

继续工程教育培训教材

# 催化重整

中国石油抚顺石化分公司  
中国石油催化重整科技情报站

中國石化出版社

### 图书在版编目(CIP)数据

催化重整/中国石油抚顺石化分公司 中国石油  
催化重整科技情报站.  
—北京:中国石化出版社,2004  
ISBN 7-80164-542-1

I.催… II.中… III.催化重整 IV.TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 026893 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

北京精美实华图文制作中心排版

河北天普润印刷厂印刷

\*

787×1092 毫米 16 开本 28.5 印张 1 插页 730 千字

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月第 1 次印刷

定价:120.00 元

(内部发行)

## 编委会人员名单

编委会主任:刘 强

编委会副主任:巴恒飞 鲍 伟

主 编:金国干

副 主 编:姚国欣 罗家弼 巴恒飞

鲍 伟 杨森年 戴承远

编 委:龚美珊 濮仲英 孙作霖 关冠军 胡德铭

尹祚明 张宜修 李桂华 黄明凯

责 任 编 辑:张国艳 黄明凯

## 第一版编委会人员名单

主 编:金国干

副 主 编:张德义 戴承远 李成栋

编 委:赵仁殿 罗家弼 姚国欣 郑世桂 关冠军

李族光 钱婉维 汪汝连 周 敏 张宜修

撰 写 人:李成栋 张德义 姚国欣 金国干 戴承远

赵仁殿 王君钰 濮仲英 关冠军 罗家弼

张宜修 朱 红 龚美珊 周 敏 李族光

戴 元 王象仪 钱婉维 汪汝连 朱惠芬

# 前 言

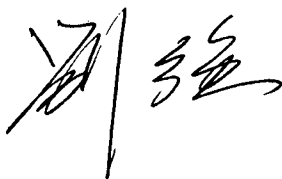
中国石油化工总公司 20 世纪 90 年代期间,为了加强继续工程教育,要求各单位提供拥有当代最新最先进技术的培训教材,遵照中国石油化工总公司的指示,抚顺石油化工公司承担了催化重整专业继续工程教育课题的开发和编写《催化重整》继续工程教育教材的任务。培训的对象是各企业催化重整装置的职工及机关处(科)室的专业技术人员。经过了两期的脱产培训班试用后又经讲课教师不断改进和补充,最后经中国石油化工总公司批准在 1994 年由中国石油化工总公司人事部与抚顺石化公司联合出版本教材。

由于上次出版到现在已有十年,重整技术无论是催化剂还是工艺都发展很快,同时原油国内供应不足,进口量已达三分之一,清洁燃料已逐步进入中国市场,催化重整技术更显其重要,为此中国石油抚顺石化分公司与催化重整科技情报站认为有必要对原培训教材进行修订。此项建议获得了中国石油化工集团公司和中国石油集团公司的支持,并蒙石油化工科学研究院、抚顺石油化工研究院、中国石化工程建设公司、洛阳石油化工工程公司、中国石化出版社、抚顺石油化工设计院的大力支持,在此一并表示感谢!

由于教材当中采用了许多单位的内部材料,经编辑委员会研究,作为“内部发行”出版,同时对提供材料的各单位一并表示感谢!

由于编者水平所限,教材中难免有缺点错误,敬希各方面的专家批评指正!

中国石油抚顺石化分公司 总经理



2004 年 4 月

# 目 录

|          |       |
|----------|-------|
| 绪论 ..... | ( 1 ) |
|----------|-------|

## 第一章 重整原料预处理

|                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| 第一节 重整原料油的来源和特性 .....              | ( 19 ) |
| 一、直馏石脑油 .....                      | ( 19 ) |
| 二、二次加工石脑油 .....                    | ( 26 ) |
| 第二节 重整原料馏程和杂质的控制 .....             | ( 31 ) |
| 一、生产高辛烷值汽油组分的催化重整装置对进料油馏分的要求 ..... | ( 31 ) |
| 二、以生产芳烃为目的的催化重整装置对进料油馏分的要求 .....   | ( 34 ) |
| 三、重整原料中杂质含量的控制指标 .....             | ( 35 ) |
| 第三节 重整原料预处理装置的构成 .....             | ( 35 ) |
| 一、预处理装置组成 .....                    | ( 35 ) |
| 二、预加氢流程 .....                      | ( 36 ) |
| 三、预加氢的氢气流程 .....                   | ( 38 ) |
| 四、蒸馏脱水技术 .....                     | ( 38 ) |
| 第四节 加氢预精制过程的化学反应和工艺参数的影响 .....     | ( 41 ) |
| 一、预加氢主要化学反应 .....                  | ( 41 ) |
| 二、工艺参数对预加氢过程的影响 .....              | ( 43 ) |
| 第五节 预加氢催化剂及其使用 .....               | ( 44 ) |
| 一、国内外预加氢催化剂 .....                  | ( 44 ) |
| 二、预加氢催化剂的使用 .....                  | ( 46 ) |
| 第六节 带特殊功能的预处理装置 .....              | ( 57 ) |
| 一、带脱氯功能的预处理装置 .....                | ( 57 ) |
| 二、带脱砷功能的预处理装置 .....                | ( 59 ) |
| 三、带液相脱硫保护器的预处理装置 .....             | ( 60 ) |
| 四、带粗汽油制氢的预处理装置 .....               | ( 61 ) |
| 参考文献 .....                         | ( 62 ) |

