

中国石油化工信息学会石油炼制分会

2006年度

南方组技术交流论文集



二〇〇六·十二

前 言

在广大会员单位的大力支持下,《2006 年度石油炼制分会南方组技术交流论文集》终于出版了。在此,分会向所有积极支持本次论文征集活动的会员单位领导、分会联系员和通讯员、广大论文作者表示衷心感谢!

本次论文征集活动共收到论文 97 篇,来自 27 个会员单位。经过秘书处认真筛选,论文集共收录论文 75 篇,其余 16 篇或因主题与本次交流活动宗旨相差较远,或因内容已为行业熟悉等原因未能选用。从总体情况看,加氢类论文占全部提交论文的一半以上,表明我国南方片炼化企业近二、三年在积极应对原油品质劣质化、努力实现产品质量升级等方面做了大量工作,并且卓有成效。与此相关,一些论文探讨了如何克服含硫或高酸值原油在加工过程中造成的腐蚀问题。还有部分论文直接或间接关注了提高轻油收率,增产高附加值产品问题。此次提交论文的另一个特点是,新技术(工艺)应用效果总结类较多,这对于各炼化企业结合自身特点,评价、比选和应用新技术有较高的参考价值。

从本次交流主题“降本增效和安全经济运行”角度来看,直接相关的论文所占比例较低。此类论文中,多数介绍了由于装置生产运行存在明显问题,或水平与行业较好水平明显有差距,从而进行改进。所采用技术的主要内容大多为行业了解,直接以降低原油采购成本、减少原料和产品储运及加工损耗、炼厂装置结构与原油选用总体优化、炼化一体化、装置安全经济运行、针对市场需要开发和增产高附加值产品、创建企业内部循环经济模式、采用先进管理技术和信息技术提高生产效益水平等等为主题的论文较少。因此,单就本次论文征集活动的目的而言,不能不说存在遗憾。当然,可以理解,这些主题中,有些更多涉及管理问题,有些涉及多个流程,影响因素复杂,有些则还没有得到企业足够重视,或者是正在探索中,没有形成成熟的做法……。无论如何,“降本增效和安全经济运行”是我国炼化生产企业必须永久关注的话题。希望广大会员单位能从更高、更广的层次上进行更深入的探索,推动我国炼化企业的生产技术和效益水平迈进世界先进行列。

再一次感谢广大会员单位的通力合作!炼制分会将以更加务实的态度,贴近炼化企业生产技术和效益改进需求,努力推动业务交流工作。也希望大家多提宝贵意见和建议,督促分会改进工作,使分会发挥更大的作用。

中国石油化工信息学会石油炼制分会

二〇〇六年十二月

目 录

综合

一体化管理体系目标的建立方法初探	杨葵源(1)
开发生物柴油的技术研究	梁玮(5)
炼厂乙烯项目的下游市场及技术发展动向	胡莹梅 罗爱国 李敏(10)
印度 RELIANCE 炼化公司工厂设计的启示	鞠林青 赵伟凡(16)
高油价下世界发达国家的炼油结构调整战略及其启示	张爱华(22)
含硫原油加工可行性探讨	赵刚云(30)
满足企业不同需求的清洁燃油生产技术	曾榕辉 关明华(36)
清洁汽油的研究与生产技术(I)	
——催化裂化汽油降烯烃及加氢脱硫技术进展	殷树青 达建文(43)
清洁汽油的研究与生产技术(II)	
——生产清洁汽油的非加氢技术进展	殷树青 达建文(49)

催化/焦化/重整

CGO 加氢—催化裂化组合工艺技术研究	黄坤荣(54)
XH—DSP 强化脱硫钝化剂的工业应用	孙民利 黄汝奎(60)
降低催化裂化汽油硫含量助剂 LDS—S1 的工业应用	宋岩 周广文 李培鸿等(63)
清洁汽油生产优化方案及 TPCC/FCC 生产现状分析	董峰(68)
MIP 技术在催化裂化装置的工业应用及影响因素分析	杨瑞林(70)
催化裂化吸收—解吸“双塔流程”的分析及改进	朱亚东(75)
重催装置 1.80 Mt/a 扩能改造总结	花飞(81)
低磁剂工业应用评价	李俊峰 毛远洪(88)
优化催化剂性能 提高催化装置效益	孙浩 温鹏翔 祝明鹏(92)
影响干气质量的因素分析	王海涛(97)
消除“瓶颈” 确保焦化装置的长周期运行	曾蓟 刘德攀(100)
清除溶剂系统污垢 保证装置安全生产	牛俊峰(105)

优化工艺操作 增加芳烃产量.....	王欣(108)
HDO-18 选择性加氢催化剂的使用性能	陈玉琢 徐远国(112)
连续重整再生器一段烧焦床层内网催化剂泄漏原因分析.....	王明传(119)

加氢裂化/加氢处理/加氢精制

FC-24 轻油型加氢裂化催化剂的研制及工业应用	蒋广安(123)
FF-36 加氢裂化预处理催化剂的研制	魏登凌 孙薇 楊占林等(127)
FC-28 单段高中油型加氢裂化催化剂的研制	孙晓艳 樊宏飞 赵崇庆(131)
FFHT FCC 原料加氢预处理技术新进展	石友良 黄新露(135)
FCC 原料预处理催化剂 FF-18 的研制及工业应用.....	彭绍忠 姜虹 王刚等(139)
OCT-M 催化汽油选择性加氢脱硫技术的工业应用	赵乐平 刘继华 段为宇等(143)
催化裂化汽油选择性加氢脱硫技术(RSDS)在长岭分公司的应用	夏登刚(147)
FH-40A 和 FH-40B 轻质馏分油加氢精制催化剂的反应性能及工业应用	郭蓉(153)
MIP 汽油的特点及其深度加氢脱硫性能的研究	赵乐平 庞宏 尤百玲等(158)
FH-UDS 柴油深度加氢脱硫催化剂的反应性能	郭蓉 姚运海 周勇等(162)
FHI 柴油加氢改质异构降凝技术的工业应用	潘德满 石友良 刘涛等(169)
FH-FS 柴油超深度加氢脱硫催化剂的研制.....	徐学军 刘东香 王海涛等(172)
全馏分催化汽油加氢脱硫降烯烃技术的研究.....	李兴彪 闫锦涛 何粤红(176)
FRIPP 加氢生产清洁溶剂油技术	刘平 姚春雷 全辉(181)
石蜡烃择形异构化(WSI)生产食品级白油的工艺技术.....	姚春雷 刘平 全辉等(184)
FV-20 载硫型石蜡加氢精制催化剂的性能特点及工业应用	袁平飞 何金海 高玉兰(189)
Z-503(原 Z-501)预转化催化剂的工业应用	周新娣 卢福明(191)
EPRES 器外预硫化技术的研究及工业应用	高玉兰 方向晨 王刚等(196)
新鲜剂脱水对预硫化催化剂成品硫保留度的影响.....	周翔 梁维军(201)
1.0 Mt/a 柴油加氢改质装置 R1101 催化剂撇头技术的分析	张南 李高峰(205)

