

PetroChina
中国 石油

四新技术 **与** 实用技术汇编

2003 中国石化炼油与销售分公司



《四新技术与实用技术汇编》

编辑委员会

主任: 蔺爱国

副主任: 戴 鑑 李石新

委员: 邢颖春 李信伟 刘 伟 王子君 张 彦
刘北松 赵 亮 刘林洋 谈俊杰 孟 伟
李 新 周 玲 朱天榆 朱锦智 王春生

主编: 邢颖春 王子君

编辑: 张 彦 周 玲 朱天榆

四新技术与实用技术汇编

(内部资料)

*

中国石油炼油与销售分公司

《四新技术与实用技术汇编》

编辑委员会

*

2003年8月
2003年12月印刷

前 言

当今，经济全球化以科学技术的迅猛发展为动力，推动全球范围内进行经济调整，随着科技进步的日新月异，以经济为基础，科技为先导的综合实力竞争更为激烈。为此，中国石油炼油与销售分公司炼油技术工作，始终坚持依靠科技进步、提高经济效益，围绕生产经营深化技术管理，不断推广应用新技术、新工艺、新设备、新材料，经济技术指标水平不断提高，开工周期进一步延长，经济效益稳步提高。技术进步为提高炼油业务竞争能力、盈利能力和抗风险能力提供了重要保障。

为总结股份公司成立以来炼油企业应用“四新技术”情况，进一步加强技术管理，大力促进技术进步，优化用好现有成熟、适用技术，学习和引进国内外先进技术，消除生产“瓶颈”，优化资源，增产高附加值产品，促进产品质量升级，提升现有装置和设备的技术水平，炼油与销售分公司组织编制了《四新技术与实用技术汇编》，力求抛砖引玉进一步促进各炼油企业推广应用四新技术与实用技术的工作。

《四新技术与实用技术汇编》收集了有关炼油企业的 60 多篇论文、报告，内容较为丰富，希望为广大炼油工程技术人员提供有益的借鉴和参考，为提高全系统炼油技术水平发挥积极作用。

在编辑《四新技术与实用技术汇编》过程中，我们力求完善，但论文内容较多，涉及面较广，来稿水平不一，编者水平有限，难免会有不妥之处，希望广大读者提出宝贵意见。

本汇编的论文征集得到各炼油企业的积极响应，编辑出版得到中国石油炼油与销售分公司领导的关心和乌鲁木齐石化分公司的大力支持，在此表示衷心感谢！

《四新技术与实用技术汇编》编委会

二〇〇三年十一月

目 录

第一部分 四新技术

工艺类

1. 克拉玛依催化裂化反再系统技术改造..... (1)
2. 稀土助燃剂的工业应用..... (8)
3. 脱钙技术研究报告..... (17)
4. 重整汽油抽提蒸馏分离苯技术工业应用..... (24)
5. 转硫、脱氮、助燃催化剂 FP-DSN 的工业应用..... (33)
6. 大型高速电脱盐技术工业应用..... (41)
7. CPP 工业化试验研究..... (49)
8. 应用 MCI—降凝工艺技术生产清洁低凝柴油..... (56)
9. 多产液化气 and 柴油技术 (MGD) 的应用..... (61)
10. 中压加氢改质技术的工业应用..... (65)
11. 大庆炼化公司凝结水除油技术的应用..... (71)
12. 抽提溶剂再生新工艺的运用..... (75)
13. 生产清洁汽油的几项技术..... (79)
14. 直馏汽油芳构化技术..... (83)

新型三剂类

15. LHA-28 催化剂在重油催化裂化装置上的工业应用..... (86)
16. 乌鲁木齐石化公司 LBO-16 降烯烃催化剂应用..... (93)
17. YX-98B 阻垢剂在加氢裂化装置上的应用..... (100)
18. 延迟焦化加热炉阻焦剂工业试验及应用..... (103)
19. 兰州石化公司 LBO-16 催化剂开发..... (106)
20. 兰州石化公司石化研究院 LBO-12 降烯烃催化剂开发及应用..... (113)

机械设备类

21. 润滑油型减压塔塔盘更换涂料技术改造..... (124)

环境保护类（三废处理）

22. 硫磺尾气回收工程..... (127)
23. 提升式微孔曝气器在炼油污水生化处理中的应用..... (130)
24. 炼油污水回用深度处理研究..... (133)

仪表、电气专业类

25. 变频器“一带多”技术的应用及评价..... (140)
26. 无模型控制系统在加热炉温度控制上的应用..... (144)

