



炼油工人
技术丛书

(修订本)

催化重整

李成栋 编

中国石化出版社

石油工人技术丛书

催化重整

(修订本)

李成栋 编

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书主要介绍了催化重整装置的基本知识。包括基本原理、工艺流程、操作技术及事故分析，并适当地介绍了一些国外先进的催化重整工艺。

本书适于工业催化重整装置的操作工人阅读，也可供有关的技术人员、大专学生参考。

炼油工人技术丛书
催化重整
(修订本)
李成栋 编

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码：100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 12¹/4印张 1插页 27.0千字印1-2000

1991年11月北京第1版 1991年11月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-173-8/TE·025 定价：5.80元

目 录

第一章 概述	1
第一节 催化重整的概况	1
第二节 催化重整装置的产品、用途及质量标准.....	8
第二章 催化重整化学	36
第一节 重整原料的性质	36
第二节 重整原料的组成	41
第三节 重整原料的化学反应	45
第四节 重整催化剂化学	56
第三章 重整原料的预处理	71
第一节 重整原料预处理的概况	71
第二节 重整原料的预分馏	76
第三节 重整原料的预脱砷	84
第四节 重整原料的加氢预精制	90
第五节 重整原料的蒸馏脱水和痕量硫的脱除	100
第六节 预加氢系统的开、停工与催化剂再生	109
第四章 重整反应过程	114
第一节 重整反应系统的工艺流程和主要设备	114
第二节 重整反应器催化剂的装填	129
第三节 重整反应系统的开工	137
第四节 重整反应系统的正常操作	150
第五节 重整反应系统的故障分析与安全停工	184
第五章 重整催化剂的再生过程	200
第一节 半再生式重整装置催化剂再生	200
第二节 轴向重叠式重整装置催化剂连续再生	213

第三节	平行并列式重整装置催化剂连续再生	236
第六章 重整反应产物的气-液分离过程		249
第一节	重整反应产物的分离过程	249
第二节	重整反应产物的组成、性质及其影响因素	256
第七章 重整芳烃的抽提过程		269
第一节	芳烃溶剂抽提的基本原理	269
第二节	芳烃抽提过程的常用溶剂	274
第三节	芳烃抽提的工艺流程和主要设备	287
第四节	芳烃抽提过程的影响因素及其控制方法	305
第五节	芳烃抽提系统的开停工过程	321
第六节	芳烃抽提系统的故障分析和处理方法	327
第八章 芳烃的精制和分离过程		333
第一节	芳烃的白土精制过程	333
第二节	芳烃的精馏分离过程	336
第三节	间、对二甲苯的吸附分离过程	355
第四节	芳烃分离系统的开停工及故障分析	372

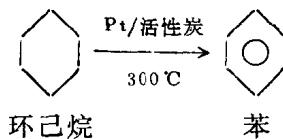
第一章 概 述

催化重整是炼油厂生产高辛烷值汽油组分的重要过程，也是为石油化工生产芳烃的主要过程。此外，它还富产廉价的氢气，成为炼油厂用氢的主要来源。

多年来，催化重整受到世界各国炼油厂和石油化工行业的重视。在一些国家，催化重整的加工能力已经超过催化裂化的加工能力。现在，催化重整、催化裂化和加氢裂化已经成为推动炼油技术发展的三个重要方面。在生产芳烃的石油化工企业中，催化重整是制备低分子芳烃的龙头装置，重整芳烃和裂解芳烃是芳香系石油化工必需的两大基本来源。可见，催化重整在国民经济中的地位和作用是很重要的。

第一节 催化重整的概况

1911年，俄国化学家泽林斯基最先发现了催化重整的基本反应：



而使用Pt/担体作催化剂，将环己烷转化为芳烃的工业过程，则是本世纪中叶的事情。美国环球油品公司（UOP）于1949年开发出铂重整，并得到极快的发展，各国公司在铂重整的

基础上，先后发展了许多不同名称的重整。如：卡特重整、胡得利重整、超重整、强化重整、辛克莱-贝克-凯洛格重整等等。这些重整过程可归纳为两种类型，一种是半再生式重整过程，另一种是循环再生式重整过程，它们都使用铂催化剂。因此，称这段时期（1949～1967年）为“铂重整”时期。

