

炼油装置安全运行与管理丛书



# 催化重整装置 安全运行与管理

◆ 董荣亮 编著



中国石化出版社

TE 624.0  
15

炼油装置安全运行与管理丛书

**催化重整装置**

**安全运行与管理**

3

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书结合 HSE 介绍了催化重整装置的安全运行与管理的知识、技术和经验,系统介绍了催化重整装置的工艺技术,并从人、设备、物料、工艺、环境和自然灾害六个方面分析和探讨了影响催化重整装置安全运行的因素和应对措施,在此基础上对以往催化重整装置发生的事故进行了重新剖析,并就如何搞好催化重整装置的安全运行进行了探讨。

本书内容全面,深入浅出,理论联系实际,可供催化重整装置的安全工程师、管理人员、技术人员和操作人员学习与培训之用,也可供大专院校相关专业的师生学习参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

催化重整装置安全运行与管理/董荣亮编著.

—北京:中国石化出版社,2005  
(炼油装置安全运行与管理丛书)  
ISBN 7-80164-854-4

I.安… II.董… III.石油炼制—催化重整—化工  
设备—安全技术 IV.TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 106378 号

## 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: [press@sinopec.com.cn](mailto:press@sinopec.com.cn)

北京精美实华图文制作中心排版

河北天普润印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 20.75 印张 515 千字

2005 年 10 月第 1 版 2005 年 10 月第 1 次印刷

定价:50.00 元

# 前言

催化重整装置的安全运行与管理既要考虑技术，更要考虑管理，技术是安全的主体，管理是安全的灵魂。只有将有效的安全管理实践自始至终贯彻落实于装置日常运行中，装置才能真正做到“安、稳、长、满、优”的生产。

要进行有效的安全管理，必须建立起一套系统全面的安全管理体系，国际上一些大石油公司普遍采用的 HSE 管理体系，就是一套适应石油化工行业很好的安全管理体系。随着 HSE 管理体系在我国的推广实行，石油化工行业的安全状况必定会有大的改善，进而实现关注健康、关注安全、关注环境的和谐发展。

由于国内推行 HSE 管理时间尚短，如何将 HSE 的管理理念应用于具体的生产装置成为当前的紧要课题，为此编者尝试编写了该书。本书系统介绍了催化重整装置的工艺技术，并从人、设备、物料、工艺、环境和自然灾害六个方面分析和探讨了影响催化重整装置安全运行的因素和应对措施，在此基础上对以往催化重整装置发生的事故进行了重新剖析，并就如何搞好重整装置的安全运行进行了初步探讨。以期能够帮助读者了解催化重整装置的基础知识及相关的安全知识，并能运用这些知识在催化重整装置的运行管理中分析、评价和控制危险，更好地在车间级推行 HSE 管理。

应中国石化出版社之约，编者总结了基层装置管理的经验和教训，查阅了大量的文献资料，编写了本书，希望能起到抛砖引玉的作用。在此特别感谢 2004 年 10 月北京催化重整高研班的授课老师——冯敢、张德义、彭全铸、马爱增、杨森年、孙作霖、罗家弼、王金福、濮仲英、徐运国、王克琼、苟家福、陆文高、孙毅、田龙胜、张金锐、曹坚、亓玉台等教授及徐承恩院士，他们的精辟讲解使我受益匪浅。同时，向各位文献的作者和在写作过程中给予支持和帮助的家人、同事、朋友表示诚挚的感谢。

由于编者水平所限，书中难免有不妥之处，恳请读者不吝指教。

# 目 录

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| <b>第一章 概述</b> .....          | ( 1 )  |
| 第一节 催化重整工艺概况.....            | ( 1 )  |
| 一、催化重整工艺的分类.....             | ( 1 )  |
| 二、重整工艺的历史及现状.....            | ( 5 )  |
| 三、催化重整工艺发展展望.....            | ( 7 )  |
| 四、芳烃抽提工艺的发展.....             | ( 7 )  |
| 第二节 催化重整装置的地位和作用 .....       | ( 8 )  |
| 一、催化重整装置在清洁汽油生产中的地位和作用.....  | ( 8 )  |
| 二、催化重整装置在石油化工一体化中的地位和作用..... | ( 11 ) |
| 三、副产氢气是炼油厂加氢工艺的重要氢源.....     | ( 11 ) |
| 第三节 催化重整装置安全运行管理的意义 .....    | ( 12 ) |
| 一、HSE 简介.....                | ( 12 ) |
| 二、催化重整装置生产运行的特点.....         | ( 15 ) |
| 三、催化重整装置安全运行管理的意义.....       | ( 16 ) |
| 参考文献.....                    | ( 17 ) |
| <b>第二章 催化重整装置基础知识</b> .....  | ( 19 ) |
| 第一节 重整原料的选择 .....            | ( 19 ) |
| 一、催化重整原料的来源及特点.....          | ( 19 ) |
| 二、重整原料的选择.....               | ( 20 ) |
| 三、催化重整原料馏程的切割.....           | ( 22 ) |
| 四、催化重整原料杂质的控制.....           | ( 24 ) |
| 第二节 催化重整装置的化学反应 .....        | ( 24 ) |
| 一、预加氢精制反应.....               | ( 24 ) |
| 二、催化重整反应.....                | ( 27 ) |
| 第三节 催化重整原料预处理工艺 .....        | ( 30 ) |
| 一、预分馏单元.....                 | ( 31 ) |
| 二、预加氢单元.....                 | ( 35 ) |
| 三、加氢生成油蒸馏脱水单元.....           | ( 41 ) |
| 四、深度脱硫单元.....                | ( 43 ) |
| 五、重整预处理事故分析.....             | ( 43 ) |
| 第四节 催化重整工艺基本过程 .....         | ( 45 ) |
| 一、催化重整反应单元.....              | ( 46 ) |
| 二、重整反应产物分离单元.....            | ( 59 ) |
| 三、固定床重整催化剂再生过程.....          | ( 60 ) |