## 第二章 催化重整的基本反应及其影响因素

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| 第一节 催化重整过程的基本反应 .....    | ( 65 ) |
| 一、六元环烷烃脱氢生成芳烃的反应 .....   | ( 65 ) |
| 二、五元环烷烃扩环成六元环烷烃的反应 ..... | ( 65 ) |
| 三、正构烷烃的异构化 .....         | ( 66 ) |
| 四、烷烃的脱氢环化反应 .....        | ( 66 ) |
| 五、加氢裂化反应 .....           | ( 67 ) |

|                         |         |
|-------------------------|---------|
| 六、脱甲基反应·····            | ( 67 )  |
| 七、芳烃脱烷基反应·····          | ( 67 )  |
| 八、积炭反应·····             | ( 68 )  |
| 九、重整反应的热力学和动力学特性·····   | ( 69 )  |
| 第二节 工艺参数对重态反应过程的影响····· | ( 70 )  |
| 一、反应温度对重整反应过程的影响·····   | ( 70 )  |
| 二、反应压力对重整反应过程的影响·····   | ( 73 )  |
| 三、空速对重整反应过程的影响·····     | ( 78 )  |
| 四、氢油比对重整过程的影响·····      | ( 79 )  |
| 第三节 原料油性状对重整过程的影响·····  | ( 80 )  |
| 一、我国重整原料油性状·····        | ( 81 )  |
| 二、原料油馏分对重整过程的影响·····    | ( 82 )  |
| 三、原料油组成对重整过程的影响·····    | ( 83 )  |
| 第四节 环境对重整过程的影响·····     | ( 84 )  |
| 一、原料油杂质含量对催化剂的危害·····   | ( 84 )  |
| 二、水环境对重整过程的影响·····      | ( 85 )  |
| 三、氯环境对重整过程的影响·····      | ( 86 )  |
| 第五节 重整过程的水氯平衡控制·····    | ( 86 )  |
| 一、重整催化剂水氯平衡原理·····      | ( 87 )  |
| 二、影响水氯平衡的因素·····        | ( 88 )  |
| 三、水氯平衡计算方法·····         | ( 92 )  |
| 参考文献·····               | ( 100 ) |

### 第三章 催化重整催化剂及其工业应用

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| 第一节 催化重整催化剂发展的沿革与趋势·····  | ( 101 ) |
| 一、催化重整催化剂的发展过程·····       | ( 101 ) |
| 二、催化重整催化剂的发展·····         | ( 103 ) |
| 第二节 我国重整催化剂性能·····        | ( 111 ) |
| 一、重整催化剂性能·····            | ( 111 ) |
| 二、国产重整催化剂与国外同类剂的比较·····   | ( 113 ) |
| 三、国产重整催化剂工业应用实况·····      | ( 118 ) |
| 第三节 重整催化剂的制备及贵金属铂的回收····· | ( 125 ) |
| 一、重整催化剂的制备·····           | ( 126 ) |
| 二、废重整催化剂贵金属铂的回收·····      | ( 131 ) |
| 第四节 重整催化剂的特点及其选用·····     | ( 135 ) |
| 一、重整催化剂的特点·····           | ( 135 ) |
| 二、重整催化剂的选用·····           | ( 137 ) |
| 第五节 重整催化剂的工业应用·····       | ( 139 ) |
| 一、重整催化剂开工工艺技术·····        | ( 139 ) |
| 二、重整催化剂长期运转中的几个问题·····    | ( 152 ) |

|                     |       |
|---------------------|-------|
| 三、重整催化剂的失活与再生 ..... | (165) |
|---------------------|-------|

## 第四章 催化重整工艺过程

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| 第一节 半再生催化重整工艺 .....      | (175) |
| 第二节 连续重整工艺 .....         | (179) |
| 一、连续重整工艺技术概况 .....       | (179) |
| 二、UOP 连续重整 .....         | (181) |
| 三、IFP 连续重整 .....         | (187) |
| 四、组合床工艺 .....            | (190) |
| 第三节 典型装置实际运行情况 .....     | (197) |
| 一、UOP 连续重整 .....         | (197) |
| 二、IFP 连续重整 .....         | (208) |
| 第四节 催化重整装置的能耗及节能措施 ..... | (221) |
| 一、能耗分析 .....             | (221) |
| 二、节能措施 .....             | (222) |
| 第五节 催化重整装置的扩能改造 .....    | (224) |
| 一、重整装置的特点 .....          | (224) |
| 二、原则考虑 .....             | (225) |
| 三、基本思路 .....             | (225) |
| 四、技术路线 .....             | (226) |
| 参考文献 .....               | (227) |

