

连续重整装置的工艺技术发展

张玲

众一阿美科福斯特惠勒工程有限公司, 宁夏 银川 750000

[摘要]连续重整装置发源于上世纪40年代末,投产以来,至今催化重整工艺已经经历了近80年的发展。在这个时间内,世界各国关于连续重整装置的研究从未间断,相应该装置的工艺技术一直在持续发展。根据以往文献得知,连续重整装置工艺发展分为两个阶段,即催化剂配方发展以及经济效益发展,其中催化剂配方发展阶段,主要因为早期连续重整装置催化剂配方较为简陋,其选择性、稳定性和持氯能力都有待提高,所以当时的发展中心在此;而进入现代之后,催化剂配方相对成熟,所以发展的中心转至经济效益和工艺优化上,即如何提高重整汽油质量和氢气收率等,由此来提高汽油产品质量,增加工艺经济收益。近些年,在连续重整装置工艺路线的发展上,国内技术也有了很大的突破。此文章将具体分析连续重整装置的工艺技术发展内容,着重阐述由SEI开发的具有划时代意义的逆流连续重整工艺技术,供大家了解。

[关键词]连续重整装置; 工艺技术发展; 逆流连续重整技术

DOI: 10.33142/ec.v2i9.707

中图分类号: TE96

文献标识码: A

Technological Development of Continuous Reforming Unit

ZHANG Ling

Zhongyi Amiko Foster Wheeler Engineering Co., Ltd., Ningxia Yinchuan, 750000 China

Abstract: The continuous reforming unit originated in the late 1940s and has been in the process of catalytic reforming for nearly 80 years since it was put into operation. In this time, the world's research on continuous reformers has never been interrupted, and the process technology of the device has been continuously developing. according to the prior art, the process development of the continuous reforming device is divided into two stages, namely, the development of the catalyst formula and the economic benefit development, wherein the catalyst formula development stage is mainly because the catalyst formula of the early continuous reforming device is relatively simple, The stability and chlorine holding capacity need to be improved, so the development center at that time is here And after entering the modern times, the formula of the catalyst is relatively mature, so the development center is transferred to the economic benefit and the process optimization, namely, how to improve the quality of the reformed gasoline and the hydrogen yield, and the like, thereby improving the product quality of the gasoline and increasing the economic benefit of the process. In recent years, the domestic technology has made a great breakthrough in the development of the process route of the continuous reforming unit. This paper will analyze the process technology development of continuous reforming unit, and focus on the process technology of continuous reforming with epoch-making significance, which is developed by SEI, for everyone to know.

Keywords: Continuous reforming unit; Process technology development; Countercurrent continuous reforming technology

引言

经过长期的发展,世界各国连续重整装置工艺技术的发展水平高下立判,即西方先进国家的工艺水平位居前列,亚洲地区次之,且西方先进国家在现代研究当中确认,连续重整装置工艺技术依旧存在发展空间。我们有必要对连续重整装置工艺技术历史发展进行了解,结合其中缺点与特征,为本技术的未来发展和改进提供方向,这也是本文研究课题的意义所在。

1 连续重整装置工艺技术现状

1.1 技术种类分析

目前,连续重整装置工艺技术可以分为两种,即固定床、移动床。两项工艺的具体表现见下文。

(1) 固定床工艺

固定床工艺在实际应用当中具有流程简单、成本较少的优点,但其存在产品质量上的缺陷,即为了确保固定床催化剂可以稳定、长期使用,工艺中的重整汽油辛烧值必须控制在较低水平,且要提高重整反应的压力和氢油比,在此条件下,工艺得到的反应产物收益率较低,氨产量较少。另外,固定床工艺往往与半再生重整技术配套使用,半再生重整技术在长期应用当中,其催化剂的活性衰减速率较快,导致其重整产物C+5液体收益率、氨气产率表现不佳^[1]。

(2) 移动床工艺

移动床工艺是在固定床工艺之后出现的工艺，但时间差距不大。但相比之下，移动床工艺在固定床工艺基础上，增加了催化剂再生烧焦系统，该系统可以将活性度降低至一定水平的催化剂烧焦，随后将其中焦炭排除，此时催化剂的活性将重新提高，并加以利用。由此可见，移动床工艺具有循环性作用，且根据相关研究统计得知，移动床工艺中烧焦后的催化剂产出产品的质量与初期应用基本一致，所以移动床工艺的应用价值更高。但从相反角度上来看，移动床工艺的系统更加复杂，所以工艺流程相对繁琐，而成本上则与固定床工艺不相伯仲^[2]。