|                       |         |
|-----------------------|---------|
| 四、重整催化剂再生过程的影响因素····· | ( 62 )  |
| 第五节 芳烃抽提工艺·····       | ( 65 )  |
| 一、芳烃抽提工艺·····         | ( 65 )  |
| 二、芳烃的精馏·····          | ( 71 )  |
| 三、芳烃抽提蒸馏工艺·····       | ( 74 )  |
| 第六节 催化重整装置的主要设备·····  | ( 75 )  |
| 一、反应器·····            | ( 75 )  |
| 二、再生器·····            | ( 77 )  |
| 三、加热炉·····            | ( 80 )  |
| 四、压缩机·····            | ( 84 )  |
| 第七节 催化重整装置的自动控制·····  | ( 92 )  |
| 一、催化重整装置仪表·····       | ( 92 )  |
| 二、重整装置的单元控制·····      | ( 94 )  |
| 三、安全联锁系统·····         | ( 108 ) |
| 四、先进控制·····           | ( 111 ) |
| 参考文献·····             | ( 113 ) |

### 第三章 催化重整装置安全运行影响因素分析····· ( 114 )

|                         |         |
|-------------------------|---------|
| 第一节 人为因素的影响·····        | ( 115 ) |
| 一、事故成因中人的影响因素·····      | ( 116 ) |
| 二、人的心理对安全行为的影响·····     | ( 117 ) |
| 三、人的不安全行为与人失误·····      | ( 119 ) |
| 第二节 设备因素的影响·····        | ( 121 ) |
| 一、压力容器和压力管道的潜在危害影响····· | ( 121 ) |
| 二、加热炉的潜在危害影响·····       | ( 125 ) |
| 三、锅炉的潜在危害影响·····        | ( 129 ) |
| 四、机泵设备的潜在危害影响·····      | ( 135 ) |
| 第三节 物料因素的影响·····        | ( 138 ) |
| 一、火灾危险·····             | ( 138 ) |
| 二、爆炸危险·····             | ( 147 ) |
| 三、毒害危险·····             | ( 158 ) |
| 四、静电危害·····             | ( 164 ) |
| 第四节 工艺因素的影响·····        | ( 169 ) |
| 一、设计阶段工艺因素的影响·····      | ( 169 ) |
| 二、运行阶段工艺因素的影响·····      | ( 169 ) |
| 三、事故处理阶段工艺因素的影响·····    | ( 171 ) |
| 第五节 作业环境因素的影响·····      | ( 171 ) |
| 一、噪声的影响·····            | ( 171 ) |
| 二、电离辐射的影响·····          | ( 174 ) |
| 三、污水的影响·····            | ( 175 ) |

|             |       |
|-------------|-------|
| 四、废气的影响     | (175) |
| 五、废渣对环境的影响  | (176) |
| 六、高温的影响     | (176) |
| 七、低温的影响     | (176) |
| 八、采光照明的影响   | (176) |
| 第六节 自然灾害的影响 | (177) |
| 一、地震        | (177) |
| 二、雷电        | (177) |
| 三、台风        | (179) |
| 参考文献        | (179) |

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| <b>第四章 安全运行的应对措施及管理</b>  | (181) |
| 第一节 人为因素的应对措施及管理         | (181) |
| 一、以人为本管理的理论依据            | (181) |
| 二、不断加强员工安全教育,提高员工安全素质    | (182) |
| 三、领导重视是保证安全的关键因素         | (184) |
| 四、以有效的手段约束和激励人           | (186) |
| 五、劳动心理和劳动生理的应对措施         | (186) |
| 六、重视发挥人的主观能动性,充分调动人的积极因素 | (188) |
| 七、提炼企业的安全文化              | (189) |
| 第二节 设备安全运行应对措施及管理        | (191) |
| 一、压力容器及压力管道安全运行应对措施及管理   | (192) |
| 二、锅炉的安全管理                | (199) |
| 三、加热炉安全运行应对措施及管理         | (206) |
| 四、机泵设备及电机的安全运行应对措施       | (210) |
| 五、催化重整装置设备运行期间的检查        | (213) |
| 六、催化重整装置关键设备点检管理         | (218) |
| 七、催化重整装置设备检修的安全管理        | (223) |
| 八、催化重整装置设备的本质安全          | (238) |
| 九、催化重整装置的设备风险管理          | (238) |
| 第三节 物料因素的安全应对措施          | (240) |
| 一、催化重整装置的防火防爆            | (240) |
| 二、中毒危害的应对措施              | (248) |
| 三、静电危害的应对措施              | (254) |
| 第四节 工艺因素的应对措施            | (259) |
| 一、设计阶段工艺安全设计             | (259) |
| 二、操作阶段的工艺安全管理            | (261) |
| 三、事故处理阶段的工艺应对措施          | (263) |
| 四、HAZOP 分析核心技术           | (268) |
| 第五节 环境因素的应对措施            | (271) |

|               |       |
|---------------|-------|
| 一、噪声的防治       | (272) |
| 二、电离辐射的防护措施   | (273) |
| 三、污水治理措施      | (273) |
| 四、废气的防治措施     | (273) |
| 五、废渣的治理措施     | (274) |
| 六、高温作业的保护措施   | (275) |
| 七、低温危害的应对措施   | (276) |
| 八、采光照明的管理措施   | (276) |
| 第六节 自然灾害的应对措施 | (277) |
| 一、地震灾害的应对措施   | (277) |
| 二、雷电危害的对策     | (279) |
| 三、台风灾害的防御对策   | (282) |
| 参考文献          | (283) |