第二部分 实用技术

工艺类

27. 合理利用蒸馏常四线增产柴油技术改造..... (149)
28. 芳烃抽提与催化裂化热联合工业应用..... (153)
29. 重油催化裂化（RFCC）装置防结焦、长周期运行因素分析及措施..... (156)
30. 南蒸馏-减粘联合装置节能优化组合工艺..... (160)
31. 改性沥青的研究与生产..... (164)
32. 重油催化裂化装置提升管结焦原因分析及防治..... (173)
33. 玉门油田分公司炼化总厂实用技术的应用..... (177)
34. 保证催化裂化装置长周期运行的技术措施..... (189)
35. 高频电场磁化技术在水处理中的应用..... (195)
37. 一器三剂精制、改制、降凝联合工艺..... (197)
37. 芳烃抽提装置溶剂品质问题的解决及长周期运行..... (202)
38. 过滤器法再生环丁砜萃取溶剂..... (207)
39. 胺净化技术..... (211)
40. 纤维膜脱硫醇技术..... (213)

环保、节能、节水类

- 41. 污水回收再利用技术..... (214)
- 42. 炼油厂节能降耗的几项措施..... (216)
- 43. 呼和浩特石化公司多种途径、分级控制、实行污水、环保达标..... (221)
- 44. 炼厂低温余热利用..... (230)

新型三剂类

- 45. 乌鲁木齐石化公司降烯烃催化剂LBO-12的工业应用..... (237)
- 46. 洛阳石化公司 LBO-16 降烯烃催化剂工业应用..... (244)
- 47. 哈尔滨石化公司 LBO-16 催化剂降烯烃催化剂工业应用..... (250)
- 48. 兰州石化公司 LBO-16 降烯烃催化剂工业应用..... (258)
- 49. 锦西石化公司 LBO-16 降烯烃催化剂工业应用..... (266)
- 50. 大连石化公司 LBO-16 降烯烃催化剂工业应用..... (270)
- 51. 新型抗静电剂 T-1502 在 3[#]喷气燃料生产中的应用..... (277)

机械设备类

- 52. 旋转阀在炼油化工装置中的应用..... (281)
- 53. 干气密封在循环氢压缩机上的应用..... (285)
- 54. 火炬气回收系统卷帘干式燃气柜技术总结..... (289)

仪表、电气类

- 55. 变频调速器在机泵上的应用..... (292)
- 56. 总线控制系统和伺服液位计在储罐中的应用..... (296)
- 57. ESD 在呼石化公司四机组上的应用..... (300)

克拉玛依催化裂化反再系统技术改造

克拉玛依石化公司

1、项目背景

克拉玛依石化公司现有原油加工能力 350 万吨/年。近年来的装置建设指导思想是提高加工深度和产品质量档次，使全厂的配套加工能力逐步趋于完善，产品结构也更合理，但由于某些历史原因造成渣油的加工深度和产品结构不理想，影响全厂整体经济效益的提高。对 50 万吨/年催化裂化装置进行改造是解决这一问题的最佳途径。主要理由为以下几个方面：

克拉玛依石化厂 50 万吨/年催化裂化装置于 1994 年建成投产，1996 年 6 月开始掺炼渣油，掺渣油比 4%~6%，1998 年 9 月增加外取热器，掺渣比提高至 20%。每年催化裂化装置加工渣油最大量为 15 万吨。以前，克石化厂的渣油有很大一部分用于油田热采烧锅炉，油田热采消耗渣油最高曾达到 59 万吨/年，随着克拉玛依油田天然气产量的日益提高，1997 年管理局开始实施“以气顶油”工程，热采消耗渣油逐年减少，目前消耗量为 15 万吨/年，将来油田烧渣油量还将进一步减少，这样就有大量的渣油富余。催化装置通过技术改造、提高掺渣比，大大提高了加工渣油的能力。如果催化装置规模扩大到 80 万吨/年，掺渣比提高到 40%，加工渣油量可达 32 万吨/年，这就基本上解决了克石化公司渣油富余的问题。

克拉玛依石化公司加工渣油的装置主要有 50 万吨/年催化装置和 30 万吨/年的焦化装置，焦化装置的进料组成为 14.7 万吨脱油沥青，5.5 万吨稠油渣油，9.8 万吨的稀油渣油，虽然焦化装置能“吃”掉近 15.3 万吨的渣油，但由于渣油组成及金属含量的关系，焦炭质量很难提高，同时焦化装置的汽油、柴油质量与催化装置的产品质量相比相差较远。渣油进催化装置比进入焦化装置每吨可提高效益 200 元。渣油尽可能多的通过催化裂化装置加工，其效益远优于通过焦化装置加工的效益，因此，从最优的渣油加工手段及进一步实现重油转化的途径来看，改造催化裂化装置是相当必要的。

