



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101445746 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 200710178229. 4

(22) 申请日 2007. 11. 28

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油  
化工科学研究院

(72) 发明人 纪长青 任坚强 王杰广 张新宽  
陈恒芳 赵雅郡

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

C10G 35/22(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2863825 A, 1958. 12. 09, 权利要求 1-4,  
实施例 1.

审查员 万红波

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种连续重整装置的预钝化方法

(57) 摘要

一种连续重整装置反应系统的预钝化方法, 包括将未装催化剂或已装催化剂的反应器温度升至 100 ~ 650℃, 并在此温度下向系统内流动气体中注入硫化物, 控制气中硫含量在 0.5 ~ 100×10<sup>-6</sup>L/L 以钝化装置器壁, 之后在催化剂存在下向反应器中通入反应原料进行反应。该法可有效抑制重整反应装置高温器壁金属产生的催化结焦, 减小装置的运行风险。

1. 一种连续重整装置反应系统的预钝化方法,包括将未装催化剂或已装催化剂的反应器温度升至  $100 \sim 650^{\circ}\text{C}$ ,并在此温度下向系统内流动气体中注入硫化物,重整反应器中未装填催化剂时,控制气中硫含量为  $20 \sim 40 \times 10^{-6}\text{L/L}$ ,重整反应器中已装填催化剂时,控制气中硫含量为  $1 \sim 20 \times 10^{-6}\text{L/L}$ ,以钝化装置器壁;所述的催化剂包括载体和以干基载体为计算基准的  $0.05 \sim 1.0$  质量%的铂族金属、 $0.05 \sim 1.0$  质量%的锡和  $0.1 \sim 5.0$  质量%的卤素。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的流动气体为氢气、惰性气体或惰性气体与氢气的混合物。

3. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于所述的惰性气体为氮气。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的重整反应器中未装填催化剂时的钝化温度为  $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的重整反应器中已装填催化剂时的钝化温度为  $100 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的硫化物为硫化氢、二硫化碳、二甲基二硫醚、脂肪族含硫化合物,脂环族含硫化合物,芳香族含硫化合物、噻吩或所述化合物中任意两种或两种以上的混合物。

7. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于所述的气体为惰性气体时,注入的硫化物为硫化氢。

8. 按照权利要求 1 或 4 所述的方法,其特征在于所述的重整反应器中未装填催化剂时,预钝化后,用惰性气体吹扫反应装置至排出气体中硫含量不大于  $2 \times 10^{-6}\text{L/L}$  之后再装填催化剂,通入反应原料进行重整反应。

9. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的反应器装填催化剂时,预钝化后,先通入氢气置换装置中的气体,待循环气中硫化氢含量不大于  $5 \times 10^{-6}\text{L/L}$  时,通入反应原料进行重整反应。

10. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的重整催化剂中的铂族金属为铂,卤素为氯,载体为氧化铝。

## 一种连续重整装置的预钝化方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种连续再生式催化重整装置的预钝化方法,具体地说,是一种连续重整装置开始反应前的钝化方法。

### 背景技术

[0002] 石脑油连续再生式催化重整以其液收高、氢气产率高和芳烃产率高等特点,在高辛烷值汽油和芳烃的生产中受到人们的极大重视。目前,连续重整装置使用的重整催化剂为含铂锡的系列双或多金属催化剂,与仅含铂的催化剂相比,铂锡催化剂对硫化物更敏感。因此,要保证催化重整装置的正常运行,对重整原料油中的硫含量要有严格的限制。

[0003] CN1234455C、US6495487B1 和 US6780814B2 均公开了一种铂锡多金属重整催化剂的使用环境要求,指出在连续重整反应正常运行期间,用于重整的石脑油原料采用催化脱硫和吸附脱硫的方式将油中的硫脱除到最低水平,无硫最理想。

[0004] 《石油炼制与化工》2002 年第 33 卷第 8 期第 26 ~ 29 页和《工业催化》2003 年第 11 卷第 9 期第 5 ~ 8 页,分别介绍了连续重整正常运转时,使用铂锡系列重整催化剂对重整原料杂质含量的控制指标要求,其中硫含量一般控制在不大于  $0.5 \mu\text{g/g}$ 。

