

连续重整催化剂的最新技术进展

李金*, 潘晖华, 胡长禄

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100195)

摘要:介绍了国内外连续重整催化剂的最新研究进展,分析了不同类型连续重整催化剂的活性、选择性等特征,对连续重整催化剂的研发及应用前景进行了展望。

关键词:连续重整; 催化剂; 研究进展; 评述

中图分类号:TE621

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)05-0030-04

Latest research progress of continuous catalytic reforming catalyst

LI Jin*, PAN Hui-hua, HU Chang-lu

(Petrochemical Research Institute of PetroChina Co., Ltd., Beijing 100195, China)

Abstract: The latest research progress of continuous catalytic reforming catalyst is reviewed. The research and development trends of continuous catalytic reforming catalyst are also predicted.

Key words: continuous catalytic reforming; catalyst; research progress; review

催化重整是石油炼制与化工的主要工艺过程之一,其主要目的是使低辛烷值的石脑油在一定的温度、压力、催化剂和循环氢的作用下转化为富含芳烃的催化重整生成油,同时副产廉价的氢气用于加氢精制等炼油工艺过程^[1-2]。根据催化剂的再生方式不同,催化重整工艺主要分为循环重整、半再生重整、连续重整3种工艺。其中,连续重整工艺因其较高的苛刻度,具有液收高、芳烃产率高和氢产率高等优点,无论是在芳烃还是高辛烷值汽油的生产过程中,都比循环重整和半再生重整更加有优势,因此近年来发展十分迅速。我国自1985年引进第一套连续重整装置以来,至今已建成投产62套连续重整装置,还有多套正处于设计与建设阶段^[3]。连续重整几十年的发展历史与现状表明,催化剂始终是催化重整技术的核心,催化重整技术的每一次进步都与催化剂的进步息息相关。连续重整催化剂作为连续再生式催化重整过程的核心,一直以来都是国内外炼油及催化领域科研人员研究和开发的重点与热点。国外的UOP、IFP以及国内RIPP等研究机构都在连续重整催化剂配方、催化剂制备方法与技术、催化剂双功能调变等方面开展了大量的研究工作,并开发出了不同活性、选择性和稳定性的催化剂,并实现了工业应用。下面分别介绍3家研发机构开发的最新连续重整催化剂。

1 UOP 最新的连续重整催化剂

UOP公司是最早从事重整催化剂开发的机构

之一,其开发的重整催化剂品种较多,尤其以连续重整催化剂品种最多,自1971年其开发的第一个连续重整催化剂实现工业应用以后,先后又开发了多个品种连续重整催化剂。

UOP最新的连续重整催化剂是R-284和R-254^[4-6],二者均是在高选择性的R-274催化剂的基础上,为进一步提高催化剂的活性而研制和开发的。其中,R-284属于高堆密度催化剂,R-254则属于低堆密度催化剂,二者均于2010年实现工业应用。R-254、R-284催化剂使用了与R-274相同的助剂,在此基础上改变了铂、锡及助剂的含量,并且改变了助剂引入载体的程序。对金属含量的调整使得R-254在保持R-274催化剂的优异选择性的同时,活性显著提高,即平均反应温度降低(4℃)。UOP以石脑油为原料,在RON102、压力为0.8957 MPa、空速为2.8 h⁻¹、氢油比为2的条件下进行了R-274、R-254催化剂的中试评价试验,并与参比剂R-234进行了对比,结果如表1所示。

表1 R-254、R-274与参比剂R-234中试加权温度与积炭对比

项目	R-234 参比剂	R-254	R-274
加权温度/℃	基准	+3.3℃	+7.0℃
积炭/%	基准	-15	-13

中试试验结果表明,R-254催化剂的活性高出R-274催化剂3.7℃,积炭量则低了2%。此外,助剂优化使得R-254催化剂的C₁+C₂、C₃+C₄收率

降低,芳烃产率、 C_5^+ 液收、氢气产率均高于R-274催化剂。R-254催化剂优越的性能使其具有较R-274更加广泛的应用范围。

2011年2月,美国国家合作炼油厂协会(National Cooperative Refinery Association)的连续重整装置更换了催化剂,选用了R-254重整催化剂,成为该催化剂的第一个用户。工业应用结果表明,该催化剂的液体收率提高1%~2%,氢气产率提高20%,而积炭、氯化物注入量均下降,催化剂的粉尘量则略有增加。

与R-254不同,R-284催化剂属于高堆密度催化剂,其堆密度及金属与卤素含量与UOP公司2004年实现工业化的R-264催化剂相同,但使用了与R-254、R-274催化剂相同的助剂。R-284催化剂的活性较R-254催化剂高3℃。UOP认为,对于受催化剂贴壁限制的重整装置,采用R-284催化剂可以提高生产能力,而对于新建的连续重整装置,R-284催化剂是最大量生产石化产品芳烃和二甲苯的理想选择。