本次改造引进和采用了国外的最新技术降低了干气和焦炭的生成，产品产率更为合理，从而使反应器、再生器、分馏塔及主风机主体设备尺寸不变，装置的加工量可由 50 万吨/年提高到 80 万吨/年，掺渣比可由 20%提高到 40%，充分挖掘现有设备的潜力，以使装置发挥最大的经济效益。

克拉玛依石化公司若按 250 万吨/年(100 万吨稠油和 150 万吨稀油)加工量的安排生产，有 28.5 万吨/年稀油渣油，除焦化和催化加工外，还余 3.70 万吨/年燃料油作为低价格产品出厂。经对 50 万吨/年催化裂化装置改造后，消除了燃料油作为产品出厂，使其焦化和催化装置加工原料更趋于合理。催化装置通过技术改造由 50 万吨/年催化裂化装置改造到 80 万吨/年，不但将原来进入焦化装置的 9.8 万吨稀油渣油作为催化原料，减少了质量差、附加值低的石油焦产量，而且还消化了改造前由于装置能力的限制而不能加工的作为燃料油出厂的 3.7 万吨稀油渣油，将全部渣油在厂内消化，真正实现了无渣油出厂。同时还未达到经济规模、能耗较高的 20 万吨/年蜡油催化装置暂时停用，以利于节能降耗。

1998 年 7 月份在再生器顶、三旋、烟道等部位发现裂纹，且裂纹主要集中在焊缝区和热影响区，分析原因为应力腐蚀开裂。由于掺炼减压渣油和焦化蜡油，原料中的氮含量较高，使得催化烟气中 NO_x 的浓度大大高于加工蜡油时的浓度，同时器壁温度较低，低于烟气的露点温度，从而形成露点腐蚀。为解决这一问题曾对再生器、三旋及烟道进行保温，但由于壁温随季节变化较大，保温厚度需要随季节的变化而变化，每年对保温投入的人力、物力、财力都很大，且气温突然升高时，

器壁极易出现超温现象，因此只有把器壁材料更换为对 NO₃-不敏感的材质（20R），同时减薄衬里厚度从而提高器壁温度，才能彻底解决器壁应力腐蚀开裂的问题，从根本上消除安全隐患。

综上所述，克石化厂 50 万吨/年催化裂化装置的改造是非常必要的，不仅对于保证催化裂化装置的安全生产、优化加工流程、提高全厂整体经济效益有重要意义。而且对于配合油田加快“以气顶油”的步伐，降低稠油热采成本，开辟天然气市场，提高天然气生产和销售的效益，进而提高全油田公司的整体效益都有重要的意义。

我公司 50 万吨/年的催化装置原由北京设计院设计，为了便于装置改造，本次改造于 1999 年 10 月份向北京设计院(BDI)提出改造咨询，在第一版的可行性研究报告中 BDI 提出的方案是：更换再生器筒体及两器内构件，以及烟道、三旋、主风机、烟机和气压机，改造投资为 1.1 亿元，改造时间最少 3 个月。由于装置是全公司物料平衡的核心，担负了很重的生产任务，受检修时间的限制，三个月的改造期是不可能，大面积的更换设备也是不现实。根据今年的生产形势，此次改造只能成功不能失败，否则全年的生产任务无法完成。通过评审，公司认为 BDI 提出的改造方案不能满足我们的要求。为此公司再次向北京设计院、洛阳设计院和美国 UOP 公司发出了改造招标书，改造的首要条件是，工期控制在 45 天内完成，装置的主体设备不作大的改动，同时要使加工能力达到 80 万吨/年，掺炼减压渣油 38.5%。

2000 年 5 月份，公司对 BDI、中石化洛阳设计院、美国 UOP 公司的改造方案进行公开选评，结合我公司的实际情况，根据改造的可行性和效益最大化的原则，最大限度地提高装置的技术水平，通过议标并报炼销分公司，确定选用 UOP 技术对反-再系统进行改造，由中石化北京设计院负责总体的工程设计。

2000 年 9 月 24 日通过了炼油与销售分公司组织可行性研究报告审查，9 月 27 日我公司成立了改造小组，北京设计院和 UOP 公司的设计人员于 9 月 30 日到克拉玛依，经过 10 天预谈判，基本确定了装置改造的技术方案，然后在新疆油田公司相关部门的支持下(当时我公司隶属新疆油田公司)，双方签署了商务合同。2001 年 3 月在 UOP 公司三方召开设计协调会，对图纸进行了详细审查，最终确定了改造方案，交图时间。2001 年 5 月初开始预制，6 月 2 日开始改造，7 月 19 日一次试车成功，8 月装置进行了操作调整并标定。

