我国发展催化重整装置的重要性。指出制约我国催化重整发展的主要因素是与乙烯争夺原料,石脑油短缺问题。分析了扩大和优化催化重整原料来源的途径,以改变重整原料数量不足的局面。催化重整产品需求量的增加和原料供应的改善将使我国催化重整工艺进入一个新的发展时期。

关键词:清洁汽油;催化重整装置;乙烯;石脑油;优化原料

中图分类号:TE624.42

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2005)02-0005-04

Developing catalytic reforming units to improve quality of China's oil products

LI Ya-jun, LI Guo-qing, HUA Ben

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation of the Ministry of Education, School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Due to the increase of gasoline consumption and the strictness on gasoline quality as well as the increase of aromatic derivative consumption and increasing demand on hydrogen source of hydrofinishing process in China, it is important to further develop catalytic reforming unit. It is pointed out that the key factor limiting the development in catalytic reforming unit is short of feedstock (naphtha), and the methods to extend and optimize feedstock of catalytic reforming are analyzed and discussed, hoping to turn back the shortage of naphtha. The increase of demand for products and the improvement on feedstock supply of catalytic reforming will lead to the further development in catalytic reforming process in China.

Key words: clean gasoline; catalytic reforming unit; ethylene; naphtha; optimize feedstock

目前我国炼油工业正面临着汽油消耗量激增和环保法规日趋严格的挑战,生产符合环保要求的清洁燃料是我国 21 世纪实施可持续发展的重要战略。发展催化重整装置不但可以提供低烯烃含量、高辛烷值的清洁油品,改善我国汽油组分结构,同时还能满足芳烃和以芳烃为原料的下游石化产品的需求,为加氢工艺提供大量廉价氢源。然而随着我国乙烯能力的增加及裂解原料中石脑油比例的逐年增长,将出现同样以石脑油为原料的催化重整与乙烯工业争夺石脑油资源的局面。化工轻油的短缺势必限制催化重整的发展,故扩大和优化催化重整原料就成为我国催化重整装置发展所面临的重要问题。

1 催化重整工艺发展的必要性和重要性

1.1 适应汽油消耗量上升和环保法规趋于苛刻的要求

随着交通运输业的发展及私人汽车消费潜力的释放,近 3 年来我国汽车产销量以 30% 以上的年增长速度递增。2003 年,我国汽车保有量达 2 300 万辆,汽油消耗量达 4 016 万 t。据预测,2010 年我国汽车保有量将达到 5 000 万 ~ 5 700 万辆,汽车保有

量的增长使得汽油需求量每年增长 3.7%,届时汽油消耗量将达 5 187 万 t/a^[1]。

我国炼油装置结构与发达国家相比有较大的差距。高辛烷值汽油组分生产能力低,催化重整、烷基化和异构化装置少。随着汽油排放标准的日趋严格,降低烯烃和硫含量并保持较高的辛烷值是我国炼厂生产清洁汽油所面临的主要问题。

由于催化重整生成的油品辛烷值高,一般为 100 ~ 105 (RON),烯烃的质量分数低 (0.1% ~ 1.0%),基本上不含硫、氮、氧等杂质,安定性好,成为目前乃至今后相当一段时间世界各国炼厂清洁汽油中最重要的 3 种调和组分之一。要解决我国当前所面临的汽油消耗量逐年增加及生产清洁汽油的问题,催化重整将发挥重要的作用。让高辛烷值、低硫、低烯烃的重整汽油在调和汽油中占到 1/3,从而改善我国的油品质量,是我国今后发展催化重整装置的主要目的。

1.2 催化重整装置的副产氢气是廉价氢源

我国炼油工业正面临资源短缺,原油变重、变劣,环保法规日趋苛刻,成品油逐渐步入无硫、低烯烃时代的挑战,使得生产清洁燃料的加氢工艺迅速

发展。从加工高硫、高金属含量的重质原油到汽柴油加氢等工艺都需要大量廉价氢源,而催化重整装置的副产氢气正好满足这一需求。催化重整装置的每吨进料可提供 250 ~ 500 m³ 副产氢气(因工艺条件、原料组成、催化剂性能不同而各不相同),纯氢产率为 2.5% ~ 4.0%^[2]。