2 IFP 最新的连续重整催化剂

法国石油研究院IFP在重整催化剂的研制与开发方面具有40多年的历史,其开发的连续重整催化剂主要有CR系列(用于汽油型重整装置)和AR系列(用于芳烃型重整装置),每个系列的催化剂均包括几个不同操作压力条件下的催化剂。2011年,IFP下属的Axens公司收购了美国标准催化剂公司Criterion的催化剂业务,Criterion公司开发了一系列连续重整催化剂。

2.1 IFP 最新的芳烃型连续重整催化剂

在2010年的美国石油炼制年会上,IFP公布了其最新的AR系列催化剂为AR701/AR707^[7],为多金属助剂的Pt-Sn/Al₂O₃催化剂,这2种催化剂的Pt质量分数均为0.3%。AR701适用于0.3~0.6 MPa操作压力的装置,而AR707适用于0.6~1.2 MPa操作压力的装置,二者均对石脑油转化为C₆~C₈芳烃具有很高的选择性。AR系列催化剂的优点在于能最大程度地将环烷烃和链烷烃转化为芳烃。同时,AR701/AR707催化剂还具有较好的机械性能,催化剂在反应器与再生器中经过多次提升所产生的粉尘较少。良好的比表面积稳定性使其经过多次再生后仍然具有较高的再生性能。载体与助剂的相互作用使得催化剂具有较好的持氯能力,可以减少装置运行过程中的补氯量。此外,由于多金属

助剂的作用,催化剂的积炭降低,催化剂的寿命和运转周期延长。

2.2 IFP 最新的汽油型连续重整催化剂

IFP在公开其最新的芳烃性连续重整催化剂的同时,也公开了其最新的汽油型连续重整催化剂^[7],如表2所示。

表2 IFP 最新的汽油型连续重整催化剂

名称	铂质量 分数/%	相对密度 (堆密度)	助剂	形状	使用压力/ MPa
CR601	0.25	高	有	球型	0.3~0.6
CR607	0.25	高	有	球型	0.6~1.2
CR617	0.29	低	有	球型	0.3~1.2
CR712	0.29	低	无	球型	0.3~1.2

从表2中可知,IFP的汽油型连续重整催化剂分高堆密度和低对密度2种,二者的铂质量分数分别为0.25%和0.29%。对于高密度催化剂,主要用于解决催化剂运转过程中的“贴壁”问题,CR601和CR607适用于不同操作压力的连续重整装置,增加了催化剂工业应用的灵活性。

低密度的2种催化剂CR617和CR712主要区别在于助剂。通常,有效助剂的添加在提高催化剂选择性,延长催化剂运转寿命的同时,会在一定程度上降低催化剂的活性,催化剂的综合性能则是活性与选择性的折中体现。根据公开报道^[8],IFP的连续重整催化剂含有多金属助剂,金属助剂的引入改变了Pt颗粒的电子密度,进而改变了芳烃化合物在Pt颗粒上的吸附性能,导致了催化剂选择性的改变。金属助剂的引入对催化剂的酸性也有影响,根据经验,连续重整催化剂上氯质量分数0.1%的变化,会导致催化剂的活性改变2℃、 C_5^+ 液收质量分数改变0.3%~0.4%。引入多金属助剂后,催化剂的活性有4~5℃的改变, C_5^+ 液收质量分数改变0.15%,同时裂化反应减少,这就为要求催化剂活性增加而选择性基本不变的重整装置提供了较大的灵活性。

此外,由于IFP最新的连续重整催化剂的积炭速率较慢,为连续重整装置加工热裂解石脑油等易于使催化剂积炭的原料提供了可能,拓宽了重整装置的原料。

2.3 PS-100 催化剂

在2012年的AFPM年会(原NPRA年会)上,Axens公司的David Ulmer在接受Hydrocarbon Processing杂志的采访中介绍了其最新的低密度连

续重整催化剂 PS100。2014 年 Axens 中国研讨会上, Axens 再次对其 PS100 催化剂进行了介绍^[9]。PS100 催化剂具有优异的水热稳定性, 强化的酸性中心和金属中心, 使 PS100 催化剂在活性不受影响的前提下, 具有较高的选择性和稳定性。与 Pt-Sn 催化剂相比, 对于典型的汽油型重整, 在给定温度条件下, PS100 的 C_5^+ 液收质量分数提高 1.0% ~ 1.5%、氢气产率提高 0.10% ~ 0.15%; 对于芳烃型重整, 在给定温度条件下, PS100 的芳烃产率提高 0.9%, 相应的氢气产率提高 0.15%。此外, 与其他多助剂的催化剂相比, 在常规苛刻度下, PS100 允许进料速率提高 15% ~ 17%, 极大地增加了重整装置的处理能力。2013 年, 马拉松石油公司的重整装置使用 PS100 催化剂后, C_5^+ 液收提高了 1% (体积分数)。此外, PS100 催化剂使用过程中注氯量少, 从而减少了重整装置下游设备的腐蚀与结垢问题, 也是一大优点。

