



炼油工业技术知识丛书



◆ 孙兆林 主编

催化重整

中国石化出版社

炼油工业技术知识丛书

催化重整

孙兆林 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书简要介绍了催化重整的发展历程及其在石化工业中的重要作用,系统介绍了催化重整工艺及其催化剂、重整原料预处理、重整反应历程、重整催化剂的再生过程以及芳烃的抽提、精制和分离过程。

本书可供从事炼油生产、设计、科研和管理人员及高等院校相关专业的师生参考,也可作为石化企业相关技术工人的培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

催化重整 / 孙兆林主编
—北京 : 中国石化出版社 , 2006
(炼油工业技术知识丛书)
ISBN 7 - 80164 - 957 - 5

I . 催 … II . 孙 … III . 催化重整 IV . TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 003952 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

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 8.75 印张 228 千字
2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月第 1 次印刷

定价 : 28.00 元

《炼油工业技术知识丛书》

编委会

主任：凌逸群

副主任：王子康

技术顾问：龙军 方向晨 李平
王强 王治卿

编委：（按姓氏笔画排序）

仇性启	华炜	吕亮功	吕家欢
孙兆林	宋天民	陈保东	郑世桂
赵培录	高步良	梁凤印	梁文杰
梁朝林	赖光愚	廖士刚	

序

随着我国石油化学工业的不断发展，炼油技术也在不断进步，炼油企业管理水平不断提高。与之相应，炼油行业十分迫切需要既掌握炼油理论知识、又拥有丰富生产经验和较高技术管理水平的技术人员与管理队伍。近些年来，在石化企业中，由于很多老职工和老技术人员相继退休，离开了工作岗位，取而代之的是一大批年轻职工和许多参加工作不久的技术和管理人员。他们走上炼油行业关键技术和管理岗位后，迫切需要补充炼油技术知识。

为了确保装置安稳长满优运转，提高炼油企业的国际竞争能力，提高职工队伍的整体素质，造就一大批懂管理、懂技术的人才，非常有必要在广大炼化企业职工中大力传播专业技术知识，推广科学技术，营造比学赶帮超的良好学习氛围。为了适应这一需要，中国石化股份公司炼油事业部和中国石化出版社及时组织编写了《炼油工业技术知识丛书》。

参加该丛书编写的作者来自于各炼化企业、科研院所和大专院校，他们都是石油化工领域的专家和长期工作在生产一线的技术骨干。在编写过程中，他们将自己的丰富学识与多年的生产实践经验相结合，并查阅大量文献资料，精心编写。可以说，这套丛书的每一分册都

是作者的智慧结晶。丛书按装置和专业设分册编写、出版，既考虑炼油厂装置的实际情况，也考虑炼油企业岗位不同工种的学习需要。在介绍基本理论、基本知识的基础上，紧密结合炼油企业生产和技术管理的实际，注重理论与实践相结合。在文字表述方面，力求通俗易懂，深入浅出。

纵观丛书，最大的特色是理论与实际相结合，且系统性强，基本上涵盖了炼油工业技术的基础知识。该丛书的出版发行，有利于普及炼油工业技术知识，有利于提高炼油企业职工素质，有利于总结生产经验，能更好地为炼油装置的安稳长满优运行服务。我相信，《炼油工业技术知识丛书》的出版，将为行业内人员提供一套比较完整的炼油技术知识参考书，在加强技术传播、促进技术交流、推广技术应用、指导生产实践等方面会起到积极的作用，得到广大炼油行业从业人员的热烈欢迎。



中国工程院院士

前言

催化重整是炼油和石油化工中的关键装置，它是以石脑油为原料，在催化剂的作用下，进行催化反应生产高辛烷值汽油组分和苯、甲苯及二甲苯等基本有机化工原料的过程。

21世纪是实施可持续发展战略的时期，炼油工业面临环境保护法规的压力和市场发展趋势的挑战，催化重整面临着空前的发展机遇。世界范围内对车用汽油质量的要求不断提高，高辛烷值、低硫、低烯烃和低苯是车用汽油的发展方向。“世界燃料委员会”公布的新版本的“世界燃料规范”(World Fuel Charter)的汽油部分质量指标要求烯烃含量小于10%(体)，硫含量不大于 $5\sim 10\mu\text{g/g}$ ，芳烃含量小于35%(体)，苯含量小于1.0%(体)。我国生产的车用汽油烯烃含量和硫含量高，而芳烃含量相对较低，主要原因是我国车用汽油的构成中具有高辛烷值、低硫、低烯烃的重整汽油所占比例较小，增加重整汽油产量是解决目前我国车用汽油质量最有效和最重要的手段。催化重整汽油目前乃至今后相当长一段时间也将是世界各国炼厂生产清洁汽油最重要的调合组分之一。