工程改造总投资 4649 万元。

2、改造内容

表 1 改造的主要内容

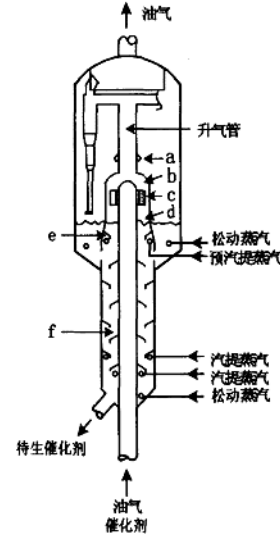
区域	内容	
反应部分	VSS 旋流快分	高效多段汽提段
	优混原料喷嘴	E 型旋风分离器
	BWJ 油浆喷嘴	预提升喷头
再生部分	更换主风分布环	更换二密风分布环
	更换一段稀相管（原设计图）	改稀相管出口粗旋快分为 T 型快分
	E 型旋风分离器	更换循环斜管
	更换再生斜管	更换再生去三旋烟道
	更换三旋	割除烟气流量测量文丘里管
机泵	更换、新增 9 台	改造、调整 13 台
冷换	更换、新增 18 台	改造、调整 15 台
管道	更换、新增 7300m	

VSS (Voxtex separation system 涡流分离系统) 技术是 UOP 公司的专利技术, 是目前世界上最先进的提升管出口快分技术之一。如图所示, VSS 由提升管终端分离设备 (涡流室、离心臂、预汽提挡板)、旋分器、高效汽提挡板组成。反应油气与催化剂从提升管顶部经快分出口 (离心臂) 进入涡流室, 大部分催化剂在此与反应油气分离, 并经预汽提段汽提后进入高效汽提段, 其余催化剂随油气经 VSS 升气管直接进入 3 组单级 EMTROL 旋分器; 油气经旋分器与催化剂分离后进入内集气室, 通过大油气管道去分馏塔。而回收的催化剂经旋分器料腿、重锤式翼阀进入沉降器底部后, 再经涡流室下部窗口进入高效汽提段, 进入汽提段的催化剂与汽提蒸汽进行逆流接触, 然后再经待生斜管进再生器烧焦再生。

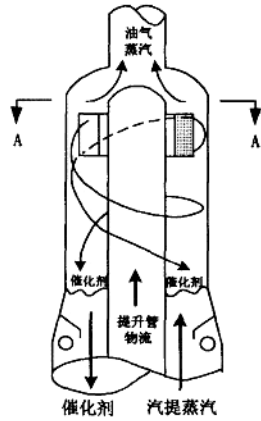
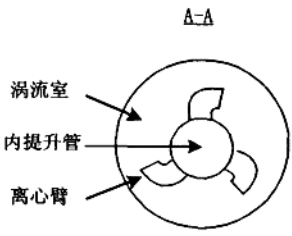
VSS 涡流室通过其上部的升气管直接与 3 组单级旋分器相连, 这样就把反应油气的停留空间从整个沉降器缩小到涡流室及升气管内, 有效提高了反应油气的流速, 使反应油气在沉降器中的停留时间由原来的 27 秒缩短到 3 秒, 大大减少了反应油气与所携带少量催化剂的接触时间, 进一步减少了二次裂化反应的发生, 能够有效的降低生焦率和瓦斯产率。该技术使反应油气的分离效率高 98%, 仅有 2% 的油气被催化剂经单级旋分器带入沉降器内, 从而极大地缓解了沉降器结焦问题的发生, 沉降器内可以作到不结焦, 避免了生产隐患的发生。

特殊设计的高效汽提段具有良好的汽提效果, 可降低干气及焦炭产率。该技术通过提高沉降器催化剂料位, 增加催化剂密度; 采用特殊型式的汽提挡板, 合理布置汽提蒸汽环管, 以改变催化剂在汽提段的流化状态, 使蒸汽可以与催化剂进行充分地逆流接触, 很好地汽提出催化剂中所携带的油气, 达到良好的汽提效果。

在汽提段最上部设置了预汽提挡板, 其作用是利用预汽提蒸汽对从涡流室来的催化剂进行一次快速预汽提, 这样可有效降低进入汽提段的催化剂所携带的油气质, 不但可减轻汽提段的负荷, 而且对减少生焦十分有利。



a- 平衡管; b-涡流室; c-离心臂;
d-催化剂床层; e-预汽提挡板; f-汽提段



在沉降器顶部仍保留了均匀分配的防焦蒸汽，保证气体在沉降器顶部处于自上而下的流动状态，保证从料腿带出的油气无法上升到沉降器顶部，有效地避免了这部分油气停留到沉降器顶部而产生结焦。

在升气管下端还设置了平衡管，由于升气管内高速流动气流的“汽抽”作用，使沉降器空间里的防焦蒸汽及 10%左右的汽提蒸汽一起携带着从料腿中溢出的油气由平衡管被吸入升气管内，有效地回收了被催化剂带走的油气，不但减少了油气损失，而且避免了结焦的形成。