1967年，美国谢夫隆公司开发了铼重整，打破了铂重整20多年一统天下的局面。由于双金属铂-铼催化剂($\text{Pt-Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)的优良特性，使铂铼催化剂几乎在世界各国炼厂得到推广使用。与此同时，还开发许多种其它类型的双(多)金属重整催化剂，我国开发的双(多)金属重整催化剂有：

双金属	3741 ($\text{Pt-Re}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$)
	3741-2 ($\text{Pt-Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)
	CB-6 ($\text{Pt-Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)
	3861 ($\text{Pt-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)
多金属	3752 ($\text{Pt-Ir-Ce-Al}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$)
	CB-5 ($\text{Pt-Re-Ti}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

1986年1月1日统计，全世界70%以上的重整装置已使用双(多)金属重整催化剂，而美国则超过了80%（见表1-1）。

近年来，催化重整工艺方面也有很大发展，特别是70年代的美国和法国相继开发了催化剂连续再生技术（即连续重整），使运转催化剂的活性始终保持较高水平，产品质量和收率都有所提高。

目前，连续重整占10%，最多的还是半再生重整（占75%左右），其余为循环重整。

据报道，1988年1月1日全世界催化重整加工能力已达4亿吨/年（见表1-2）。

表 1-1 世界各国重整装置概况(1986年1月1日统计)

	装 置 数 目		构 成, %	
	全 世 界	美 国	全 世 界	美 国
半再生重整	390	121	77.4	72.5
单铂催化剂	113	16	22.4	9.5
双金属催化剂	277	105	55.0	63.0
循环重整	66	26	13.1	15.6
单铂催化剂	18	9	3.6	5.4
双金属催化剂	48	17	9.5	10.2
连续铂重整(CCR)	48	20	9.5	12.0
单铂催化剂	16	8	3.2	4.8
双金属催化剂	32	12	6.3	7.2
合 计	504	167	100	100
其中:				
单铂催化剂	147	33	29.2	19.8
双金属催化剂	357	134	70.8	80.2

表 1-2 部分国家催化重整加工能力统计* 1988年1月1日

炼厂总数	原油加工能力 百万米 ³ /天	催化重整 装置能力 千米 ³ /天	%占 原油加工	
			美 国	苏 联
美 国	187	2.4	571.6	23.5
苏 联	39	1.9	—	—
日 本	43	0.7	84.9	11.7
意 大 利	19	0.4	46.0	11.3
中 国	40	0.35	—	—
法 国	14	0.31	41.1	13.3
加 拿 大	27	0.29	58.6	19.7
英 国	15	0.28	58.4	20.4
西 德	16	0.26	48.8	18.6
巴 西	13	0.22	3.9	1.8

* 见OGT 1987, 85, No. 50, 36~37.

我国第一套催化重整于1965年开工。20多年来，我国催化重整获得很大发展。1985年，我国已有19套催化重整，总加工能力近300万吨/年，其中90%的能力用来生产芳烃，这一点与国外恰恰相反。随着我国汽车工业和石油化工的迅猛发展，对汽油和芳烃需求日益提高，我国还要建设一批催化重整装置，近年内加工能力将达到近千万吨。除半再生式重整装置外，我国还要建设一些连续重整和末反再生式催化重整装置。展望未来，我国重整工艺的发展是大有可为的。

长期以来，催化重整装置一直分为两种类型，这是由于它具有两个重要作用。一方面它是生产高辛烷值汽油的重要途径，另一方面，它还是生产低分子石油芳烃的主要手段。因此，这两种催化重整装置都得到发展。

催化重整生产高辛烷值汽油时，生产过程比较简单，由原料预分馏、预加氢、深度脱水（脱微量硫）、重整反应和生成油稳定等部分构成（见图1-1）。

生产芳烃的催化重整装置比生产高辛烷值汽油组分的重整装置要复杂得多，除了上述原料预处理、重整反应和生成物的稳定外，还必须把目的产品——芳烃从重整油中分离出来，这就需要芳烃抽提过程和单体芳烃的精馏或其它的方法使单体芳烃——苯、甲苯、各种二甲苯分离出来（见图1-2）。