## 第五章 事故案例分析及应急处理预案 (284)

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| 第一节 爆炸事故案例分析              | (284) |
| 案例 1 贮氢瓶爆炸伤人重大事故          | (284) |
| 案例 2 加热炉闪爆事故              | (288) |
| 案例 3 扫线动火互不联系造成爆塔事故分析     | (292) |
| 第二节 着火事故案例分析              | (292) |
| 案例 1 油气爆燃引发火灾重大事故         | (292) |
| 案例 2 催化剂管线磨损着火事故          | (294) |
| 案例 3 装置吹扫着火烧人重大事故         | (295) |
| 案例 4 重整炉出口法兰着火事故          | (295) |
| 案例 5 管线裂纹着火               | (296) |
| 案例 6 油气排空, 静电起火事故         | (297) |
| 案例 7 阀门内漏着火事故分析           | (297) |
| 第三节 中毒事故的案例分析             | (298) |
| 一、催化重整装置潜在中毒危险性           | (298) |
| 二、典型的事故案例分析               | (298) |
| 第四节 氮气窒息事故的案例分析           | (299) |
| 一、氮气窒息事故案例分析              | (300) |
| 案例 1 检修反应器氮气窒息重大事故        | (300) |
| 案例 2 违章指挥违章作业, 造成氮气窒息重大事故 | (300) |
| 案例 3 进容器作业不加盲板、氮气串入窒息重大事故 | (301) |
| 案例 4 盲目入容器、氮气窒息重大事故       | (302) |
| 案例 5 由于管理问题造成多人氮气窒息       | (302) |
| 案例 6 联系不周, 险些酿成窒息事故       | (302) |
| 二、预防氮气窒息的措施               | (303) |
| 第五节 设备事故案例分析              | (304) |

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| 一、判断失误损坏氢压机·····              | (305) |
| 二、超压事故·····                   | (305) |
| 三、炉管烧坏事故·····                 | (306) |
| 第六节 坠落事故案例分析·····             | (307) |
| 一、高处作业事故状况及原因·····            | (307) |
| 二、催化重整装置典型坠落事故·····           | (308) |
| 案例1 吊装大意, 高空坠落·····           | (308) |
| 案例2 套扳脱扣, 摔伤头部·····           | (308) |
| 三、高空坠落事故的防范措施·····            | (309) |
| 第七节 催化剂事故案例分析·····            | (310) |
| 一、催化剂跑损事故·····                | (310) |
| 二、催化剂自燃事故·····                | (311) |
| 三、重整催化剂中毒事故·····              | (311) |
| 四、重整催化剂硫中毒事故·····             | (311) |
| 第八节 推进 HSE 管理创新 保障装置安全运行····· | (312) |
| 一、培养科学的 HSE 理念·····           | (312) |
| 二、加强职工培训 提高安全技术水平·····        | (313) |
| 三、规范管理制度 落实安全责任·····          | (313) |
| 四、创新基础管理 推行人本安全·····          | (314) |
| 五、强化检查考核 保障安全生产·····          | (314) |
| 六、建设车间文化 熔炼安全灵魂·····          | (314) |
| 第九节 事故应急处理预案演练·····           | (315) |
| 一、事故预案的属性、特性及编制程序·····        | (315) |
| 二、应急预案的演练实践·····              | (317) |
| 参考文献·····                     | (320) |

# 第一章 概 述

石油化工工业存在着易燃、易爆、有毒、有害、高温、高压、腐蚀性强等许多潜在的危险因素，其生产技术密集、工艺复杂、自动化程度高，开工、停工、检修、施工建设过程中潜在着许多危险因素，是一个高风险的行业，发生事故的可能性及其造成的后果较其他行业更为严重。

安全是石油化工生产永恒的主题，催化重整是一种重要的石油化工加工工艺，且运行工况苛刻，而在我们的运行操作、检修作业、生产技术上还存在大量的人的不安全行为、设备的不安全状态、管理的粗放、不到位等风险因素，时刻威胁着职工的人身安全和设备安全，尤其是在直接作业环节，危害因素更多，伤害的直接性、严重性更大，为此，搞好重整装置安全运行管理对重整装置的安全管理人员、工程技术人员、操作人员将永远是崭新的“老”课题。

## 第一节 催化重整工艺概况

催化重整工艺是炼油和石油化工中的一种重要二次加工工艺，它是以  $C_6 \sim C_9$  或  $C_6 \sim C_{11}$  的石脑油馏分为原料，在一定的操作条件和催化剂的作用下，烃类分子发生重新排列，使烷烃和环烷烃转化为芳烃或异构烃，得到富含芳烃的重整生成油，同时副产氢气和液化石油气。重整生成油可直接作为汽油调和组分，也可通过芳烃抽提或其他转化及分离工艺获取苯、甲苯、二甲苯等石油化工基本原料，且芳烃抽提后的抽余油还可作为溶剂油原料或乙烯裂解原料、制氢原料。副产氢气是炼油厂用氢的重要来源。

### 一、催化重整工艺的分类

目前，工业应用的催化重整工艺有代表性的主要有三类：第一类是固定床重整工艺，包括固定床半再生和固定床末反再生或循环再生等工艺；第二类是移动床重整工艺，包括轴向重叠式(UOP)和水平并列式(IFP)工艺；第三类是组合式重整工艺，它是固定床和移动床的组合工艺，特别适用于装置改造。