## 第五章 芳烃抽提工艺

|                      |       |
|----------------------|-------|
| 第一节 概述 .....         | (228) |
| 第二节 抽提工艺原理 .....     | (228) |
| 一、溶剂的基本特性和要求 .....   | (228) |
| 二、溶剂的溶解性与选择性 .....   | (229) |
| 三、抽提过程原理 .....       | (230) |
| 第三节 几种抽提工艺 .....     | (231) |
| 一、甘醇溶剂抽提工艺 .....     | (231) |
| 二、环丁砜溶剂抽提工艺 .....    | (233) |
| 三、其他溶剂抽提工艺 .....     | (235) |
| 第四节 抽提工艺操作因素分析 ..... | (235) |
| 一、原料油性质的影响 .....     | (235) |
| 二、溶剂比的影响 .....       | (236) |
| 三、溶剂含水量的影响 .....     | (237) |
| 四、温度的影响 .....        | (237) |
| 五、回流比(或反洗比)的影响 ..... | (237) |
| 六、压力的影响 .....        | (238) |
| 七、抽提蒸馏操作的影响 .....    | (238) |

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| 八、汽提水用量的影响 .....              | (238) |
| 九、操作要点和注意事项 .....             | (238) |
| 第五节 抽提过程的重要设备——抽提塔 .....      | (240) |
| 一、筛板几何尺寸及两相流速对筛板塔板效率的影响 ..... | (240) |
| 二、筛板抽提塔的操作弹性 .....            | (242) |
| 三、筛板上分散相液层高度 .....            | (242) |
| 四、筛板抽提塔的放大规则 .....            | (243) |
| 第六节 芳烃的精馏 .....               | (244) |
| 一、轻芳烃(B、T、X)的主要物性数据 .....     | (244) |
| 二、芳烃产品的质量标准 .....             | (245) |
| 三、芳烃的白土精制 .....               | (247) |
| 四、芳烃精馏工艺 .....                | (247) |
| 五、芳烃精馏中的温差控制 .....            | (249) |
| 第七节 芳烃抽提蒸馏工艺 .....            | (249) |
| 一、抽提蒸馏工艺原理 .....              | (249) |
| 二、几种抽提蒸馏工艺 .....              | (253) |
| 参考文献 .....                    | (260) |

## 第六章 模拟软件

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| 第一节 前言 .....                        | (262) |
| 第二节 RIPP-REFM 催化重整反应动力学模拟软件介绍 ..... | (262) |
| 一、反应组分及反应类型的选择 .....                | (262) |
| 二、RIPP-REFM 软件的功能及使用范围 .....        | (263) |
| 三、使用 RIPP-REFM 软件需要的数据 .....        | (264) |
| 第三节 应用举例 .....                      | (264) |
| 一、在固定床半再生重整工艺的应用 .....              | (264) |
| 二、在低压组合床重整工艺的应用 .....               | (265) |
| 三、在连续重整工艺的应用 .....                  | (267) |
| 参考文献 .....                          | (268) |

## 第七章 重整产品应用

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| 第一节 重整生成油的应用 .....           | (269) |
| 一、重整生成油在清洁汽油生产中的地位与作用 .....  | (269) |
| 二、我国重整生成油的性质 .....           | (270) |
| 三、重整生成油与催化裂化(FCC)汽油的调合 ..... | (273) |
| 第二节 重整装置生产汽油方法 .....         | (275) |
| 一、重整生成油脱丁烷 .....             | (275) |
| 二、抽提苯 .....                  | (275) |
| 第三节 三苯利用 .....               | (275) |
| 一、苯 .....                    | (276) |



|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 二、甲苯·····                  | (277) |
| 三、碳八芳烃·····                | (277) |
| 四、对二甲苯的生产和重整芳烃之间的转化技术····· | (278) |
| 第四节 重整氢气的利用·····           | (286) |
| 一、重整氢在炼厂中的地位与作用·····       | (286) |
| 二、氢气提纯方法·····              | (287) |
| 三、重整氢杂质的脱除·····            | (294) |
| 第五节 重整装置非芳烃的用途·····        | (294) |
| 一、非芳烃组成·····               | (295) |
| 二、非芳烃的用途·····              | (296) |
| 三、主要品种的质量规格·····           | (296) |
| 四、溶剂油生产工艺·····             | (297) |
| 第六节 重芳烃的利用·····            | (300) |
| 一、重芳烃组成·····               | (300) |
| 二、作高辛烷值汽油调合组分·····         | (301) |
| 三、生产芳烃溶剂·····              | (301) |
| 四、单体芳烃的利用·····             | (302) |
| 参考文献·····                  | (303) |

## 第八章 分析化验技术

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 第一节 分析的目的和意义·····       | (305) |
| 一、重整工艺对原料的要求·····       | (305) |
| 二、重整工艺中的主要分析项目·····     | (306) |
| 第二节 重整原料预精制前后的控制分析····· | (307) |
| 一、馏程的测定·····            | (307) |
| 二、色谱组成的分析·····          | (311) |
| 三、杂元素含量的分析·····         | (321) |
| 第三节 重整反应系统的质量控制分析·····  | (338) |
| 一、馏程分析·····             | (338) |
| 二、组成分析·····             | (338) |
| 三、芳烃含量分析·····           | (338) |
| 四、辛烷值的测定·····           | (338) |
| 五、气体组成分析·····           | (342) |
| 六、循环氢组成分析·····          | (348) |
| 七、循环氢中水含量分析·····        | (350) |
| 八、循环氢中硫含量分析·····        | (351) |
| 九、循环氢中氯含量分析·····        | (352) |
| 第四节 重整催化剂的分析·····       | (352) |
| 一、催化剂碳含量的分析方法·····      | (352) |
| 二、催化剂氯含量的分析方法·····      | (353) |

