[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号
CN 1020111C

[12] 发明专利申请说明书

[21] 专利号 ZL 89108187

[51]Int.Cl[5]
C10G 35/12

[45]授权公告日 1993 年 3 月 17 日

[24]颁证日 93.1.3
[21]申请号 89108187.9
[22]申请日 89.10.27
[30]优先权
[32]88.10.27 [33]FR [31]14246/88
[73]专利权人 法国石油公司 地 址 法国吕埃
[72]发明人 让·迪邦内维尔
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 于燕生 杨厚昌

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 在几个并排移动床反应区中催化重整的方法

[57]摘要

本发明涉及一种在几个并排的移动床反应区中催化重整的方法。催化剂用提升器和输送气氢在区与区中循环。根据本发明，使用氮气作为提升用气体将从最后的催化区（进料通过的）底部取出的用过的催化剂提升到催化剂再生区的上部并且同样提升再生的催化剂到进料通过的第一催化区上部。



## 权利要求书

在催化剂存在下，于480～600℃之间进行烃类重整或生产芳烃类的方法，在此方法中，将由烃类和氢组成的起始进料循环通过至少2个并排串联的反应区，各反应区均为移动床型，进料在各反应区中连续循环，催化剂同样以移动床形式，在各反应区中由上至下，连续流动循环通过各反应区，由各反应器（除最后一个反应器外）下部取出的催化剂在氢气流中输送到下一个反应器上部，连续由进料穿过的最后一个反应区取出的催化剂随后送入再生区，此方法的特征是：

1.由进料穿过的最后的反应区取出的用过的催化剂，除去包围它的氢气，

2.然后将用过的催化剂置于氮中，

3.用氮气流将用过的催化剂送入再生区，

4.再生的催化剂用氮送入再生的催化剂的细粒淘洗区，随后除去包围它的所有氮气，

5.在氢在存在下将再生的催化剂通入一个容器中，目的是在催化剂连续送入第一反应区之前，部分或全部地还原催化剂。

---

本发明是关于一种在催化剂存在下，于480～600℃之间烃类连续转化的方法，在此法中将由烃类和氢组成的起始进料进行循环，至少通过两个移动床型的反应区；催化剂以移动床形式进行循环通过反应区，连续由所述区的上部至下部流过；然后由反应区下部连续取出催化剂并将其送入再生区内；随后把再生的催化剂送入与反应区不同的氢处理区中，在其中通常在低于反应温度下进行处理，然后将氢处理过的催化剂连续送入与氢处理区和反应区不同的硫化区中，催化剂在用一种硫化物处理之后连续流向反应区中。

更具体地说本发明涉及一种烃类加氢重整的方法，例如进料可以是在大约60～220℃之间蒸馏的石脑油，特别是直馏石脑油；本发明还涉及芳烃类的生产，或者由不饱和或饱和的汽油（例如热裂解汽油、特别是蒸汽裂解，或催化重整），或者由能脱氢生成芳烃的环烷烃出发生产芳烃，例如苯、甲苯、二苯（邻、间或对位）。

进料按照轴流和径流（即由中心朝圈周或由圆



周朝中心）在各个反应器或反应区中连续循环。反应区并排串联安置，这样进料连续流过各反应区，在反应区之间进行中间加热；新鲜的催化区由通入新鲜进料的第一个反应器上部通入；催化剂然后连续由此区上部流至下部，并在此区下部连续取出，并用任何适用的方法（特别是提升器）送入下一个反应区上部，在其中同样连续由上至下流动，和这样继续到最后的反应区，在此区下部同样连续取出催化剂然后送入再生区。

由反应区下部循环到另一个反应区的上部，由最后的反应区下部到再生区，并由再生区下部至第一反应区上部，催化剂用任何已知的提升装置进行循环，（在下文中和权利要求中，将用"提升器"一词表示。）