润滑油/石蜡

加氢中质润滑油基础油不抽出对装置的影响.....	刘英 潘草原 朱军等(209)
废液沉降二次萃取工艺在糠醛精制装置的应用.....	方辉(216)
国内外橡胶防护蜡的需求预测及产品开发.....	杜兰英 李国红(223)

利用发汗工艺制取低熔点半精炼石蜡	赵刚云 徐立安 (226)
酮苯轻套用改质 HVI 120BS 生产低含油微晶蜡	李波 (229)

节能/防腐

5.0 Mt/a 蒸馏装置加热炉防腐节能改造	章琦 何新士 (232)
催化裂化装置(I)综合能耗的影响因素及对策	郭向营 (238)
蒸馏加热炉综合性节能技术改造	巫碧荣 (242)
丙烷脱沥青装置换热流程优化措施及应用	刘勇 于祁 张东杰等 (247)
炼厂低温热回收与利用的途径	施俊林 (250)
应用溴化锂制冷技术回收炼厂低品位热能	王士永 (253)
延迟焦化装置低温热利用改造	郭守学 张立海 赵子明 (259)
浅析常压装置的防腐	蒋晓峰 (261)
钢—水热管失效原因分析与改进措施	颜祥富 周丽纯 刘群等 (265)
不合格柴油罐的腐蚀分析与防腐	李霖 (269)
硫磺回收装置硫的腐蚀特性和防腐措施	周松顺 (274)
炼制高酸值原油的腐蚀监测	梁自生 (277)
常减压装置低温部位的腐蚀与防护	胡洋 薛光亭 付士义 (283)
高酸值原油加工综述	谭思 (288)

其他

应用统计技术 细化过程管理 控制原油储耗	邢军 刘冬梅 (295)
原油掺炼的拔出率及其性质	李少萍 张琪 沈本贤等 (300)
掺炼原油拔出率的关联与工业验证	范强 陈建良 赵刚云等 (310)
仪长输油管道概况介绍及实用性分析	陶旭昌 (314)
轻馏分油氧化脱臭新技术	王海波 黎元生 (318)
固体无碱脱硫技术在液化气脱硫中的应用	曹素娟 (323)
液化石油气总硫分析探索	芦素艳 何伟 陈鹏翥 (327)
液化气脱硫新工艺的应用	李广庆 (330)
投用油气回收装置 实现降本增效	杨正山 (333)
油田轻烃处理装置工艺优化的探讨	高永康 (337)
提供更多重催蜡油原料的丙烷脱沥青装置优化运行	罗勇 (344)
应用智能控制系统实现恒压供水	许志清 (349)

一体化管理体系目标的建立方法初探

杨奕源

(中国石化镇海炼油化工股份有限公司综管处,浙江宁波 315207)

摘 要 按照质量、环境和职业健康安全管理体系标准的要求,结合工作实践,探讨了一体化管理体系目标建立的基本思路和方法。

关键词 目标 IMS 分解与展开 监视和测量

目标是在一定时期内(一般为一年)组织活动的期望成果,是组织使命在一定时期内的具体化。一体化管理体系(IMS—Integrated Management System)目标是组织在质量、环境、安全和健康等三个方面所追求的目的。组织 IMS 目标的建立为组织全体员工提供了其在质量、环境、职业安全和健康等三方面关注的焦点,有助于组织有目的地、合理地分配和利用资源,以达到策划的结果。一个恰当的目标可以激发员工的工作热情,引导员工自发地努力为实现组织的总体目标做出贡献,对提高产品质量、改善环境、确保职工职业安全和健康有其它激励方式不可替代的作用。

1 组织 IMS 目标的标准要求

GB/T 19001—2000、GB/T 24001—1996 和 GB/T 28001—2001 三个标准均要求组织建立相应管理体系目标,以质量管理体系为基础,整合了环境管理体系(GB/T 24001—1996)和职业健康安全管理体系(GB/T 28001—2001)三个标准而建立起来的 IMS,应构建能够满足上述三个标准基本要求的并切合组织实际的管理目标,以改进组织整体业绩。

2 IMS 目标的理解

以质量管理体系为基础构建的质量、环境和职业健康安全一体化管理体系目标,它是质量、环境和职业健康安全三个体系融合而成的总体目标,应具有系统性、充分性和协调性的特点。所谓系统性是指目标要在不同的职能和层次建立,自上而下展开,自下而上保证;所谓充分性是指目标要全面,该有的目标不能少,而且要考虑“稳定”和“增强”两个方面的目标;所谓协调性是指目标之间要相互协调,不能顾此失彼。

对单个的目标而言,应具有合理性、适宜性和可测量性的特点。所谓合理性是指目标有必要设立,有助于改进组织的质量管理;所谓适宜性是指目标与组织的实际情况相适应,既可追求又能通过努力达到,同时还比较经济;所谓可测量性是指目标能通过一定的方法和准则进行评价。

无论是组织自己评价目标还是认证审核时对组织体系目标的评价通常是按上述标准来判断。因此在制定组织 IMS 目标时应充分考虑目标整体的系统性、充分性、协调性以及具体目标的合理性、适宜性和可测量性,对目标进行动态管理,定期检查目标完成情况、及时修订完善组织各层次目标。

3 制定目标的基本原则

要想使组织 IMS 目标真正地符合组织的实际情况,在管理中起到作用,需要对组织 IMS 目标涉及到的问题进行综合考虑,并切实遵循下列原则:

1)应确保组织 IMS 目标与 IMS 相关方针保持一致。方针为组织 IMS 目标提供了制定和评审的框架,因此,组织 IMS 目标应建立在 IMS 方针的基础之上。可以采用从质量方针引出组织 IMS 目标的方法,即在充分理解质量方针实质的基础上,将具体目标引出来。

2)必须反映控制的意图,反映顾客、组织、员工、社会、所有者等相关方的需求和要求。要使组织的 IMS 目标具有前瞻性,必须关注市场的现状和未来,充分考虑相关方的需求和期望,考虑各方的要求是否得到满足及满足程度,才能使组织 IMS 目标有充分的引导作用,并与市场需求相吻合。

3)考虑组织管理评审的结果。如果组织已经建立了质量管理体系,并进行了管理评审,那么,就需要在管理评审的过程中发现问题,经过对组织 IMS 目标适宜性、充分性和有效性进行评审,提出纠正措施,

以改进组织 IMS 目标,使其更有针对性,更好地发挥作用。

4)制定目标要与组织的管理基础相适应,制定目标前要做好现状分析,遵循“循序渐进”的原则,能定量的尽可能定量,暂时不能定量的目标可先定性,再渐进量化;整体目标要符合系统性、充分性和协调性的要求,单一目标要符合合理性、适宜性和可测量性的要求。