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| 三、催化剂中贵金属含量的分析方法 .....      | (356) |
| 四、催化剂中总硫及硫酸根含量的分析方法 .....   | (363) |
| 五、催化剂中砷含量的分析 .....          | (363) |
| 六、催化剂比表面的测定及孔径分布的计算方法 ..... | (364) |
| 第五节 重整工艺中的在线分析仪器简介 .....    | (365) |
| 一、在线氢纯度分析仪 .....            | (365) |
| 二、在线水含量分析仪 .....            | (366) |
| 三、在线辛烷值分析仪 .....            | (366) |

## 第九章 自动控制

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| 第一节 概述 .....              | (368) |
| 第二节 主要控制 .....            | (368) |
| 一、重整压力控制 .....            | (368) |
| 二、重整装置的反应温度控制 .....       | (371) |
| 三、催化剂料位控制 .....           | (372) |
| 四、催化剂再生氧含量控制 .....        | (373) |
| 五、催化剂循环量控制 .....          | (374) |
| 六、分馏塔的控制 .....            | (374) |
| 七、压缩机的控制 .....            | (375) |
| 第三节 联锁保护系统 .....          | (375) |
| 一、重整“四合一”加热炉与重整进料联锁 ..... | (375) |
| 二、其他联锁 .....              | (376) |
| 三、催化剂再生部分联锁保护 .....       | (376) |
| 第四节 仪表的配管及选材 .....        | (379) |
| 第五节 重整装置的先进控制及优化控制 .....  | (380) |
| 一、概述 .....                | (380) |
| 二、催化重整的主要先进控制 .....       | (380) |
| 三、优化控制 .....              | (381) |

## 第十章 催化重整的安全生产与环境保护

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 第一节 催化重整装置的安全生产 .....      | (382) |
| 一、催化重整装置的安全生产与环境保护特性 ..... | (382) |
| 二、催化重整装置的一般安全技术 .....      | (382) |
| 三、设备使用安全技术 .....           | (382) |
| 四、压力容器使用与维护 .....          | (383) |
| 五、工业管道的使用与维护 .....         | (384) |
| 六、“手机、呼机、对讲机”的安全使用 .....   | (385) |
| 七、安全检修措施 .....             | (385) |
| 八、开工安全措施 .....             | (385) |

|                                  |       |
|----------------------------------|-------|
| 第二节 催化重整装置的事故处理 .....            | (386) |
| 一、事故处理原则 .....                   | (386) |
| 二、公用工程系统故障处理 .....               | (386) |
| 三、设备故障处理 .....                   | (387) |
| 第三节 催化重整装置的环境保护 .....            | (388) |
| 一、催化重整装置环境保护的基本原则 .....          | (388) |
| 二、催化重整装置的“三废”处理 .....            | (389) |
| 三、催化重整装置的噪声危害及其防护 .....          | (391) |
| 四、催化重整装置的放射线危害及其防护 .....         | (393) |
| 五、放射性同位素安全操作 .....               | (394) |
| 第四节 催化重整装置的中毒预防 .....            | (394) |
| 一、催化重整装置的中毒预防 .....              | (394) |
| 二、催化重整装置主要有害化学品性质、危害及其防护措施 ..... | (396) |
| 第五节 催化重整装置事故事例 .....             | (427) |
| 一、爆炸事故 .....                     | (427) |
| 二、着火事故 .....                     | (430) |
| 三、中毒事故 .....                     | (434) |
| 四、窒息事故 .....                     | (434) |
| 五、设备事故 .....                     | (437) |
| 六、坠落事故 .....                     | (439) |
| 七、其他事故 .....                     | (439) |
| 参考文献 .....                       | (440) |
| 编后记 .....                        |       |

# 绪 论

催化重整(Catalytic Reforming)工艺是炼油和石油化工重要的工艺之一。它以石脑油为原料,通过临氢催化反应生成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的调合组分,也可经芳烃抽提或其他转化及分离工艺制取芳烃产品——苯、甲苯和二甲苯,作为石油化工的基本原料。副产氢气是炼厂用氢的重要来源。

由于生产航空汽油基础油和甲苯的需求,1939 年世界上出现了最早的催化重整过程——临氢重整。该过程使用氧化钼系催化剂,由于催化剂活性不高,寿命短,必须周期操作,常常不能顺利运转,现已被淘汰,但为以后的催化重整发展奠定了基础。

至今,世界上大部分炼厂均有催化重整装置,主要用于生产高辛烷值汽油或芳烃,催化重整工艺目前乃至今后相当长一段时期仍是炼油工艺中主要加工工艺之一。尤其是当今随着全球运输燃料需求的增长和全球环境法规、条例趋于严格条件下,催化重整工艺又成为当今炼油工业生产清洁燃料和石油化工基础原料必不可少的加工工艺之一。