综上，目前我国最常用的连续重整装置工艺技术为移动床工艺，因为此工艺各方面性能表现良好，且其繁琐的工艺流程，在现代控制技术条件下可以被很好消化，不会带来太多困扰。

1.2 移动床工艺优势

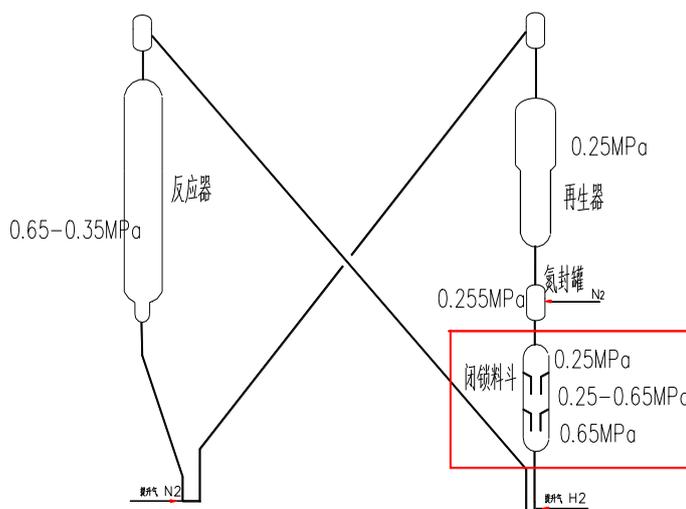
因为移动床工艺应用表现良好，所以着重对其应用优势进行分析。首先在移动床工艺重整反应生成油方面，其芳烃产量很高，即通过普遍案例得知，其移动床重整生成油的芳烃含量在 60%，由此说明其催化剂的芳烃提取效果很好。其次移动床工艺的生成油，其辛烧值较高，一般情况下可以达到 102 以上，且其生成油当中，没有硫、氮等杂质物质，烯烃含量低。一般在 1%左右，由此说明其生成油的清洁度良好。最终移动床中的催化重整反应裂解过程，会产生少量较大的烃分子例如炭三、碳四，由此说明其油中存在部分液化气，相应对其进行加压降温分离处理，会生产质量优异的纯净液化气。综上，移动床工艺的生成油表现在固定床工艺当中并不具备，所以移动床工艺具有较大优势。

