

国内外连续重整技术

工艺进展
装置运行

催化剂研制
问题及对策

大连石油化工公司信息中心
一九九四年十一月

国内外连续重整技术

江苏工业学院图书馆

工艺进展
装置运行

催化剂制章
问题及对策

大连石油化工公司信息中心
一九九四年十一月

编写说明

《国内外连续重整技术》的编写目的是为当前和今后引进国外连续重整技术及现有连续重整装置优化操作、技术改造提供参考与依据。文中引用了大量文献资料,内容丰富,图文并茂,具有简明实用之特点。它适用于从事催化重整设计、科研、技术开发和管理、生产部门的专业技术人员和装置操作人员查阅及炼厂决策人员、规划部门工作人员参考。

本文由大连石油化工公司信息中心从事催化重整情报调研工作的高级工程师朱慧芬编写,并得到长期从事催化重整科研、生产领导和管理的专家:抚顺石油化工公司副总工程师金国干,抚顺石油化工研究院一室主任、高级工程师孙逢铎、关冠军、徐远国,中石化催化重整情报站副站长、高级工程师周敏,大连石油化工公司规划处高级工程师陈锡平同志们的帮助和审校,编写出版过程中受到信息中心领导和同志们的支持与协助,在此深表感谢。

由于水平有限,文中难免出现错误和不妥之处,敬请读者批评指正。

编者

1994年11月

目 录

1 前言	1
2 催化重整装置面临的挑战	2
2.1 降低操作苛刻度	2
2.2 提高氢气产量	3
2.3 降低重整生成油苯含量	3
2.4 降低重整生成油蒸汽压	3
3 国外连续重整技术发展趋势	3
3.1 UOP 连续重整技术进展	4
3.1.1 UOP 第一代催化剂连续再生重整工艺	5
3.1.2 UOP 第二代催化剂连续再生重整工艺	7
3.1.2.1 新型重叠式径向反应器的设计	7
3.1.2.2 采用逆流再接触流程提高产品收率	9
3.1.2.3 应用 Packinox 换热器	9
3.1.2.4 再生系统的改造	12
3.1.3 新型催化剂的应用	14
3.1.4 将现有半再生装置(SR)改造成 CCR 装置或 LPLSC- CR 装置	17
3.2 IFP 连续重整技术进展	21
3.2.1 IFP 第一代催化剂连续再生重整工艺	22
3.2.2 IFP 第二代催化剂连续再生重整工艺	23
3.2.3 IFP 连续重整催化剂的开发与应用	27
3.3 两代连续重整技术比较	29
3.4 新型连续重整催化剂的开发与工业应用	31
3.4.1 UOP 新一代 R-132 催化剂	31

3.4.1.1	中试结果	31
3.4.1.2	工业化试验结果	35
3.4.1.3	经济技术评估	38
3.4.2	Engelhard 公司的新型 E-1000 催化剂	39
3.4.3	国产 3861-I 型与法国 CR-201 型催化剂	42
3.4.4	Criterion 公司的 PS-10、PS-20 催化剂	43
4	国内连续重整技术发展趋势	44
4.1	国内引进 UOP 技术特点和消化吸收情况	46
4.1.1	上海石油化工总厂 40 万 t/a 连续重整装置状况	46
4.1.1.1	装置概况与特点	46
4.1.1.2	装置标定与运行工况	52
4.1.1.3	存在的问题	52
4.1.1.4	操作经验	54
4.1.2	扬子石油化工公司芳烃厂 105 万 t/a 连续重整装置状况	56
4.1.2.1	装置概况	56
4.1.2.2	装置特点	56
4.1.2.3	装置标定与运行工况	57
4.1.2.4	存在的问题	63
4.1.3	广州石油化工总厂 40 万 t/a 连续重整装置状况	71
4.1.3.1	装置概况与特点	71
4.1.3.2	装置开工与标定	72
4.1.3.3	装置运行工况	77
4.1.3.4	存在的问题	79
4.2	国内引进 IFP 技术特点和消化吸收情况	79
4.2.1	抚顺石油化工公司石油三厂 40 万 t/a 连续重整装置	