据美国《Oil & Gas Journal》杂志 2003 年 1 月 1 日统计,目前全球共有 722 个炼厂,原油总加工能力为 40.94 亿 t/a,其中有 496 个炼厂有催化重整装置,催化重整装置加工能力为 4.81 亿 t/a,约占原油加工能力的 11.74%。在全世界催化重整装置总加工能力中,美国的催化重整装置总加工能力为 151.03Mt/a,占世界催化重整年总加工能力的 31.39%,几乎占了世界催化重整装置总加工能力的 1/3,居世界第一位。其次,分别为俄罗斯、日本、德国、加拿大和英国等,其催化重整装置加工能力依次为 33.33Mt/a、31.56Mt/a、17.08Mt/a、15.00Mt/a 和 14.16Mt/a,分别占世界催化重整装置年总加工能力的 6.93%、6.56%、3.55%、3.12%和 2.94%。

表 0-1 为按美国《Oil & Gas Journal》杂志统计的 2002 年年底世界催化重整装置年总加工能力前十位的排行表。图 0-1 为 2002 年年底世界各地催化重整加工能力的分配,催化重整的发展情况见图 0-1~图 0-4。

表 0-1 世界催化重整加工能力前十位的排行表

| 排名 | 国 名       | 炼厂数 | 蒸馏能力/<br>(Mt/a) | 催化重整能力/<br>(Mt/a) | 催化重整能力占<br>原油加工能力/% | 催化重整能力占<br>世界催化重整能力/% |
|----|-----------|-----|-----------------|-------------------|---------------------|-----------------------|
| 1  | 美 国       | 133 | 831.17          | 151.03            | 18.17               | 31.40                 |
| 2  | 俄 罗 斯     | 42  | 271.77          | 33.33             | 12.26               | 6.93                  |
| 3  | 日 本       | 34  | 238.35          | 31.56             | 13.24               | 6.56                  |
| 4  | 德 国       | 17  | 113.26          | 17.08             | 15.07               | 3.55                  |
| 5  | 加 拿 大     | 21  | 99.17           | 15.00             | 15.13               | 3.12                  |
| 6  | 英 国       | 11  | 89.43           | 14.16             | 15.83               | 2.94                  |
| 7  | 意 大 利     | 17  | 115.04          | 12.22             | 10.62               | 2.54                  |
| 8  | 墨 西 哥     | 6   | 84.20           | 12.22             | 14.51               | 2.54                  |
| 9  | 法 国       | 13  | 95.17           | 11.65             | 12.24               | 2.42                  |
| 10 | 韩 国       | 6   | 128.01          | 9.93              | 7.76                | 2.06                  |
| 15 | 中国(不包括台湾) | 95  | 226.41          | 6.78              | 2.98                | 1.40                  |
|    | 世界合计      | 722 | 4093.88         | 480.99            | 11.75               | 100.00                |

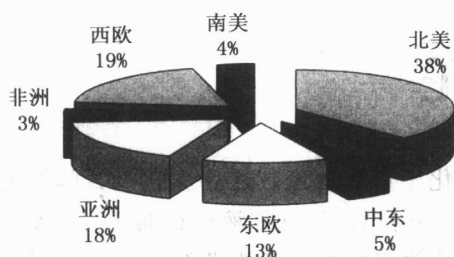


图 0-1 2002 年底世界各地区催化重整加工能力的分配

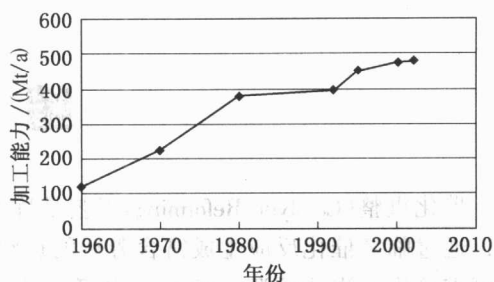


图 0-2 世界催化重整工艺的发展

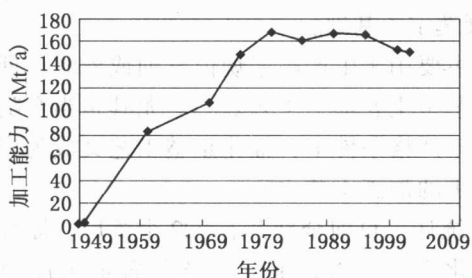


图 0-3 美国催化重整加工能力的发展

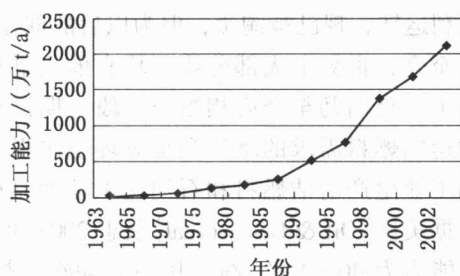


图 0-4 我国催化重整逐年发展概况

从表 0-1 可见，我国(不包括台湾)催化重整装置年总加工能力为 8.49Mt/a，应排列在第十五位。

按我国 2002 年底实际统计，我国的催化重整装置加工能力为 21.44Mt/a，应排在当年世界排行榜中第四位，仅次于美国(151.03Mt/a)、俄罗斯(33.33Mt/a)和日本(31.56Mt/a)，但我国催化重整加工能力占原油加工能力偏低，为 9.46%，在世界排行表中仅能列为第 10 名。表 0-2 为目前我国催化重整装置的概况。表 0-3 为目前国内外最大的催化重整装置。