#### (一) 固定床重整工艺

##### 1. 固定床半再生重整工艺

固定床半再生式重整的特点是当运转一定时期后，催化剂活性下降而不能继续使用时，需就地停工再生(或更换异地再生好的催化剂)，再生后重新开工运转。因此，称为半再生式重整过程。

在固定床半再生式重整过程中，催化剂必须完成预定的加工任务，装置才能停工，将所有反应器中的催化剂同时进行再生，可采用器内再生和器外再生两种形式，恢复其因积炭失去的活性并使部分聚集的铂晶粒重新分散，以完成下一周期的运转使命。显然，不进行再生，催化剂便无法继续运转。

1949 年第一套固定床半再生式装置(采用 UOP 公司的 Platforming 工艺)投产后，已成为当

今世界炼油工业的一种典型工艺,早期的固定床半再生催化重整工艺主要使用单金属铂催化剂,各国相继开发了许多含铂的催化剂牌号,除含有加氢/脱氢活性金属组分外,还有异构化性能的酸性组分卤素,最初使用氟化氢,后来各公司都改用氯化氢做酸性组分,催化剂载体由最初选用的  $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$  改为  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。1967 年美国雪佛隆公司(Chevron)开发成功铂-铼双金属催化剂,并在美国埃尔帕索炼油厂投入工业应用,从此,使催化重整进入了双(多)金属时代,成为催化重整发展的又一个里程碑。

半再生重整过程的特点是:运转中的催化剂活性缓慢下降,为保持所需的产品辛烷值或芳烃产率,则必须不断提高反应温度,到了运转末期,反应温度相当高,裂化反应增强,导致重整油收率下降,氢纯度降低,稳定塔气体量增加。该工艺反应系统比其他方式简单,运转、操作与维护较为方便,建设投资费用较低,因此,至今半再生催化重整工艺仍占主导地位。但是该方法也有一些缺点:由于催化剂的活性逐渐降低,要求不断提高反应苛刻度(主要是反应温度),如果调整不及时,就造成产品的收率和质量不稳定,副产氢的纯度下降,对下游装置的生产造成一定影响;当催化剂运转末期停工再生时,会影响全厂的物料平衡,催化剂活性低时,每年需再生一、二次,装置开工率较低,这种影响更为突出。

近年来,双(多)金属催化剂的活性和选择性得到改进,催化剂能在苛刻条件下长周期运行,充分发挥了该工艺的优势。

## 2. 麦格纳重整工艺

麦格纳重整就是分段混氢式(也称两段混氢式)催化重整过程。

麦格纳重整是美国 Engelhard(恩格哈特)公司和 ARCO(大西洋里奇菲尔德)公司共同研究发展的技术。1967 年该工艺第一套重整装置在美国费城炼油厂投产,至今已有 40 多套。该工艺是对普通固定床半再生重整工艺的改进工艺,一般设 4 台反应器,其创新点在于循环氢分两股,一股进入一反的入口,另一股进入三反入口。一反和二反装填催化剂总量的 20% 左右,反应在高空速、较低温度(480 ~ 500℃)、低氢油比(摩尔比为 2.5:1 ~ 3:1)条件下进行,有利于环烷脱氢反应,同时抑制加氢裂化反应。三反和四反则装入催化剂总量的 80% 左右,其中四反催化剂量约占 60%,反应在低空速、较高温度、高氢油比(摩尔比 5:1 ~ 10:1)条件下进行,有利于烷烃脱氢环化反应,提高总的芳烃转化率,同时由于氢油比高,可有效抑制高温下催化剂积炭,从而延长催化剂周期寿命。

麦格纳重整工艺的特点是按照各重整反应动力学和热力学的特点来控制反应器的操作条件。环烷脱氢反应速度快,平衡常数大,优先在前面的反应器内进行,所以前面的反应器采用高空速、低温、低氢油比操作,利于环烷脱氢反应并抑制加氢裂化反应;烷烃的芳构化、异构化和加氢裂化反应速度慢,主要是在后面的反应器中进行,所以后面的反应器采用低空速、高温、高氢油比操作,以利于烷烃脱氢环化反应,抑制加氢裂化反应,防止催化剂积炭失活,延长运转周期。

麦格纳重整的  $\text{C}_5^+$  液收比一般半再生重整约高 2%,生成油研究法辛烷值可达 100 左右,操作周期一般为 1 年。对于离心式循环机来说,由于循环氢分两股流出,循环氢压缩机采用中间抽出式,动力消耗较一般半再生式约低 20%。

## 3. 循环再生式重整工艺

循环再生式重整与半再生式重整不同之处是有一台轮换再生的备用反应器。任何一台重整反应器都可以被切出系统再生,经再生后则可以重新投入运转。某一台反应器再生时其他反应器照常生产,装置的进料速率不变。循环再生的周期根据原料性质和产品要求而定,一

般每天再生一个反应器。由于催化剂可以经常轮流进行再生,不必顾及生焦对催化剂寿命的影响,故可在低压(小于 1.5MPa,有的可到 0.7MPa)、低氢油比(摩尔比小于 5.0)的条件下强化操作。

循环再生工艺有美国 Exxon 公司的强化重整和美孚石油公司的超重整。

由美国 Exxon 开发的强化重整工艺(Powerforming),第一套工业装置于 1955 年 6 月在美国 Exxon 公司所属的贝汤炼油厂投产,贝汤炼油厂先后建设了 3 套强化重整装置。至 20 世纪 70 年代中期,生产和建设的工业化装置已有 80 余套,总加工能力达 5300 万吨/年,80 年代后因连续再生工艺迅速发展,强化重整工艺已不见发展。由美国印第安那州美孚石油公司开发的超重整工艺(Ultraforming)第一套工业化装置于 1954 年 5 月投产,采用低压高温操作,使用 Pt-Re 催化剂,运转周期为 2~3 年。至 70 年代中期已有 25 套工业装置在运转。