3 RIPP 最新的连续重整催化剂

国内从事连续重整催化剂研究与开发的机构主要是石油化工科学研究院(RIPP)。RIPP 自 20 世纪 70 年代初期开始从事铂锡连续重整催化剂的探索研究与开发工作, 针对传统的 PtSn/Al₂O₃ 催化剂进行了大量的配方改性处理和优化, 逐步解决了传统催化剂在水热稳定性、选择性和积炭速率等方面的问题, 至今已成功开发出一系列铂锡连续重整催化剂并实现了工业应用^[10-16], 如表 3 所示。

表 3 石科院研究开发的连续重整催化剂

催化剂	工业牌号	工业化时间	主要特性
PS-II	3861	1990	高活性、选择性、耐磨性
PS-III	GCR-10	1994	高活性、选择性、低铂
PS-IV	3961	1996	高活性、选择性、水热稳定性
PS-V	GCR-100、3981	1998	高活性、选择性、水热稳定性、低铂
PS-VI	RC-011	2001	高活性、选择性、低积炭、低铂
PS-VII	RC-041	2004	高活性、选择性、低积炭、高铂

表 3 中 PS-VI 和 PS-VII 2 种催化剂也是目前国内连续重整装置使用最为广泛的催化剂, 二者均为含混合稀土助剂 Ce 和 Eu 的 PtSn/Al₂O₃ 催化剂^[17-19]。稀土助剂的引入一定程度上降低了催化剂的活性, 但是提高了催化剂的选择性和抗积炭能力, 延长了催化剂的使用周期。目前, PS-VI 主要用

于汽油型连续重整装置^[20-23], PS-VII 由于活性组分含量更高, 具有更高的抗冲击能力, 主要用于芳烃型连续重整装置^[24-25]。

2012 年以来, 石科院逐渐公开了其最新的连续重整催化剂 PS-VIII 和 PS-IX^[26-27], 其性质如表 4 所示。

表 4 石科院最新的连续重整催化剂

编号	堆密度/ (g·mL ⁻¹)	铂质量 分数/%	性能特点
PS-VIII	0.56	0.25 ~ 0.28	高辛烷值收率、高芳烃产率、低积炭
PS-IX	0.65	0.25 ~ 0.28	高活性、高选择性、低积炭、高抗磨损性能, 适用于老装置扩能改造

由表 4 可知, PS-VIII 和 PS-IX 属于 2 种性能特点不同的催化剂, 尤其是堆密度相差较大, 其中 PS-VIII 为低铂含量催化剂, 用于汽油型和芳烃型重整装置具有高辛烷值收率或高芳烃产率及低积炭等特点。PS-IX 催化剂则与 UOP 的 R-284 催化剂类似, 为高堆密度催化剂, 该催化剂用于重整装置具有高活性、高选择性、低积炭、高抗磨损性能等优点, 同时适用于老装置扩能改造。由于涉及商业秘密, 目前暂未见上述 2 种连续重整催化剂在工业应用方面的相关公开报道, 更无其催化剂组成和配方等方面的文献报道。

4 结语

目前, UOP、IFP、RIPP 3 家研发机构均开发出了性能良好的连续重整催化剂, 并实现了工业应用, 促进了催化重整的进步与发展。得益于连续重整催化剂的优越性能, 催化重整过程的各个反应进行的程度已经十分接近理论水平。今后连续重整催化剂的研究方向主要应该集中在对活性组分、助剂、载体等性能的调变, 开发出针对不同原料、装置或者目的产物的特定型号的重整催化剂, 从而使催化剂的性能进一步适应用户的需求。

参考文献

- [1] 徐承恩. 催化重整工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006: 1.
- [2] George J Antos, Abdullah M Aitani. Catalytic naphtha reforming (Second Edition)[M]. New York: Marcel Dekker, 2004: 1.
- [3] 徐又春. 中国石化催化重整与芳烃抽提科技情报站年会报告[R]. 贵阳: 中国石油化工股份有限公司洛阳工程公司, 2014.