5)某过程的结果涉及多个特性,制定目标时要考虑不同特性对结果的影响程度,可以赋予不同权重;某过程由多个子过程组成,要依据其重要程度和经济性考虑,确定对哪个子过程制定目标。

6)必须满足不低于法律法规规定的要求和相关方正当合理的要求;充分考虑目标的挑战性。轻而易举就能达到的目标,往往难以有激励作用;过分保守,就失去了制定组织 IMS 目标的意义。但是,也不能脱离组织实际情况,而一味定得越高越好。具有一定的挑战性的 IMS 目标,才能成为促进持续改进的动力,才能实现其“增值”作用。

4 组织 IMS 目标体系的构建

4.1 组织 IMS 目标体系

实施一体化管理体系的组织,其体系管理必须有一个明确的、贯穿于组织的各项活动之中的统一目标,而该目标通常有多个层次的分目标所支持,构成一个分层的目标体系,各层次的目标相互联系、相互制约,共同反映组织的共同特征。而且其 IMS 总目标通常比较概括,实施可行性和可测量性等比较差,组织必须通过各自的管理方法将 IMS 目标中的每项目标分解到多个相关的职能层次和部门(如图 1 所示),必要时还可根据实际控制情况的需要进行进一步分解,每层分解后所形成的分目标应制定相应的控制措施,并通过各项措施的严格执行以确保各分目标的实现,从而保证整个体系总目标的实现。

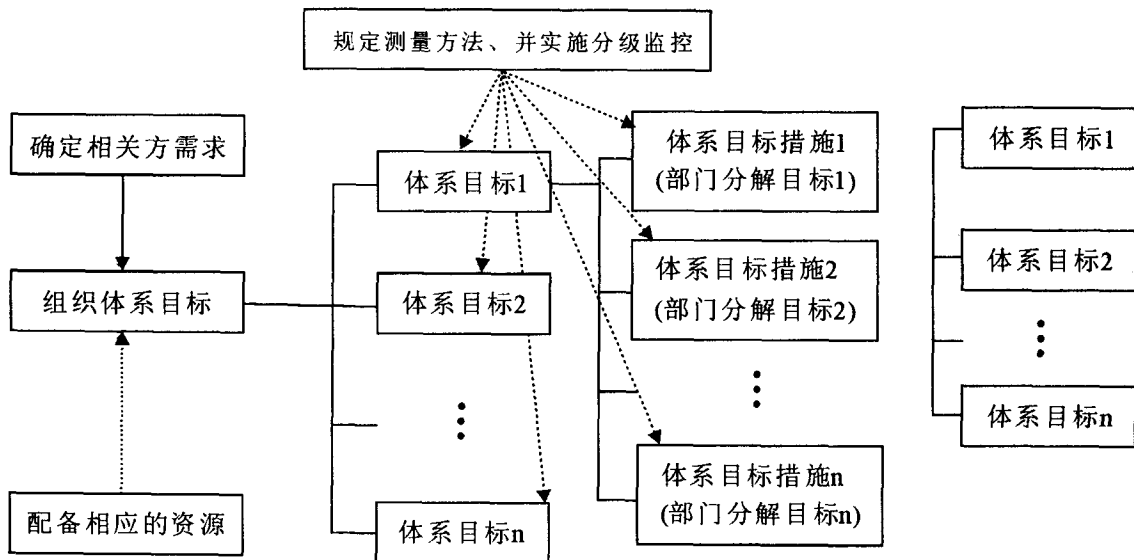


图 1 组织目标体系分解展开图

4.2 组织 IMS 目标的内容

组织构建一个具有魅力的 IMS 目标应当充分考虑下述三个方面内容。

4.2.1 管理体系绩效

包括:

- 1)产品质量方面:如产品等级、产品开箱检验合格率、工程一次交验合格率、创优项目数;
- 2)服务质量方面:如顾客满意度、顾客满意率、投诉处理时间、交货期;
- 3)环境方面:如水、气、声、固废的排放达标,节能降耗指标(单位产品的综合能耗),土地污染控制;
- 4)职业健康安全方面:如轻伤、重伤、死亡率、职业病发生率、小环境指标(粉尘、噪声、气体浓度)、特殊工种体检率。

4.2.2 资源管理

包括:

- 1)人力资源方面:如能力方面(人力资源综合指数)、资格方面(特殊工种持证上岗率)、培训方面(培训

计划的针对性、计划的执行率、培训的有效性)；

- 2)设备方面:如设备能力、设备完好率、大修计划准确率、大修计划实现率；
- 3)技术方面:如设计和开发能力(如年开发新产品种类)、“四新”的应用；
- 4)财力方面:如相关投入的资金保证(如管理方案的投入额)。

4.2.3 管理各过程/要素

包括:

1)管理过程

文件管理:如文件文字差错率、文件发放准确率；

记录管理:如记录的准确性和可追溯性；

内部审核:如内审的可信度,计划的准确性、内审不符合报告的准确性、纠正措施的有效性；

纠正/预防措施:如采取措施后不符合的重复出现程度；

管理评审:如输入的准确性、改进措施的落实情况及效果。

2)产品实现过程

顾客有关要求的确认:如中标率、合同差错率、合同的履约项数、合同变更信息传送的及时性；

设计:如设计输入的准确率、设计输出的准确率、设计评审的及时性等；

采购:如分包方、供方评价方式的合理性、受控所减少的环境和职业健康安全损失、采购物资供货的及时性和准确性、采购物资的合格率、采购成本降低额等；

生产:按具体过程分别确定各子过程的目标,如:生产计划下达的及时率;设备及人员配备的及时性、作业文件发放到位率、生产周期缩短天数、交付的及时性等。

危险源/环境因素识别和风险控制:重大环境因素、重大危险源识别情况及风险控制措施实施情况和实施效果;如重大环境因素、重大危险源识别率,控制措施落实率等。

3)监测过程

监测装置控制:如检定方式的合理性、周检率。周检准确率、检测设备的配备率、送检及时率；

产品的监视和测量:如漏检率、检测结果准确率、报告的准确率；

不符合的控制:如不合格品率、返工返修率、不合格返工后检验合格率。

4.3 组织 IMS 目标的制定

组织在制定 IMS 目标时,首先要明确组织存在什么问题,知道组织的强项和弱项,明确组织目前存在的各种风险,针对目前现状和市场未来的前景来制定组织目标。

1)找出组织目前的弱项和存在问题。组织可以通过危险源/环境因素辨识和风险评价、相关方的投诉、体系审核的结果、管理评审结果、统计分析结果、不合格出现的情况、纠正或预防措施等等来发现组织的问题,找出组织的弱项。从而找出组织 IMS 目标所要解决的包括不合格、缺陷、不足和与先进的差距等问题。