1.3 主流连续重整工艺

主流连续重整工艺技术方主要有 UOP 和 axens。两家的工艺主要特点如下：

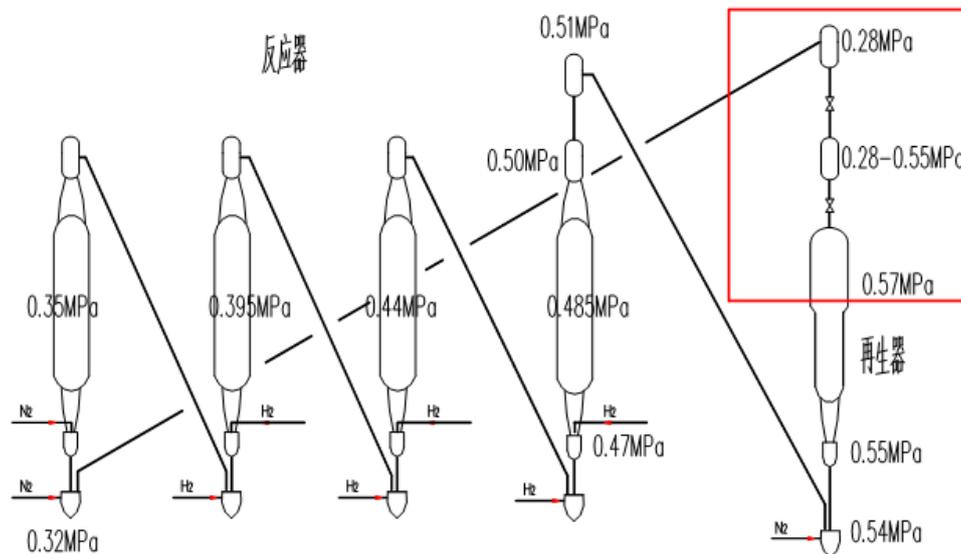
(1) UOP 技术

美国 UOP 连续重整技术采用叠置式反应器，催化剂在反应器内靠重力自上而下移动，并在移动床的再生器内小批量连续再生。其第一和第二代再生器分成烧焦、氯化 and 干燥三段，其第三代再生器分成烧焦、再加热、氯化、干燥和冷却五段。再生后的催化剂和待生催化剂分别由提升气提升到反应器和再生器上部。再生气循环采用湿、热循环，再生气中含水量大，使催化剂的比表面积下降较快，催化剂的使用寿命降低，并且由于循环气体含水、含氯，对设备造成的腐蚀比较严重。另外，其催化剂再生部分设有一套由 UOP 提供的专用控制系统（CRCS）。



(2) axens 技术

法国 Axens 公司连续重整的反应器采用并列式排列，再生后的催化剂提升至第一反应器上部，然后靠重力移向反应器底部，并依次连续提升至下一反应器上部。待生催化剂从最后一台反应器底部提升至再生器上部，进行烧焦、氯化 and 煅烧等过程。其第一代再生技术是以固定床形式批量地进行再生，第二代开始改为催化剂连续再生，再生循环气采用干、冷循环，催化剂的比表面积下降较慢，催化剂的使用寿命较长。另外，其催化剂的再生过程全部由 DCS 系统控制完成。第三代在再生气循环回路、再生操作参数以及再生器内部结构上进行了进一步的改进。

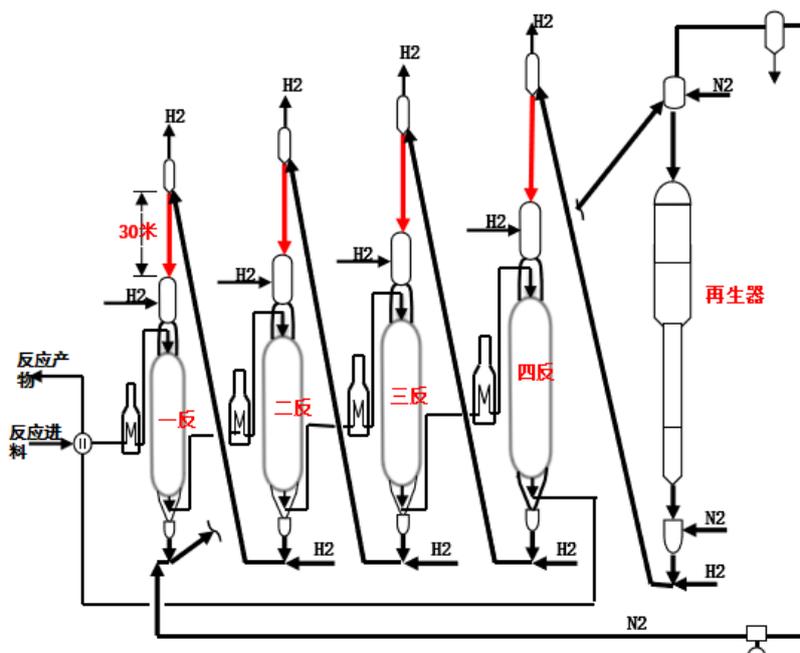


1.4 逆流连续重整工艺

为更为详尽的了解本装置的先进技术，我们重点阐述目前国内乃至国际最先进的连续重整工艺技术-逆流连续重整工艺技术。

1997年 年底，SEI(原 BDI) 提出了“逆流”连续重整工艺的理念，经过十几年的开发，形成了成套技术，于 2013 年于中石化济南分公司成功地进行了工业应用。目前已有套工业业绩，并且还在逐步改进和大型化中前进。逆流连续重整工艺的特点如下：

1) “逆流”连续重整是与现有的“顺流”连续重整具有不同的技术（即为以上介绍的 uop 和 axens 的连续移动床技术），技术特点和创新点十分鲜明，反应物与催化剂逆流操作，反应性能优化，提高氢产率和液收，取消了闭锁料斗和再生催化剂粉尘淘析和收集系统，流程和操作简单、设备 100%国产化、投资低。