#### 4. 末反再生式重整工艺

末反再生工艺是将半再生和循环再生相结合的一种新工艺。在重整装置的 3 台或 4 台反应器中,最后一台反应器(末反)中催化剂的装填量占催化剂总量的 50% 以上,末反中主要进行烷烃脱氢环化反应,并伴有加氢裂化反应,因而产生积炭较快,使催化剂的活性和选择性下降。生产过程中,往往末反催化剂已经失活了,而前面的反应器还有相当高的活性。基于此特点,给最后一台反应器增设一个独立的再生系统,一般每 3 个月将末反再生 1 次,时间大约 1~2 天,末反再生期间,前面的反应器可在暂时降低产品辛烷值的情况下照常生产。

末反再生工艺比循环再生工艺流程简单,投资省,在一定程度上可达到循环再生的效果,因此是一种较为简单而有效的新工艺。

#### 5. 两段装填重整工艺

工业重整装置上,各反应器催化剂所处环境和条件如温度、压力、氢油比等是有差别的。一反压力稍高,平均反应温度较低,氢油比较小,并首先接触到进料带来的水、硫、氮、重金属等杂质。末反的反应压力最低,反应温度最高,空速最小(对单个反应器)。而各反应器中所进行的烃类反应亦不尽相同,反应前区(一、二反)主要是环烷的脱氢反应,此类反应速度快,可用高空速,装入较少的催化剂既可满足反应的需要。这类反应速率较慢,而且生焦速率较快,一般末反催化剂积炭量是一反的 5~8 倍。所以固定床重整装置的操作周期的长短主要取决于最后一个反应器。基于上述分析,将抗干扰能力强的催化剂装入反应前区,将稳定性更好的催化剂装入反应后区,使催化剂扬长避短。

美国 UOP 公司、Chevron(谢夫隆)公司和 IFP(法国石油研究院)、荷兰 Akzo(阿克苏)公司以及我国的研究机构均开发了两段重整工艺。

Chevron 公司在 1986 年开发了铼铂比高于 2.0 的 H 型催化剂,其稳定性大于铼铂比为 2.0 的 F 型催化剂,并在工业装置上应用,前三反装 F 型催化剂,末反装 H 型催化剂。该两段工艺与只用 F 型催化剂的重整工艺相比,汽油的研究法辛烷值可提高 1.0~1.5 单位,操作压力可降低 15%~20%,加工量可提高 10%~15%,催化剂操作寿命延长 20%~30%。

法国 IFP 的两段重整工艺是前段装高铼催化剂,后段装等量铂铼催化剂。

荷兰 Akzo 公司将普通的抗干扰能力较强的 CK-522(Pt-Re/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ )催化剂装入前几个反应器,最后一个反应器装入最新开发的 CK-542 高铼铂比催化剂,组成两段重整。中型试验表明,两段重整的液收稳定性明显优于 CK-522 单装(段)重整过程。CK-522/CK-542 两段重整的运转周期比 CK522 单段重整长 1/4。

UOP 公司的 R-72 和 R-56 催化剂的分段装填,使炼油厂可以充分利用 R-72 的高产

率以及 R-56 的高活性和长寿命特点, 毋需改造就能够增加原料加工量, 延长开工周期, 提高  $C_5^+$  液体和氢气产量, 降低重整生成物雷德蒸汽压并提高效益。

石油化工科学研究院在 20 世纪 80 年代末期研究开发了分段装填技术, 1990 年开始工业应用, 至今已有 10 多套装置采用 CB-6/CB-7 催化剂分段装填技术。这种工艺由长岭炼化化工总厂于 1990 年 1 月首次在重整装置应用并取得满意效果。1995 年开始工业应用的 3932/3933 催化剂分段装填技术的工业结果也较好。抚顺石油化工科学研究院在 1995 年开始工业应用的 CB-5B/CB-8 分段装填技术也达到了预期效果。

## (二) 连续重整工艺

连续重整是 20 世纪 70 年代发展起来的新技术, 美国 UOP 公司和法国 IFP 分别于 1971 年和 1973 年各自建成了第一套移动床连续再生工业化催化重整装置。由于它适应于苛刻条件操作, 产品收率高, 操作周期长, 近年来发展很快。目前世界上已投入生产的连续重整装置已达 100 多套, 连续重整工艺在催化重整中的比重不断增长。

连续再生催化重整(连续重整)除反应器外还有一个再生器。反应器为移动床, 催化剂可在反应器与再生器之间流动。在连续重整正常操作的条件下, 反应过的催化剂送到再生器中进行再生, 再生后的催化剂再送回反应器。由于重整能在接近新鲜催化剂的条件下进行操作, 同时允许降低反应压力和提高操作苛刻度, 由于连续再生工艺能在接近新鲜催化剂条件下操作, 芳烃转化率高, 液收高, 生成油辛烷值高, 氢产率高, 因而获得了迅速发展。UOP 公司和 IFP 公司在第一代移动床连续再生催化重整工艺开发成功的基础上, 不断地进行改进和提高, 相继又开发了第二代和第三代连续再生催化重整工艺。