逐个反应区的移动并移向再生区的固体，可以是例如颗粒状催化剂。这种催化剂例如可以是直径通常为1～3毫米，最好是1.5～2毫米之间的圆球，这些数值没有限制。催化剂的松散密度通常为0.4～1之间，更好的为0.5～0.9之间，最好是0.55～0.8之间，这些数值没有限制。

关于狭义的催化剂再生，可以用任何已知的方法进行。最好，催化剂是：

1，用含氧分子的气体进行燃烧。

2，用含氧分子的气体，同时用含一种卤素或卤化物，例如氢卤酸或一种烷基卤化物进行氧氯化。

3，用一种含氧分子的气体进行最后处理。

这三种处理或者连续地在一个固体床区内，或者在移动床容器中进行，催化剂在3个不同的区域中连续移动，进行三步再生中的每一步。

再生后进行清洗，例如用氮气以除去催化剂中残留的全部微量氧气。

本申请人的美国专利4172027叙述了这样一种方法的几种情况。特别是本专利申请书的图1相当于美国专利4172027中所述的以前的方法，就其所获得的许多优点而言它相当于一种目前仍是现实的技术。

在为了说明先有技术而给出的图1中，使用净化的装置氢作为提升用气体。这种称之为净化的氢气，可以含有高达10%（体积）的或4%的各种轻质的烃类如乙烷和丙烷。要注意该甲烷直到其体积数量与氢气相等时，也不要被认它是杂质，这意

味着在这种限定的情况下，所述的净化的氢气流可含有 50%（体积）的甲烷。

装置的氢气可以用作提升气体，不仅在暂时无其他氢气源时，而且经过简单的净化之后，在整个重整反应或生产芳烃过程中均可用作氢源，用于再生催化剂的氢处理，当再生区位于第一反应器旁边时，用作重新升高把再生的和氢处理过的催化剂再提升到第一反应器上部所需的提升动力流体。

在图 1 用了三个反应器。进料由管线 1、炉 2、管线 3 进入第一反应器 29 中。第一反应器的流出物经管线 30 取出，并通过炉 37 和管线 38 送至第二反应器 42。第二个反应器的流出物经管线 43 取出并通过炉 50 和管线 51 送入第三反应器 55。第三反应器的流出物经管线 56 取出。新催化剂在装置开动时经图 1 上的管线 4 进入。由再生区 10 来的催化剂由管线 27 和 28 进入第一反应器 29，在其中以移动床形式移动。催化剂经过几条管线如 31 和 32 从反应器 29 取出并经管线 33 到达提升器 34。取出是连续进行的（并非必须有阀门系统），和提升器 34 在同一水平面上用一个未表示出的管线注入氢（纯氢或装置氢）并经过适当的传统调节装置以保证调节催化剂的流量。

通入足够的装置气体流量以防止催化剂颗粒带出一部分反应流出物。催化剂随后由提升器 34 用已知的提升设备带到第二反应器 42。在本叙述中用"提升器"一词来指任何已知的提升设备。提升用的流体如上所述，最好是循环的氢气或装置生成的氢气，由管线 35 通入。因而带入提升器 36 中的催化剂达到接受器 39，由此经几根管线如 40 和 41，达到第二反应器 42（接受器 39 和管线 40 和 41，可以是反应器 42 的组成部分，即可以布置在反应器内）。催化剂以移动床形式通过反应器 42，并由此反应器如第一反应器 29 那样，由管线如 44 和 45 连续取出，并经管线 46 到提升器 47。

由管线 48 供给循环氢气，经提升器 49，使催化剂到达接受器 52，在此处经几根管线如 53 和 54 进入第三移动床反应器 55。如同第一和第二反应器 29 和 42 一样，催化剂经管线 57 和 58，连续由第三反应器 55 取出，这些用过的催化剂由管线 59 到达提升罐 60。然后将这些用过的催化剂用提升器 6 送入"储料器—倾析器"7 中，提升器 6 例如由管线 61 通过提升罐 60 供给循环氢气，用过的