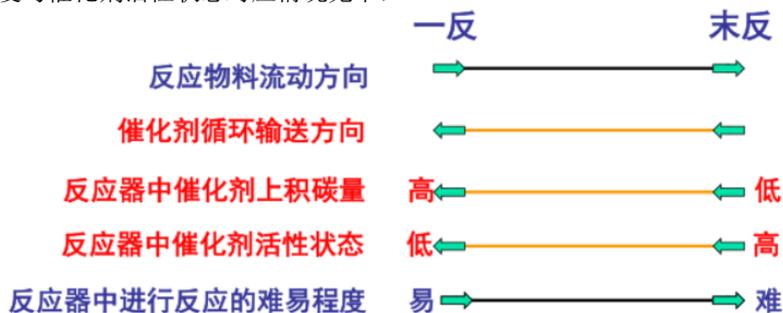
2) 催化剂的流动方向与反应物流流动方向相反，即催化剂的逆流输送再生催化剂先提升输送至最后一个重整反应器，再依次输送至前面的反应器，最后至第一重整反应器待生催化剂再从第一重整反应器提升至再生器，完成整个催化剂的循环。

3) 高活性的新鲜催化剂在一反、二反内与新鲜原料接触, 进行环烷脱氢等容易进行的反应

活性较差的积碳催化剂则在三反、四反内与反应过的物料接触, 进行烷烃环化脱氢等难于进行的反应, 在反应器中进行的反应难易程度与其中催化剂的活性不相匹配, 这种催化剂的循环安排不尽合理。

4) 逆流连续重整优化了反应条件, 容易进行的反应在前面的低活性催化剂的反应器中进行, 难进行的反应在后面的有高活性催化剂的反应器中进行, 反应器中进行的反应难易程度与其中催化剂的活性状态相匹配。

现有顺流式反应程度与催化剂活性状态对应情况见下:



因此, 逆流移动床连续重整工艺在催化剂循环方式上克服和传统连续重整工艺各个反应器中的催化剂活性与反应要求不匹配的瓶颈。该技术的成功应用和逐步大型化后, 将使我国在连续重整技术的发展上, 步入国际先进行列。

2 连续重整装置催化剂的发展

综合上述分析内容可见, 在移动床工艺当中主要采用连续重整催化剂, 对此下文将对此催化剂的发展进行分析。

2.1 双金属催化剂

双金属催化剂是源自于西方先进国家开发出来的连续重整催化剂, 其主要成分为助金属, 具有良好的催化剂选择性。根据相关试验结果确认, 双金属催化剂的使用寿命在 10a 以上, 但此类催化剂在西方国家的研究当中出现很多型号, 每次型号的更迭, 都代表此类催化剂重整油的氢气和芳烃收率提高, 且更有效的抑制催化剂贴壁效应。表 1 为西方某公司专利双金属催化剂不同型号的特点。

表 1 西方某公司专利双金属催化剂不同型号的特点

名称	相对密度	有无助金属	主要特点
R-234	低	无	选择性好, 活性高, 装填成本低
R-274	低	有	选择性高
R-264	高	无	活性最高, 选择性高, 抗磨性好
R-262	高	无	抗原料油中杂质性能好, 抗磨性好
R-254	低	无	选择性高, 活性高
R-264	高	有	选择性最高, 活性高, 抗磨性好

2.2 含铂催化剂

综合当前催化剂研究资料得知, 所有催化剂当中存在一种特殊的催化剂, 即含铂催化剂。含铂催化剂因为其制作成本较高, 所以种类较少, 但应用效果却值得称赞, 其中最具代表性的含铂催化剂型号为: R-230 系列。R-230 系列的含铂催化剂, 在制备技术方面较为先进, 其主要对催化剂当中的氧化铝载体、金属/酸比进行改进, 且参入了铂, 在实际应用当中, 含铂催化剂生产的产品, 相较于当时常用的 R-134、R-132 系列催化剂, 其生焦量要低于两者 20%~25%、C+5 收率提高 0.5%~0.6%, 由此可见 R-230 系列的含铂催化应用价值较高。此外, R-230 系列的含铂催化最早出现在 20 世纪初期, 在当时的工业单位中应用广泛, 但在短期内因为其制备成本较高, 所以暂停使用过一段时间, 而随着工艺发展, 后续应用当中出现了以 R-230 为基础, 但更加先进的 R-234、R-232 的含铂催化剂, 这两类含铂催化剂的成本较低、应用效果良好, 所以一致沿用至今。

2.3 高密度催化剂

高密度催化剂同样来自于西方先进国家的研究当中, 其对比于其他催化剂, 具有密度较高的特点。在西方某研究当中, 有学者将高密度催化剂与当时常用的 R-130 系列催化剂进行了对比, 结果显示高密度催化剂的密度大于 R-130