状况	80
4.2.1.1 装置概况与特点	80
4.2.1.2 装置开工与标定结果	81
4.2.1.3 装置运行工况	98
4.2.1.4 存在问题和技术改造	99
4.2.2 洛阳石油化工总厂 70 万 t/a 连续重整装置状况	101
4.2.2.1 装置概况与特点	101
4.2.2.2 装置开工与标定	102
4.2.2.3 装置运行	108
4.2.2.4 存在的问题	108
4.3 第二代连续重整技术引进情况	109
5 对引进连续重整技术的建议	115
5.1 关于装置规模的选定	115
5.2 关于重整生成油辛烷值的规定	117
5.3 降低重整生成油苯含量	120
5.3.1 重整原料分馏除去苯的前身物	121
5.3.2 轻重整油液相加氢饱和工艺	121
5.3.3 重整生成油萃取蒸馏工艺	123
5.3.4 莫比尔/巴杰尔公司共同开发的三种脱苯新工艺	126
6 结束语	126

国内外连续重整技术

工艺进展 催化剂研制
装置运行 问题及对策

1 前言

催化重整是炼油工业中的重要装置之一。该装置主要生产高辛烷值汽油、芳烃,同时副产氢气。在 70 至 80 年代无铅汽油时期,催化重整装置 90% 的生产能力用于生产高辛烷值汽油,10% 用于生产芳烃^[1]。

随着汽油无铅化进程的加快和芳烃原料增产的需要,催化重整的地位愈加显著。当移动床催化剂连续再生重整工艺(第一代 CCR)问世后,连续重整技术得到迅速发展。自 1971 年美国 UOP 公司第一套 CCR 重整装置在得克萨斯州科帕斯——克里斯蒂海滨炼油厂工业化以来,迄今该公司在全世界的连续重整装置已超过 108 套,另有 50 套 CCR 重整装置处于设计、施工或开工阶段。法国石油研究院(IFP)开发的连续重整工艺于 1973 年首次在意大利钻石花公司炼油厂投用,目前拥有 24 套工业生产装置,还有 30 套装置在设计和施工中^[2]。

UOP 与 IFP 先后于 1988 年和 1991 年开发出第二代连续重整技术并迅速投入工业化运行。第二代技术进一步降低反应压力(在 0.35MPa 运行),提高产品收率,简化催化剂再

生系统和提高再生效率,减少了投资费和反应器外的催化剂数量。最近,UOP 又推出新一代R-132 连续重整催化剂。恩格哈德公司、法国 Procatalse 公司和中国石油化工公司北京石油化工研究院及 Criterion 公司也分别开发了 E-1000、CR-201、3861、PS-10、PS-20 催化剂,用于新一代 CCR 重整装置。截止 1993 年初,世界上连续重整能力已占整个重整能力的 25%以上^[3~8]。

90 年代,随着环境保护法规愈日苛刻,开始步入新配方汽油(RFG)时代。为了适应生产 RFG 燃料,低压低苛刻度操作将是未来重整工艺发展的必然趋势。

2 催化重整装置面临的挑战

A 2 当前,炼油厂面临着如何能既生产燃烧清洁的燃料,减少对大气及环境污染,又使企业仍有相当的经济效益。美国清洁空气法修正案(CAAA)规定:自 1995 年 1 月 1 日起,将限制调合汽油中苯含量 $<1v\%$;氧 $>2w\%$;芳烃 $<25v\%$;烯烃 $5v\% \sim 15v\%$;在臭氧污染区域汽油雷德蒸汽压(RVP)48.3~58.6kPa;挥发性有机物和有毒物质排放量减少 15w%以上^[9]。欧洲共同体、挪威和奥地利政府也考虑采取类似的措施。因此,炼油厂必须寻求有效的途径生产 RFG。重整装置面临的挑战是降低操作苛刻度,增产氢气,生产苯含量低、蒸汽压低的汽油调合组分。

2.1 降低操作苛刻度

无铅汽油时代,重整装置的主要作用是生产高辛烷值汽油调合组分,不强调为炼厂加氢装置提供氢气。新配方汽油时

代,要求在调合汽油中添加 2w%含氧化物(相当于添加 11v%的 MTBE,其平均调合 RONC 为 117)。由于汽油中添加含氧化物作为辛烷值增值剂,就降低了对其它汽油调合组分辛烷值的要求。因此,重整装置可以选择降低操作苛刻度(即降低重整生成油辛烷值)的方案运行,可由重整生成油 RONC 98~100 降低到 92~94^[2]。

2.2 提高氢气产量

重整装置的操作苛刻度直接关系到氢气产量。第二代连续重整装置的操作压力降至 0.63~0.35MPa,可以最大量的生产氢气。例如,在低苛刻度操作(压力 0.63MPa)的 CCR 重整装置的产氢量比在高苛刻度操作(2.1MPa)的固定床重整装置增产 50%以上^[10~11]。