- [4] Anthony Poparad, Beatrix Ellis, Beyan Glover, *et al.* Reforming solutions for improved profits in an up-down world[C]. NPRA Annual Meeting AM-11-59, 2011.
- [5] Mark P Lapinski, Mary Jo Wier, Steve Metro. CCR platforming catalysts Target a range of objectives[J]. Hydrocarbon Engineering, 2011, 3(8):4-5.
- [6] Mathew Young. CCR reforming reload economics[C]. AFPM AM-12-09, 2010.
- [7] Jay Ross, John Cook, Delphine Largeteau, *et al.* Advances in naphtha processing for reformulated fuels production[C]. NPRA Annual Meeting AM-10-148, 2010.
- [8] Le Goff P Y. Consider advanced multi-promoted catalysts to optimize reformers; Improved catalyst systems strike a new balance to increase yields with greater selectivity for end-products[J]. Hydrocarbon Processing, 2009, 88(10):6-10.
- [9] Thierry Leflour. 下一代性能更高的重整催化剂[R]. 北京: Axens 中国研讨会, 2014.
- [10] 黄国红, 单青松, 朱月球, 等. 3861-B 连续重整催化剂的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(7):5-8.
- [11] 李国友, 侯特超, 谢英奋, 等. GCR-10 连续重整催化剂的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 1997, 28(2):1-4.
- [12] 朱国宏, 沈文华, 侯耀喧, 等. 3961 连续重整催化剂的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 1992, 30(2):1-5.
- [13] 冷家厂, 郭顺, 杨森年. GCR-100 型连续重整催化剂的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(1):39-42.
- [14] 练涛, 汤杰国. PS-VI 连续重整催化剂的工业应用[J]. 工业催化, 2003, 11(9):26-30.
- [15] 叶晓东, 徐武清, 马爱增. PS-VI 催化剂在 IFP 第一代连续重整装置上的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(5):1-4.
- [16] 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):26-30.
- [17] 汪莹, 马爱增, 潘锦程, 等. 钨对 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 重整催化剂性能的影响[J]. 分子催化, 2003, 17(2):151-155.
- [18] 汪莹, 马爱增, 朱华元. 稀土对铂锡连续重整催化剂催化性能的影响[C]. 第三届全国工业催化技术及应用年会论文集, 2006:585-589.
- [19] 马爱增, 潘锦程, 杨森年, 等. 低积炭连续重整催化剂的研发及工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(4):15-20.
- [20] 王以科, 潘茂华. PS-VI 连续重整催化剂工业运转性能跟踪[J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(7):36-40.
- [21] 潘茂华, 马爱增. PS-VI 连续重整催化剂的工业应用试验[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(7):5-8.
- [22] 潘锦程, 马爱增, 杨森年. PS-VI 连续重整催化剂的研究和评价[J]. 炼油设计, 2002, 32(7):53-55.
- [23] 张宝忠, 何志敏, 马爱增. PS-VI 重整催化剂的工业应用试验[J]. 化学反应工程与工艺, 2007, 23(3):5-8.
- [24] 马爱增, 潘锦程, 杨森年. 高铂型低积炭速率连续重整催化剂 PS-VII 的研究和评价[J]. 炼油技术和工程, 2004, 34(12):45-47.
- [25] Ma Aizeng. Development and commercial application of naphtha catalytic reforming technology in China[J]. Scientia Sinica Chimica, 2014, 44(1):25-39.
- [26] 马爱增. 中国石化催化重整与芳烃抽提科技情报站年会报告[R]. 成都: 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 2012.
- [27] 马爱增. 中国石化催化重整与芳烃抽提科技情报站年会报告[R]. 贵阳: 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 2014. ■

霍尼韦尔在华全新特性材料生产基地顺利运营

霍尼韦尔(HON)2015年4月29日宣布,旗下特性材料和技术集团在中国投资建设的新生产基地已正式投入运营,其先进的催化剂产品将用于塑料关键原料的生产。

新建生产基地位于江苏省张家港市,目前丙烷脱氢催化剂的生产工作已经顺利开展,并将应用于由霍尼韦尔 UOP 成功研发的 Oleflex™ 丙烷脱氢制丙烯工艺,以弥补由于传统生产工艺转型所带来的丙烯短缺问题。作为全球领先的石油和天然气工业技术供应商, UOP 在过去的 4 年中在全球范围内共计向 30 家生产商转让了

Oleflex 工艺技术,其中 25 家位于中国。在 2014 年,已有两家中国生产商的 Oleflex 生产装置顺利投入运营。

2013 年 10 月,霍尼韦尔对外宣布其计划在中国提高生产能力。张家港生产基地坐落于世界级水准的张家港扬子江国际化学工业园区内,距上海西北约 137 km。除了 Oleflex 催化剂外,该生产基地还将生产各类应用广泛的吸附剂产品,包括炼油石化和天然气处理等领域。为了配合霍尼韦尔各项先进技术在国内的不断应用,公司还将在此规划更多特性材料的生产能力。(许晓晨)