催化剂通过阀门系统 8（工业上通常有 2 个大约 10～15 厘米的阀门）和管线 21 和 9 到达再生区 10。在再生区 10 内进行催化剂再生和净化，催化剂经管线 11 和 13 以及阀门系统 12（工业上通常有 2 个大约 10～15 厘米的阀门），达到容器 15 的上部，并由其中经管线 14 通入净化的装置氢，该氢气在炉 5 中预热。催化剂以移动床形式缓慢移向容器 15 的下部或区 26，在此区 26 中，用由管线 14 进入的氢进行催化剂的再生。在 26 中催化剂以移动床形式缓慢移动。

在图 1 中用氢再生并处理过的催化剂经管线 16 连续由容器 15 取出并到达提升罐 17，并在此处由管线 18 经管线 19 通入的净化了的装置氢连续带入图 1 中位于第一反应器 29 上的接受器 20 中。催化剂连续以移动床形式由此接受器 20 通过几根管线或"腿"如 27 和 28 流向第一反应器 29。在再生催化剂加氢之后进行的硫化，一部分在提升罐 17 中，一部分在提升器 19 中进行，可能还有一部分在接受器 20 和"腿"27 和 28 中进行。硫化物及其载气氢（最好是净化的装置氢）经过管线 24 通入提升罐 17 中。

在区 15、17 和 20 中，提升器 19 中和催化剂输送管线中催化剂连续缓慢移动以保证很好地调节氢处理和硫化的温度，并且避免催化剂温度突然变化。

在氢处理过程中过量的氢可以由排气管线 22 排出。

由于使用氢气作为提升气（将催化剂颗粒由低位提升到高位用的气体，例如由一个反应器下部提升到下一个反应器上部；由最后的反应器下部提升到再生区上部和由再生区下部提高到第一反应器上部用的气体）使这样的解决方案现出某些缺点。使用氢气的缺点主要表现在一方面在再生区 10 的上部和另一方面是在其下部。这个再生区实际上应当无任何微量氢。因而宜在再生区（10）上部除去和很好地清洗掉用于把来自最后的反应器（55）的催化剂输送到再生器的提升用氢气（6）。同样，宜在再生区下部再建立一个氢气流，使之通过提升器将再生的催化剂带入第一个反应器中。目前这些防止再生器中存在任何氢的保护装置需要一些阀门，如在图中的 8、8a、12 和 12a，因为在再生器 15 附近的氢有压力，这些阀门现在相当大（

英寸（10.16 厘米），目前发展到 6 英寸，相当于 15.27 厘米）。图 1 上，为了简化，只表示出 2 个阀门 8 和 8a 和 2 个阀门 12 和 12a，而实际上在再生器（10）的上部及其下部有 5 或 6 个 4 或 6 英寸的阀门。然而，这样的一些阀门总有些制造和安全上的具体问题。本发明的目的是能避免在再生器附近使用氢气。在本发明方法和设备中，一方面用氮气代替（或用其他任何惰性气体）从进料通过的最后的反应器到再生器输送用过的催化剂的提升器中的氢气，而另一方面，从再生器到进料通过的第一反应器输送再生过的催化剂的提升器中的氢气也可用氮气代替。与本发明相反，如在本申请人的美国专利 4133733、4210519 和 4233268 中所述，其他的催化重整装置的提升器中使用氢气，在这些专利中，说明了在提升器中作为输运气体氢的优点超过惰性气体。根据本发明的方法和设备明显可以减少在再生器（10）上部及其下部的 4 或 6 英寸阀门数目。这一技术避免了花费很多钱去生产和操纵大量大直径的阀门。

要注意在再生结束时，用氮（或者其他惰性气体）吹洗再生器以除去所有微量的氧气。因而由此刻起就处于惰性气体中使再生的催化剂提升至第一反应器，在从前的方法中，在吹洗再生器之后，需要再通入氢气，即进行在这里已经避免了的外加操作。