2.3 降低重整生成油的苯含量

典型的重整生成油含苯为 3v%~5v%,占成品调合汽油苯含量的 50%~70%^[2]。重整装置的产苯量是原料油组成、重整反应苛刻度和操作压力的函数。只降低重整苛刻度和操作压力还不能满足 RFG 含苯<1v%规定,尚需考虑切割原料组成和采取其它降低汽油苯含量的措施^[12~15]。

2.4 降低重整生成油蒸汽压

重整生成油是炼厂蒸汽压最低的一种汽油调合组分,也是用量较大的一种调合组分。因此,降低重整生成油蒸汽压对成品调合汽油的蒸汽压影响很大,可以提高炼厂生产新配方汽油的灵活性^[16]。

3 国外连续重整技术发展趋势

连续重整工艺流程为反应和催化剂再生两个独立部分。

二者很容易隔开,允许再生系统停工进行检修和检查,而不中断重整反应。

常规重整反应器的催化剂为固定床。连续重整反应器为移动床,催化剂可以在反应器与再生器之间流动,反应过的催化剂送入再生器进行再生,再生后的催化剂返回反应器循环使用,使重整反应能在接近新鲜催化剂的条件下进行。由于催化剂连续再生,允许降低反应压力和提高操作苛刻度,从而提高了重整生成油和氢气产率,并且产品收率稳定,装置运转率高。

连续重整工艺目前有两家专利技术,UOP 和 IFP 的 CCR(第一代)重整技术和低压低苛刻度的 LPLSCCR(第二代)技术。

3.1 UOP 连续重整技术进展^[2-9,10-11,17-18]

UOP 连续重整技术发展大致经历了三个阶段:1971~1976 年为完善阶段,1976~1985 年为提高阶段,1985 年以后为创新阶段。1988 年又推出了第二代超低压连续重整,使反应压力降低到 0.35MPa,液时空速 1.7h^{-1} ,氢油摩尔比 1.5,按 RONC100 控制操作。UOP 连续重整技术发展过程中主要的设计指标见表 3-1。

表 3-1 UOP 各时期连续重整装置的主要设计指标^[1]

项 目	1971	1976	1985	1988
反应压力/MPa(表压)	1.23	0.88	0.72	0.35
氢油比(mol)	4.0	3.0	2.5	1.5
催化剂藏量同转时间/d	25	15	5	—
催化剂藏量周转时间/kg·h ⁻¹	(90.8)	(450)	(908)	—

UOP 连续重整工艺经过多年工业实践和改造,技术日趋成熟。主要的改造内容包括:新的重叠式径向反应器设计;回收气体和液体产品的新流程;使用 Packinox 换热器;再生器的改造及应用新型催化剂。最大的变化是采用高效加压再生技术和无阀输送系统。同时,UOP 考虑到 RFG 的质量要求,还开发了将固定床重整装置利用少量投资改造为低压低苛废度(LPLSCCR)的连续重整工艺技术。

3.1.1 UOP 第一代催化剂连续再生重整工艺

UOP 连续重整工艺流程见图 3-1,催化剂连续再生典型流程见图 3-2。

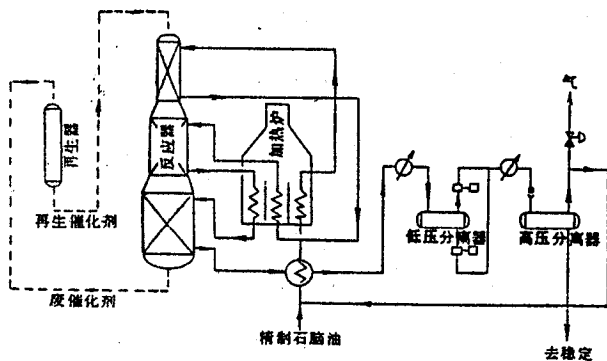


图 3-1 UOP 连续重整工艺流程简图

由图可见,反应器采用重叠式自上而下顺序叠置排列。催化剂从第一反应器靠重力依次流至最下面一个反应器。反应过的催化剂从未反底部流出,经催化剂收集料斗排入闭锁料斗,用氮气置换后进入 1[#] 提升器,再用循环氮气将催化剂提