[0005] 连续重整操作压力相对较低、反应温度较高、氢 / 油比较低,反应过程中装置更易结焦。随着技术的进步,连续重整不断向超低压、低氢 / 油比、低空速等苛刻度不断提高的方向发展,反应器和加热炉管结焦的倾向也在不断增加。至今已有多套连续重整装置发生反应器壁结焦。结焦会导致催化剂流动不畅、反应器内构件损坏,甚至导致装置停工,因而给炼厂带来巨大的经济损失。

[0006] 《催化重整工艺与工程》(2006 年 11 月第一版,中国石化出版社)第 522 ~ 534 页,对连续重整装置结焦的机理进行了分析:在还原气氛中烃类分子被吸附在反应器壁金属晶粒的表面,在器壁金属催化作用下过度脱氢生成碳原子,并溶入或渗入金属的晶粒间或颗粒间。由于炭的沉积和生长使金属晶粒与基体分离,结果产生前端带有金属铁粒子的丝状炭。这种炭与催化剂上的积炭明显不同,具有较高的催化脱氢和氢解活性,一经生成,就在高温下不断地反应,生成速度继续加快,丝状炭不断变长、变粗、变硬。丝状炭的发展一般经历软炭、软底炭、硬炭几个发展阶段,其形成时间越长,带来的后果越严重。装置生焦早期,可能会造成循环系统堵塞,不能正常循环;严重时损坏扇形筒、中心管等反应器的内构件。生成的焦炭若进入再生系统,还会造成再生器烧焦区的局部超温和氧氯化区的超温,烧坏再生器的内构件。反应器和再生器内构件的损坏程度随运转时间的延长会变得更加严重。

[0007] 为了防止连续重整装置金属器壁催化结焦,《催化重整》(2004 年 4 月第一版,中国石化出版社)第 200 ~ 202 页介绍目前通行的做法是控制重整进料的硫含量在  $0.2 \sim 0.3 \mu\text{g/g}$  之间,以钝化反应器内壁和加热炉管内壁,抑制金属的催化活性。但是,从各种类型连续重整装置的开工过程来看,对注硫的时机和条件并没有一个统一的要求,具体如何操作往往取决于现场技术人员的经验。目前常用的方法是进油的同时即开始向原料油中注

入硫化物,也有部分是在各反应器入口温度达到 480 ~ 490℃ 以上时开始注入硫化物,控制重整进料的硫含量在 0.2 ~ 0.5  $\mu\text{g/g}$  之间。

[0008] 目前,连续重整操作基于炼厂物料平衡、氢气平衡和产品的需要,往往在进油后,待气中水合格时即较快地提高反应的苛刻度。重整进料的硫含量控制在 0.2 ~ 0.5  $\mu\text{g/g}$  之间,特别是对于首次使用的新建装置,不足以迅速、充分地钝化反应器和加热炉管器壁,相当一部分连续重整装置采用上述钝化方法后,在运转过程中仍出现反应系统结焦的情况。因此,如何有效地抑制连续重整反应器和加热炉管器壁的金属催化结焦成为连续重整技术人员关注的重要课题。

[0009] 石油化工其它领域防止烃类在反应器高温部位结焦的方法有多种,其中 CN1160435C 公开了一种热解炉中抑制焦炭沉积的方法,该法在向热裂解炉中通入烃原料之前,用含硫和含磷的化合物处理热解炉,所述硫 / 磷的原子比至少为 5,在含磷化合物中加入足够量的含硫化合物可使在热解炉的表面形成一层均匀、有效的钝化层以抑制焦炭的沉积。

[0010] CN85106828A 公开了一种金属零件表面形成硫化物层的方法及设备,将金属零件放置在真空炉内反应室的阴极盘上,同时在真空炉中放置固体硫,固体硫通过加热而气化,气化硫在电场的作用下轰击位于阴极盘上金属零件,从而在其表面形成硫化层。

