第四章:催化重整基本原理与工艺

第一节: 概述一、目的和意义

1. 什么是重整? 重整虽也是二次加工,但不是像催化裂化、加氢裂化那样,使重油轻质化。原料不是重油或渣油。

重整是以直馏汽油、粗汽油为原料,经过热或在催化剂的作用下,使油料中的烃类分子重新调整结构,生成大量芳烃的工艺过程。



重求





<mark>热重整</mark>─用热裂化的方法调整分子结构 效果:汽油收率低,辛烷值低,稳定性差,已淘汰

催化重整一用催化剂调整分子结构 效果: 芳烃含量高,辛烷值高,稳定性好。



2. 催化重整在石油化工中的地位

1)

催化重整

单金属重整

双金属重整

多金属重整

2)

主要目的 产品

STATE OF THE PARTY OF THE PARTY

芳烃: 苯,甲苯,二甲苯(BTX)

高辛烷值汽油

高纯氢气

因此,催化重整是生产芳烃的"龙头",是生产高辛烷值的重要 手段,意义深远,极为重要。



二、催化重整发展概况

分三个阶段:

- ◆ 第一阶段: (临氢重整阶段)1938年工业上第一次出现催化重整,以MoO₃-AI₂O₃作催化剂,缺点是:催化剂寿命短,活性低,周期短,处理量小。几小时就需再生,己淘汰。
- ◆ 第二阶段: (铂重整阶段) 1949年, 出现了贵金属铂,催化重整重新得到迅速发展, 汽油收率高达90%以上, 辛烷值高达90以上, 催化剂寿命长, 可连续生产半年至一年不需再生, 周期长。
- ◆ 第三阶段: (双金属和多金属重整)1968年,出现了铂-铼 双金属催化剂,以后又出现了铂-非铼催化剂和多金属催化剂, 铂-铼催化剂积碳达20%,也不需要再生。

(而铂催化剂结炭6%就需再生),汽油收率和芳烃产率更(而铂催化剂结高,辛烷值高达105(RON),芳烃转化率可超100%。

第二节:催化重整的化学反应

主要反应有: 芳构化反应、异构化反应、加氢裂化

一、芳构化反应:即生成芳烃的反应。

六元环脱氢

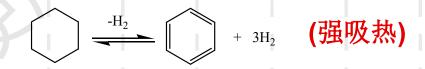








烷烃环化再脱氢





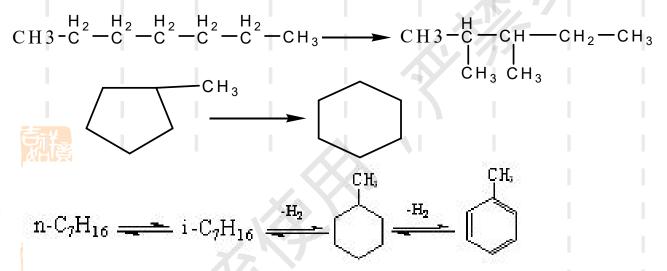
$$n-C_7H_{16} \xrightarrow{-H_2}$$

+3H2 (强吸热)



以上反应都是强吸热反应,升高温度,有利于芳烃的生成。 操作在高温低压下进行,因为副产生成大量的氢气,操作 压力不易太高。

二、异构化反应(放热反应)



异构化反应,并不直接生成芳烃.

但, 正构烷烃异构化后, 汽油的辛烷值大大提高, 异构烷烃比正构烷烃更容易环化脱氢, 这就间接地有利于芳烃的生成。

三、加氢裂化反应(放热)

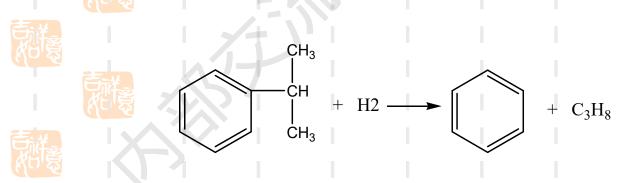
加氢裂化反应是一个综合反应,包括裂化,加氢,异构化三种。如:1.正庚烷加氢裂化生成小分子烷烃:

$$nC_7H_{16} + H_2 \longrightarrow C_3H_8 + iC_4H_{10}$$

2. 甲基环戊烷加氢裂化时, 先断链, 后加氢, 生成异构烷烃。

$$CH_3$$
 $+ H_2$
 CH_3
 CH_2
 CH_2
 CH_3
 CH_2

3. 异丙苯加氢裂化, 因苯环稳定, 主要侧链断裂。



加氢裂化反应不能获得芳烃。它是不可逆的放热反应, 异构化有利于辛烷值的提高, 可生产高辛烷值汽油。但由于裂化时生成小分子气体, 则降低汽油的产率。因此, 从生产芳烃为目的时, 这类反应必须加以控制。