2)对这些问题进行分析,确定问题的范围。在一个组织中也许存在许许多多的问题,但是,那些是重要的,必须解决的,并考虑其对组织的影响程度,来确定是否将其制定在组织的 IMS 目标当中,同时考虑这些问题所影响的时间、人员以及资源配置情况。从而,将那些对组织影响大的问题找出来制定组织的 IMS 目标。

3)由所存在的问题引导出组织 IMS 目标。依据组织存在的问题制定的组织的 IMS 目标才具有针对性和挑战性,才能在实施过程中具有可操作性。比如:发现组织产品不能满足市场需求,这就需要对产品进行创新,据此可制定出“开发若干新产品”的组织 IMS 目标;发现产品的合格率较低,可以产生一个新的合格率水平点;发现组织质量损失率太高,可以制定一个新的质量损失率标准等。

4.4 组织 IMS 目标分解与展开

组织 IMS 目标一经制定,就要考虑如何进行实施,需要对其进行展开,从而使组织 IMS 目标分解落实到各职能部门和各级人员,使组织 IMS 目标更具有操作性,同时,各部门、各级人员只有明确了自己的组织 IMS 目标,知道了努力的方向,明白了应该干什么,什么时候干,怎样去干,干到什么程度,才能够充分调动其积极性,以确保组织 IMS 目标的完成。

组织 IMS 目标分解可按时间顺序和空间关系分解：

1)按时间顺序分解,主要是在确定了总的 IMS 目标完成期限(如工程项目期限)后,由远至近、逐年、逐月地定出目标完成的进度。从而将 IMS 总目标分解成各年或各月的分目标,形成一个完整的 IMS 目标完成时间体系,有利于管理人员在时间上指导、控制和检查 IMS 目标的实施进度。

2)按空间关系分解,将 IMS 目标按职能部门横向分解,再按管理层次纵向分解,即将目标逐级分解到各管理层,直至分解到个人。

分解方法一:由上级确定分解方案,以指令或指示计划的形式下达,该法简单易行,节省目标分解的时间,但使下级产生“被迫”完成目标的感觉,而失去积极性。

分解方法二:上下级协商分解,互相沟通,取得一致意见后,再分解目标,这样能充分调动下级的积极性和创造性,使质量目标落到实处。

个人目标的设定应根据岗位在管理体系中的位置及其个人能力而设定的难度不同。

组织在具体实施分解和展开 IMS 目标时,可采用目标展开表的形式,形成各部门各层次的目标,通常情况下目标制定和分解以年度为宜。如某公司按空间关系进行 IMS 目标分解和展开,各职能部门及时发布质量、安全环境健康等工作要点,各部门再根据组织职能部门发布的工作要点,分解组织体系目标,并结合自身管理职责和年度生产、工作重点,形成各部门各层次的管理目标并经相应部门和层次确认后发布。在各部门和层次的目标展开表中每项内容应详细列出必须采取的措施、具体责任人、完成时间、监视和测量的方法,必要时还应列出实现该目标存在的问题、当前的状况、从而使组织 IMS 目标的实现步骤一目了然,以确保其实现。

5 目标实施、跟踪监视和测量

组织在制定了体系目标后,组织的有关部门应及时组织制定、发布旨在实现环境、职业健康安全目标和指标的管理方案,每个管理方案应明确各单位的职责、权限以及相应措施(或方法)和时间表等内容。并且在计划的时间间隔内根据组织实际执行情况以及方案实施效果等方面组织各部门对管理方案进行评审,必要时应针对活动、产品、服务或运行条件的变化修订管理方案。

组织的各部门和各层次的“目标展开表”经批准后应列入各部门的年度工作计划中组织实施,并定期(按月或季)进行目标、指标完成情况的自我跟踪检查,并填写“目标跟踪检查表”,发现存在的问题,应在目标跟踪检查表中分析存在问题及原因,并制定相应的对策措施。组织的体系管理部门应定期或不定期地对各职能部门的目标、指标完成情况进行跟踪检查,各职能部门也应定期或不定期地对各基层执行部门的目标、指标完成情况进行跟踪检查。

根据组织体系运行的实际情况及定期监测结果,必要时体系管理部门应组织相关部门对体系管理目标进行修订,组织的各部门应根据组织目标修订情况及时修订本部门的目标展开表。各部门亦可根据本单位的体系运行情况报经相应主管职能部门和体系管理部门确认后调整部门管理目标。

组织在进行内部审核时,审核组应对各部门的体系管理目标完成情况进行审核;在进行管理体系评审时,组织的体系、质量、环境和职业健康安全管理部门应将组织 IMS 目标(包括体系工作目标、质量工作目标以及环境、职业健康安全工作目标)的完成情况作为评审输入提交年度管理评审会议,组织按管理评审要求对质量、环境、职业健康安全方针以及体系管理目标的适宜性、充分性、有效性进行评审,必要时对其进行修改以适应组织内外环境的变化,实现持续改进。

6 结束语

一体化管理体系必须都应有明确的目标,目标不确定,或者混淆了不同的目标,必然导致管理的混乱,IMS 目标的确定是组织制定战略、计划和其他各项工作安排的基础,可以为管理者运用人、财、物等资源提供依据和标准,也为组织和组织成员考核提供依据,同时这些目标又反过来使各部门、个人有了正确的工作方向和准绳。因而,组织应将 IMS 目标的建立、实施、测量和改进作为其工作首要任务。

同时,组织在制定、展开组织 IMS 目标时,应在充分理解三大国际标准的基础上,结合组织实际情况有效地策划组织的目标体系层次、内容、展开方式、程度以及监视和测量的方法和频率,并以组织内成员都能对其实现作出贡献的方式加以充分的沟通,使之在生产实践中得以严格的执行,确保组织 IMS 目标的实现。

开发生物柴油的技术研究

梁玮

(中国石油西南油气田分公司南充炼油化工总厂, 四川南充 637000)

摘 要 对国内外生产生物柴油的工艺技术作了介绍与分析,并介绍了南充炼油化工总厂开发生物柴油所做的一些工作,为下一步该厂开发生物柴油作准备。

关键词 生物柴油 工艺 研究

1 概述

生物柴油是一种极富潜力的绿色、清洁代用燃料,受到越来越多的关注。与石化柴油相比,具有如下更优异的产品性能和环保性质。

1) 由于生物柴油含氧量达 10%,富氧燃烧对燃油完全燃烧,特别是在高负荷下,高燃料浓度区的燃油完全燃烧有利,可减少 CO、HC 及碳烟的排放;

2) 生物柴油的十六烷值高,自燃点低,燃油着火性能好,滞燃期短,故未燃碳氢和裂解碳氢均少,CO 排放量降低;