[0011] CN1126607C 公开了一种抑制和减缓烃类高温裂解中焦炭形成与沉积的方法,该法用预处理剂在裂解原料通入前随水蒸汽一起注入裂解设备中对金属表面进行预处理,预处理剂是硫化氢、有机硫化物、有机磷以及有机硫磷化合物的一种或两种以上的混合物。该法可使裂解炉金属表面钝化以抑制和减少裂解过程以及后续处理过程中的焦炭形成和沉积。

[0012] 由于铂锡系连续重整催化剂对杂质极为敏感,对环境要求高,上述方法所涉及的各种物质均会造成重整催化剂严重中毒或不可逆中毒,故不适用于催化重整过程。

## 发明内容

[0013] 本发明的目的是提供一种连续重整装置开始反应前的预钝化方法,该法可有效防止进油后高温器壁的结焦,减小装置的运行风险,延长装置的使用时间。

[0014] 本发明提供的连续重整装置反应系统的预钝化方法,包括将未装催化剂或已装催化剂的反应器温度升至 100 ~ 650℃,并在此温度下向系统内流动气体中注入硫化物,控制气中硫含量为 0.5 ~ 100  $\times 10^{-6}\text{L/L}$  以钝化装置器壁。

[0015] 本发明方法在向连续重整装置通入反应原料前,在一定的温度和气体介质流动的条件下,向反应系统中注入硫化物,通过控制气体中一定的硫含量对连续重整装置反应系统高温容器和管路的器壁进行钝化,可有效抑制装置运转初期金属器壁的催化结焦。

## 附图说明

[0016] 图 1 和图 2 为对比例中采集的炭块的电镜照片。

[0017] 图 3 为对比例中反应器底部结焦的照片。

## 具体实施方式

[0018] 本发明方法在连续重整装置开始进油反应前,向系统内流动气体介质中加入硫化物,对连续再生式重整装置反应器和加热炉管等高温部位的器壁进行充分地钝化,然后再用不影响反应的气体吹扫反应装置,使装置内的硫含量不影响催化剂的反应性能,之后通入反应原料在正常的生产条件下进行反应。本发明方法在重整反应前通入装置的硫化物可抑制高温部位器壁金属的催化活性,防止反应过程中金属器壁引起的催化结焦,增加反应装置的安全使用寿命。

[0019] 本发明方法在连续装置进油反应前向系统内流动气体中加入硫化物进行器壁的钝化,所述的流动气体一般指系统内的循环气。流动气体优选氢气、惰性气体或氢气与惰性气体的混合物。所述的惰性气体优选氮气。

[0020] 本发明所述的连续重整装置反应系统的预钝化方法,反应器内可装填催化剂,也可不装填催化剂,较为优选的是在反应器内未装填催化剂的情况下对反应装置进行预钝化。

[0021] 当所述的重整反应器中未装填催化剂进行预钝化时,钝化温度为  $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ ,先在系统内建立气体循环,然后使反应器升温,当反应器入口温度升至  $120 \sim 260^{\circ}\text{C}$  时开始注入硫化物并继续升温,当反应器入口温度升至  $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$  时保持恒温  $1 \sim 50$  小时,优选  $4 \sim 10$  小时。预钝化过程中反应装置内气体的硫含量优选控制在  $10 \sim 50 \times 10^{-6}\text{L/L}$ ,更优选  $20 \sim 40 \times 10^{-6}\text{L/L}$ 。预钝化后,用惰性气体吹扫反应装置至排出气体中硫含量不大于  $2 \times 10^{-6}\text{L/L}$ ,再按常规方法向反应器中装填催化剂,通入反应原料进行重整反应。

[0022] 所述的重整反应器中已装填催化剂进行预钝化时,预钝化温度为  $100 \sim 450^{\circ}\text{C}$ ,先在系统内建立气体循环,然后使反应器升温,当反应器入口温度升至  $120 \sim 260^{\circ}\text{C}$  时开始注入硫化物并继续升温,当反应器入口温度升至  $370 \sim 420^{\circ}\text{C}$  时保持恒温  $1 \sim 50$  小时,优选  $2 \sim 10$  小时。预钝化过程中反应装置内气体的硫含量控制在  $1 \sim 20 \times 10^{-6}\text{L/L}$ ,优选  $2 \sim 10 \times 10^{-6}\text{L/L}$ ,更优选  $3 \sim 6 \times 10^{-6}\text{L/L}$ 。预钝化后,通入氢气置换反应装置至排出气体中硫含量不大于  $2.0 \times 10^{-6}\text{L/L}$ ,通入反应原料按常规反应条件进行重整反应。