### 1. UOP 连续重整工艺

重叠式移动床连续重整工艺是 UOP 公司的专利技术, 所以又称为 UOP CCR 重整工艺。

UOP 连续重整的第一、二、三、四反应器自上而下叠置排列, 催化剂在再生器进行连续再生, 反应器和再生器靠输送催化剂管线连接。第四反应器底部用过的催化剂借氮气输送到再生部分, 进入再生器的催化剂自上而下借重力移动, 在再生器中进行烧焦、氯化更新和干燥, 使催化剂再生, 再生后的催化剂用氢气提升至反应器上部, 使之加热和还原, 还原后的催化剂借重力从第一反应器下移至第四反应器, 排出后去再生系统, 如此就完成了催化剂的循环移动。

使用现代双金属催化剂的移动床重叠式连续重整, 可在低压下运转, 并保持极高的活性, 能生产质量稳定的高辛烷值汽油。

美国 UOP 公司于 1971 年在美国海岸炼油厂投产的世界第一套催化剂连续再生的移动床催化重整装置, 处理能力为 90.2 万吨/年; 1980 年在美国 Koch 炼制公司的得克萨斯州 Corpus Cristi 炼油厂投产了第二代连续重整装置, 处理能力为 130 万吨/年。1993 年 UOP 又开发出了第三代连续再生技术——CycleMax 再生。

第三代 CycleMax 连续重整的再生系统, 采用差压调节并用 L- 阀组件将催化剂提升, 提升管采用无直角弯头的专门弯管, 使催化剂的磨损减至最小, 损耗比第一代减少 40%。另外, 第三代催化剂还原采用两段还原工艺, 用不同的还原温度还原不同的金属, 并且还原氢从中部排出, 不但可以将还原生成的水分带走, 又可回收氢气和热量。第三代催化剂的还原氢不要氢气提纯装置提纯。UOP 连续重整工艺的发展, 向着具有投资省, 工艺更合理、可靠、催化剂损耗低等优点的方向前进。

## 2. IFP 连续重整工艺

并列式移动床连续重整工艺是 IFP 的专利技术, 所以又称之为 IFP CCR 重整工艺。其工艺流程与重叠式移动床不同, 它的反应器不是上下重叠, 而是彼此并列, 各反应器排列位置与传统半再生式相似, 原料油进入反应系统后的流动亦与半再生重整流程完全一样。但是它的催化剂处于流动状态, 并设有专门的催化剂再生系统。

法国 IFP 开发的第一套催化剂连续再生移动床催化重整装置, 于 1973 年在意大利 San - Quirico 炼油厂投产。1991 年在韩国 Ssang Yong 公司炼油厂投产了第二代连续再生催化重整工艺, 新近又投用了第三代(Regen C)连续再生技术。

### (三) 组合床重整工艺

折中工艺多用在老装置改造中, 即在固定床半再生的 2 个或 3 个反应器后面, 再加上一套移动床连续再生式反应器和再生器, 称为 Dualforming 工艺, 国外已有 5 套装置在运转, 还有新装置在设计中。2002 年我国自行开发的低压组合床催化重整工艺, 在长岭分公司投产成功。此技术可充分利用现有固定床半再生重整装置提高液体收率和氢气产量, 所用投资比新建连续重整装置可大幅度降低。低压组合床催化重整工艺与固定床半再生工艺相比, 反应压力和氢油比低, 产品收率、辛烷值和氢气产率高, 转化率和芳烃产率高, 能耗较低, 是现有固定床催化重整装置扩能改造可供选择的一条工艺路线。

## 二、重整工艺的历史及现状

### (一) 世界催化重整工艺的历史和现状

1949 年, 美国公布了已贵金属铂作催化剂的催化重整工艺, 同年 11 月, 在密歇根州建成世界上第一套工业化的装置, 此后, 汽车工业和公路运输的发展, 强烈要求炼油企业提供足够的高辛烷值汽油, 极大地促进了催化重整工艺水平的提高和生产规模的扩大。

1967 年美国雪弗隆研究公司首次发明成功铂 - 铈/氧化铝双金属重整催化剂, 并在美国埃尔帕索炼厂投入工业应用, 命名为“铈重整”。这种双金属催化剂不仅活性、选择性得到了改进, 而且稳定性较铂/氧化铝催化剂有着成倍的提高, 这是重整发展史上的一个革命性成果。

20 世纪 60 年代以后, 由于合成纤维工业的发展, 尤其是聚酯纤维的发展, 以加氢裂化为龙头, 由催化重整 - 歧化 - 异构化 - 吸附分离工艺组成的大型芳烃装置纷纷在世界各地问世, 大大促进了连续重整工艺的发展。

随着社会经济的发展和人们生活质量的提高, 车用燃油量迅速增加, 引发了温室效应, 气候变化、臭氧层空洞等环境问题, 引起人们的极大关注。目前, 大多数国家都制定了日趋严格的环境保护法规, 人们对清洁汽油的需求大幅度增加, 同时作为石油化工原料的芳烃的需求量也在大幅上升, 为此催化重整装置现在又成为必不可少的加工工艺之一。

据美国《Oil & Gas Journal》2003 年 1 月 1 日统计, 全世界 722 座炼油厂, 原油总加工能力为 40.94 亿吨/年, 其中 496 座炼油厂有催化重整装置, 占炼厂数的 68.70%, 其催化重整装置总加工能力为 4.81 亿吨/年, 占原油加工能力的 11.74%。美国是催化重整能力最大的国家, 其原油加工能力占世界总能力的 20.35%, 而催化重整能力约占全球 31.07%, 催化重整占原油加工能力的比例高达 18.05%, 其中约 70% 用来生产高辛烷值汽油组分。催化重整能力超过千万吨/年, 且占原油加工能力比例超过 10% 的国家有俄罗斯、日本、德国、加拿大、英国、法国、墨西哥、意大利等, 详见表 1-1-1。