根据本发明，图 2 中两个大的缓冲器（7）和（15），再生器（10）均处于氮气之中（代之图 1 中处于氢气中）。

$N_2$–$H_2$ 的密封发生在小截面的管线上，例如 2 英寸（相当于 5.08 厘米）代替大约 4 或 6 英寸（相当 10.16 或 15.27 厘米）或者更大的截面管线（得到安全性）要容易实现得多。

用压阻进行 $N_2$–$H_2$ 正常分离（ΔP 在正确的方向，即在导致循环氮的管线侧的压力超过（超压）循环氢的管线中的压力的方向中）。

所有这些使通向缓冲器（7）和（15）和再生器（10）之间的输送线明显地简化。

因此在设备上需要比较少的上述的 4 或 6 英寸的阀门；完全可以按照习惯，保持规定的安全规则。

通过下列说明能更好地了解本发明，本发明用图 2 和 3 说明，为了简化，在图中既没表示出进料



路线又没表明出除了第一和最后的反应器以外的其他反应器，也没表明在第一反应器中加入新鲜催化剂的管线。

在图 2 中，重新看到图 1 主要的特征，在氢管线和氮管线之间另外有过渡设备：首先这些设备在最后的反应器 55 下部用系统 69、70、71 表示出，能使催化剂在氢存在下通入带有 2 个 2 英寸（5.08 厘米）的阀门 62 和 62a（容易制造的阀门）的在氮气氛中的罐 60 内。

设备 73 和 74 表明由贮罐或罐 60a 出发供氮的提升器 6 的运行。在再生器出口用提升器 19（用设备 78、80、79 供氮）将催化剂输送至容器 63、并且还表示出管线 66、67、和在用管线 75 和控制设备 77 和 76 除去氮之后能使催化剂再置于氢中的设备 65 和 64（由管线 65 进入的氢气用炉 64 预热）催化剂在此通过两个只有大约 2 英寸的阀门循环。

在图 2 上，同样表示出用管 82、分离器 81 和管线 83 和阀门 84（带控制压力的设备 85）在提升 6 上部除去催化剂细粒。淘汰区（63）（为了除去 81a 区中催化剂细粒）和还原区（20）以及其相关组成部分均在图 1 上较大的范围中表示出。

催化重整装置趋向于体积越来越大以处理大量进料。另外人们在设法用越来越低的压力操作：几年前压力为 8～10 巴（$8\times10^5$ 帕斯卡至 $10\times10^5$ 帕斯卡），现在是 6～3 巴（$6\times10^5$ 帕斯卡至 $3\times10^5$ 帕斯卡）。此外像图 1 中的那样的装置，由于在提升器中需要采用氢气将使用过的催化剂从最后的反应器提升到再生器上部需要达到很高的高度，通常称之为"塔"，在图 1 中包括提升器 17 的底部、缓冲器 7 和 15、再生器 10 和大的阀门 8、8a、12 和 12a。然而要真正建造成在低压下具有很大能力的装置是很困难的，因为在缓冲器（7）和（15）和再生生器（10）之间通过 4 英寸（10.5 厘米）或者更大阀门的管线有困难。

这些单位制造困难而且特别贵，预先没有制造和试验程序，这些通道为 6 英寸（15.24 厘米）阀门很难设计，程序同样也非常贵。

现在这些阀门的问题是：

——在再生器（在氮和氧中）和缓冲罐（在氢中）之间很好地隔开，

——在充满催化剂细粒的气氛中经常用这些阀

门.

因此，本发明的想法如下：只需设法使上述两个缓冲器处于氮气氛下面且解决 $H_2$-$N_2$ 通道的问题是使之通过小口径的管线，特别是最后的反应器出口管线和第一反应器上部的管线.

遵守下列规定有助于理解本发明：(图上的缩写 dp 和 dpc 与压力控制有关："DP"是压差或"Δ 压力"；DPC 表示为保证调节流水线调节阀与"DP"相配合).