表 0-2 目前我国催化重整装置的概况

| 项 目          |          | 套 数 | 加工能力/(万 t/a)  | 平均能力/(万 t/a)  | 平均压力/MPa     |
|--------------|----------|-----|---------------|---------------|--------------|
| 再生型式         | 半再生      | 46  | 1075          | 23.37         | 1.5          |
|              | 连续再生     | 17  | 1069          | 62.88         | 5套0.8,其余0.35 |
|              | 合 计      | 63  | 2144          |               |              |
| 目的产品         | 芳 烃      | 23  | 771           | 占总加工能力的 35.9% |              |
|              | 高辛烷值汽油   | 30  | 953           | 占总加工能力的 44.6% |              |
|              | 两者兼顾     | 10  | 420           | 占总加工能力的 19.5% |              |
|              | 合 计      | 63  | 2144          |               |              |
| 处理能力/(万 t/a) | < 15     | 22  | 占装置总套数的 34.9% |               |              |
|              | 20 ~ 40  | 22  | 占装置总套数的 34.9% |               |              |
|              | 45 ~ 100 | 16  | 占装置总套数的 30.2% |               |              |
|              | 合 计      | 63  |               |               |              |

表 0-3 目前国内外最大的催化重整装置

| 型 式   | 世 界                                   |              | 中 国    |              |
|-------|---------------------------------------|--------------|--------|--------------|
|       | 地 点                                   | 加工能力/(万 t/a) | 地 点    | 加工能力/(万 t/a) |
| 半再生重整 | 美国 Exxon-Mobil 公司的<br>贝汤炼厂            | 246          | 大连西太平洋 | 60           |
| 连续重整  | 韩国 LG-Caltex 公司丽水<br>炼厂(1999 年 8 月开工) | 245          | 扬子石化公司 | 139          |

## 第一节 催化重整装置构成和类型

### 一、催化重整装置的基本构成

催化重整装置按其生产目的,可分为生产高辛烷值汽油或生产石油化工原料的芳烃两大类,目的不同其构成也不相同。对于生产高辛烷值汽油为目的催化重整装置包括原料预处理、催化重整反应部分和产品稳定部分。在以生产芳烃为目的时,还包括芳烃抽提和精馏装置。

### 二、芳烃联合装置

催化重整装置生产的重整生成油经溶剂抽提和精馏得出苯、甲苯和混合二甲苯。其中混合二甲苯中的对二甲苯是聚酯纤维原料,邻二甲苯是苯酐原料,甲苯和重芳烃是作为溶剂或汽油调合组分,市场需求量很大。因此需要采用芳烃转化技术和分离技术,转化和/或分离出需求量大的芳烃。工业上采用的芳烃转化技术有歧化、烷基转移和异构化等,而分离技术有冷冻分离和吸附分离等过程。

## 第二节 催化重整的历史沿革

### 一、国外催化重整工艺的发展历程

1949 年,美国公布了以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,这是催化重整工业发展史上具有历史意义的成就。至今,已有近 60 年历史了。在这期间,催化重整过程在预处理、催化剂性能、工艺过程和与之相关的反应器等设备、控制过程和优化操作等方面都经历了较大的变革和改进。

随着社会经济的发展和人们生活质量的提高,车用燃油量的增长,引发的温室效应、气候变化、空气毒物和臭氧/烟雾等有关环境问题,引起人们极大的关注,为保护人们生存环境和进一步提高人们生活,人们对清洁燃料和石油化工原料的芳烃需求增加,而催化重整工艺是生产清洁汽油和芳烃的主要工艺过程之一。

1967 年美国雪弗隆研究公司(Chevron Research Corp)首次宣布发明成功铂-铼/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“铼重整(RHENIFORMING)”。这种双金属催化剂不仅活性得到了改进,温度对烷烃脱氢环化反应速率的影响大于或等于加氢裂化速率,更主要的是稳定性较 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂有着成倍的提高,从而可使重

整装置能在较低压力(1.5~2.0MPa)下长期运转, 烃类芳构化选择性显著改善。铂-铼双金属催化剂的问世, 给催化重整技术带来了一个“革命”性的提高, 20 多年来, 各国先后相继研究开发成功了多种双(多)金属重整催化剂, 反应性能不断得到改进, 较快取代了 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。

## 二、国外催化重整工艺技术

### (1) 固定床半再生工艺流程

固定床半再生工艺流程是催化重整工艺中发展最早的一种流程, 第一套工业化装置于 1949 年建成投产, 采用美国环球油品公司专利技术。该工艺也是至今最广泛应用的一种再生工艺流程, 预计在相当长一段时期内仍为催化重整工艺中主要的再生工艺流程。

在固定床半再生式重整过程中, 当运转一定时期后, 因催化剂活性降低而不能继续使用, 需将装置停下来进行再生(更换新的或再生原催化剂), 然后重新开工运转。故称为半再生式催化重整工艺过程。

一般在半再生式催化重整操作过程中, 往往需要提高装置的操作苛刻度或增加装置的加工能力, 但又要保持相当的操作周期, 通常操作周期越长则需要的催化剂藏量越大。由于在半再生式操作过程中, 催化剂的活性和选择性在运转的初期和末期是不相同的, 运转末期, 由于催化剂结焦, 活性和选择性逐渐降低, 需要对催化剂进行周期性的就地再生, 一般在 0.8MPa 下用含氧气体进行再生。