催化重整装置可以为石油化工提供大量的芳烃原料。21世纪炼油工业的发展方向是实现炼油和石油化工一体化，在生产运输燃料(汽油、喷气燃料和柴油)的同时生产石油化工原料。全世界的BTX中，有70%左右来自炼油厂的催化重整装置。21世纪石油化工工业的发展，特别是聚酯工业的发展需要大量的芳烃。世界芳烃需求

量的年平均增长率达到 5% ~ 8%。

催化重整装置除了能生产高辛烷值汽油和芳烃外，还可为生产清洁燃料的加氢装置提供大量廉价的氢源。重整装置的纯氢产率为 2.5% ~ 4.0%，对于一套规模为 600kt/a 的催化重整装置来说，如果采用半再生重整工艺则纯氢产量至少有每年 15kt，如果采用连续重整工艺则纯氢产量每年约 24kt。可为一套 1.2 ~ 2.0Mt/a 的柴油加氢精制装置提供氢气，节省大量的制氢原料。

随着我国汽油升级换代步伐的加快，我国的催化重整工艺和重整催化剂技术得到了飞速发展，催化重整工艺从固定床半再生重整发展到连续再生重整，近年来低压组合床重整工艺得到了广泛的工业应用。到 2002 年底，我国共有催化重整装置 63 套，加工能力为 18.20Mt/a。铂铼、铂锡重整催化剂生产技术达到国际先进水平。

鉴于催化重整装置在我国清洁汽油和芳烃生产中的重要作用，加强炼油厂操作人员的培训就显得尤为重要。本书简要介绍了催化重整的发展历程及其在石化工业中的重要作用，系统介绍了催化重整工艺及其催化剂的化学原理、重整原料预处理、重整反应过程、重整催化剂的再生过程、重整反应产物的气液分离过程、芳烃的抽提过程、芳烃的精制和分离过程。希望能够对广大操作人员、生产管理人员提供帮助，同时也为炼油、石油化工、化工各类科技人员、大学教师、大学生提供有益的参考。

本书第 1、2、3 章由孙兆林编写，第 4、5、6 章由王海彦编写，第 7、8 章由赵杉林编写。

鉴于编者知识的局限性和水平，书中难免有疏漏和失误之处，祈望广大读者赐教和批评指正。

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 催化重整概况.....	(1)
一、催化重整的发展历程.....	(1)
二、催化重整的地位和作用.....	(9)
三、典型催化重整工艺流程.....	(12)
四、我国催化重整的发展方向.....	(16)
第二节 催化重整装置产品的性质与应用.....	(18)
一、重整汽油的性质.....	(18)
二、芳烃产品的性质与应用.....	(20)
第三节 重整汽油清洁化技术.....	(25)
一、减少重整过程的苯产率.....	(26)
二、脱除重整汽油中苯的技术.....	(27)
第二章 催化重整基础知识	(36)
第一节 重整原料的性质和组成.....	(36)
一、重整原料性质.....	(36)
二、重整原料中烃类及非烃化合物组成.....	(38)
第二节 催化重整过程的化学反应.....	(41)
一、重整过程的基本反应.....	(41)
二、催化重整反应历程.....	(44)
三、催化重整反应热力学和动力学分析.....	(46)
第三节 操作参数对重整反应的影响.....	(49)
一、反应温度.....	(50)
二、反应压力.....	(50)

三、空速	(51)
四、氢油比	(52)
五、各种工艺参数的表达方式	(52)
第三章 催化重整催化剂	(55)
第一节 催化剂作用机理	(55)
一、脱氢反应	(56)
二、异构化反应	(56)
三、脱氢环化反应	(57)
第二节 重整催化剂的制备	(57)
一、活性组分的添加方式	(57)
二、氧化铝载体的制备	(59)
三、氢氧化铝的成型	(60)
四、重整催化剂的制备	(62)
第三节 工业应用的重整催化剂	(63)
一、半再生重整催化剂	(63)
二、连续重整催化剂	(65)
第四章 重整原料的预处理	(67)
第一节 重整装置对原料的要求	(67)
一、原料的来源	(67)
二、重整原料的要求	(69)
第二节 重整原料的预分馏	(72)
第三节 重整原料的预脱砷	(73)
一、吸附法	(73)
二、氧化法	(74)
三、加氢法	(75)
第四节 重整原料的预加氢	(76)
一、预加氢的基本原理	(76)