1.3 芳烃需求量的增长

催化重整的作用除了提高汽油的辛烷值和联产氢气外,也要生产石油化工基本原料——苯-甲苯-二甲苯混合物(BTX)。全世界的 BTX 芳烃中,有 60% ~ 70% 来自催化重整,近几年芳烃需求量的年平均增长率为 5%。由于以对二甲苯(PX)为原料的精对苯二甲酸(PTA)和聚酯(PET)的需求量上升,使我国 PX 自给率只有 40%^[3],这种现象已和我国石油化学工业的发展不协调,扩大芳烃产量已迫在眉睫。石油化学工业中芳烃的发展在相当大的程度上依赖于催化重整的发展。

2003 年世界催化重整加工能力为 485 Mt/a,我国的催化重整加工能力只有 6.75 Mt/a,而占世界催化重整总能力 32.71% 的美国为 158 Mt/a^[4]。我国催化重整加工能力占原油加工能力的比例也较低,为 7.94%,远低于美国的 18.17%,而且国内大部分催化重整装置用于生产芳烃,生成油装置能力约占 30%,这与国外重整装置大部分用于生产高辛烷值汽油组分截然不同。加之我国的催化裂化加工能力的比例占 38.07%,远高于世界平均水平,这都不利于我国汽油质量的提升。发展催化重整对尽快提高我国汽油质量及提供石油化工所需的芳烃和氢源意义重大。

2 我国催化重整发展的制约因素

21 世纪石油化工工业的发展,特别是三大合成材料工业的发展,依靠石脑油为原料的比例越来越大。乙烯的生产能力是表征一个国家的石油化学工业的规模和发展水平。2003 年我国乙烯生产能力已达到 611.77 万 t/a,比 1992 年增长了 3 倍。我国乙烯原料构成中石脑油的比例从 1992 年的 35% 左右上升到 2003 年的 65% 左右。预计 2005 年,我国乙烯生产能力将达到 1 040 万 t/a,而 2005 年我国乙烯当量需求预计 1 890 万 t/a;到 2010 年,生产能力将达 1 370 万 t/a,而当量需求预计 2 570 万 t/a,自给率仅为 54%^[5-6]。今后 10 年,随着我国乙烯生产能力的增长,石脑油用量也将随之增加。据预测,2005 年石脑油占我国乙烯原料的比例将为 70%,到

2010 年将达到 77%^[7]。

由于催化重整装置也以直馏石脑油为原料,随着我国乙烯生产能力及裂解原料中石脑油比例的增加,汽油消耗量及芳烃需求的不断增长,可以预见,未来将出现炼油装置与化工装置,即以石脑油为原料的催化重整与乙烯工业争夺资源的情况。而我国原油偏重,直馏石脑油收率又较低,故石脑油原料短缺将成为制约我国催化重整发展的首要问题。21 世纪炼油工业的发展方向是炼化一体化,实现炼油与化工的油气资源互供和优化利用。为了我国炼油工业和石油化学工业的发展,应当分别优化乙烯和催化重整的原料,扩大乙烯和催化重整的原料来源,按照“宜烯则烯,宜芳则芳”的原则,合理配置优化利用石油化工资源,实现效益最大化。

3 扩大和优化催化重整原料来源的途径

化工轻油的短缺无疑将限制以石脑油为原料的催化重整的发展,扩大和优化催化重整原料来源是发展催化重整工艺面临的重要问题。用于催化重整装置的原料除直馏石脑油外,一般环烷烃含量高、芳烃潜含量大于 40 的其他石脑油都可作催化重整原料,如乙烯裂解汽油经抽提芳烃后的抽余油就是十分理想的重整原料;此外炼厂的一些低值油品、各种加氢装置生产的石脑油和经加氢后的焦化石脑油也都可以作为催化重整原料。