综上所述:

- 1. 芳构化反应是最直接的制取芳烃的反应,在芳构化中,六元环脱氢反应最快,五元环脱氢次之,烷烃环化脱氢最慢。
- 2. 芳构化是强吸热反应。为了维秩足够的反应温度,需采用多个反应器补充热量,在铂重整中,一般设3²4个重整反应器,铂铼重整中,设4⁶6个反应器。
- 3. 异构化是放热反应。低温有利于异构化转化率提高,但低温时, 异构化反应速率低,常采用较高的温度。

第三节: 重整催化剂

- ●一、重整催化剂组成与种类
- 二、双(多)金属催化剂的特点及发展方向
- 三、铂重整催化剂的双功能作用
- ●四、重整催化剂的中毒及水氯平衡
- ●五、重整催化剂的再生

一、重整催化剂组成与种类

催化重整的发展,很大程度依赖于<mark>催化剂的改进</mark>,对产品质量、 收率以及装置的处理能力,起决定性作用,是重整技术的关健。

1. 催化剂的种类

非贵金属催化剂

 MoO_3/Al_2O_3

Cr₂O₃/Al₂O₃

单金属铂催化剂

双金属铂-铼,铂-锡

多金属三元以上铂-铱-钛

分两大类





贵金属催化剂

2. 催化剂的组成

贵金属催化剂是由活性组分,助催化剂和酸性载体所组成。助催化剂单独使用没有活性,含少量则改善催化剂的活性、稳定性等性能。

二、双(多)金属催化剂的特点及发展方向



优点如下:

- 1. 热稳定性好,不易结焦
- 2. 原料适应性强,(重组分,二次加工油都可使
- 用)芳烃转化率可达100%以上。
- 3. 使用寿命长,再生性能好







三、铂重整催化剂的双功能作用

1. 重整化学反应主要有两大类

(芳构化(脱氢) (异构化(加氢裂化)

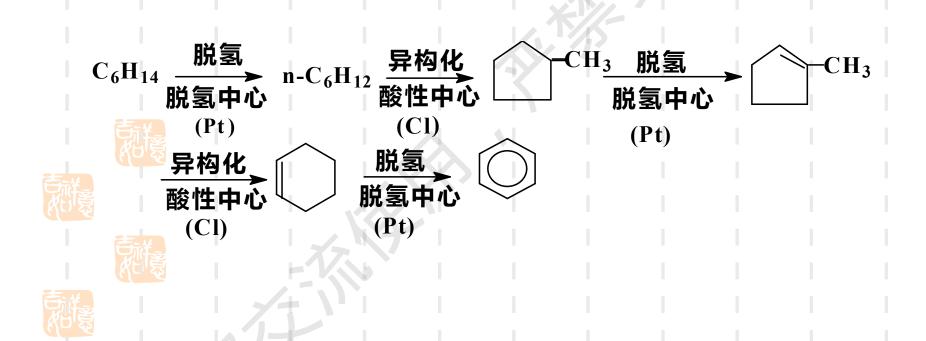
重整催化剂就是一种双功能催化剂,其中铂构成脱氢活性中心,促进脱氢,加氢反应。而酸性载体提供酸性中心,促进加氢裂化,异构化反应。由于AI₂O₃载体的酸性很弱,因此,添加少量卤素以调节其酸性功能。

■卤素(通常为氯)与氧化铝载体表面的羟基反应,形成酸性位点(如-CI基团),显著增强催化剂的酸性强度。这种酸性环境能促进碳正离子中间体的生成和异构化反应,例如将直链烷烃转化为支链烷烃或芳烃。



2. 重整反应机理

如前所述,重整催化剂中的(铂)和卤素(C1、F)在双功能反应过中是交替的相互匹配的。以正已烷环化脱氢生成苯为例说明催化剂双功能作用。



四、双金属多金属催化剂的特点及发展方向

为提高芳烃产率,除铂外,常加入铼、锡、铱等第二组分,组成双金属和多金属重整催化剂,使催化剂的稳定性进一步提高,其优点如下:

- 1. 双金属多金属催化剂的优点
- 1) 热稳定性好,不易结焦;
- 2) 原料适应性强(重组分,二次加工油都可使用) 芳烃转化率可达100%以上;
- 3) 使用寿命长,再生性能好。
- 2. 常见的双金属多金属重整催化剂
- 1) 铂-铼系列;
- 2) 铂-铱系列;
- 3) 铂-非铼系列(如锗、锡、铅)。



五、重整催化剂的使用性能



2.选择性:希望得到的产品。S = 环化率% 裂化率%

S越大,选择性越好

- 3.稳定性和寿命:从新催化剂至失活,一般在一年以上。
- 4.再生性能:一般可再生3~6次,对连续再生的重整装置,仍保持较高的活性。
- 5.机械性能:耐压强度,用 Kg/粒表示。

使用性能













六、重整催化剂的中毒及水-氯平衡

1.积碳失活

用铂催化剂,当积碳增至3-10%时,活性下降,铂铼催化剂,积碳达20%左右,活性才下降。

2.中毒

催化剂中毒物:

- 1) 永久性中毒
- → 砷 (As): 原料油中As含量应<0.01%, 生产中应控制1-2ppb
- ♦铅,铜,汞,铁,钠

2) 非永久性中毒

- ◆硫 易生成H₂S,应限制原料中含硫量<10ppm
- ◆氮 易转化NH3或NH4CI,含氮量限制1ppm
- ◆ CO, CO₂ 原料和反应物均无CO、CO₂, 一般再生系统带入, CO限制< 0.1%, CO₂<0.2%。
 - 3. 水-氯平衡

在生产中,催化剂上的氯含量常发生变化,当原料中氯含量增高,催化剂上含氯量就增大。控制氯含量的目的是:使双功能催化剂中酸性组分与脱氢组分的比例不要失调,当原料中水含量增高,水和氯生成HCI,腐蚀设备。一般控制氯含量<5ppm。控制氯含量:一般采用二氯乙烷。控制水量:一般采用醇,例如异丙醇。

3) 毒物及杂质含量

重整原料中含有少量的砷、铅、铜、铁、硫、氮等杂质都会使催化剂中毒失活,水和氯的含量控制不当也会造成催化剂失活。

为了保证催化剂长期运转并具有较高的活性,必须严格限制重整原料中杂质含量。

七、重整催化剂的再生

1. 再生过程

用N2惰性气体烧去催化剂表面的积碳



再生条件

压力: 0.5-0.7MPa

含氧0.2-0.5%的氮气

(同样适合和催化裂化催化剂)

温度300℃-470℃

时间 4h

2. 氯化更新

由再生造成的氯的流失,一般要补充1-2%的氯气,更 新是将铂的表面再氧化,防止铂晶粒凝聚,保持催化剂活性。



第四节:催化重整原料及预处理

一、催化重整原料油

由于催化剂贵重,对原料选择要求高。

(馏分组成

选择原料油要求

毒物及杂质含量

1.馏分组成

根据生产目的选择不同馏分的原料油

生产高辛烷值汽油:选择C5~C11 直馏汽油馏分

生产芳烃

苯 60℃~85℃馏分

甲苯 85℃~110℃馏分

二甲苯 110℃~145℃馏分

 $\mathbf{C_7}: \bigcirc^{CH_3} \setminus \bigcirc^{CH_3}$

 $C_{6}H_{14}$

 $\mathbf{C_8}: \bigcirc^{-C_2H_5} \setminus \bigcirc^{-CH_5}$

<C。馏分不易生产芳烃。



2、族组成 (一般指C₆~C₈馏分)

1) 原料油组成

烷烃:正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、辛烷、异辛烷

环烷烃: 〇-CH₃、〇-CH₃、〇-CH₃、〇-C₂H₅

2) 芳烃潜含量 (衡量原料品质)

在生产芳烃时,通常用潜含量衡量原料品质,即把C₆~C₈的环烷烃全

部转化为芳烃再加上原料中芳烃的总和。即

芳烃潜含量% = 苯的潜含量% + 甲苯的潜含量% + C₈ 芳烃潜含量%

苯的潜含量% = C₆环烷烃% × 78/84 + 苯%

分子量换算:苯(78)与六碳环烷(如环己烷,分子量84)的摩尔比值

甲苯潜含量% = C₇环烷烃%×92/98 + 甲苯%

分子量换算:甲苯(92)与七碳环烷(如甲基环己烷,分子量98)的摩尔比值

C₈ 芳烃潜含量% = C₈ 环烷烃% ×106/112 + C₈ 芳烃%

分子量换算: C8芳烃(如二甲苯,分子量106)与八碳环烷(如乙基环己烷,分子量112



一般来说,原料的芳烃潜含量越高,芳烃产率也越高。

例如:大庆原料油中甲基环戊烷为6.4%、环已烷为8.9%、苯为0.3%, 求苯的潜含量?