在沉降器过渡段增设松动蒸汽，不但可改善该区域的催化剂流化状态，防止死区的出现，确保旋分器回收的催化剂能畅通地经涡流室下部窗口进入汽提段，而且也可汽提出该部分催化剂所携带的少量油气，减轻高效汽提段的负荷。

从表 1 可以看出，反应器、再生器的壳体利旧，内部构件均进行了更换；分馏、吸收-稳定塔、容器利旧，冷换增加及调整较多，管道施工量大。采用 UOP 技术由于生焦率、干气产率很低，吸收塔能够满足要求，主风机、气压机利旧，大幅度节省了投资，缩短了施工时间，使这次改造可以按计划进行。

3、改造标定

本装置进料方式为管道掺渣，渣油从系统引入与蜡油合进原料泵入口。UOP 认为管道掺渣没有罐内调和均匀，在标定期间一旦发生扰动将影响标定结果，为确保标定期间运行平稳，改管道掺渣为罐内调和，生产运行处调配出 5000M³ 混合原料。在日常生产时，该装置已经实现了加工量 100 吨/小时，掺渣 38.5% 的目标，为确保 36 小时的标定时间，双方认可 95 吨/小时进行标定。

(1) 原料性质

按照设计原料性质，残碳为 4.2 时加工量应为 95 吨/小时；若残碳在 3.7 则加工量应为 100 吨/小时。调和原料的依据是渣油占原料的比例为 38.5%，原料残碳比设计值低 0.4，设计原料比标定原料重。

表 2 原料性质与设计对照

分析项目	密度 kg/m ³	粘度 mm ² /s	残碳 %	水份 %	S PPm	N PPm	F ₁ PPm	N ₁ PPm	C ₁ PPm	V PPm	Na PPm	C ₂ PPm	减压馏程 °C					
													HK	10%	30%	50%	70%	85%
实测值	889.6	11.7	3.83	0.24	1325	1836	6.18	5.47	0.031	0.161	<5	14.3	192	270	367	423	483	546
设计值	896.5		4.23		1000			6.5		0.1			218	350	406	468	556	

(2) 保证项目总结

从表 3 可以看出，标定实验的结果都达到了 UOP 保证项目的目标值，两器自然跑损量很低，瓦斯产率低。

表 3 标定结果与保证项目

项目	标定实验			混合进料 95 吨/小时的保证值
	#1	#2	#3	
总液收	88.8	88.3	88.0	>86.5%
干气	1.78	1.97	1.73	<2.5%
油浆灰份	0.102	0.101	0.117	<0.35%
烟气中催化剂跑损	13.0	9.3	10.1	<33.25kg/h

(3) 标定情况

表 4 产品分布

项 目	原料	渣油	瓦斯	液化气	汽油	柴油	焦炭	油浆
流量 T/H	95.00	36.60	1.87	10.92	34.21	39.09	6.39	2.51
百分比%	100	38.5	1.97	11.5	36.01	41.15	6.73	2.64

从表 4 可以看出总液收达到 88.66%，高出总公司达标指标 87.7%（查表）近 1%，液收显著增高，在反应温度 504 度情况下瓦斯产率仍然很低，说明 VSS 系统减少二次裂化的效果很好。相应的增加了富气分子量，提高了气压机的压缩能力。

生焦率低，说明优混喷嘴、高效多段汽提、VSS 等技术共同作用的结果。H/C 由改造前的 15 降到 5.2，表明待生催化剂吸附焦大幅度降低，也有利于大剂油比操作。

汽油中辛烷值 RON 达到 92.4，烯烃含量与改造前相当，诱导期合格；采用柴油方案，汽油干点低，柴油初馏点低，但是基本脱空，说明分馏塔中上部有较高的分离效率；油浆有 5%的柴油组分，主要是由于为防止结焦，塔底油浆温度控制较低。

干气由于收率大幅度降低，流量比扩量前要小的多，吸收负荷反而减少，因而干气品质较好。液化气中丙烯含量（体积）比改造前增加约 10%，主要是氢转移反应大幅度减少。丰富了后路化工装置的原料。

表 5 主要操作条件

操作条件	改造前	改造后
反应压力, Kpa	130	130
再生压力, Kpa	155	157
反应温度, °C	495	504
沉降器稀相温度, °C	493	410
再生温度, °C	695	705
主风总流量, Nm ³ /h	62000	80000
盘管产汽量, t/h	67.6	65
新鲜进料量, t/h	70	95
渣油 t/h	22	36.6
新鲜进料预热温度, °C	250	260
油浆回炼量, t/h	10	5.5
雾化蒸汽量, t/h	1.5	2.2
预提升蒸汽量, t/h	1.0	3.3
汽提蒸汽量, t/h	2.0	1.85
沉降器料位, %		65
沉降器藏量, t	18	70
再生器藏量, t	40	52
平衡剂微反活性, %	65	63
剂油比（对新鲜进料）	6.0	6.6
氢碳比, %	15.0	5.2
油浆固含量, g/L	5.6	1.8