3.1 裂解汽油芳烃抽余油

表 1 列出我国主要地区重整原料油的组成与芳烃抽余油的对比。

表 1 我国主要地区催化重整原料油的组成

	大庆	大港	胜利	辽河	华北	新疆	芳烃抽余油
馏程/°C	79 ~ 141	75 ~ 179	87 ~ 171	64 ~ 175	82 ~ 157	81 ~ 162	70 ~ 160
质量分数/%							
烷烃	58.60	43.30	49.10	46.40	57.70	53.10	23.51
环烷烃	38.70	43.40	43.50	41.50	36.70	41.10	75.58
C ₅	—	1.30	—	1.00	0.30	0.10	7.76
C ₆	10.90	4.80	8.10	7.40	8.10	5.60	35.07
C ₇	15.30	8.20	13.40	16.60	15.30	9.90	19.14
C ₈	9.80	9.50	13.20	14.50	9.20	13.60	11.54
C ₉	2.70	10.20	8.60	2.00	3.80	11.50	2.07
C ₁₀	—	9.40	0.20	—	—	0.40	—
芳烃	2.70	13.30	7.40	12.10	5.60	5.80	0.91
芳烃潜含量	36.26	31.05	38.49	47.28	35.79	32.87	61.96
芳烃收率指数	44.10	70.00	58.30	65.70	47.90	52.70	77.40
	(N + 2A)						

裂解制乙烯的副产物中 $C_5 \sim 204^\circ\text{C}$ 的馏分称为裂解汽油,其主要是 $C_5 \sim 9$ 组分,裂解汽油的产量约为乙烯产量的 70% 左右。由于裂解汽油组成复杂,稳定性特别差,因而无法直接利用。工业上应用时,先将裂解汽油切割出 C_5 、 C_9 组分加工利用,然后将 $C_6 \sim 8$ 组分加氢精制除去双烯烃、单烯烃和硫、氮、氧等有机化合物,加氢后的裂解汽油进芳烃抽提装置制取 BTX,抽提后的抽余油称为裂解汽油芳烃抽余油。在乙烯厂芳烃抽余油是低值油品。

从表 1 中可看出,裂解芳烃抽余油环烷烃含量非常高(75%),芳烃潜含量高达 62%,远大于石脑油,芳烃收率指数达 77.40。

以中国石油兰州石化分公司重整原料油中分别掺兑 5% ~ 20% 裂解芳烃抽余油作为重整原料进行了工业试验。表 2 为重整原料油中掺兑 20% 的裂解芳烃抽余油为试验原料的评价试验结果,表 3 为评价试验的重整生成油芳烃潜含量对比。

表 2 工业试验的主要结果

	重整原料油	掺兑 20% 裂解芳烃抽余油
反应条件		
反应器入口温度/ $^\circ\text{C}$	500	500
加权平均床层温度/ $^\circ\text{C}$	479.6	480.5
反应压力/MPa	0.35	0.35
体积空速/ h^{-1}	1.5	1.5
氢油体积比	800	800
试验结果		
高分油收率/%	86.54	86.10
高分油芳烃潜含量/%	80.38	80.80
芳烃产率/%	69.56	69.57
重整转化率/%	155.5	155.6
高分油辛烷值(RONC)	102.2	102.5
辛烷值收率/%	88.4	88.3
氢纯度/%	88.8	89.2
产气量/mL	387.1	401.8

表 3 重整生成油芳烃潜含量分析对比 %

	重整原料油	掺兑 20% 裂解芳烃抽余油
苯	6.35	10.97
甲苯	17.48	18.63
混合二甲苯	23.98	22.65
C_9 + 芳烃	32.57	28.55
总芳烃	80.38	80.80

从试验结果可看出,由于裂解芳烃抽余油芳烃潜含量较高,且芳潜分布以轻质芳烃为主,与中间基原料(中等芳潜)比较,掺兑 20% 裂解芳烃抽余油的重整原料油,床层温度有所增大、产气量及氢纯度提高、重整产物中轻质芳烃也有所增加,但变化量不大。在重整进料中适当掺兑兰州石化分公司的裂解抽余油(掺兑比 $\leq 20\%$),装置总体的重整反应效果