——第一和最后的提升器用氮或者任何其他惰性气体操作

——在上部缓冲器 (7) 方面 (见图 2)：

用氮或其他任何惰性气体使在最后的反应器 55 得到密封所需要的流量，但要有一定的超压(很低)，以使最大限度地限制氮气进入反应器的量. 应该能够限制氮的进入量为每小时几公斤；

在最后的反应器下使用的 2 英寸 (5.08 厘米) 阀门 (如 62 和 62a) 是机械化的并用作安全阀，在有问题时隔开再生部分；

上部的缓冲器 (7) 只是在氮中 (由 (92) 进入)，操作 (或设计) 条件不太严格，特别是温度，提升器 6 在氮或其他惰性气体中.

在底部缓冲器 (15) 方面 (见图 2 和 3)：

——这个缓冲器只是在低温下在氮 (由 91 进入) 或惰性气体中；

——提升器 19 在氮或其他惰性气体中，由设备 78 通过管线 90、95 和 96 中进入的氮由设备 80 和 79 控制.

——上部加料斗 (63) - (20) 分两部分：

上部 (63) 带淘洗 (即倾析或分离) 在氮气中或任何其他惰性气体中.

下部 (20) 在热 $H_2$ 中贮存和还原，$H_2$ 由管线 (65) 通入并用电炉 64 预热，带控制器 DP (101) 和 DPC (77)、用阀门 (75) 经管线 (76) 控制.

——上部加料器 (63) - (20) 的两部分，用装满催化剂并安有例如 2 英寸 (5.08 厘米) 的两个阀门 (68 和 68a) 的腿 (66～67) 分开，并且是机械化的以保证安全.

在压差不正确、温度升高不适时、氮纯度不好等情况下可以转动安全阀.

根据本发明这种安排导致出现一个为了循环催化剂用的新的氮气系统，并且也保证淘洗 (分离)、通过管线 (97) 和 (100)、分离器 (93) 和阀门 (94)，与控制 DP (98) 和 DPC (99) 相联.

考虑到氮气需要量，似乎使用一个小压缩机 (DP 大约 3～4 巴)，准备一个自主循环是正确的.

根据本发明方法及装置的一个优点是不再需要准备一个很复杂的系统来保证在缓冲器和再生器之间密封，不降低操作的安全性.

这样的系统大大减少大型阀门的数目，特别是可能留在装置中其他大型阀门的操作条件.

要考虑的另一个优点是明显地降低了整个塔的高度 (至少减少 5～6 米).

简而言之，本发明是关于一种在催化剂存在下于 480～600℃ 之间进行烃类重整或生产芳烃类的方法，在此法中将由烃类、氢组成的最初加入料循环，通过至少 2 个并排串联的反应器，各反应区均为移动床型，在反应区中连续循环的加入料和同样连续通过各反应区循环的催化剂，连续以移动床形式在各反应区中从上至下流动，由各反应区下部取出的催化剂 (除最后一个反应区外) 均输送到在下一个反应区上部氢气流中，由进料穿过的最后一个反应区下部连续取出的催化剂然后送入再生区，本方法特徵为：

1.由进料穿过的最后的反应区取出的用过的催化剂，除去包围它的全部氢气，

2.然后将用过的催化剂置于氮中，

3.用氮气流将用过的催化剂送入再生区，

4.再生的催化剂用氮送入再生的催化剂细粒淘洗区，随后除去包围它的所有氮气，

5.在氢的存在下，将再生的催化剂通入一个容器中，目的是在催化剂连续送入第一个反应区之前部分或全部地还原催化剂.

操纵及使用在最后的反应器下边的适当的阀门 62 和 62a 和在再生的催化剂还原区上边 68 和 68a (如上所述在通入第一反应器之前可以取消直接在再生器上部和下部的多数大型阀门).