二、操作条件的影响.....	(83)
三、预加氢流程.....	(85)
四、预加氢催化剂.....	(87)
第五节 重整原料中水的脱除.....	(89)
一、蒸发脱水原理.....	(89)
二、蒸发脱水工艺流程.....	(90)
第六节 预加氢系统的开工、停工与催化剂再生.....	(91)
一、预加氢系统开工.....	(91)
二、预加氢系统停工.....	(92)
三、预加氢催化剂的再生.....	(93)
第五章 重整反应过程	(96)
第一节 重整反应系统的工艺流程和主要设备.....	(96)
一、催化重整装置的工艺流程.....	(96)
二、催化重整反应过程的主要设备.....	(105)
第二节 重整反应器催化剂的装填.....	(107)
一、系统的清洗与干燥.....	(107)
二、催化剂的装填.....	(108)
第三节 重整反应系统的开工.....	(113)
一、固定床半再生重整装置的开工.....	(113)
二、并列移动床重整装置开工.....	(122)
第四节 重整反应系统的正常操作.....	(123)
一、工业重整反应过程的基本分析.....	(123)
二、操作参数的调节与控制.....	(128)
三、氯 - 水平衡的控制.....	(135)
第五节 重整反应系统的故障分析与安全停工.....	(142)
一、重整反应系统的常见故障.....	(142)
二、反应过程的安全停工.....	(150)
第六节 重整反应产物的分离过程.....	(150)
一、重整反应产物的气液分离.....	(150)

二、重整氢再压缩提浓精制过程.....	(153)
三、液化石油气的回收与重整油的稳定过程.....	(154)
四、重整油的脱戊烷与脱庚烷过程.....	(155)
第六章 重整催化剂的再生过程	(156)
第一节 固定床式重整催化剂再生.....	(156)
一、固定床重整催化剂再生过程的工艺流程.....	(157)
二、重整催化剂再生原理和基本程序.....	(159)
三、硫酸盐的脱除.....	(165)
第二节 移动床轴向重叠式重整催化剂连续再生.....	(166)
一、UOP 连续再生催化剂的循环输送过程.....	(166)
二、UOP 连续再生催化剂输送设备与程序控制.....	(170)
三、UOP 催化剂连续再生过程.....	(176)
第三节 平行并列式重整装置催化剂连续再生.....	(185)
一、平行并列式催化剂连续输送过程.....	(185)
二、平行并列式重整装置催化剂连续再生过程.....	(190)
第七章 重整反应产物芳烃的抽提过程	(195)
第一节 芳烃溶剂抽提的基本原理.....	(196)
一、溶剂液 - 液抽提过程的基本原理	(196)
二、多段逆相抽提原理	(198)
第二节 芳烃抽提过程的常用溶剂.....	(200)
第三节 芳烃抽提的主要工艺方法及设备.....	(203)
一、芳烃抽提的主要工艺方法.....	(203)
二、芳烃抽提过程的主要设备.....	(214)
第四节 芳烃抽提系统的开、停工过程.....	(217)
一、芳烃抽提单元开工.....	(217)
二、再生系统开工.....	(220)
三、芳烃抽提停工.....	(220)

第五节 芳烃抽提系统的故障分析与处理方法	(221)
一、蒸汽故障	(221)
二、电源故障	(222)
三、冷却水中断	(222)
四、仪表风故障	(223)
五、爆炸、火灾、管破裂或严重漏损故障	(223)
六、主要转动设备故障	(223)
七、报警原因和处理方法	(224)
第八章 芳烃的精制和分离过程	(226)
第一节 芳烃的白土精制过程	(226)
一、芳烃白土精制的原理	(226)
二、白土精制的工艺流程和白土塔的结构	(227)
三、白土塔的操作	(228)
第二节 芳烃的精馏过程	(228)
一、芳烃精馏过程原理和操作特点	(229)
二、芳烃精馏的工艺流程	(238)
第三节 间、对二甲苯的吸附分离过程	(240)
一、冲洗色谱法分离对二甲苯	(241)
二、顶替色谱法分离对二甲苯	(252)
第四节 芳烃分离系统的开停工及故障分析	(255)
一、装置的开停工	(255)
二、装置的故障分析和处理	(262)
参考文献	(266)