近年来, 由于双(多)金属催化剂的活性和选择性都有所改进, 装置可以在低压 1.05~2.5MPa(表)、中等程度的氢烃比和高空速下操作, 加工多种原料。根据原料, 产品要求和操作条件, 一般装置可生产 RONC 达 85~100 的重整汽油, 个别装置可达到 RONC 为 104。催化剂一般可再生 5~10 次, 装置操作周期为 6~12 个月以上。装置一般串联布置 3~4 个反应器, 而且后面反应器较前面的反应器大。

### (2) 固定床循环再生工艺流程

由于半再生式催化重整工艺, 因催化剂失活, 装置运转 6~12 个月就必须停下来再生催化剂, 装置运转周期短, 影响重整生成油产率和氢产率。为此, 在 20 世纪 50 年代由美国 Exxon 公司和美孚石油公司研究开发一种循环再生工艺, 使装置可以不间断的运转。

典型的循环再生工艺过程采用 5~6 个反应器, 类似于半再生工艺流程。不同的是该流程中增加了一个额外的反应器, 即游动反应器(Swing reactor), 其中 4~5 个反应器用于正常生产, 另一个则用于切换再生, 以保持系统中催化剂的活性和选择性。一般每天切换 1~2 个反应器进行再生, 催化剂大约再生 500~600 次后换掉。

由于循环再生是各反应器轮换切换进行再生, 再生后反应器又重新运转, 因而装置操作不间断, 并保持一定的催化剂活性和选择性。装置可以处理宽馏分原料, 在低压(0.7~<1.5MPa), 低 H<sub>2</sub>/HC 摩尔比(<5.0)下操作, 生产 RONC 为 100~104 的调合汽油组分。

循环再生因每台反应器都要从系统中单独切出, 管线和专用阀门较多, 流程也更复杂。这种流程适用于处理能力较大、原料较难处理以及高苛刻度操作生产高辛烷值产品的工况。

### (3) 移动床连续再生工艺流程

近年来, 由于炼厂中加氢工艺日益增多, 要求连续地、稳定地供应高浓度的氢气, 同时也为了解决随着苛刻程度增加收率下降的矛盾, 美国环球油品公司于 20 世纪 60 年代着手开发研究新的再生方式, 该公司和法国石油研究院分别于 1971 年和 1973 年建成各自的第一套

催化剂连续再生的催化重整装置。

连续再生工艺流程与半再生和循环再生流程不同的是除反应器外还设有一个再生器。反应器为移动床，催化剂在反应器和再生器之间流动。催化剂连续地从反应器下部气提到再生器内再生，再生后催化剂返回到第一个反应器。由于重整能在接近新鲜催化剂条件下进行操作，因此重整油和氢产率可达到最高。装置可在 0.35 ~ 1.7MPa， $H_2/HC$  摩尔比为 3.3 ~ 4.0，RONC 为 95 ~ 108 左右。

近年来美国 UOP 公司和法国 IFP 分别又相继开发了第二代和第三代 CycleMax 连续重整工艺和 IFP 第三代连续重整工艺等。

在这三种流程中，以半再生流程发展最早，半再生重整工艺仍占主导地位。随后是循环再生流程。连续重整流程是 20 世纪 70 年代初为提升汽油质量和产量而应运而生的。其中，以半再生流程为最简单，循环再生次之，连续再生较复杂。后两种流程，由于能使催化剂经常保持较高的活性，同时由于使用双金属以及在低压(0.35 ~ 1.7MPa)、低氢油摩尔比(3.3 ~ <5.0)和高空速下操作，因此具有很多优点。如生产的重整油，其无铅研究法辛烷值可达 95 ~ 108。重整油收率一般比半再生要高。在生产操作中，如原料变坏，或催化剂受原料中毒物暂时污染，或短期内原料预处理生产波动，或循环氢暂时中断等都影响不大。除了催化剂永久中毒或热破坏之外，都能很快地恢复催化剂的活性。在循环再生装置中，即便是永久中毒或热破坏，也可以在不停工的情况下更换一个反应器的催化剂。在原料组成一定条件下，循环和连续再生流程由于在较低的压力下操作，因此氢和汽油收率较高。但因投资和操作费用高，所以小装置不经济。

近十年来，随着新型高活性、稳定性双(多)金属催化剂的研制成功和工业催化重整装置规模的扩大，固定床半再生和循环再生工艺的比例有所下降，移动床连续再生重整加工能力增长较快。但迄今为止，半再生重整仍占主导地位。

### 三、国内催化重整工艺的发展

我国催化重整工艺装置是由自己从研制催化剂开始，一直到设计、建成投产，它经历了比较艰难的 50 余年的历程。大致可以分为以下几个阶段。

#### 1. 50 年代蕴育时期

50 年代初期北京石油科学研究院开始研制催化剂并进行工业实验。50 年代后期，北京石油化工科学研究院进行了二乙二醇醚抽提生产芳烃的实验室工作。与此同时，石油部北京设计院根据仅有几张流程示意图进行工艺装置设计，包括催化重整、芳烃抽提和芳烃分馏部分。这就是我国第一套铂重整 - 芳烃抽提半工业试验装置——抚顺石油三厂的 2 万 t/a 的装置。这套半工业试验装置的建成，结束了我国没有催化重整和芳烃抽提的工业历史。