[0023] 上述方法中所述的连续重整装置的常规反应条件为:压力  $0.1 \sim 5.0\text{MPa}$ 、优选  $0.35 \sim 2.0\text{MPa}$ ,温度  $350 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、优选  $430 \sim 560^{\circ}\text{C}$ ,氢/烃摩尔比  $1 \sim 20$ 、优选  $2 \sim 10$ ,液时空速 (LHSV)  $1 \sim 10\text{h}^{-1}$ 、优选  $1 \sim 5\text{h}^{-1}$ 。

[0024] 所述向流动气体中注入的硫化物优选硫化氢、二硫化碳、二甲基二硫醚、脂肪族含硫化合物,脂环族含硫化合物,芳香族含硫化合物、噻吩、吗啉类化合物或所述化合物中任意两种或两种以上的混合物,其中所述的噻吩、吗啉类化合物是指噻吩或吗啉的衍生物。当钝化以氮气为介质时,硫化物优选硫化氢;当钝化以氢气为介质时,硫化物可为硫化氢,也可以是有有机硫化物。

[0025] 本发明方法所述连续重整装置所用的催化剂包括以载体和以干基载体为计算基准的  $0.01 \sim 2.0$  质量%、优选  $0.05 \sim 1.0$  质量%的贵金属、 $0.01 \sim 5.0$  质量%、优选  $0.05 \sim 1.0$  质量%的锡和  $0.1 \sim 10$  质量%、优选  $0.1 \sim 5.0$  质量%的卤素。所述的铂族金属为铂、铑、钯、铱、钌或铱,优选铂,卤素优选氯,载体优选氧化铝。

[0026] 所述重整催化剂中还可进一步含有选自钨、铈、钇或钛的能改善催化剂反应性能的第三、第四金属组元,其含量为  $0.01 \sim 5.0$  质量%、优选  $0.05 \sim 3.0$  质量%。

[0027] 本发明方法所述的连续重整装置以石脑油为重整反应原料,所述连续重整装置为

各类移动床连续再生式催化重整装置。石脑油可以是直馏石脑油、加氢裂化重石脑油、加氢焦化汽油、乙烯裂解汽油抽余油、催化裂化汽油,也可以是上述几种原料的混合物。根据重整目标产物的不同,原料油控制的馏程范围有所不同,一般初馏点为 60 ~ 90℃,终馏点为 135 ~ 180℃。重整原料油的杂质要求为:硫 < 0.5 μg/g,氮 < 0.5 μg/g,砷 < 1ng/g,铅 < 10ng/g,铜 < 10ng/g,水 < 5 μg/g。

[0028] 本发明适用于各种类型的使用以氧化铝或含沸石的氧化铝为载体、含有卤素的铂锡系列催化剂的连续再生式重整装置,特别适用于新建连续重整装置的首次使用过程。

[0029] 下面通过实例进一步说明本发明,但本发明并不限于此。

[0030] 实例 1

[0031] 在一套反应器内未装填重整催化剂的连续重整装置上,采用本发明方法对反应系统进行预钝化。

[0032] 将连续重整反应系统用纯度为 99.8 摩尔%的氮气置换至排出气体的氧含量小于 0.5 摩尔%。用氮气充压至重整高压分离器的压力为 350KPa,启动重整压缩机循环,使循环气流量为  $4 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ ,将各反应器以每小时 20 ~ 40℃的速率升温。当各反应器入口温度升至 170℃时,开始向循环氮气中注入硫化氢并继续升温,注入的硫化氢使循环气中的硫含量为 20 ~  $30 \times 10^{-6} \text{L/L}$ 。当反应器入口温度达到 450℃时恒温循环 3 小时后降温,并停止注入硫化氢。用氮气置换系统至排出气体的硫含量小于  $2 \times 10^{-6} \text{L/L}$ ,然后按常规的方法向反应器装填催化剂,再向反应器中通入氢气,并开始气体循环,将反应器逐渐升温至 370℃,通入重整原料油开始反应,重整原料油组成见表 1,反应条件及结果见表 2。所述催化剂含 0.28 质量%的铂、0.30 质量%的锡,其余为  $\gamma$ -氧化铝。运转中催化剂采样时未见炭块,停工检查反应器等高温部位未见结焦。