专利号 89 1 08187
Int. Cl.[5] C10G 35/12
授权公告日 1993年3月17日

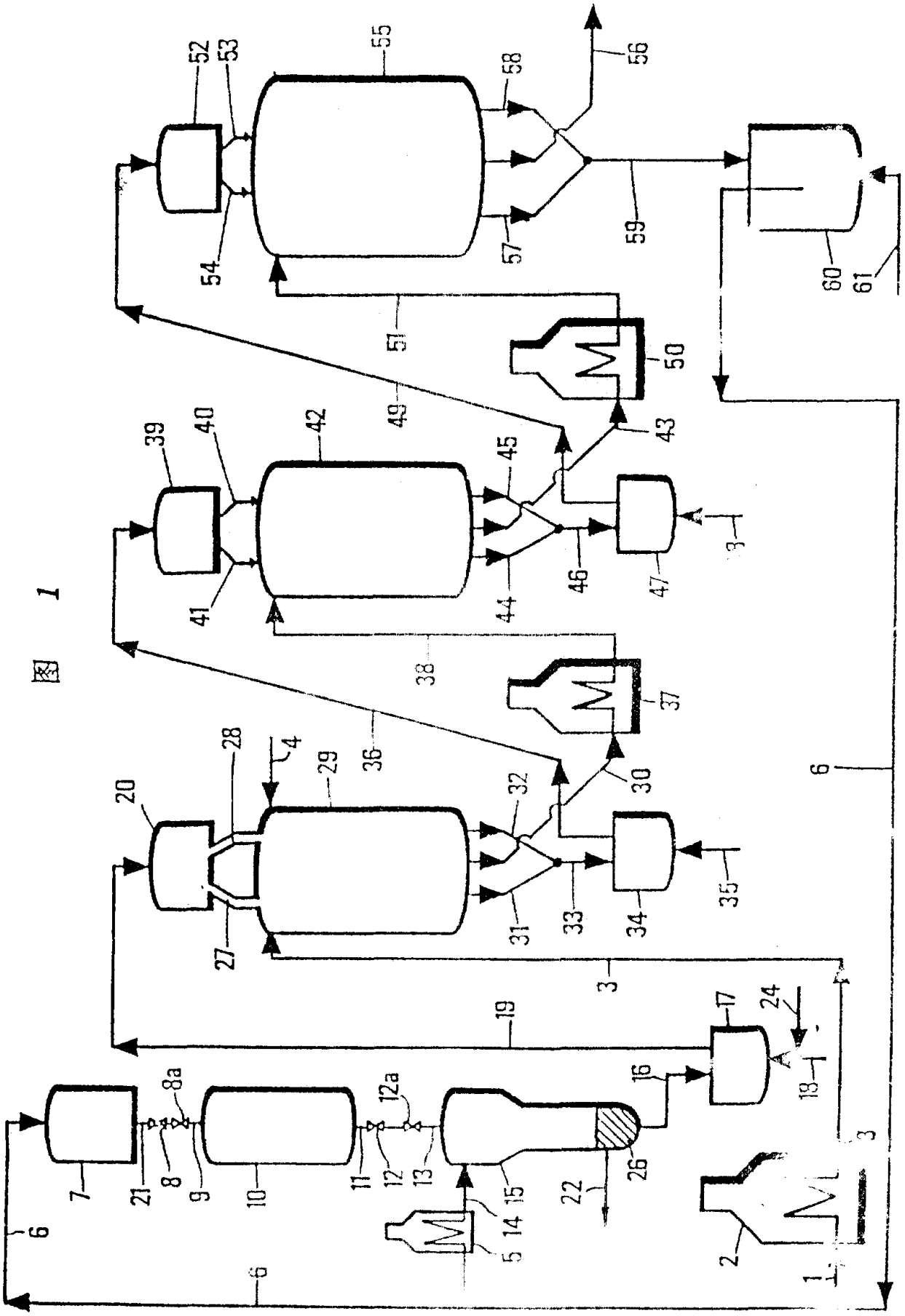


图 1

图 2

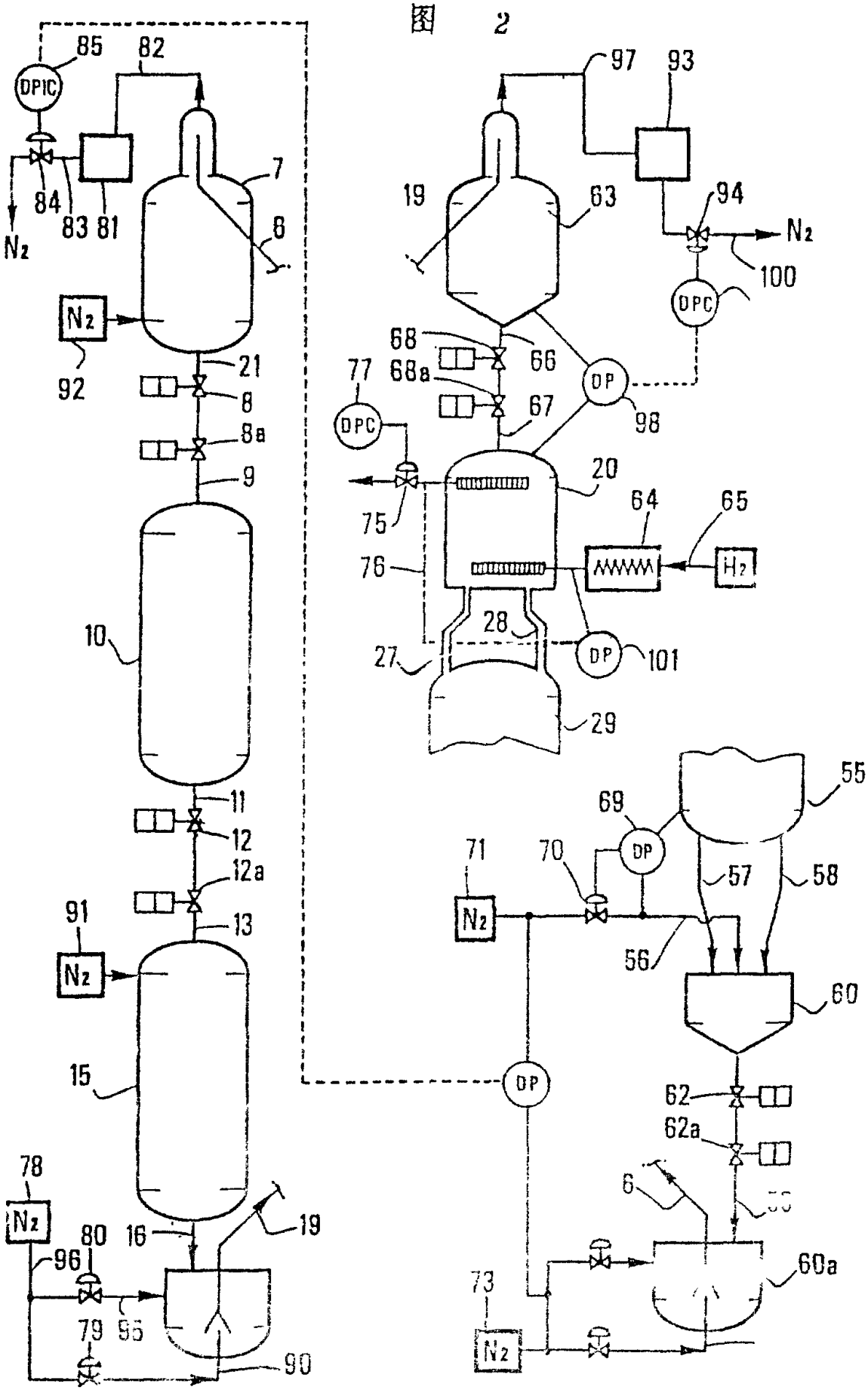

85
82
DPIC
84
83
81
N2
7
8
N2
92
21
8
8a
9
10
11
12
12a
13
91
N2
15
78
N2
80
16
19
96
79
95
90
97
93
19
63
94
N2
100
DPC
68
66
77
68a
67
DP
98
DPC
20
64
65
75
76
H2
28
27
DP
101
29
55
69
DP
71
70
57
58
N2
56
60
DP
62
62a
6
60a
73
N2

图 3