苯的潜含量% = C₆环烷烃% × 78/84 + 苯%

%苯的潜含量 =
$$\begin{bmatrix} \frac{(6.4+8.9)\times78}{84} + 0.3 \end{bmatrix}$$
 % = 1.45%

同理: C₇环烷烃,二甲基戊烷4.7%、甲基环已烷11.5%、乙基环戊烷11.5%,甲苯0.9%,求甲基潜含量?

又: C₈环烷烃6.7%, C₈芳烃0.2%, 求C₈芳烃潜含量?

二、重整原料的预处理

预分馏 根据要求即目的产物,将原料切割成一定的沸点范围,即 <130~145℃的拨头油馏分 (去掉 <60 ℃的轻馏分)。

预脱砷 直馏汽油原料中含砷量较高,1000~3000ppb左右,要求脱到<1ppb。常采用三种方法:吸附法(硅铝小球作吸附剂,吸附砷化物)、化学氧化法(过氧化氢异丙苯或KMnO₄氧化砷化物)和加氢法(加氢使砷化物分解成金属砷)然后在钼酸镍催化剂吸附脱砷。

预加氢 主要加氢精制,脱除杂原子化合物(含氮、硫、氧)化合物和其它毒物(如砷、铜、汞、钠),以保护催化剂。

脱水和脱硫 由于原料在预加氢生成油中溶解少量H₂S、NH_{3、}和H₂O 等杂质,在铂重整装置中必须将这些杂质脱除,否则催化剂将失活。要求原料油中的(含水 <5PPm、含硫 <1PPm)。

预处理包括





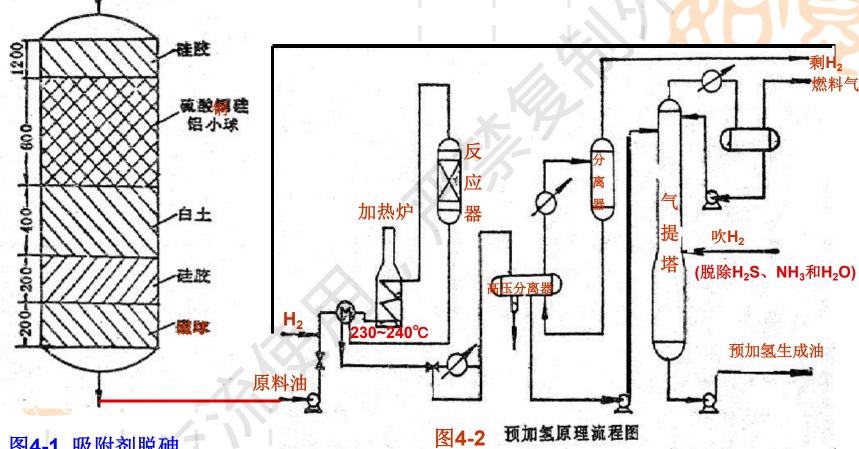








三、预脱砷、预加氢、脱水脱硫工艺









注: 如汽提塔脱水不尽,可再设一个脱水塔。



第五节:催化重整生产工艺





重整工艺生产过程 (包括四个部分)





工艺条件:



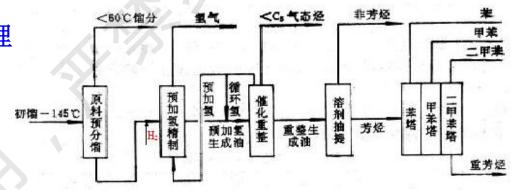


原料预处理

催化重整

芳烃抽提

芳烃精馏



T: 495~500°C

P: 1.4~1.8MPa

空速: 3~4h -1

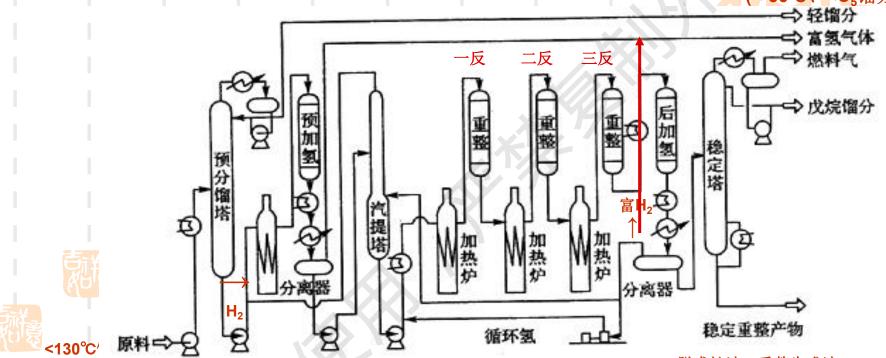
氢油比 (摩) = 循环氢 kmol/h 原料油,kmol/h

(5~8)

二、固定床半再生式铂重整工艺流程

(半再生cat需停工再生)

cat 一般使用3~4年 (< 60℃、<C₅馏分)



(脱戊烷油、重整生成油)

去精制









■ 三、国外催化重整工艺

1.美国麦格纳公司半再生铂-铼重整工艺(反应部分) 特点:

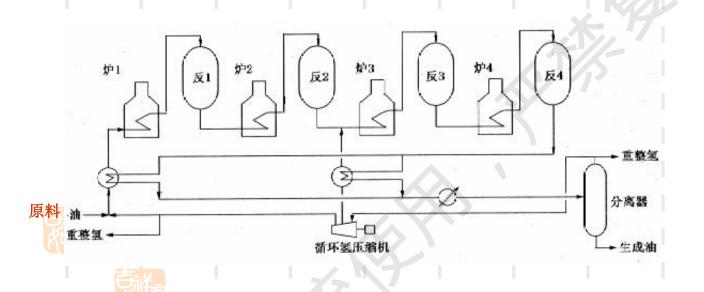


图4-4 麦格纳公司半再生铂-铼重整工艺流程



1.反应器Cat装量顺序递增。(1: 2: 2; 10)

2.第一、二反应器环烷烃 脱氢,需较低温度,

(460~490°C), 反应速率 快,需较高空速。(反应 时间短)

- 3.第三、四反应器异构化、加氢裂化,烷烃环化脱氢、反应速率慢,所需温度较高,(490~530℃)需较低空速。(反应时间长)
- **4.**流程简单、成本低操作 方便。
- **5.**缺点:需停工再生称半 再生。

2. 法国IFP连续再生重整工艺

IFP 连续重整的三个反应器则是并行排列,称为径向并列式连续重整工艺

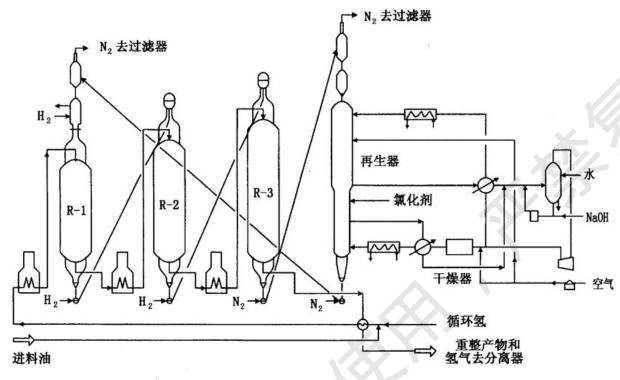




图 IFP连续再生式重整工艺







特点: 是将催化剂逐步连续地用氢气从第一反应器提升送到最后一个反应器,由最后一个反应器用N₂提升送至再生罐进行再生。

3. 美国UOP连续再生重整工艺

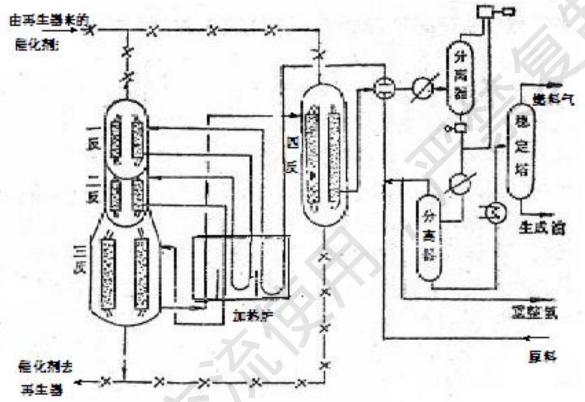






图4.5 美国UOP连续再生重整工艺



特点:

- 1.采用三个反应器 重叠,第四反应器 积炭多,单独分开。
- 2.cat由第四反应器 下部用提升凤吹至 再生器,再生后cat 重新进入反应器。
- 3.增加一个高压分 离器,使气体中部 分烃溶于油中,以 提高氢气纯度。
- 4.Cat可连续再生。

注:

以上工艺比较:

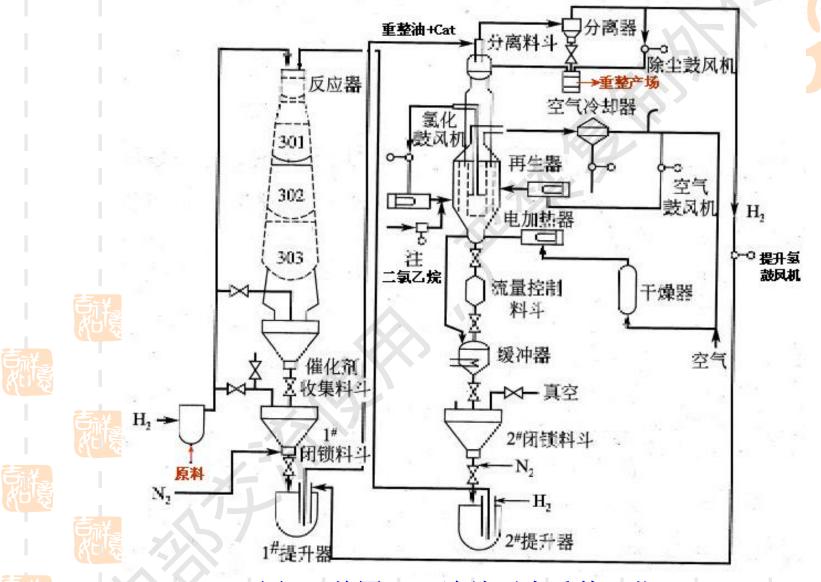
- 1. 半再生工艺简单, 连续再生工艺复杂。
- 2. 连续再生由于催化活性高,因此收率高,产品质量高,适 宜大规模生产。
- 3. 我国大都采用半再生工艺,少量采用引进的连续再生重整 工艺。







4. 美国UOP连续再生重整工艺(铂-锡)





四、催化重整主要影响因素

1. 温度:

第一、二反应器是强吸热反应,T↑对反应有利,有利于环烷 烃脱氢、烷烃环化脱氢生产芳烃,同时又加速加氢裂化反 应。第三反应器是放热反应,应适当降低温度,T太低, 平衡产率↓。但无论哪个反应器,T不得低于490℃。

因此: 生产芳烃: 控制温度在490~495℃ 生产高辛烷值汽油: 控制温度在510~520℃

2. 压力:

第一、二反应器是脱氢反应,P↑对环烷烃、烷烃环化脱氢反应不利,相反有利于加氢裂化反应。但P不能太低,否则收率↓,cat结焦活性↓。三、四反应器因烷烃较多,常采用较高压力。但P太高加快加氢裂化反应,芳烃收率↓

因此:采用双金属或多金属cat,可在1.4~1.8Ma低压下进行

0

■ 3. 空速:

■ 表示反应时间的长短,由原料油/催化剂决定。空速↑处理量↑,反应时间越短。 质量空速 = 总进料量(t/h) (催化剂量(t)) h-1

- 由于第一反应器是环烷烃脱氢反应,反应速率最快,易达平衡,控制空速大小意义不大,但仍在较大空速下进行,反应时间较短。
- 对第二、三反应器,是烷烃环化脱氢和加氢裂化反应,由于反应速率 较慢,则采用较低空速以增大反应时间,对提高芳烃产率和高辛烷值 汽油有利。
- 因此:生产芳烃或原料中环烷烃多时,采用较高空速(3~5h-1)。生产 高辛烷值汽油或原料中烷烃多时,则采用较低空速(1.5~2h-1)。

4. H/0比:

- 在重整反应中,由于环化脱氢生成大量H₂,这部分H₂和原料进反应器前加入一部分H₂并不参与重整反应,称循环氢。
- 循环氢作用:一是对抑制cat生焦、保护cat有利。二是控制床层温度, 使温度不致降得太低。三是稀释原料,使原料均匀分布。
 - H/0↑意味着提高氢分压,对抑制cat生焦有利。但H/0不能太大,否则会造成动力消耗大,H/0比太低cat易生焦。