3) 生物柴油几乎不含芳香烃,H/C 摩尔比高,滞燃期短,也使其 HC 排放降低。

生物柴油原料组成为短链的醇类和甘油三酸酯。其主要制备方法有直接使用和混合法、微乳法、热裂解法和酯交换法。前两种方法由于油的黏度高和不易挥发性,导致发动机喷嘴不同程度的结焦、活塞环卡死和炭沉积等问题。植物油和动物脂肪裂解的缺点是在高温下进行,需要催化剂,反应难以控制且设备昂贵。而酯交换法主要通过酯基转移作用将高黏度的植物油或动物油脂转化成低黏度的脂肪酸酯。采用酯交换法制备出的生物柴油具有黏度低,无需消耗大量的能量等显著优点。酯交换法主要有酸催化酯交换、碱催化酯交换、酶法催化酯交换、多相催化酯交换、均相体系催化酯交换和超临界酯交换。

2 生物柴油的主要生产工艺介绍

2.1 国外现有加工工艺及质量标准

1) 酸碱催化法

以精炼油脂为原料的生产工艺是在 60~70℃、0.1 MPa 下,由碱性催化剂催化的间歇或连续反应,一般采用 6:1 的醇油比。混合产物经静置分为上下两层,下层为甘油层,上层是甲酯层。将上层的甲酯取出,洗去带出的甘油,再进一步反应得到最终产品。过量的甲醇经冷凝被送入精馏塔中纯化后再循环使用。流程如图 1。

2) 超临界非催化法

目前超临界法工艺已经实现工业化,日本住友化学公司已开发出使用大豆油或菜子油等植物油脂与超临界甲醇反应生产脂肪酸甲酯的新工艺,反应速度大幅度提高,不使用催化剂就能以高收率合成脂肪酸甲酯。反应在一预加热的间歇反应器中进行,反应温度 350~400℃,压力 45~65 MPa,菜籽油与甲醇的原料比为 1:42。采用超临界方法的费用比传统方法低约 6%。

在化学法中,游离脂肪酸与碱催化剂反应生成大量皂化产物,而在超临界法中,反应不需催化剂就能很快进行,没有皂化产物产生,简化了产品纯化过程,降低了成本,另外,游离脂肪酸在超临界条件下发生酯化反应,提高了产品的收率。

3) 脂肪酶催化法

与酸碱催化法不同的是用脂肪酶代替酸碱催化剂催化合成生物柴油。

4) 固体碱催化法

```

graph LR
    A[原料] --> B[酯交换反应]
    C[甲醇 + 催化剂] --> B
    B --> D[蒸馏]
    D --> E[甲醇]
    D --> F[过滤]
    F --> G[催化剂]
    F -- "静置分层" --> H[生物柴油]
  
```

表 1 国外生物柴油的各种生产方法比较(酯化法)

工艺	特点	缺点
酸碱催化法	采用均相催化剂,如 NaOH、KOH、甲醇钠等,用量为约 1% 左右,反应温度一般是甲醇的沸点,反应速度快,转化率高	产品需中和洗涤而带来大量的工业废水,造成环境污染,后处理复杂
超临界非催化法	反应时间短,转化率可达 95% 以上,产品不需洗涤,后处理简单	醇油摩尔比高,反应温度和压力超过甲醇的超临界温度与临界压力,生产工艺对设备要求高
脂肪酶催化法	条件温和,醇用量小,反应产品分离及后处理方便,无污染物排放	反应时间长达数天,低碳醇转化率低,酶成本高,酶的寿命短
固体碱催化法	生产工艺简单,产品后处理方便,无废水产生	

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OOR} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OOR}' + 3\text{CH}_3\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OOR}' \\ | \\ \text{H} \end{array} \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array} + \begin{array}{c} \text{ROOCH}_3 \\ | \\ \text{ROOCH}_3 \\ | \\ \text{ROOCH}_3 \end{array}$$

精油 + 甲醇 $\xrightarrow{\text{酯交换}}$ 脂肪酸甲酯 $\rightarrow$ 生物柴油
 甘油 $\rightarrow$ 医药、化妆品、1,3-丙二醇等

表 2 酯交换生产消耗的物料平衡 kg

输入		输出	
粗油	1000.0	生物柴油	1000.0
KOH	9.0	工业级甘油(80%)	129.4
甲醇	109.0	硫酸钾(固体—肥料)	10.0
硫酸	7.4		
水	14.0		
总输入	1139.4	总输出	1139.4

表 3 公用工程消耗(每吨生物柴油)

项目	数据
蒸汽(4×10^5 Pa)/kg	190
电(380V/50Hz)/kW·h	10
冷却水(循环, 24℃/32℃)/m ³	45
压缩空气/Nm ³	10

表 4 世界一些国家生物柴油标准对比

项目	澳大利亚	捷克共和国	法国	德国	意大利	瑞典	美国
标准代号	ON C1191	CSN 65 6507	Journal official	DIN E 51606	UNI 10635	SS 155436	ASTM PS 121—99
产品名称	FAME	RME	VOME	FAME	VOME	VOME	FAME
密度(15℃)/g·cm ⁻³	0.85~0.89	0.87~0.90	0.87~0.90	0.875~0.90	0.86~0.90	0.87~0.90	—
粘度(40℃)/mm ² ·s ⁻¹	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	1.9~6.0
馏程(90%)/℃	—	—	<360	—	<360	—	—
闪点/℃	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
冷滤点(CFPP)/℃	0/-15	-5	—	0/-10/-20	—	-5	—
硫含量, %	<0.02	<0.02	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05
100% 焦化值(CCR), %	<0.05	<0.05	—	<0.05	—	—	<0.05
灰分(硫酸盐法), %	<0.02	<0.02	—	<0.03	—	—	<0.02
灰分(氧化物法), %	—	—	—	—	<0.01	<0.01	—
水分/mg·kg ⁻¹	—	<500	<200	<300	<700	<300	<0.05%
总杂质/mg·kg ⁻¹	—	<24	—	<20	—	<20	—
铜片腐蚀(50℃, 3h)/级	—	1	—	1	—	—	<3
十六烷值	>49	>48	>49	>49	—	>48	>40
中和值/mgKOH·g ⁻¹	<0.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.8