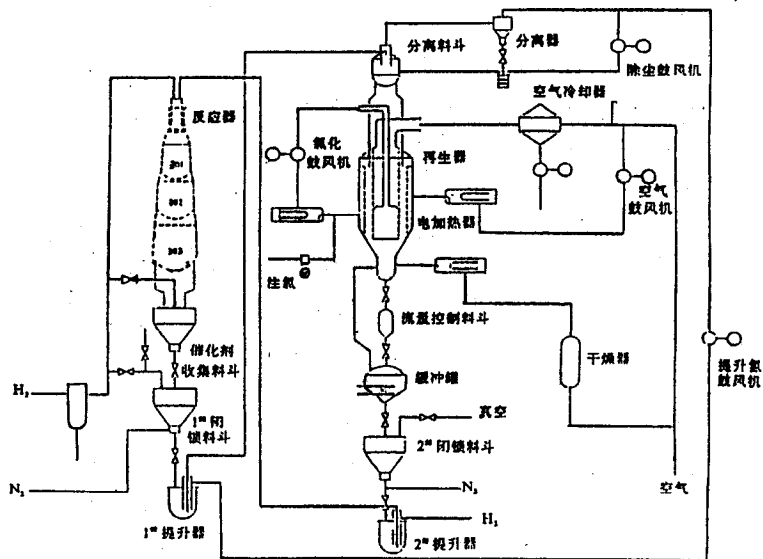


图 3-2 催化剂连续再生(第一代)典型流程

升到再生器顶部的分离料斗,经淘析器除去粉尘后落入再生器,催化剂在再生器内依次通过氧化区、氯化区和再生区,进行烧焦、氯化和干燥。干燥后的再生催化剂经流量控制料斗、缓冲罐下流到2[#]闭锁料斗,用气体置换后进入2[#]提升器,继而用氢气提升到反应器顶部的还原段。在还原区内,催化剂在富氢气体中从氧化态还原后进入第一反应器顶部,从而实现了催化剂的循环。

催化剂循环系统各设备之间均有一组程序控制阀门,通过阀门的开关使催化剂在设备内脉冲式地移动。催化剂在再生器内一边移动一边再生,烧焦、氯化都有各自的气体循环回路,用热风机鼓气循环。

UOP 第一代 CCR 重整工艺在工业化初期曾经历了阀门易损坏和反应器内出现催化剂贴壁现象等问题。随着操作经验不断地积累,设备制造技术的改进,早期存在的问题已迎刃而解。

3.1.2 UOP 第二代催化剂连续再生重整工艺

3.1.2.1 新型重叠式径向反应器的设计^[10~11]

UOP 新的重叠式径向反应器于 1983 年首次使用,并迅速推广。径向移动床反应器的结构如图 3-3,改进的叠式连续重整反应器见图 3-4,反应器的还原区见图 3-5。新的叠式径向反应器具有以下优点:

①减少了死区催化剂量:新设计使催化剂从中心管底部流出,减少了每个反应器底部不流动的催化剂,从而减少了死区催化剂量。

②改进气流分布降低压降:反应产物沿中心管向上流动,改善了气体分布。气流分布的改善既提高了催化剂效能的发

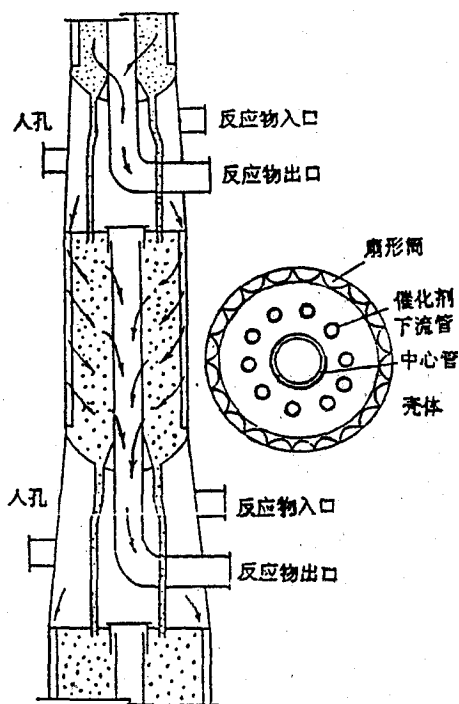


图 3-3 径向移动床反应器结构

挥,又使循环气压缩机的功率消耗减低 5%。

③改进了催化剂密封通气系统;新设计用环绕中心管的一个通气环代替原结构,使一股均匀的气流通过盖板到达催化剂床层的顶部,进而改善了催化剂密封通气气流系统。

④减少催化剂损失。新反应器为了减少催化剂流失采用三种方法:一是中间头盖环和环形出口部件严密装配在一起,

BZ

二是齿形金属丝网中心管采用全焊接结构,三是最后一个反应器齿形金属网与带孔中心管之间装上一块插孔板。

⑤整体的催化剂收集器:新设计的催化剂收集料斗与最后一个反应器成为一个整体,保证了催化剂的活塞式移动。

3.1.2.2 采用逆流再接触流程提高产品收率

UOP 采用获得专利的气体、液体产物逆流再接触生产流程,最大限度地回收氢气,提高氢纯度,也增加了 C_3 产品收率,溶解的 C_2 较少。同时,塔压低、回流小、重沸器热负荷小,又降低了公用工程消耗。

3.1.2.3 应用 Packinox 换热器

UOP 在重整装置上应用了法国 Packinox 公司设计的焊接板式混合进料换热器(见图 3-6)。新换热器与常规管壳式换热器比较(见表 3-2)具有下列优点。

①传热系数高:比相同压降的管式换热器的传热系数至少高 50%。

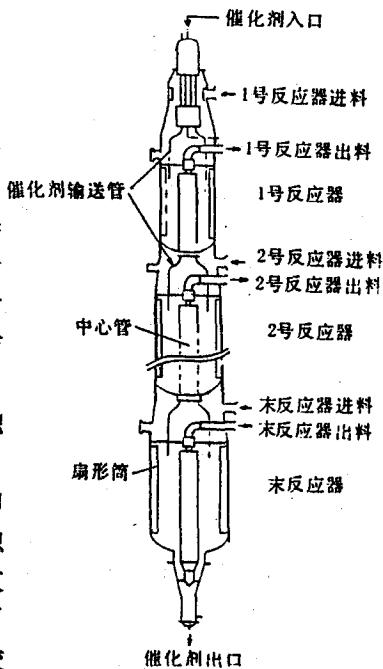


图 3-4 改进的叠式连续重叠反应器

A3

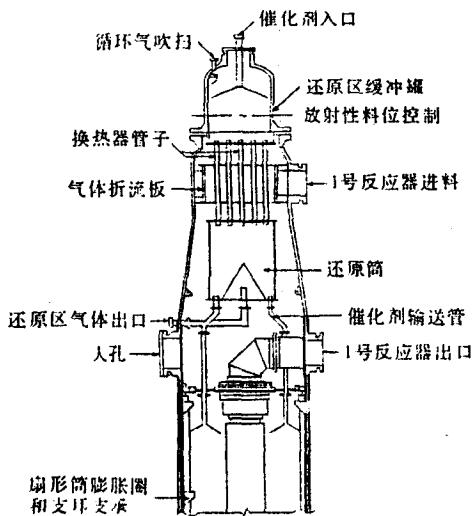


图 3-5 连续重整反应器还原区

②体积小,10米板长能代替20米管长,在相同尺寸的外壳内面积至少增加40%。

③重量轻:表3-2中Packinox换热器的重量比类似的立式管壳换热器轻一半多,大大缩小了占地面积。基础小、材料省,安装费用比后者节省30%。

④回收热量多,Packinox换热器可以多回收2%~4%的热量,使进料加热的热负荷降低约10%~20%。

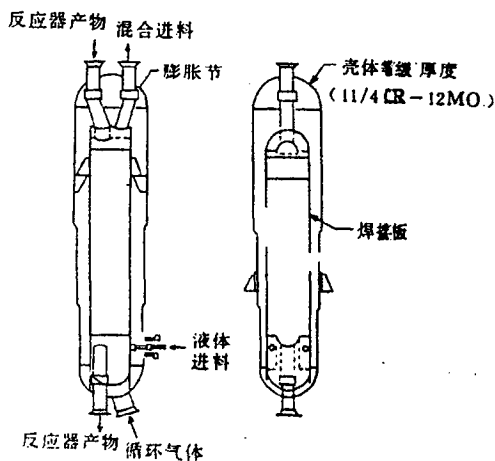


图 3-6 Packinox 换热器

表 3-2 常规管壳式换热器与 Packinox 换热器比较^[8]

	常规换热器	新设计的 Packinox 换热器
换热器负荷/GJ	153	153
物料通过量/kg·h ⁻¹	113500	113500
平均温度差/°C	43	43
表面各/m ²	5100	3700
划发面积/m ²	100	75
管束长度/m	20	10
总重/Mt	74	33
安装费/百万美元	2.5	1.7