在以芳烃为原料的现代石油化工厂中，为大量制取特定芳烃原料——对二甲苯，通常从催化重整装置为龙头，配合芳烃转化过程——歧化烷基转移过程和二甲苯异构化过程，这就构成了现代的芳烃生产联合装置——芳烃工厂（见图1-3）。

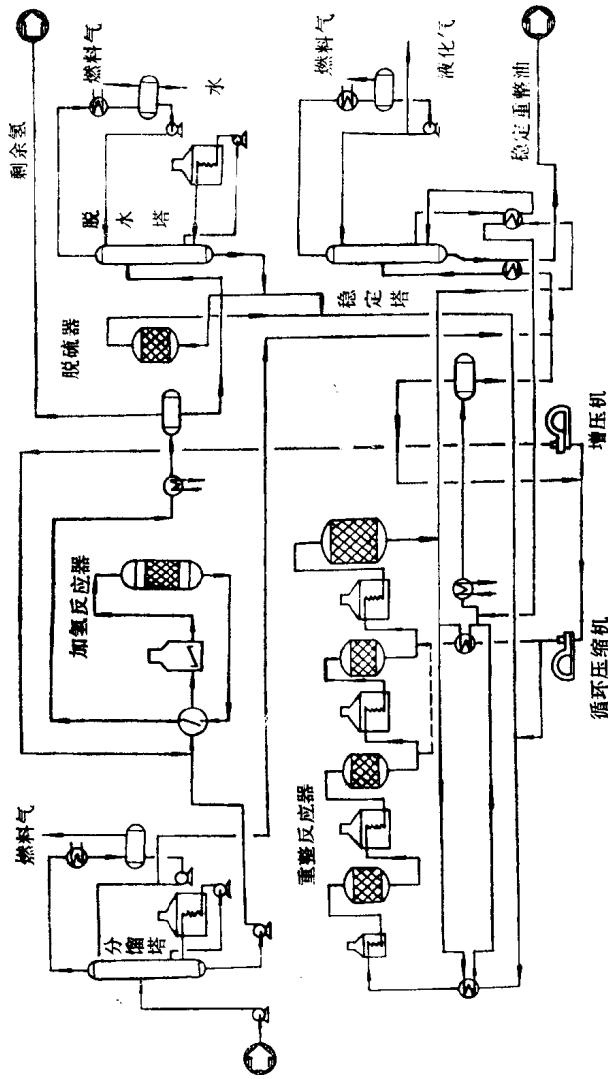


图 1-1 生产高辛烷值汽油的重整装置

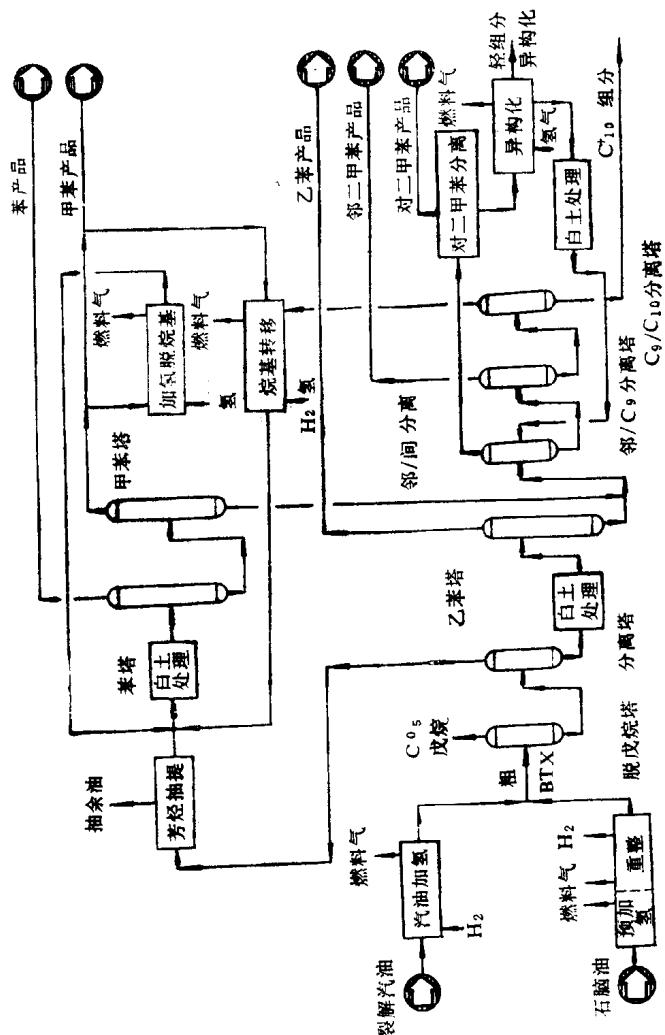


图 1-2 生产芳烃的重整装置

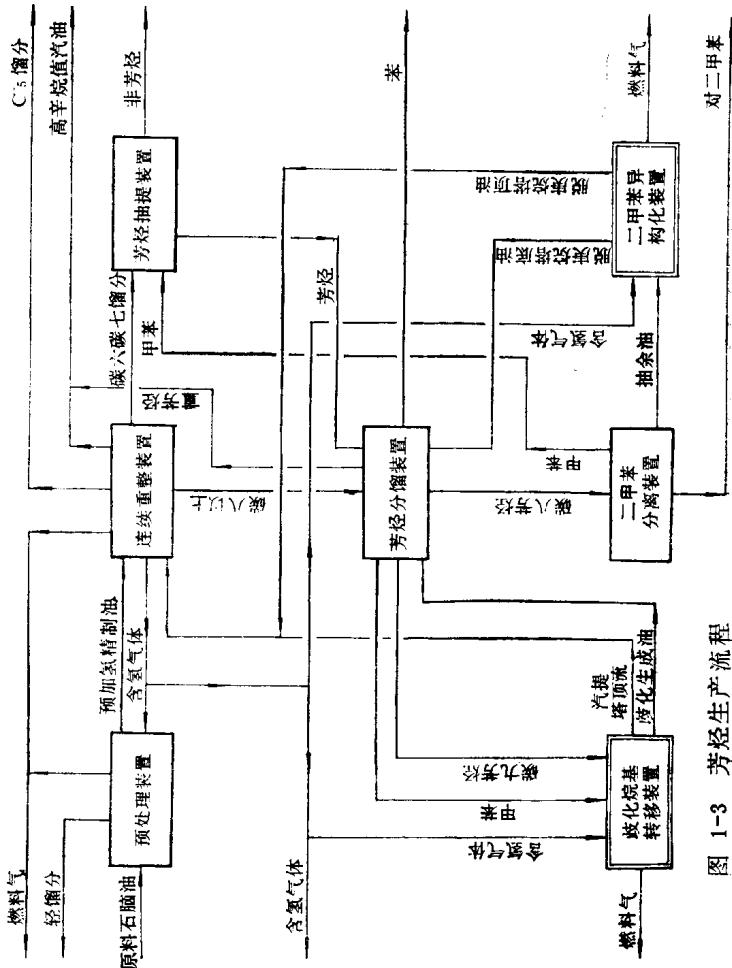


图 1-3 芳烃生产流程

第二节 催化重整装置的产品、用途及质量标准

催化重整装置主要有两种类型，即生产汽油产品型重整装置和生产芳烃型重整装置。因此，催化重整装置的产品主要是高辛烷值汽油组分、各种芳烃、抽余油和氢气，此外还产生一定数量的液化石油气和干气。

一、高辛烷值汽油组分和汽油产品的要求指标

在炼油厂中，很多炼油装置都能生产汽油组分，能用来调合成汽油产品，但是，各种不同类型装置生产出来的汽油辛烷值有很大差异（见表1-3），因而，并不是所有汽油组

表 1-3 国内外几种汽油调合组分的辛烷值

汽 油 调 合 组 分	RON	MON	(RON+MON)/2
国内：催化裂化汽油	88	78~79	83.3
烷基化油	95	92	93.5
催化重整汽油 I *	92	82	87
II **	95	86	90.5
热裂化汽油	60	53	56.5
直馏汽油	51	50	50.5
焦化汽油	—	55	
国外：催化裂化汽油			
轻馏分	93	77	85
全馏分	93	80	86.5
加氢裂化汽油	86	82	84
C ₆ /C ₈ 异构化油	85	88	86.5
烷基化油	96	94	95
催化重整汽油	95~99	83~86	90.8
甲基叔丁基醚	110	101	105.5
烯烃二聚油	96.5	82.5	89.5