2.2 国内技术

国内试验生产小厂所采用的技术路线大都是酯化植物油燃料的生产方法, 见图 3、4。

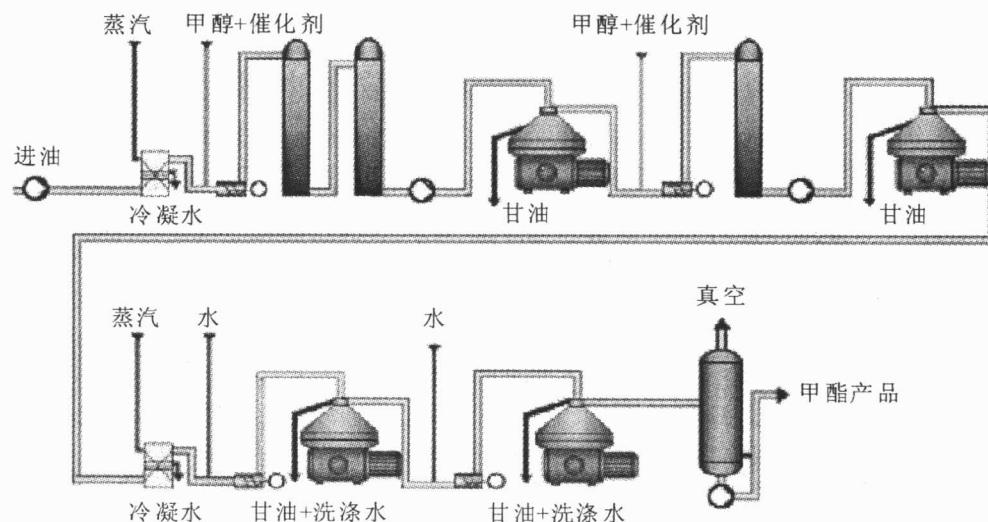


图 3 绵阳三台古杉所采用的工艺

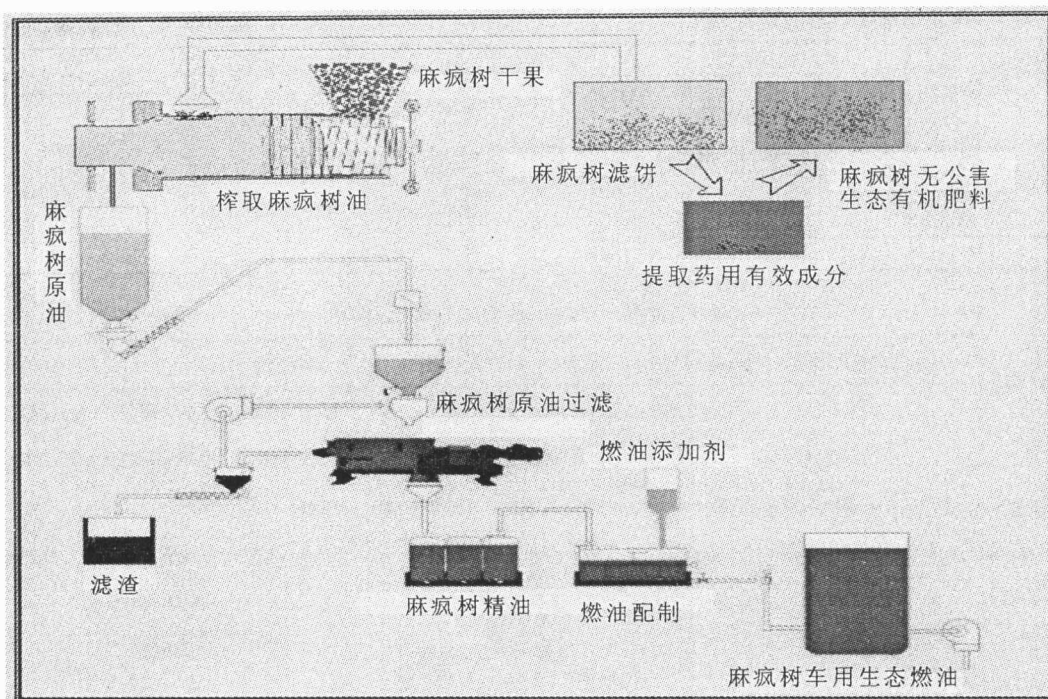


图4 简单的物理方法

3 生物柴油的前期研究工作

南充炼油化工总厂选择的原料为麻疯果,其优点是成本低,含油量高,不与食用油争市场,前景较好。

3.1 实地考察麻疯树资源

滇黔桂川粤琼等地区有 3000 万亩地域适种麻疯树。我省攀西地区目前约有 20 万亩麻疯树野生资源,每年可生产生物柴油 10~20 kt。南充市南部县干燥地区种植过,当时果实未被利用。

3.2 分析麻疯果生物柴油样品

麻疯果油的密度约为 0.9157 g/cm^3 ,凝点 -3.9°C 。其中的油脂分子量较大(麻疯果油含棕榈酸 C_{18} 18.2%,硬脂酸 C_{16} 1.8%,油酸 C_{18} 47.3%,亚油酸 C_{18} 32.7%),粘度较高,挥发性较差,造成发动机喷射效果不佳,不易雾化,燃烧不完全,点火延迟。

3.3 试生产麻疯果生物柴油

南充炼油厂下属的“天府公司”用其试生产的麻疯果提取的生物柴油,进行了榨油试验及 2 次简单的感受性行车试验。

1) 榨油试验

取未除皮的籽果 450 kg,先炒果至 $60\sim 70^\circ\text{C}$,再用老式菜籽榨油机进行榨油,得麻疯果油约 150 kg,即每 3 kg 未去皮果可榨出 1 kg 麻疯果粗油,简单榨油的工艺路线见图 5。

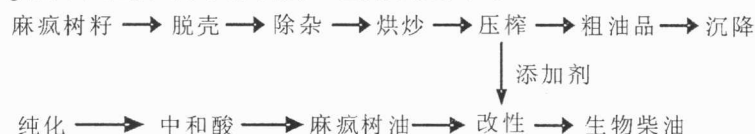


图5 简单榨油的工艺路线

2) 行车试验

选用五十铃货车作为试验用车。

加入适量四川新客隆生物科技实业有限公司的微乳液(包括溶剂、表面活性剂等)。

a) 第一次行车试验

现场榨油后,在新客隆公司指导下加入该公司自制的微乳液,直接加入汽车油箱。

初始行驶发动机声音正常,烟气排量较小,烟气有较浓的油香味,动力性稍差,油耗稍稍高于 0# 柴油。

出成都100 km处,发动机熄火,停车检查,发现油箱里的油粘度很大,流动很差,并含有水,无法继续使用。

经分析,是现场加入的微乳液量不足,搅拌不充分造成。

回来后,对所取的乳化液前后的油样进行了分析:调和前粗油品凝点 -3.9°C 、密度 915.7 kg/m^3 、含水量 0.03% ,水化调和后油品凝点 -0.9°C 、密度 878.6 kg/m^3 、含水量 6.8% 。对水分的分析可以清楚看出,脱水不好,乳化不好。

b)第二次行车试验

8月初又进行了第二次行车试验,用油为新客隆公司提供的生物柴油。试验车行驶 300 km,中途进行了载重试验,试验进行正常,只是爬坡时发动机动力不够。

4 研究方向

目前国外已介入了对麻疯果生物柴油的研发,我们应加快步伐,建设与资源配套的生产线,挖掘麻疯果生物柴油的第一桶金;也可以考虑利用其他原料资源,对菜籽油渣饼资源、大豆油渣饼资源、桐油资源等生产生物柴油;中国石油研发生物柴油目前已走在了地方小厂后面,作为中国最大的燃料油品供应商,要时刻牢记自己的使命,走在前列。