第一章 絮 论

第一节 催化重整概况

一、催化重整的发展历程

重整是指烃类分子在一定条件下重新排列成新的分子结构的过程，分为热重整和催化重整。

热重整最早出现在 1931 年，原料是直馏汽油，反应在 530~580℃、3.0~7.0MPa 的高温高压的条件下进行，主要是原料烷烃发生裂化生成小分子烷烃，部分环烷烃脱氢生成芳烃的反应。其实质是直馏汽油的高温裂化反应。该过程的主要目的是提高直馏汽油的辛烷值，缺点是液体产率低，产品汽油的辛烷值低且安定性差，因此没有得到广泛的工业应用，很快被催化重整所代替。

催化重整出现在 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。在有催化剂作用的条件下，直馏汽油馏分中的烃类分子结构重新排列成新的分子结构的过程叫催化重整。催化重整按所用催化剂种类的不同分为铂重整、铂铼重整和多金属重整。在催化重整过程中主要发生环烷烃脱氢、烷烃环化脱氢等生成芳烃的反应，同时还会发生烷烃异构化和加氢裂化等反应。重整产物中主要是芳烃和异构烷烃，辛烷值高，烯烃和硫含量极低，因此催化重整可以得到高辛烷值清洁汽油调合组分，同时催化重整也是生产苯、甲苯和二甲苯等轻芳烃及氢气的重要手段。世界各国催化重整装置生产能力见表 1-1。

1. 钼(铬)重整

1940 年第一套催化重整装置在美国建成投产，采用 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Al_2O_3 或 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。重整反应在 $480 \sim 530^\circ\text{C}$ 、 $1.0 \sim 2.0 \text{ MPa}$ (H_2 压)的条件下在固定床反应器中进行。根据所采用的催化剂不同，称为钼重整或铬重整，也称临氢重整。该过程可得到高辛烷值汽油。该过程的优点是汽油产率比热重整有较大提高，安定性大大提高。该过程在第二次世界大战期间得到了快速发展。钼(铬)重整的缺点是催化剂活性和芳构化选择性还比较低，积炭速度快使得活性稳定性差，反应运转周期短，反应 $4 \sim 12\text{h}$ 后即需要进行催化剂烧焦再生，处理量小，操作费用大。所得汽油收率和辛烷值仍不高。因此，第二次世界大战后，钼(铬)重整就停止了发展，被铂重整所代替。

表 1-1 主要国家催化重整装置生产能力

国家	1990 年		1995 年		2002 年	
	催化重整 能力/ 万 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	占原油 加工能力/ %	催化重整 能力/ 万 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	占原油 加工能力/ %	催化重整 能力/ 万 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	占原油 加工能力/ %
美国	15996	20.7	15580	20.3	15103	18.2
独联体	—	—	5365	10.7	—	—
俄罗斯	—	—	—	—	3333	12.3
德国	1619	15.7	1712	16.1	1708	15.1
日本	2614	11.9	2954	12.2	3156	13.2
英国	1575	16.9	1720	18.2	1416	15.8
加拿大	1578	16.8	1503	16.3	1500	15.1
法国	1061	11.7	1147	12.9	1165	12.2
意大利	1355	11.4	1214	10.6	1222	10.6
中国 ^①	491	3.4	805	4.0	2147	9.5

① 不包括台湾省。

2. 再生式和半再生式铂(铼)重整

1949 年美国环球油品公司(UOP)开发成功含贵金属铂的重整催化剂($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$)，并建成投产第一套固定床铂重整工业装置。 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 重整催化剂的发明，开创了催化重整的新纪元。

$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性高(比 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性高十多倍, 比 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性高 100 多倍), 反应在较缓和的条件下进行, 选择性好, 液体产品收率高, 催化剂表面积炭速率低, 稳定性好, 连续反应运转周期长, 可以连续生产半年至一年而不需要再生。上述诸多优点使 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 20 世纪 50 年代和 60 年代得到极大的发展, 并很快取代了含钼、铬氧化物催化剂。