* 重整油的10%、50%、90%各点温度分别为70、101、140℃。

** 重整油的10%、50%、90%各点温度分别为69、110、149℃。

分都是调合高辛烷值汽油的理想组分。

催化重整汽油是生产无铅汽油，特别是调合优质无铅汽油的重要组分，虽然有些组分的辛烷值也很高，如烷基化油，异构化油和甲基叔丁基醚等组分，但它们受到资源的限制，产量有限。因此，重整汽油是比较可靠的组分。

1986年1月1日统计，世界上大约有500多套催化重整装置，其中90%以上用来生产高辛烷值汽油组分。重整汽油的最大优点是它重组分油的辛烷值较高，这一点正好弥补了催化裂化汽油重组分辛烷值低的不足（见图1-4）。

近年来，催化重整汽油的生产发展，是随世界各国对环境保护的要求日益加快。1990年，美国将实现汽油的无铅化。我国也制订了汽油低铅化和无铅化的升级规划，实现规划目标的主要措施之一，就是扩大催化重整的加工能力。

汽油辛烷值的提高还能节省汽油的消耗量。

我们知道，汽油是一种能源，当汽油在汽车发动机里燃烧时，只有20%的能量是用来推动汽车运动。图1-5表明一辆备有120马力发动机，以80千米/小时中等速度行驶的中等大小的汽车，一加仑汽油燃烧时的能量平衡。

怎样才能使汽车的能量利用率得到提高呢？一个好的办法就是提高压缩比。汽车压缩比在7.5:1到9.5:1的范围内，每增加一个压缩比可节能7%。但是，压缩比提高之后，必须相应的提高汽油的辛烷值。在较低压缩比时，辛烷值较低的汽油是能够正常工作的（当然耗油量大），但是提高压缩比后，低辛烷值汽油在发动机里燃烧时将会产生“啪啪”的声音，这就是爆震。在爆震下工作，机器寿命降低，耗油量大。怎样才能消除“爆震”呢？最好的办法就是提高汽油的抗爆指数—— $\frac{(MON+RON)}{2}$ ，显然抗爆指数的提高依赖于