参考文献

- 1 陈放. 麻疯树生物柴油产业发展情况汇报. 四川大学生命科学学院
- 2 中国石油西南油气田天然气研究院. 生物柴油生产技术与产业发展前景调研
- 3 胡宇. 国内外生物柴油开发现状及未来发展. 湖南大学
- 4 蒋祥. 关于利用麻疯果生产生物柴油的专题调查报告. 南充炼油化工总厂
- 5 武汉康赛特工程技术有限公司. 生物柴油生产技术与投资
- 6 鞠庆华. 酯交换法制备生物柴油的研究进展. 南京工业大学化学化工学院
- 7 Madras G, Kolluru C, Kumar R. Fuel, 2004, 83: 2029~2033
- 8 Hoydonckx H E, VosDED, Chavan SA, et al. Topics in Catalysis, 2004, 27: 83~96

炼厂乙烯项目的下游市场及技术发展动向

胡莹梅 罗爱国 李敏

(中国石化武汉分公司,湖北武汉 430082)

摘 要 针对国内正在加紧建设的0.8~1.0 Mt/a乙烯项目,以石脑油和加氢裂化尾油为原料的蒸汽裂解工艺为模式,讨论了裂解产物及衍生物的下游市场,涉及到了化工领域的聚合、有机合成、医药、涂料、溶剂、香料及众多的高附加值化工产品的生产;提出了技术上重视精馏及每种馏分的有效利用,重视相关产品的开发动向及相应的技术的观点。

关键词 乙烯 裂解 $C_1\sim C_9$ 三烯 三苯 化工

乙烯工业被视为一个国家的经济实力的象征,它既是以石油化工为基础,又是下游化工的源头。进入21世纪,我国乙烯需求以10%以上的速度增长,国内相继建立了几套大型的0.8~1.0 Mt/a的乙烯项目,必将带来炼油和化工方面的深刻变化。尤为值得重视的是对乙烯的下游深加工、高附加值产品的技术,衍生物的市场分析,对于我们直接切入当前乙烯工程的核心非常必要。

1 乙烯的裂解技术

进入21世纪,全球乙烯向大规模化、集成方向发展,1.5 Mt/a级别以上的乙烯裂解装置开始出现,国内的新建的乙烯规模也在0.8~1.0 Mt/a。

乙烯的裂解是乙烯工程的开端,也是炼化一体化的枢纽。而原料的选择涉及到重要的技术经济问题,这不仅指原料本身,而且指由此带来的裂解工艺及下游产品的差异。从世界范围看,天然气、石脑油,柴油是三种主要来源。对于国内石化企业,以石脑油为原料,采用蒸汽裂解技术成为首选,作为炼化一体化的核心,加氢裂化尾油也成为重要的原料。此外,催化裂解制乙烯丙烯也是一条途径。

国际上代表性的乙烯裂解炉^[1]有鲁姆斯公司的SRT型炉(I—V系列)和斯通—韦伯斯特公司的USC型裂解炉(包括超选择裂解炉),国内有代表性的CBL(I—VI型系列)裂解炉,由中国石化工程建设公司、北京化工研究院及化工机械研究院共同研制成功,包括0.1 Mt/a、0.15 Mt/a的大型裂解炉,裂解原料为石脑油和加氢裂化尾油。

提高乙烯裂解的能效一直是关注的重点,主要有:

1)延长裂解装置的运行周期的技术。包括进料前脱除二烯烃和炔的工艺;改进裂解炉管、抑制结焦的工艺;陶氏化学等开发的抗垢剂、反应炉管等离子焊接技术。

2)降本增效工艺。DOW化学的乙烷催化脱氢、提高了转化率;UOP的石脑油分离非正构烷烃,大幅提高乙烯产率;EXXON的新型烯烃分离技术;国内洛阳石化工程公司以重油为裂解原料的HCC专利技术,大幅降低原料成本。

3)炼化一体化技术。包括将炼厂气做化工单体原料、加氢裂化尾油做裂解原料;乙烯及化工装置返给炼厂氢气;乙烯裂解组分做化工及燃油生产的优化利用;汽电连产的节支及排放物的减少。

世界最常用的是管式炉裂解法,是将预热到650℃的原料与水蒸汽高温(800℃)反应得到,近来常采用过热蒸汽稀释管式炉裂解、加氢裂解工艺。以过热蒸汽稀释管式炉裂解为例,主要产品是乙烯(30%~40%)、丙烯(10%~20%)、丁二烯(5%)和芳烃(15%)等。此外还有催化裂解,以原油为原料的BASF焦炭流化床裂解则是另一种代表。

按照Lummus的SRT—IV炉,以石脑油和加氢裂化尾油为原料的典型裂解产品分布,并计算出0.8 Mt/a的产品产量,见表1。从表1可以看到,以量排序,产量在0.1 Mt/a以上的产品有:乙烯0.8 Mt/a、甲烷0.47 Mt/a、 $C_6\sim C_8$ 芳烃0.41 Mt/a、丙烯0.36 Mt/a、丁二烯0.14 Mt/a、乙烷0.12 Mt/a、丁烯0.1 Mt/a;产量在0.05~

0.1 Mt/a的产品有 C₃ 0.085 Mt/a、C₆~C₈ 非芳烃0.067 Mt/a。整体看来：产品“三烯”(乙烯、丙烯、丁二烯)和芳烃(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)活性组分占相当比例(见表 2)，加上对 C₃(含各种戊二烯计 45%)、C₉(合成石油树脂+溶剂油)的开发，构成了乙烯下游市场的主体，其余产量高的组分甲烷、乙烷、丁烯通过转化间接制乙烯或丙烯；如以加氢尾油为原料，则乙烯、芳烃收率下降，C₉⁺ 馏分油显著上升。若以丙烷为裂解原料，则乙烯收率大为提高，但 C₃ 及 C₃⁺ 组分收率甚少。

表 1 SRT-IV 型裂解炉的产品收率(0.8 Mt/a 乙烯产能计)