表 1-1-1 主要国家催化重整装置能力

| 项 目<br>国 家 | 原油加工能力/<br>(万吨/年) | 催化重整能力/<br>(万吨/年) | 占原油加工能力比例/% |
|------------|-------------------|-------------------|-------------|
| 美 国        | 83491.0           | 15071.07          | 18.05       |
| 俄罗斯        | 27177.5           | 3333.36           | 12.27       |
| 日 本        | 23514.5           | 3140.72           | 13.36       |
| 德 国        | 11447.0           | 1704.95           | 14.89       |
| 加 拿 大      | 9939.0            | 1513.17           | 15.22       |
| 英 国        | 9087.0            | 1456.41           | 16.03       |
| 法 国        | 9756.5            | 1255.17           | 12.86       |
| 墨西哥        | 8420.0            | 1222.49           | 14.52       |
| 意大利        | 11567.0           | 1214.32           | 10.50       |
| 韩 国        | 12720.0           | 981.81            | 7.71        |
| 中国(未包括台湾)  | 22641.0           | 678.0             | 2.98        |
| 世界合计       | 410273.0          | 48513.5           | 11.82       |

图 1-1-1 为 2002 年底世界各地催化重整加工能力的分配,从图中可以看出,催化重整主要集中在北美,其催化重整能力约占全球的 37%;其次是西欧和东欧,欧洲约占全球催化重整的 32%;亚洲仅占 18%,中东、南美和非洲合起来约占 12%。

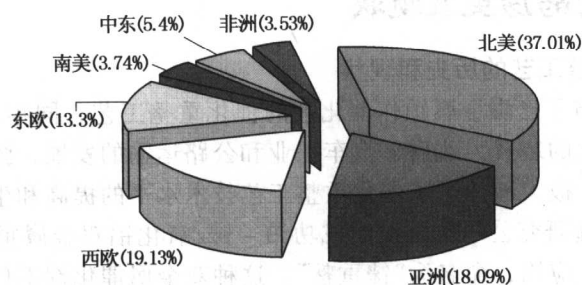


图 1-1-1 世界各地区催化重整能力分布

## (二) 我国催化重整的历史及现状

20 世纪 50 年代初期,石油化工科学研究院开始研制催化剂并进行工业实验,接着进行了二乙二醇醚芳烃抽提实验工作。在实验室工作成果的基础上,60 年代初在抚顺石油三厂建设了 2 万吨/年工业实验装置。1963 年,抚顺石油三厂的工业实验装置生产出了硝化级的苯、甲苯和二甲苯,结束了我国没有催化重整和芳烃抽提的工业历史。1965 年 12 月,由我国自行设计、建设的 10 万吨/年铂重整装置在大庆投产,被誉为 60 年代我国炼油工业的“五朵金花”之一。从此,开创了我国催化重整工业化的新纪元。次年,从意大利引进的 10 万吨/年铂重整装置在抚顺石油二厂投产。

此后 10 余年,在长岭、兰州、南京、燕山、大连、高桥、胜利、荆门、茂名等地建设几套催化重整装置,发展比较缓慢。但催化剂有了新的进展,在铂催化剂工业化的基础上,石油化工科学研究院与石油三厂合作开发出铂铈双金属催化剂,在兰州炼油厂试用成功;接着又推出了铂铈铝钨多金属催化剂,在大连石油七厂投入工业应用。

20 世纪 70 年代末我国开始引进连续再生催化重整工艺技术,当时为上海金山和扬子石化引进了连续再生催化重整装置。1982 年在抚顺石油三厂建设了一套法国 IFP 专利技术的连

续再生催化重整装置,由国内承担工程设计,并使用国产催化剂。

20 世纪 90 年代我国共建成扬子、广州、抚顺石油三厂、洛阳、辽阳、吉林、镇海、燕山、金陵、高桥和兰州的 11 套连续重整装置。总加工能力达到 729 万吨/年,超过了同期投产的半再生重整装置的总生产能力 555 万吨/年。高桥和兰州的连续重整装置只引进了 UOP 第三代连续再生重整的专利技术,工程设计和工程承包均由国内承担。这一时期我国还开始了设计和建设芳烃联合装置,由国内承包的辽化二期芳烃联合装置于 1996 年 8 月一次投产成功,主要技术指标在国内外均属领先水平。

2001 年 6 月,我国催化重整过程取得突破性发展的是我国第一套自主开发的“低压组合床重整工艺”的 50 万吨/年装置在长岭炼油厂投产,此项目累计申请 10 项专利,形成了自主的知识产权。

至 2003 年底,我国已有催化重整装置 64 套约 2170 万吨/年,其中半再生装置 45 套 931 万吨/年,连续重整 19 套 1239 万吨/年。在 64 套装置中,中国石化有 25 套约 1162 万吨/年,占 53.53%(按能力),中国石油有 26 套 902 万吨/年,占 41.56%,地方企业 13 套 106 万吨/年,占 4.91%。

### 三、催化重整工艺发展展望

我国催化重整汽油按 2000 年上半年统计只占调合汽油的 10%,而在美国催化重整汽油占调合汽油的 1/3 左右,欧洲更高约占 40%~50%左右。我国催化重整汽油的调和比例与国外比仍有一定差距,不利于清洁汽油的生产。为此,今后我国还将继续扩大催化重整装置的处理能力,新增能力将以改造为主,新建装置规模趋于大型化。

由于乙烯工业发展快于芳烃工业,客观制约了重整装置的发展,其关键在于原料短缺,因此,今后重整工艺的发展首要问题是拓宽原料油的来源。

21 世纪催化重整工艺技术的发展将继续朝着降低操作压力、降低氢油比、提高空速,改进催化剂、提高选择性、减少生焦和提高  $C_5^+$  收率,从而提高辛烷值、芳烃和氢气产率,提高经济效益。