表 6 产品性质

项 目		汽油	柴油	油浆
馏程	HK	45	167.5	207.6
	5%	52	188.5	378.2
	10%	59.5	196	410.7
	30%	74	220.5	446.7
	50%	93	258	467.2
	70%	115.5	300	493.9
	90%	144.5	344	526.5
	95%	152	358	539.3
	干点	166.5		
密度	kg/m ³	718.3	855.6	949.8
硫	PPm	117.6	274.1	
RON		92.6		
MON		79.1		
芳烃	%	12.7		
烯烃	%	51		
诱导期	min	480		
十六烷值			42.3	
色度			10#	
氧化安定性			2.49	
胶质	%		44	
残碳				3.715

项目	氢	甲烷	乙烷	乙烯	丙烯	丙烷	异丁烷	正丁烷	丁烯-1	异丁烯	反丁烯	顺丁烯	异戊烷
干气	28.22	34.93	15.59	20.98	0.07	0.03	0.09	0.03	0.06				
液化气					41.64	9.44	17.22	3.38	6.36	9.93	6.43	4.68	0.91

4、运行情况

(1) 催化剂自然跑损量大会导致烟机运行不下去，而备机负荷远远不够，装置只有停工；反应系统跑损量大导致油浆固体含量超高，尤其是采用这种 VSS 技术，有跑损 30 吨催化剂进入分馏塔的案例，因此，这次改造成败的关键在于反应-再生系统是否跑催化剂。在试车过程中，装剂初期从烟囱来看跑损量较大，与改造前装剂相仿，但是很快转入正常，在转剂以后油浆每 30 分钟取一个观察样，每 4 小时取样分析一次，油浆固含量一直很低在 2G/L 左右。到目前为止，装置经历了一次系统停电，原料泵电缆暴造成局部停电，DCS 稳压电源 2 次掉电 1 小时以上等事故，操作人员按规程处理，都做到了按规程开工，没有发生反-再系统跑催化剂。从我们的操作经验来讲，只要操作得当，UOP 技术的抗事故能力也是比较强的。

(2) UOP 技术含量高，操作难度大。对压力、料位、温度、线速等参数要求严格，刚开工时，操作不平稳，仪表处于调试阶段，反应岗位一个人操作不过来，需要两个人共同操作。大幅度调节参数一般是不允许的，需要精密调节，否则就容易发生连锁反应，导致操作波动，尤其是反应压力波动幅度要尽量的小，防止跑催化剂。

(3) UOP 技术对仪表性能要求高。各个参数要求是真实的，调节能够投自动。不仅要求温度、压力、料位等投自动，各个流量也要投自动，才能使装置处于良好的运行状态，避免误操作导致安全事故。通过 UOP 的仪表专家与炼建公司仪表车间 1 个月的努力调试，装置自控率达到 98%，比改造前提高了 25% 左右。我们体会，装置平稳程度越高，挖潜增效越大。

(4) 改造后装置的流化性能较好。改造前由于循环斜管、外取热上斜管、再生斜管相互夹角 90°，当装置负荷高，催化剂循环量大时，三个斜管抢量，不能正常流化；这次改造移动了循环斜管、再生斜管的位置，三个斜管 120° 均布，消除了这一隐患。

再生斜管改造前有 4 个弯头，流化问题一直困扰着我们，只要调整操作方案，就必须调整斜管的松动蒸汽，反应温度的波动范围 $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ ；改造以后采用立管只有 2 个弯头，通过一个月的摸索调整，斜管流化趋于正常，反应温度波动范围 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内，效果较好。

(5) 对再生器的改造不仅完成了烧焦的任务，而且大幅度降低了再生系统压降。一方面主风机出口压力降低，使主风机达到了设计最大负荷；另一方面，提高了烟机入口压力，从而提高了烟机效率，风量增加了 22%，电机电流只增加 8% 左右，节能效果显著。

(6) 能够适应各种生产方案的要求。开工以来，我们根据生产的需要灵活调整操作方案，采用汽油方案时，生焦量低；采用柴油方案时，由于回炼比大，生焦量会变大一些。但是瓦斯产率都比较低。

5、结论

(1) 克拉玛依石化公司应用 UOP 技术对 50 万吨/年催化反-再系统进行扩量改造，实现了 80 万吨/年，掺渣 38.5% 的生产能力，通过 2.5 个月的生产运行及 8 月底的生产标定，我们认为这次改造是成功的，达到了改造目的。