五、固定床催化重整主要设备

反应器(两种)、再生器、加热炉。

(一) 重整反应器的结构

1. 轴向式反应器

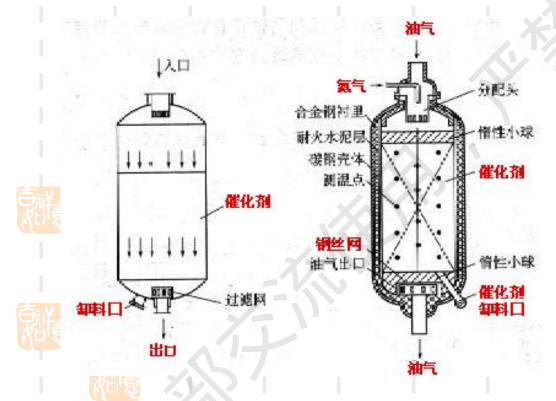


图4-7 轴向式反应器



特点:

- 1. 上下两头装有陶瓷小球,防止cat跳动与破碎,中间为cat,油气自上而下由分配头均匀分布,底部设钢丝网以防cat带出。
- 2. 入口处设N₂保护网线。为防止H₂腐蚀,壳体(普通钢)内壁有一层合金钢衬里,有上、中、下三个热电偶测温点。氮气
- 3. 轴向反应器结构简单,易维修和操作,是目前广泛使用的反应器。
- 4. 缺点:床层cat厚、阻力大油气 走沟流现象,cat易结焦。
- 5. 对双金属和多金属重整,操作压力低,cat颗粒小装量多来说,轴向反应器难以达到要求,因此出现了径向反应器。

■ 2. 径向式反应器

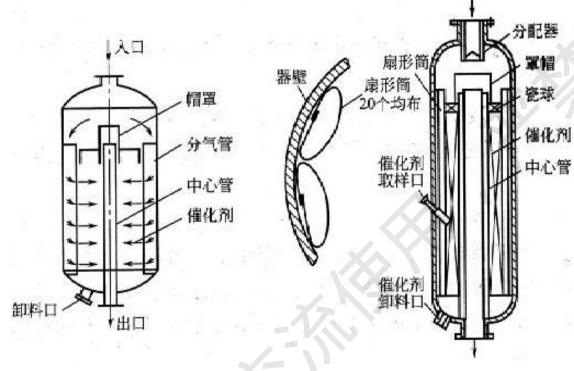




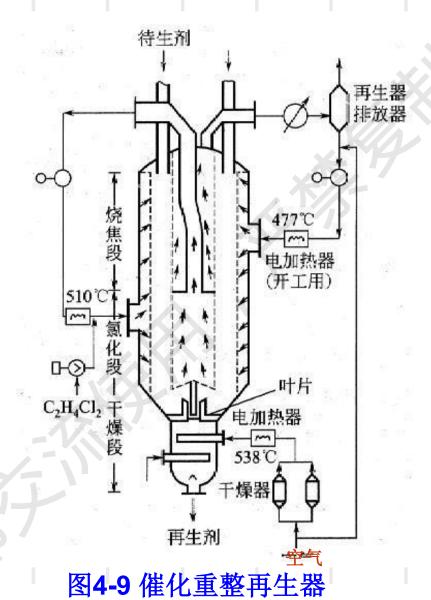
图4-8 径向式反应器



特点:

- 1. 由壳体、中<mark>心管、扇形筒、</mark> 罩帽所构成。
- 2. 原料油气经分配器受罩帽阻碍进扇形筒,扇形筒开有矩形小孔,气流通过小孔以径向流入cat层,然后进入中心管。
- 3. 中心管由内、外两层套管组成,外中心管开有小槽,内中心管开有小孔。反应产物通过内中心管小孔导出。
- 4. 反应器直径比轴向反应器 小但压降是轴向反应器的1/4。
- 5. 缺点:结构复杂、安装、检修困难。
- 6. 对第一、二反应器, cat数量少采用轴向式, 三、四反应器, 采用径向式。

(二) 催化重整再生器





第六节: 芳烃抽提

重整生成油 (混合物)

芳烃

30~50% 或50~70%

非芳烃

50~70% 或30~50%

目的产物是芳烃,为了得到高纯度芳烃,必须将混合物中的芳烃分离出来,工业上常采用精馏法。但由于芳烃和非芳烃中同碳原子的沸点相差极小,如:

苯

环已烷

甲苯

甲基环已烷

沸点℃

80.1

80.74

110°C

111°C

因此,采用精馏法达不到分离目的。

工业上常用方法:抽提、吸附、共沸蒸馏、抽提蒸馏等。

抽提方法: 即萃取,找到能溶解芳烃的溶剂,把芳烃抽提(萃取)出来,达到分离目的。



二、溶剂选择

溶剂选择对芳烃抽提的设备投资、操作费用和效率起决定性 作用,选择溶剂应满足以下条件:

- 1. 溶剂的溶解能力强;
- 2. 化学稳定性好;
- 3. 易回收,回收费用低;
- 4. 凝固点低,粘度小,不易乳化、发泡;
- 5. 价格低廉,来源充足。











常用溶剂 : (S)

- 二乙二醇醚 (二甘醇) HO- CH₂-CH₂-O-CH₂CH₂-OH
- 三乙二醇醚 (三甘醇) HO-CH₂-CH₂-O- CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-OH
- 四乙二醇醚 (四甘醇)
- 环丁砜等

一、抽提原理

二元体系(A+B) +溶剂(S)组成三元体系





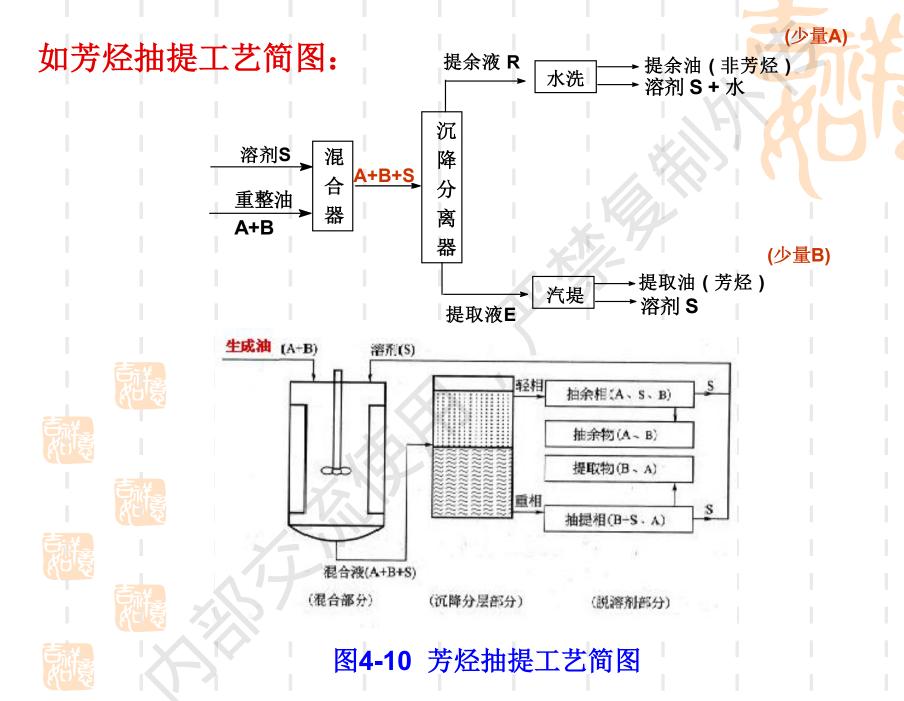
上层: 非芳烃 B (提余液 R)

分二层



下层: 芳烃 A (提取液 E)

将两液层分开后,采用蒸馏法将提取液中的芳烃和溶剂分开,提余液中的非芳烃和溶剂分开。



第七节: 芳烃精馏

由溶剂抽提得到的芳烃为苯、甲苯、二甲苯、乙苯和少量的重芳烃(三甲苯) 混合物。

芳烃精馏的目的就是将混合芳烃分离成单一组成的产品。

单一组分芳烃的物理特性, 沸点℃。

苯	80. 1
甲苯	110. 6
邻二甲苯	144. 4
间二甲苯	139. 1
对二甲苯	138. 4
乙苯	136. 2

苯、甲苯沸点差较大,利用精馏法可得到纯度较高的苯和甲苯。

邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯由于沸点差很近,不能用精馏法分离 得到,可用模拟吸附移动床装置得到。

芳烃精馏工艺流程

思考题:如何C₁º芳构化制 芳烃,生成机理?