[0033] 实例 2

[0034] 在连续重整装置装填好重整催化剂,所述催化剂含 0.29 质量%的铂、0.31 质量%的锡,其余为  $\gamma$ -氧化铝。

[0035] 先用纯度为 99.8 摩尔%的氮气置换连续重整装置至排出气体的氧含量小于 0.5 摩尔%,然后用纯度为 96 摩尔%的氢气置换系统至排出气体的氢含量大于 90 摩尔%。用氢气充压至重整高压分离器的压力为 350KPa,启动重整压缩机循环,使循环气量为  $5 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ 。将各反应器以每小时 20 ~ 40℃的速率升温至反应器入口温度为 200℃后,开始向循环气中注入二甲基二硫醚并继续升温,注入二甲基二硫醚,使循环气中的硫含量为  $3 \sim 5 \times 10^{-6} \text{L/L}$ 。当反应器入口温度升至 370℃时恒温 3 小时,然后停止注硫,用纯度为 96 摩尔%的氢气置换系统,将循环气中硫含量降至  $2 \times 10^{-6} \text{L/L}$  以下,之后通入重整反应原料进行重整反应,重整原料油组成见表 1,反应条件及结果见表 2。运转中催化剂采样时未见炭块,停工检查反应器等高温部位未见结焦。

[0036] 对比例

[0037] 在连续重整装置中装填好重整催化剂,所述催化剂的组成同实例 1。

[0038] 先用纯度为 99.8 摩尔%的氮气置换连续重整装置至排出气体的氧含量小于 0.5 摩尔%,然后用纯度为 93 摩尔%的氢气置换系统至排出气体的氢含量大于 60 摩尔%。用氢气充压至重整高压分离器的压力为 350KPa,启动重整压缩机循环,使循环气流量为  $4 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ ,将各反应器以每小时 20 ~ 40℃的速率升温至 370℃。向重整反应器中通入重

重整原料油,其组成见表 1。重整进料后即开始向原料中注入二甲基二硫醚,使原料中的硫含量为  $0.2 \sim 0.3 \mu\text{g/g}$ ,然后按正常运转的重整操作条件进行反应,主要操作条件和反应结果见表 2。重整装置运行 3 个月从分离料斗处采集催化剂样品时,经常会发现  $1 \sim 5\text{mm}$  大小的炭块,炭块样品的电镜照片分别见图 1 和图 2,照片显示炭块是顶部带有铁粒子的丝状炭。在装置停工后检查时发现,反应器底部结焦明显,见图 3。

[0039] 表 1

[0040]

族组成	实例 1	实例 2	对比例
烷烃,质量%	53.18	52.18	52.66
环烷烃,质量%	40.18	42.06	40.52
芳烃,质量%	6.64	5.76	6.82
芳潜,质量%	44.18	43.80	44.67
ASTMD86 馏程, °C	80 ~ 172	84 ~ 176	81 ~ 172
总硫含量, $\mu\text{g/g}$	< 0.5	< 0.5	< 0.5

[0041] 表 2

[0042]

项目	对比例	实例 1	实例 2
氢 / 烃摩尔比	2.0	2.0	1.96
液时空速, $\text{h}^{-1}$	1.44	1.44	1.41
催化剂循环速率, %	100	100	100
一反入口温度 / 温降, °C	526/147	525/145	528/143
二反入口温度 / 温降, °C	526/88	525/90	528/89
三反入口温度 / 温降, °C	526/66	525/62	528/64
四反入口温度 / 温降, °C	526/50	525/52	528/52
总温降, °C	351	349	348
纯氢产率,质量%	3.65	3.63	3.77
稳定汽油辛烷值 (RONC)	102.5	102.3	102.7



图 1



图 2





图 3