以石脑油为原料, 在 $450 \sim 520^\circ\text{C}$ 、 $1.5 \sim 5.0 \text{ MPa}(\text{H}_2 \text{ 压})$ 的条件下, 在固定床反应器中, 在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 重整催化剂的作用下进行重整反应, 重整汽油收率达 $85\% \sim 90\%$, 芳烃含量为 $30\% \sim 70\%$, 研究法辛烷值在 90 以上。

1952 年发展了以二乙二醇醚为溶剂, 从重整生成油中抽提芳烃的工艺过程, 可以得到硝化级苯。

为了提高重整汽油的辛烷值和芳烃产率, 必须提高催化重整装置的操作苛刻度, 因此造成催化剂上积炭速率增大, 催化剂活性下降较快。为了解决这个矛盾, 出现了固定床再生式铂重整($4 \sim 5$ 个反应器轮流再生)和半再生式铂重整($4 \sim 5$ 个反应器轮流再生)。

1967 年美国雪弗隆公司(Chevron Research Corp)成功发明 $\text{Pt}-\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 双金属重整催化剂, 并在埃尔帕索炼厂投入工业应用, 命名为铼重整(RHENIFORMING)。自此重整催化剂开始进入了新的发展阶段。 $\text{Pt}-\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 双金属重整催化剂不仅活性得到了改进, 选择性更有明显的提高, 更主要的是稳定性较 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂有了成倍的提高, 从而可使重整装置能在较低压力($1.5 \sim 2.0 \text{ MPa}$)下长期运转, 烃类芳构化选择性显著改善。 $\text{Pt}-\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 双金属催化剂的成功开发又一次给催化重整技术带来了一个新的提高, 较快地取代了 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

多年来, 各国先后研究开发成功了多种双(多)金属重整催化剂, 如 $\text{Pt}-\text{Ir}$ 、 $\text{Pt}-\text{Sn}$ 、 $\text{Pt}-\text{Ge}$ 系列催化剂等。催化剂的性

能不断得到改进。多年的工业实践证明，Pt - Re 催化剂尤其适合于固定床重整装置使用，近年来得到进一步的发展，Re/Pt 比由常规的 1.0 提高到 2.0 左右，Re/Pt 比的提高使得催化剂的稳定性得到提高。如 UOP 公司的 R - 62 含 Pt 量仅是早期 R - 16G 的 59%，但相对稳定性提高了 1.7 倍，思格尔哈德公司的 E - 803 催化剂的稳定性较其 E - 603 催化剂提高了 0.8 倍。我国 CB - 7 催化剂含 Pt 比 CB - 6 催化剂减少约 27%，其相对稳定性却提高了 50%，CB - 8 催化剂 Pt 含量比 CB - 5 催化剂减少约 70%，其相对稳定性也提高了 50%。催化剂稳定性的提高，为提高固定床重整装置的反应苛刻度创造了必要的条件。所得产品重整汽油的辛烷值、芳烃产率和氢气产率均得到了提高。

3. 连续重整

连续重整技术的出现使催化重整技术发生了革命性的突破，与传统的半再生式催化重整相比，它无需停工即可将反应器中的催化剂送至再生器内再生，然后将经再生恢复活性后的催化剂重新导入反应系统使用，保持反应器中催化剂稳定的最佳活性。有了催化剂连续再生技术，无需担心催化剂因结焦而失活，因而重整反应可采用超低压、高转化率、大生产规模的设计，具有较好的操作灵活性。目前，世界上连续重整工艺的两大代表为美国 UOP 公司开发的 CCR Platforming 工艺及法国 IFP 公司开发的 Octanizing 工艺。

1971 年，UOP 连续重整技术工业化，其特点是反应器重叠布置，反应器之间催化剂靠重力自上而下，反应器与再生器之间则采用气体提升输送。当时再生过程为间歇式，催化剂再生能力只有 $90 \sim 135 \text{kg/h}$ ，多用于半再生装置的改造，因此重整反应苛刻度低。

1977 年，UOP 对再生系统进行了改造，再生过程改为连续再生，提高了再生催化剂的循环量，增加了再生系统烧焦能力。使得重整反应可以在相对较高苛刻度（压力 863kPa ， H_2/HC 比