

解析水氯平衡对重整催化剂效果的影响

张 勇 王 海 郭勇舜 (东营市海科瑞林化工有限公司, 山东 东营 257200)

摘 要: PR-156L 型重整催化剂是以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 具有金属功能和酸性功能的双功能催化剂。Pt 是金属中心, 促进加氢和脱氢反应; 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体及其附着的氯构成酸性中心, 促进异构化和裂化反应。本文根据水氯平衡计算的结果, 讨论如何保持反应系统适宜的水气氛和氯含量, 并分析水氯失衡的危害及处置措施。

关键词: 水氯平衡; 重整; 催化剂

1949 年, 美国 UOP 公司开发出含贵金属 Pt 的重整催化剂, 并建成第一套“铂重整”工业装置, 开创了催化重整的新纪元; 1967 年, 美国 Chevron 公司首次在 Pt 催化剂中加入 Re 作为助催化剂, 明显改善了催化剂的稳定性, 是铂系催化剂的一次革命性变化。Pt 为主剂, 促进脱氢、加氢反应; Re 和酸性组分 Cl 为助剂, 改善催化剂的活性、稳定性和选择性, 促进异构化和裂化反应。水氯平衡是为了使主剂和助剂更好匹配, 发挥双功能催化剂的作用; 水氯失衡会导致 C_5^+ 液收下降、辛烷值 (RON) 降低、催化剂运转周期缩短等一系列问题。

1 重整原料组成及催化剂技术规格

1.1 原料组成及性质

HK 公司 $50 \times 10^4 \text{ t/a}$ 重整装置为直馏汽油和加氢石脑油混合进料, 重整原料组成见表 1, 进料性质要求见表 2。

表 1 重整原料组成

原料	直馏石脑油 (75%)			加氢石脑油 (25%)		
组分, wt%	烷烃	环烷烃	芳烃	烷烃	环烷烃	芳烃
C_1	0.18					
C_2	0.36			0.18		
C_3	0.54			0.27		
C_4	3.34			3.24		
C_5	4.79	0.71		6.96	2.16	
C_6	6.43	6.43	0.54	8.61	1.21	0.13
C_7	11.88	13.28	3.5	15.69	5.82	1.26
C_8	14.58	9.12	5.63	15.09	5.94	3.01
C_9	10.11	7.46	0.23	12.72	6.87	2.53
C_{10}^+	0.74	0.1	0.05	6.93	0.93	0.47
总计	52.95	37.1	9.95	69.67	22.93	7.4
芳潜	31.62%			21.46%		

注: 芳潜 $= 0.93 \times (\text{环己烷} + \text{甲基环戊烷}) + 0.94 \times (\text{C}_7 \text{ 环烷烃}) + 0.95 \times (\text{C}_8 \text{ 环烷烃}) + 0.96 \times (\text{C}_9 \text{ 环烷烃}) + \text{C}_6、\text{C}_7、\text{C}_8、\text{C}_9 \text{ 的总芳烃含量}$ 。

表 2 重整进料性质要求

项目	馏程, °C	硫, $\mu\text{g/g}$	氮, $\mu\text{g/g}$	水, $\mu\text{g/g}$	砷, ng/g	其他金属, ng/g
指标值	76-175	≤ 0.5	≤ 0.5	< 4	< 1	< 20

1.2 催化剂技术规格

表 3 重整催化剂的技术规格

型号	PR-156L
组成, wt%	Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.15\%$ Re/ $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.30\%$ Cl/ $\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.0\%$ Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.012\%$ Na/ $\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.005\%$
担体	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

尺寸, mm	$\Phi 1 \sim 3$
侧压强度, N/cm	$\geq 70 \text{ N/粒}$
堆积密度, kg/L	0.74~0.8
比表面积, m^2/g	≥ 180
孔容, mL/g	0.48~0.60

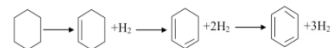
本装置使用法国 Axens 公司生产的 PR-156L 型催化剂, 主架构为 Pt-Re/ Al_2O_3 , 其技术规格见表 3。

2 重整反应机理

催化重整是在一定温度、压力、氢气及催化剂的作用下, 对汽油馏分中的烃类分子结构进行重新排列, 使直馏汽油转变成富含芳烃的高 RON 汽油, 并副产液化气和氢气的过程。主要反应有:

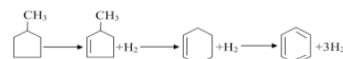
2.1 六元环烷烃脱氢

该反应是重整最基本的反应, 是重整反应中速度最快的。实验表明, 六元环烷烃在金属催化剂表面上脱氢是分步进行的, 以环己烷为例: 环己烷 $\rightarrow$ 环己烯 $\rightarrow$ 环己二烯 $\rightarrow$ 苯。



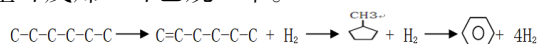
2.2 五元环烷烃异构脱氢

烷基环戊烷先在金属中心脱氢生成烷基环戊烯; 再到酸性中心异构化生成烷基环己烯; 再在金属中心脱氢生成环己二烯; 最后生成烷基苯。



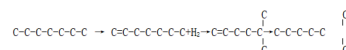
2.3 烷烃脱氢环化

该反应能使 RON 大幅提高, 但速度慢, 反应机理复杂。烷烃先在金属中心脱氢生成烯烃; 再在酸性中心环化生成烷基环戊烷; 再在金属中心脱氢生成烷基环戊烯; 再到酸性中心异构化为环己烯; 最后由金属中心脱氢为芳烃。以正己烷为例: 正己烷 $\rightarrow$ 正己烯 $\rightarrow$ 甲基环戊烷 $\rightarrow$ 甲基环戊烯 $\rightarrow$ 环己烷 $\rightarrow$ 苯。



2.4 直链烷烃异构化

正构烷烃先在金属中心脱氢为正构烯烃, 再到酸性中心异构化生成异构烯烃, 再转移到金属中心加氢为异构烷烃。以正庚烷为例: 正庚烷 $\rightarrow$ 正庚烯 $\rightarrow$ 异庚烯 $\rightarrow$ 异庚烷。



2.5 加氢裂化

可以认为是裂化、异构化和加氢三种反应的复合效

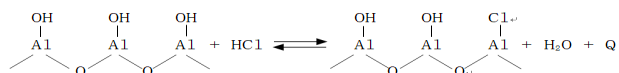
果,这类反应不能获得芳烃,却可提高 RON;但生成裂化气,影响汽油收率。 $C_7H_{16}+H_2 \rightarrow C_3H_8+C_4H_{10}$

上述五类反应,本着“适当控制芳构化,抑制加氢裂化”原则,促进目的产品生成,抑制不利反应。为使催化剂的活性、选择性、稳定性达到最佳状态,必须合理发挥金属功能和酸性功能,也即调节好运转过程中水氯平衡。

3 水氯平衡计算及调节

3.1 催化剂酸性功能的形成

PR-156L 型催化剂是以 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体,载体本身并不具备催化功能,是分散在其比表面上的 Pt 提供了加氢/脱氢的金属中心,而酸性功能则是由氯提供的。载体表面的羟基 OH^- ,与系统中的 Cl^- 发生置换反应:



上式看出,氯被置换到 $\gamma-Al_2O_3$ 载体上,实现酸性功能。 $\gamma-Al_2O_3$ 仍有一定数量的 OH^- ,这些羟基团在一定温度下部分脱水生成“氧桥”,氧桥又与气氛中的 HCl 交换反应,使气氛中的氯固定到载体表面上。为了维持载体上合适的 OH^- 数,系统中要保持一定的水;而水进出反应区,会洗掉催化剂上的氯,因此又要补充一部分氯。

3.2 水氯平衡计算

催化剂的氯保持能力,主要取决于:①载体的类型及比表面积;②反应器混合进料的水氯摩尔比;③催化床层温度(WABT)。水氯摩尔比按下式计算^[1]:

$$R = \frac{Y_R G + Y_F \left(\frac{M_F}{18}\right)}{X_R G + X_F \left(\frac{M_F}{35.5}\right)}$$