(2) 装置流化状况良好，油浆固体含量与烟气粉尘含量很低，有利于设备的安全长周期运行。通过实践表明装置具有较好的抗事故能力。

(3) 产品分布得到改善，干气、焦炭产率明显下降，轻质油收率大幅度提高，能够灵活的适应各种加工方案；再生器压降大幅度降低。这样使三机组和气压机的能力得到提升，能够满足扩量的要求。

稀土助燃剂的工业应用

克拉玛依石化公司

1、前言

自美国 Mobil 公司首先在催化裂化再生工艺中添加一氧化碳助燃剂,迄今,国内外广泛使用的都是以铂为活性组分的铂一氧化碳助燃剂^[1](简称铂助剂)。铂属于贵金属,价格昂贵,且面临着世界性的资源短缺,我国主要依靠进口。另外,中外学者都注意到使用铂助剂在降低烟气中一氧化碳含量的同时,NO_x的排放量显著地增加了^[2,3]。而 NO_x除了它所形成的酸雨和烟雾污染人类生存的环境之外,对催化裂化设备腐蚀所造成的损害也日益令人焦急^[4]。

面临铂助剂的上述局面,北京大学另辟蹊径,以我国丰产的稀土元素为主要原料,研制并开发出了兼有助燃、降低 NO_x排放和增加有价值产品收率能力的稀土助燃剂(RE-II)(简称稀土助剂)。该项技术已申请了中国发明专利(申请号 00129260.9)和美国发明专利(申请号 09/826.174),并由黑龙江省肇东市石化总厂组织生产,于 2001 年 7 月至 11 月在中油股份克拉玛依石化分公司的两套流化催化裂化(FCC)装置上进行了工业应用试验。

2 装置概况

I 套催化装置为高低并列式提升管催化裂化装置,设计加工能力为 20 万吨/年,实际加工能力为 25 万吨/年。原料为新疆 0# 原油的减压馏份油、焦化蜡油、丙脱油。

II 套催化装置为同高并列式提升管催化裂化装置,再生器为烧焦罐高速床再生。2001 年 7 月经技术改造后,加工能力为 80 万吨/年。原料为新疆 0# 原油的减压馏份油、焦化蜡油、丙脱油,并掺炼 30%减压渣油。

3 试用过程

本次试验着重考察稀土助剂的 CO 助燃效果、降低 NO_x的能力和对总液收的影响。对比试验用的铂助剂为 5# 铂一氧化碳助燃剂。试验安排如下:

3.1 套催化装置试验共分为四个阶段

第一阶段(2001 年 7 月 26 日至 8 月 2 日)为铂助剂标定阶段。只加铂助剂,每班加铂助剂 2.0Kg;

第二阶段(2001 年 8 月 3 日至 8 月 18 日)为稀土助剂置换铂助剂阶段。停加铂助剂,加稀土助剂,每班加稀土助剂 2.0Kg;

第三阶段(2001 年 8 月 19 日至 8 月 25 日)为稀土助剂标定阶段。继续加稀土助剂,每班加稀土助剂 2.0Kg;

第四阶段(2001 年 8 月 26 日至 11 月 8 日)为稀土助剂继续使用阶段。继续加稀土助剂,每班加稀土助剂 2.0Kg;不定时测定再生器烟气中 O₂、CO 和 NO 的含量数据。

3.2 II 套催化装置试验共分为三个阶段

第一阶段(2001 年 7 月 27 日至 8 月 24 日)为铂助剂标定阶段。只加铂助剂,每班加铂助剂 4.0~8.0Kg;其中(7 月 27 日至 8 月 15 日)铂助剂加入量 4.0Kg/班,(8 月 15 日至 8 月 24 日)铂助剂加入量 8.0Kg/班;

第二阶段(2001 年 8 月 24 日至 9 月 24 日)为稀土助剂置换铂助剂阶段。停加铂助剂,加稀土助剂,每班加稀土助剂 6.0Kg;

第三阶段(2001 年 9 月 24 日至 11 月 7 日)为稀土助剂标定和继续使用阶段。其中(9 月 24 日至

10月19日)每班加稀土助剂8.0Kg, (10月19日至11月7日)每班加稀土助剂6.0Kg。

至2001年11月8日为止, I套催化装置使用稀土助剂正常运行达98天; II套催化装置使用稀土助剂正常运行达76天。目前, 这两套催化装置还在继续使用稀土助剂。