及操作工况不会有显著变化,工业试验证明裂解芳烃抽余油是十分理想的重整原料油。

3.2 加氢裂化石脑油

不同的加氢裂化原料、工艺操作条件和不同的催化剂得到的加氢裂化石脑油的组成就不同。一般是“多环进,多环出;少环进,少环出”,即加氢裂化原料中环状化合物愈多,则石脑油中的环烷烃和芳烃含量就愈高,作为催化重整原料利用时质量就越好。表 4 列出在相同催化剂条件下不同原料的加氢裂化石脑油芳潜对比。

表 4 不同原料的加氢裂化石脑油芳潜对比

项目	大庆 VGO	中原 VGO	管输 VGO	辽河 VGO
沸程/ $^\circ\text{C}$	350 ~ 500	350 ~ 450	350 ~ 500	350 ~ 500
w (环烷烃 + 芳烃)/%	40.9	41.0	57.8	72.0
加氢裂化石脑油				
产率/%	30.0	32.0	31.6	31.0
w (环烷烃)/%	35.7	30.7	53.0	53.0
w (芳烃)/%	10.0	8.5	5.7	11.6
芳烃潜含量/%	43.5	45.1	55.8	61.8

从表 4 中数据看出,在转化率和石脑油产率接近的条件下,石脑油的芳烃潜含量随加氢裂化原料中环烷烃和芳烃含量的增加而上升。故以生产催化重整原料为目的的加氢裂化装置,原料应尽量选择环状化合物含量多的芳香基、环烷基或中间基原油的减压柴油(VGO),这种原料可生产高芳烃潜含量的石脑油。当使用石蜡基原油的 VGO 作原料时,可掺入一定量的芳烃、环烷烃含量较高的重油催化裂化柴油,这样既提高了原料中环烷烃和芳烃含量,又扩大了原料来源。洛阳石化工程公司炼制所将催化裂化柴油(质量分数约 50%)掺入蜡油中作加氢裂化原料,比不掺入催化裂化柴油时加氢裂化石脑油的芳烃潜含量高 6% ~ 8%^[8]。

3.3 加氢后的焦化汽油

焦化汽油经加氢精制后作为石脑油组分提供给催化重整装置^[9],作为掺炼原料,从经济上考虑,油品加氢所需氢耗可由重整得到补偿,重整原料的芳烃潜含量随焦化加氢汽油的掺入比的增大而不同程度的降低。一般掺入量不能太高,掺入比为 10% ~ 25%。国内已有乌鲁木齐石化总厂、中国石化长岭炼化有限公司、中国石油锦西石化分公司及中国石化金陵石化公司将焦化汽油加氢精制后用作重整原料的经验。金陵石化炼油厂 60 万 t/a 连续重整装置掺炼加氢精制焦化汽油,最大掺炼比例达到 30% 左右,不仅解决了重整装置原料不足的问题,使装置平均负荷率由掺炼前的 75% 提高到掺炼后的

95%^[10],而且为焦化汽油的利用找到了较好的出路,有较高的经济效益。此外,柴油加氢副产的石脑油也是优质的催化重整原料,其芳烃含量高于直馏石脑油,如武汉石油化工厂的柴油加氢石脑油芳烃潜含量高达 70%。但产量很少,一般为装置加工量的 1.5% 左右。

4 结论

(1) 增加催化重整汽油的比例,改善汽油组分结构,生产符合环保要求的清洁汽油;同时为石油化工提供 BTX 原料,满足下游产品 PTA 等的增长需要;为加氢工艺的发展提供大量廉价氢源,是我国迫切发展催化重整的主要目的。

(2) 针对以石脑油为原料的催化重整与乙烯工业争夺资源,石脑油短缺将制约我国催化重整发展的问题,应当分别优化乙烯和催化重整的原料,扩大乙烯和催化重整的原料来源,按照“宜烯则烯,宜芳则芳”的原则,合理配置、优化利用石油化工资源,实现效益最大化。