注: X_F -油中氯含量; Y_F -油中水含量; X_R -气中氯含量; Y_R -气中水含量; M_F -原料油分子量; G -气油摩尔比。 Y_R 为高分出口气中水含量,当水分析仪失灵时,可用 $Y_R=3-5Y_F$ 经验公式估算;油中水 Y_F 包括脱水塔底油中水和注入的水;油中氯 X_F 包括原料油中的氯和注入的氯,当原料油氯小于 $0.5 \mu g/g$ 时,忽略不计,只按注氯量来计算。在一定温度下,平衡氯含量是水氯摩尔比和比面积的函数。比表面积随着积碳增多而减小,此值很难确定,因此认为同一周期内比表面积不变。当比表面积和 WABT 一定时,调节水氯摩尔比就能调节平衡氯含量。研究表明,新鲜催化剂在 WABT 为 $500^\circ C$ 时,其平衡氯含量与水氯摩尔比为对数关系:

$$Y=1.62-0.18\ln X$$

注: Y -平衡氯含量,wt%; X -水氯摩尔比。

3.3 水氯平衡调节

重整催化剂需要适量的水,以保证氯的分散良好和催化剂氯含量均匀分布。反应系统注水、注氯量一般按照下式计算:补水量(mL乙醇)=进料(t/h)×补水浓度(ppm)×时间(h)×3.425;补氯量(mL二氯乙烷)=进料(t/h)×补氯浓度(ppm)×时间(h)×1.115

实验表明,循环气中水控制在 $20\sim 30 \mu g/g$,水分压

在 $50\sim 60 Pa$ 为宜;催化剂的氯在 $0.95\sim 1.15\%$,循环氢中氯在 $1\sim 3 \mu g/g$ 为宜。正常运转的补氯量可按表 4 调节。

表 4 重整装置补氯量调节

循环气中水含量, $\mu g/g$	进料油注氯量, $\mu g/g$
35~50	2~3
25~35	1.5~2
15~25	1~1.5

4 水氯失衡的危害及处置措施

循环气中的 C_3/C_1 摩尔比数值,是判断系统水氯平衡的重要指标, $C_3/C_1=0.7\sim 1$,认为水氯平衡适宜。影响水氯平衡的因素包括催化剂再生周期、载体性能、催化剂初始氯含量、气中水含量、操作温度、水氯摩尔比等。

4.1 系统过湿

循环气中水太高,大量浸出催化剂酸性组分,导致氯含量下降。危害:①一反温降减少,其余各反温降也随之减少;②系统提温效果变差;③液化气产量和 C_5^+ 液收减少;④重整生成油的芳含量和 RON 下降。处置措施:增加注氯量,减少或暂停注水。气中水若超过 $50 \mu g/g$ 时,将入口温度降至 $480^\circ C$ 以下;若原料油含水高,调整脱水塔操作,必要时投用分子筛干燥器。

4.2 系统太干

混合进料的水含量太低,或注水量不足所致,造成氯在部分催化剂上积累,而另一部分催化剂氯含量偏低。危害:①一反和四反的温降减少;②循环气中甲烷含量升高, $C_1/(C_1+C_2+C_3)$ 的比值上升;③循环氢纯度下降;④ C_5^+ 液收下降。处置措施:提高注水量。目的是调整酸性功能的电离度,“电离”是指 Al_2O_3 载体上的 $-OH$ 被氯置换后形成酸性中心,与系统水的交换过程。同样的氯含量,如果系统太干,酸性组分在催化剂上保留值愈大,不易被电离。

4.3 氯含量太高

危害:①一反、四反温降下降明显,其他各反也有下降;② C_5^+ 液收下降明显,严重时生成油颜色变深;③液化气产率增加;④循环氢纯度下降, C_3 、 C_4 组分增多。处置措施:查明原因是注氯量太高还是注水量偏低造成的,然后根据实际情况减少注氯或增加注水,必要时暂停注氯。

4.4 氯含量太低

一般氯含量每降 0.1% ,催化剂活性损失约 $3^\circ C$ 。危害:生成油 RON 和芳烃含量下降;循环氢纯度略升;液化气产量下降;提温效果不好,入口温度提 $3^\circ C$,RON 提高不到 1 个单位。处置措施:查明是注氯量不足还是气中水太高。若气中水太高,采取“系统过湿”措施;如果注氯量偏低,可增加注氯量,调整水氯摩尔比。

参考文献:

[1] 杨光.重整装置水氯平衡的研究[D].北京:中国石油大学,2018-11.

作者简介:

张勇(1987-),男,山东济南人,本科,现从事炼油工艺管理。