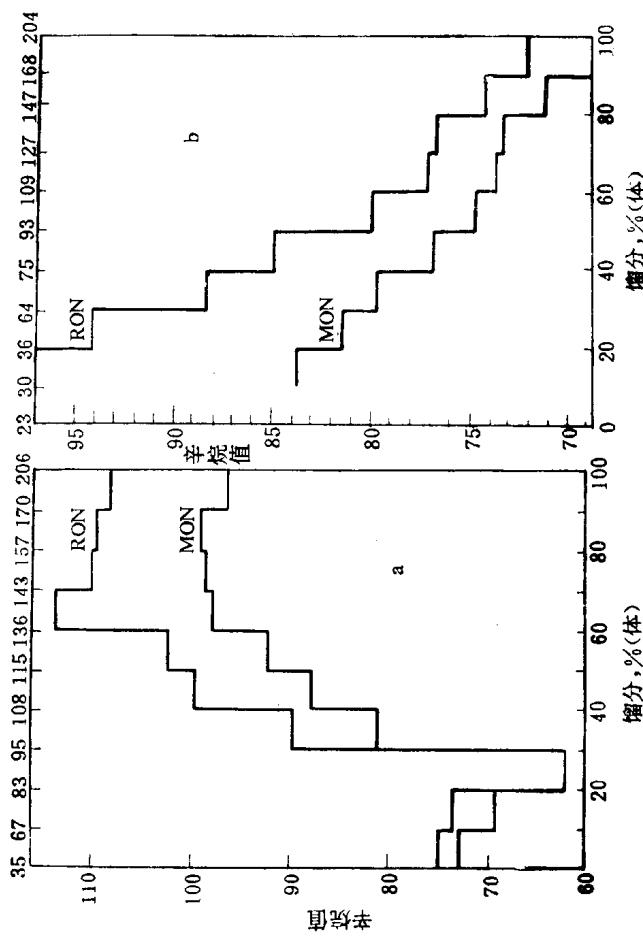


图 1-4 大庆宽馏分重整油和催化裂化汽油辛烷值分布
a—宽馏分重整汽油；b—催化裂化汽油

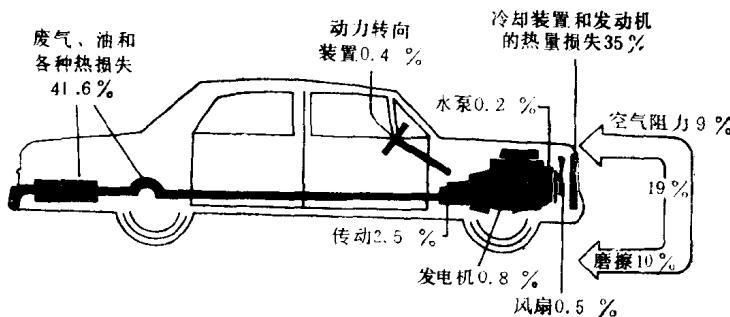


图 1-5 汽油在燃烧时的能量分配关系

汽油的辛烷值的提高。

在压缩比为 $7.5:1 \sim 9.5:1$ 范围内，汽油辛烷值每增加一个单位，可减少汽车的耗油量1.3%。因此，扩大重整汽油生产，对提高汽油的辛烷值，对汽车节能都有显著作用。

催化重整生产的高辛烷值汽油组分，与催化裂化汽油或其它汽油馏分混合，加入适量的抗爆剂和抗氧防胶剂制成的汽油，必须符合国家标准（见表1-5a,b）。向国外出口时，必须符合进口国的要求标准（见表1-5c），美国及日本汽油标准列于表1-5d中。

表 1-5a 中国GB489-86汽油标准

项 目	质量指标			试验方法
	66号	70号	85号	
辛烷值(马达法), X	66	70	85	GB503
馏程, $^{\circ}\text{C}$				GB 255
10%, X	79	75		
50%, X	145	120		
90%, X	195	180		
干点, X	205	195		
残馏及损失, %, X	3.5	3.5		
残馏量, %, X	1.5	1.5		

续表

项 目	质量指标			试验方法
	66号	70号	85号	
辛烷值(马达法), \times	66	70	85	GB503
饱和蒸汽压, 千帕*, \times	80 (9.1~2.29)		67 (3.1~8.31)	GB 257
实际胶质, 毫克/100毫升, \times	5	5	5	GB 509
诱导期, 分钟, \times	360	480	480	GB 256
硫含量, %, \times	0.15	0.15	0.15	GB 380
腐 蚀(铜片, 50℃, 3小时)	合 格	合 格	合 格	GB 378
水溶性酸碱	无	无	无	GB 259
酸度, 毫克KOH/100毫升, \times	3	3	3	GB 258
机械杂质及水分	无	无	无	参见GB511, 260
四乙基铅含量, 克/公斤, \times	1.0	1.0	1.0	GB 377

* 1千帕(kPa)=7.5mmHg。

表 1-5b 中国GB484-86车用汽油标准

项 目	90号	97号	试验方法
研究法辛烷值(RON), \times	90	97	GB 5487
抗爆指数(MON+RON)/2, \times	85	92	GB 503
馏程, ℃			GB 255
10% \times		70	
50% \times		120	
90% \times		190	
干点 \times		205	
残留量, % \times		1.5	
饱和蒸汽压, 千帕, \times	冬用80, 夏用67		ASTM D323
铅含量, 克/千克, \times		1.0	
博士试验 \times	报告	阴性	SY 2241
实际胶质 \times		5	GB 509
硫含量, %(重) \times		0.15	GB 380