(3) 催化重整装置的原料除直馏石脑油外,裂解汽油芳烃抽余油是十分理想的重整原料,各种加氢装置生产的石脑油和经加氢后的焦化石脑油这些炼厂的低值油品也都可以作为催化重整原料。

(4) 汽油中的芳烃特别是苯可以引发癌症,也会

使汽车尾气中的挥发性有机化合物(VOC)、NO_x和 CO 等含量增加。未来清洁汽油的生产,除了限制硫含量外,在提高汽油辛烷值的基础上,对汽油的烯烃、苯和芳烃含量提出了更加苛刻的极限要求。我国调和油品中除了相应地增加烷基化油和异构化油之外,应当对生产汽油组分的催化重整装置进行苯含量的控制;开发先进的降苯工艺,以求生产出无苯低芳烃的高辛烷值汽油。在发展我国重整工艺过程中还应及时掌握国外重整工艺技术现状与发展趋势,充分吸收国外的先进经验,不断提高我国催化重整工业的技术水平。

参考文献

- [1] 白雪松,陆永康.[J].化工技术经济,2004,22(8):28-30.
- [2] 胡德铭.[J].当代石油石化,2002,10(9):16-19.
- [3] 陆贻珠.[J].中国化工信息,2004,11:6-7.
- [4] 张德义.[J].当代石油石化,2004,12(3):1-8.
- [5] 余皎.[J].化工技术经济,2004,22(8):25-27.
- [6] 杨上明.[J].当代石油石化,2003,11(4):17-21.
- [7] 胡德铭.[J].中国石油化工科技信息指南,2004,下卷:11-18.
- [8] 胡志海,石玉林,熊震霖,等.[J].石油炼制与化工,2001,32(4):1-4.
- [9] 王晓璐.[J].石油炼制与化工,2000,31(2):13-16.
- [10] 李永安,黄国弘,单青松.[J].石油炼制与化工,2000,31(11):15-17. ■

(上接第 4 页)

引导并加强氟橡胶发展战略研究,加强宏观调控力度,对发展通用型氟橡胶要适度降温,避免造成恶性竞争的不良局面。同时在政策上要向技术水平高、基础条件好的科研单位、生产企业倾斜,对其开展应用研究以及建立配合胶专业厂家应采取鼓励扶持的政策,促进我国民族氟橡胶产业尽快成长壮大。

3.2 硅橡胶

3.2.1 热硫化硅橡胶

世界上发达国家的硅橡胶产量及消费量都已达到了很高的水平。虽然我国近几年来在 HTV 的生产技术和生产能力方面有了很大的提高,已有一些硅橡胶的生产技术和产品进入了国际市场。但我国的硅橡胶工业与国际先进水平相比,仍有不小的差距。因此,开发和建立较大的具有经济规模的热硫化硅橡胶生胶及混炼胶装置,开发混炼胶系列品种特别是高品质品种,对于改变我国混炼胶在产量和品种上都要依赖国外的现状,促进我国有机硅及其相关行业技术进步有着十分重要的意义。

3.2.2 室温硫化硅橡胶

以单组分密封胶为例,由于无序的市场竞争,大多数生产厂家为了降低成本,采用价格较低的回收料作为主要原料,所采用的交联剂也大多为一些小厂的产品,质量不稳定,从而造成最终产品的整体质量下降,性能受到影响。高性能的密封胶主要使用的还是进口和进口分装产品。

高性能建筑密封胶和加成型硅橡胶是研发热点。建筑密封胶的研究重点在于提高表干时间、硫化时间及与基材的粘接性。同时应实现连续化生产,克服间歇式配胶工艺存在的生产稳定性较差,损耗较大,功效不高等缺点。

用于其他特种用途的硅橡胶,如阻燃硅橡胶灌封料、高阻尼硅橡胶、高耐蚀高抗撕硅橡胶、抗电磁干扰硅橡胶、耐高温(350℃以上)硅橡胶等,虽然总的需求量不是很大,但对我国的国防建设和尖端科技以及国民经济的发展都有着不可替代的作用,这些也需要我们下大力气去开发研究。■