组分	石脑油		加氢裂化尾油
	产品收率, %	产量/kt · a ⁻¹	产品收率, %
氢	0.93	26.8	0.70
甲烷	16.44	469.7	11.31
乙炔	0.57	16.3	0.37
乙烯	28.01	800	24.00
乙烷	4.34	124.0	3.53
MAPD(丙二烯+甲基乙炔)	0.90	25.7	0.58
丙烯	12.65	361.4	13.00
丙烷	0.21	6.0	0.21
丁二烯	4.99	42.6	4.62
丁烯	3.67	104.9	3.89
丁烷	0.14	4.0	0.05
C ₃ 馏分	3.00	85.7	2.73
C ₆ ~C ₈ 非芳烃	2.34	66.9	0.78
C ₆ ~C ₈ 芳烃			
苯	8.07	230	7.63
甲苯	3.65	104.3	2.91
乙苯+二甲苯	1.06	30.3	1.51
苯乙烯	1.50	42.9	0.64
C ₉ 馏分	1.25	35.7	2.66
燃料油	6.28	179.4	18.88

表 2 CBL-IV 型炉技术经济指标主要产品收率 %

原料	加氢裂化尾油	石脑油
乙烯	28.86	30.07~31.37
丙烯	16.05	15.93~16.35
丁二烯	6.25	4.73~5.42
总计	51.16	50.91~52.46

乙烯裂解的重要指标是三烯收率，它们(乙烯、丙烯、丁烯)作为聚合物原料、以及 C₆~C₈ 芳烃(三苯)作为有机化学品的典型用途已为大家熟知、但从表 1 可见，以石脑油为裂解原料产品多达 20 余种，三烯加 C₆~C₈ 芳烃也仅占产率 60% 多，所以对其他的组分，特别是 C₃、C₉ 等的开发；三烯作为聚合单体和/或作为化工中间体的用途等多层面的问题进行全面深入调研，0.8~1.0 Mt/a 乙烯项目无疑是非常重要的。

2 乙烯裂解产品及衍生物

就中国的国情而言，以石脑油做裂解原料是一种现实的选择。随着燃油品质升级以及炼厂清洁化生产程度的加深，国内将兴建更多的加氢裂化装置，采用加氢裂化尾油也是值得推荐的原料。用上述两种原料为裂解原料的裂解产物，可以覆盖 C₁~C₉ 馏分，下面就每种馏分一一分析，展现裂解产品及衍生物的市场及技术开发情况。

2.1 C₁ 馏分

C₁ 馏分即甲烷，甲烷在乙烯裂解产品中占 4%~5%，用它经费托合成可以制燃料油。从化工原料的生产方面看，它可用来生产甲醇、合成气、α-烯烃、聚乙烯、苯乙烯、丙烯酸等，而甲醇是最重要的产品，醋酸则是用甲醇制造的重要有机原料，待工业化的 C₁ 化工包括一步法制二甲醚、甲醇制烯烃 MTO 及 MTP 工艺。这特别适合以天然气中甲烷为原料的开发，全球此方面的生产能力已达 3 Mt/a 以上。

2.2 C₂ 馏分

C₂ 馏分主要是乙烷、乙烯,尤其是乙烯,占据裂解产物的最大份额,构成了乙烯工业的基础。

2.2.1 乙烷

乙烷本身没有太大的价值,但乙烷通过氧化脱氢可制乙烯和醋酸。20 世纪 70 年代 Union Carbide 和 Phillips 石油公司首次进行了乙烷制乙烯工艺示范,而乙烷制醋酸工艺已在 21 世纪沙特应用,DOW 化学公司和 Snamprogetti 联合开发具有竞争力的乙烯制苯乙烯工艺,采用的是其拥有专利技术的含贵金属的催化剂。

2.2.2 乙烯

乙烯是大宗化学化工的原料,可广泛用于树脂合成、纤维、有机化学品(化工产品中间体)领域,典型有如下 4 个方面。

1) 乙烯聚合(聚乙烯)

乙烯聚合生产聚乙烯等材料已有数 10 年的历史,乙烯单体在催化剂的作用下可生产大宗的聚乙烯树脂及纤维,控制不同工艺条件、选用不同的催化剂,可生产 HDPE(高密度聚乙烯)、LDPE(低密度聚乙烯)、LLDPE(线性低密度聚乙烯)等几大类多牌号的产品。除了传统的齐格纳催化剂、茂金属催化剂在聚乙烯上的使用产生了能满足特殊用途的线性聚乙烯。此外在聚合过程中通过加入少量其他单体(如丁烯、己烯)可改善聚乙烯的性能、生产多种聚乙烯专用料和特殊材料。从现在的发展来看,聚乙烯已广泛用于吹塑、注塑、挤出、薄膜、涂覆、电线电缆等领域。

聚乙烯新产品有高强度、超高强度聚乙烯、茂金属聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚乙烯三元共聚体、高空隙率薄膜料。

代表性的有 BASSELL 公司的 spherilene 工艺、BP 公司的 innovene 工艺,两者皆为气相法,前者采用双反应器生产双峰产品;后者用铬催化剂生产窄分子分布的产品。其它如 CHERVON-PHILIPS 的 LPE 工艺,可生产宽窄分子分布的线性产品,一次转化率也在 97% 以上。EXXON 美孚公司管式和釜式反应工艺,可生产均聚 LDPE 和乙烯-醋酸乙烯共聚物 EVA。

乙烯单体(占少量)还可与丙烯共聚,生产性能优异的共聚聚丙烯产品。主要包括抗冲、无规共聚丙烯,它们与均聚聚丙烯构成了聚丙烯树脂系列。生活中,用无规共聚聚丙烯可生产色泽明艳的 PPR 管,它是现代建筑给排水工程的新型替代材料,而抗冲共聚聚丙烯则具有优秀的力学性能,这些都是均聚聚丙烯没有的。

2) 合成中间体和/或化工产品

乙烯在有氧的环境直接氧化生成环氧乙烷(EO),环氧乙烷是一种非离子表面活性剂,还可生产二乙二醇、三乙二醇;聚乙二醇、醇醚和乙醇胺;

环氧乙烷(EO)可转化为乙二醇,而乙二醇生产对苯二甲酸\进而生产聚酯纤维的重要原料,乙二醇还可作为汽车防冻剂;

乙烯、醋酸和水在贵金属的作用下。生成重要的醋酸乙烯酯。后者的聚合物主要用于油漆、粘合剂和涂料。

3) 齐聚反应

乙烯在三乙基铝存在下反应,通过控制“链增长”,产生 C₄~C₃₀ 内的系列 α -烯烃,它们又是多种合成和聚合反应的原料。

α -烯烃用来生产洗涤剂醇及多种衍生物,这些表面活性剂是清洗剂等日化品的主要原料;

各种链长的 α -烯烃可作为单体再聚合,或作为聚合添加组分。如壳牌公司使用丁烯-1 生产聚丁烯-1、葵烯-1 的聚合物,它们是高性能的润滑油,可用于飞机和军事领域;

乙烯齐聚反应工艺代表性的有 Amoco、Chevron 和 Shell 公司的技术。

4) 直接转化

乙烯还可以在(贵金属催化剂)的作用下直接转化为大宗的化学基础料,如乙醛、乙醇、氯乙烷、丙酮等。

2.3 C₃ 馏分