(20%~30%)，且对高密度催化剂的结构进行了介绍，即高密度催化剂具有特定的孔结构，可以优化其中金属与酸的平衡，相应此类催化剂的强度较高。高密度催化剂在实际应用当中，其烧焦速率更快，但生焦率则更低。此外，高密度催化剂也具有多种型号，其中较具代表性的型号为 R-262 催化剂，其在应用当中催化剂贴壁最少，尤其在装置消除瓶颈项目当中，具有最优秀表现。

2.4 高液体产率催化剂

高液体产率催化剂是最新的催化剂，在现代国内外具有应用。根据相关研究当中得知，高液体产率催化剂的特点在于：同时兼顾高选择性与催化剂活性、内部存在有效助金属、氧化铝载体上程序特殊，所以说明高液体产率催化剂具有较高应用价值。另外，为了确认高液体产率催化剂应用价值的高低，国内外均做出过相应的对比试验，其中最具代表性的试验为：将高液体产率催化剂与 R-234 系列催化剂的对比试验，具体试验内容见下文。

(1) 试验条件

对 RON 等各项参数进行调整，使其满足常规工艺要求，随之将两组催化剂一同放入试验环境当中进行运作，得到两组数据，最终将两组数据进行对比，根据结果判断高液体产率催化剂的具体应用价值。表 2 为 RON 各项参数。

表 2 RON 各项参数

参数项	RON	压力	空速	氢油比
参数值	102	0.9MPa	2.8	2.0

(2) 试验结果

根据对比结果得知，高液体产率催化剂在产品产率、生焦量与 R-234 相近，但活性要高出 4℃；高液体产率催化剂当中的助金属，可以有效降低酸裂化金属裂化程度，这一点在 R-234 当中并不体现，所以高液体产率催化剂的应用价值较高。

3 催化重整工艺未来发展

在现代发展背景下可见，催化重整工艺虽然有了一定的发展，相应其依旧围绕半再生、连续再生和其他再生式催化重整工艺来进行运作，主要的改变就是不断增加催化重整装置，由此类提高装置加工能力，而这一表现结合现代国家改革政策，其改进已经迫在眉睫，即根据现代国家环保法规，催化重整工艺的汽油产品苯含量不能超过 0.6%，这一要求在当前技术水平下并不能实现；因为现代催化重整工艺的装置规模增大，代表成本迅速提高，严重影响到相关单位的经济收益，所以催化重整工艺在未来的发展重点，不能放在生产力上，而是如果在保障生产力的条件下，降低成本。目前新上的重整装置规模越来越大，连续重整成为最有竞争力的工艺。以前国内连续重整工艺技术全部从美国 UOP 或法国 IFP 引进，投资费用较高。目前很多新上的炼油一体化均采用国内技术、设备和催化剂，大大降低了投资和生产成本。另外，根据相关研究得知，催化重整工艺未来发展还面临其他挑战，例如非常规原油、重质原油加工的焦化石脑油增多；碳排放、可再生燃料标准变化，发展中必须要满足各类标准的要求。因此，需要我们在前人的基础上，不断的研究和创新，让连续重整工艺能有更进一步的发展。

4 结语

本文主要对连续重整装置的工艺技术发展进行了研究，通过研究得到结论：对连续重整装置工艺技术现状进行了分析，了解了两种现代最为常见的连续重整装置工艺技术，并介绍了两项技术的应用原理与优势；介绍了目前国际国内主流连续重整技术；针对连续重整装置工艺技术中的催化剂，以其为基础，了解了催化剂发展路线，并对各类催化剂的特点、应用效果等进行了阐述，其中尤其针对最新的高密度催化剂，对其对比试验进行了分析，验证了其优异性能；对连续重整装置的工艺技术未来发展提出了建议。

[参考文献]

- [1]王庆国,公维伟.逆流移动床连续重整装置工艺改进及生产优化[J].石化技术,2017(1):54-55.
 - [2]孟凡辉,纪传佳,杨纪.惠州石化有限公司连续重整装置工艺流程模拟与优化[J].化工进展,2017(7):2724-2729.
- 作者简介:张玲,(1983.7-)女,宁夏,中级,从事工作方向:石油化工工艺设计,精细化工工艺设计。