#### 2. 60 年代萌芽时期

60 年代初，在石油三厂建成的 2 万 t/a 的实验装置上研究、设计和生产单位共同展开了铂重整装置的试验研究工作。在试验期间分别克服了催化剂的砷中毒、重整反应器的结构及保温、芳烃分馏的全部流程和自动控制等难题，进行会战、攻关。

1963 年石油三厂的 2 万 t/a 铂重整 - 芳烃分馏生产装置生产出硝化级苯、甲苯和二甲苯，完成了试验工作。在三厂实验期间，北京设计院设计的 10 万 t/a 装置正在大庆炼厂进行施工，于 1965 年 12 月试运投产。这表示我们自己设计的装置已先于当时意大利进口装置(抚顺石油二厂 10 万 t/a 装置)投产，这是依靠独立自主、自力更生建成的我国第一套铂重



重整装置。在该装置中，催化剂是我国自行研究和制造的。这套装置被石油工业部誉为炼油工业的五朵金花之一，从此，翻开了我国催化重整工艺的新篇章。

1966年6月从意大利进口的抚顺石油二厂10万t/a装置建成投产。

1974年9月兰州炼油厂催化重整装置投产，使用铂-铈催化剂，这是我国第一套双金属催化剂的催化重整装置。

### 3. 70年代新兴时期

1977年石油七厂催化重整装置投产，使用国产3752铂铈铝钨催化剂。这是我国第一套多金属催化重整装置。装置操作条件为压力1.3MPa(表)，温度502℃，体积空速 $1.96\text{h}^{-1}$ 和氢油体积比1460，以大庆直馏石脑油为原料。重整芳烃产率55.4%，循环氢系统压力降0.526MPa，达到当时引进同类装置的技术水平。

70年代开始芳烃联合装置的技术引进工作，接触国外先进的芳烃工艺技术。该时期共有9套半再生式催化重整装置投产，总加工能力已达到92万t/a，每套装置在技术上都有所进步，先后采用了分段混氢、末反重整、油气再接触等新技术。

表0-4表示了该阶段各套催化重整装置的操作条件和产率。

表0-4 各套催化重整装置的操作条件和产率

| 厂名及装置类型                      | 大庆炼厂铂重整   | 长岭炼厂铂重整   | 兰炼铂铈重整         | 长岭炼厂铂锡重整  | 石油七厂多金属重整         |
|------------------------------|-----------|-----------|----------------|-----------|-------------------|
| 标定时期                         | 1966年11月  | 1973年3月   | 1971年1月        | 1977年7月   | 1977年5月           |
| 原料                           | 大庆(初~130) | 大庆(初~130) | 大庆(初~145)      | 大庆(初~135) | 大庆(初~145)         |
| 芳烃潜含量/%                      | 36.2      | 41.5      | 41.8           |           | 44.96             |
| 操作条件                         |           |           |                |           |                   |
| 压力/MPa(kgf/cm <sup>2</sup> ) | 2.7(27.3) | 2.6(26.5) | 1.4~1.8(14~18) | 1.7(17.5) | 1.3(13.23)(三反)    |
| 温度/℃                         | 495       | 485       | 485            | 490~496   | 490               |
| 空速/h <sup>-1</sup>           | 6.6       | 3.35      | 2.0            | 1.96      | 1.93              |
| 氢油比(v)                       | 1015      | 1480      | 1310           | 1030      | 1460              |
| 反应总温降/℃                      | 96.6      | 93        | 123            | 139.3     | 148               |
| 脱戊烷油收率/%(m)                  | 89.36     | 88        | 84.7           | 89.8      | 82.8 <sup>①</sup> |
| 脱戊烷油芳含/%(m)                  | 35.4      | 36.8      | 82.5           | 47.4      | 67                |
| 重整芳烃产率/%(m)                  | 31.6      | 32.6      | 44.5           | 42.5      | 55.4              |
| 重整转化率/%(m)                   | 84        | 78        | 106            | 113       | 123               |
| 实得三苯收率/%(m)                  | 30.12     | 27.98     | 38.6           | 39.6      | 49.2              |
| 其中:苯/%(m)                    | 7.1       | 5.38      | 7.1            | 8.45      | 9.7               |
| 甲苯/%(m)                      | 13.9      | 12.1      | 16.7           | 18.07     | 21.2              |
| 二甲苯/%(m)                     | 9.12      | 10.5      | 14.8           | 13.11     | 18.3              |

① 为稳定塔底液收包括戊烷。

### 4. 80年代发展时期

80年代我国开始引进连续再生催化重整工艺技术，各项工作有了进一步发展。

在70年代末期我国同时为上海金山和扬子石化成套引进了连续催化重整装置。

1982年石油部决定在抚顺石油三厂建设一套采用法国IFP专利技术的连续再生式催化重整装置，由国内承担工程设计，第一次在我国的连续催化重整装置使用国产催化剂，设备国产化率达96%，这套装置于1990年8月试车成功，这也是我国第一套采用法国IFP专利技术的连续重整装置。

1988年底，我国第一套末反再生技术的催化重整装置在克拉玛依炼厂投产，加工能力