催化剂进步与催化重整工艺发展是密切相关的,未来催化重整催化剂要求在高苛刻条件下操作,进一步提高反应活性、选择性、稳定性和耐磨性。有关文献指出,重整催化剂的研究开发将寻求新的三金属催化剂系统,以期达到更高的生成油和氢产率,更长的装置开工周期。总之,催化重整装置在生产规模不断发展的同时,工艺技术水平也将不断提高。

### 四、芳烃抽提工艺的发展

芳烃抽提目前有液-液抽提和抽提蒸馏两种工艺,液-液抽提比较适合芳烃含量小于 70%的原料,同时回收 BTX,该工艺芳烃回收率较高,但流程较复杂,能耗较高;抽提蒸馏适合从高芳烃含量的原料生产高纯芳烃的场合,可用于生产无苯汽油组分,同时回收纯苯,流程比较简单,装置投资和能耗相对较低。

#### (一) 溶剂抽提工艺的发展

溶剂抽提工艺最早采用液体  $SO_2$  为溶剂,于 1941 年建立了第一套工业装置。1952 年 UOP 公司和 DOW 化学公司共同开发了以二甘醇为溶剂的 Udex 法抽提工艺,推动了芳烃抽提的迅速发展,至 20 世纪 70 年代初,世界各国建设了 80 余套工业装置。继 Udex 法之后,

Shell 公司开发了以环丁砜为溶剂的 Sulfolane 法抽提工艺, 后经 UOP 公司改进, 由于溶剂性能好, 流程合理, 获得了迅速发展, 目前全世界已建设了 100 余套装置。20 世纪 60~70 年代, 一些国家还推出了几种抽提工艺, 如德国鲁奇(Lurgi)公司 1960 年推出了以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂的 Arosolvan 工艺, 法国 IFP 1967 年推出了以二甲基亚砜为溶剂的 DMSO 工艺, 意大利 SNAM 公司 1971 年推出了以 *N*-甲酰基吗啉(NFM)为溶剂的 Formex 工艺, 德国 Krupp 公司 1972 年推出了同一溶剂的 Morphyex 工艺等, 均得到了一定推广应用, 但所建工业装置不如环丁砜和甘醇抽提工艺普遍。

Udex 法工艺, 流程为抽提→水洗→水分馏→溶剂再生, 最先使用二乙二醇醚为溶剂, 后来逐渐由三乙二醇醚和四乙二醇醚取代; SulfoLane 法工艺, 流程简单, 无芳烃水洗塔和水分馏塔, 投资、消耗较低, 芳烃回收率高, 原料范围宽, 可萃取  $C_6 \sim C_{11}$  的芳烃; Arosolvan 法工艺, 流程较复杂, 抽提塔需特殊设计, 使用 *N*-甲基吡咯烷酮加二甘醇(二元溶剂), 烯烃由残油层去除, 不必经白土吸附; DMSO 法工艺, 流程复杂, 采用丁烷反抽提, 适于抽提重芳烃, 溶剂较便宜, 但其热稳定性较差; Formex 法工艺, 利用芳烃和水回流的方法抽提, 抽提物中芳烃采用与水共沸蒸馏方法回收。

UOP 公司最近开发了称做 Carom 芳烃抽提工艺, 使用的溶剂是在四乙二醇醚中加入一种叫做 Carom 的溶剂。这种混合溶剂用于改造的 Udex 装置, 可大大提高产品质量和芳烃回收率, 处理量可提高 40%~100%, 能耗降低 30% 以上, 已有 3 套工业装置在运转。

## (二) 抽提蒸馏工艺的发展

抽提蒸馏工艺比较适合窄馏分原料, 用于分离苯、甲苯和二甲苯。20 世纪 60 年代末, 德国 Lurgi 公司开发了以 NMP 为溶剂的 Distapex 工艺, 建有 12 套工业装置; Krupp 公司开发了以 NFM 为溶剂的 Morphyex 工艺, 到 2002 年已建设了近 20 套工业装置。近年来, 美国 UOP、GTC 和中国石油化工科学研究院(RIPP)等都在积极开发抽提蒸馏工艺。GTC 公司开发的环丁砜抽提蒸馏工艺, 已在韩国 LG-Caltex 公司应用成功。RIPP 开发的环丁砜复合溶剂抽提蒸馏工艺, 于 2001 年在中国石油大连分公司建设的工业化装置建成投产, 主要用来从催化重整汽油中分离苯, 装置投资、能耗等技术经济指标明显优于液-液抽提工艺。

# 第二节 催化重整装置的地位和作用

催化重整是炼油和石化工业不可缺少的工艺装置, 一要为清洁汽油生产中提供高辛烷值组分, 二要为化工生产提供芳烃(BTX)资源, 三要为炼油企业提供廉价氢源。

## 一、催化重整装置在清洁汽油生产中的地位和作用

### (一) 汽油质量升级的进程

由于全球环境意识空前高涨和环保立法的推动, 对控制车辆尾气排放进行了严格的限制, 相应地对车辆燃料的清洁化提出了新的要求, 随着我国城市汽车拥有量的骤增和环保要求的日益严格, 特别随着 2008 年“绿色奥运”的日益临近, 北京市提出了汽油质量 2005 年将实行更严格的欧洲Ⅲ类排放标准, 并初步设想 2008 年前, 汽油质量达到欧洲Ⅳ类排放标准。这一形势无疑是对我国以重油催化裂化为主要手段的汽油生产的严峻挑战。我国车用汽油的升级进程如表 1-2-1 所示, 国外即将执行的汽油标准见表 1-2-2。