4、试用前后情况对比

稀土助剂试验前后, I套和II套催化装置原料油主要性质分析数据见表1和表2, 主要操作条件见表3和表4。

表1 I套催化装置稀土助剂试验前后原料油分析对比

项目名称	使用铂助剂时 (2001年8月3日)	使用稀土助剂时 (2001年8月25日)
馏程 2% (°C)	189	192
50% (°C)	425	430
90% (°C)	497	507
密度 (kg/m ³)	875.1	868.3
残炭 (%)	0.0774	0.1077
S (ppm)	854.8	824.7
N (ppm)	751.6	736.0
重金属含量 Fe (ppm)	3.4	1.0
Ni (ppm)	0.1	0.1
V (ppm)	0.1	0.2

表2 II套催化装置稀土助剂试验前后原料油分析对比

项目名称	使用铂助剂时 (2001.8.22)	使用稀土助剂时 (2001.11.4)
馏程 2% (°C)	193	192
50% (°C)	418	410
90% (°C)	543	546
粘度 100°C (mm ² /s)	11.39	11.98
密度 (kg/m ³)	891.4	898.7
残炭 (%)	3.57	3.61
S (ppm)	776.7	824.7
N (ppm)	889.1	736.0
重金属含量 Fe (ppm)	4.6	6.9
Ni (ppm)	5.1	3.5
V (ppm)	0.2	1.0

表3 I套催化装置稀土助剂试验前后操作条件对比

项 目	使用铂助剂时 (2001年8月3日)	使用稀土助剂时 (2001年8月25日)
处理量 (吨/时)	24	24
提升管出口温度 (°C)	464	464
预热炉出口温度 (°C)	272	268

回炼比	0.371	0.416
剂油比	4.7	4.6
主风量 (标米 ³ /时)	12000	12000
再生器二密相温度 (°C)	656	655
再生器稀相温度 (°C)	689	688

表 4 II 套催化装置稀土助剂试验前后操作条件对比

项 目	使用铂助剂时 (2001 年 8 月 22 日)	使用稀土助剂时 (2001 年 11 月 4 日)
处理量 (吨/时)	105	101
提升管出口温度 (°C)	497	498
预热炉出口温度 (°C)	250	250
回炼比	0.281	0.283
剂油比	6.1	5.9
主风量 (标米 ³ /时)	79246	77761
再生器二密相温度 (°C)	636	707
再生器稀相温度 (°C)	689	712
烧焦罐出口温度 (°C)	672	691

5、试验结果和讨论

5.1 对一氧化碳的助燃效果

对于一氧化碳助燃效果的评价,可以通过观测再生器稀相床与密相床的温度差,或者烟气出口处与烧焦罐出口处之间的温度差的大小,进行判断。温度差越小,意味着烧焦时不完全燃烧生成的一氧化碳,在再生器的下部燃烧的比例就越大,也即助燃效果就越好。

I 套催化装置稀土助剂试验前后再生器密相和稀相温度情况见表 5。从表 5 可以看出,使用铂助剂时再生器密相温度范围为 634~667°C;稀相温度范围为 676~694°C,稀密相温度差范围为 43~23°C,稀密相温度差平均值为 32.0°C;使用稀土助剂时再生器密相温度范围为 640~655°C;稀相温度范围为 667~687°C,稀密相温度差范围为 36~20°C,稀密相温度差平均值为 28.4°C;使用稀土助剂时比使用铂助剂时,稀密相温度差大约低了 4°C,表明,稀土助剂对一氧化碳的助燃效果比铂助剂要好。

表5 I套催化装置稀土助剂试验前后再生器密相和稀相温度情况比较

日期—时间 (年月日 时:分)	密相温度 (°C)	稀相温度 (°C)	(密—稀) 温差 ΔT (°C)
铂助剂标定阶段(每天 10:00 的数据)			
2001-07-26 10:00	---	---	---
2001-07-27 10:00	634	677	43
2001-07-28 10:00	643	676	36
2001-07-29 10:00	656	690	34
2001-07-30 10:00	661	694	33
2001-07-31 10:00	662	690	28
2001-08-01 10:00	661	684	23
2001-08-02 10:00	667	694	27
稀土助剂标定阶段(每天 10:00 的数据)			
2001-08-19 10:00	642	675	33
2001-08-20 10:00	640	669	29
2001-08-21 10:00	647	667	20
2001-08-22 10:00	655	675	20
2001-08-23 10:00	651	687	36
2001-08-24 10:00	649	677	28
2001-08-25 10:00	651	683	32

5.2 对一氧化碳催化氧化的深度

通过对烟气中一氧化碳含量的分析,可以了解助燃剂对一氧化碳催化氧化的深度。图1和图2分别给出了I套催化装置稀土助剂试验期间,再生器烟气中 O_2 含量和CO含量随时间的变化情况。由图2可见,使用铂助剂时烟气中CO的含量大约为200~300ppm(v/v),随着稀土助剂的使用和替换,烟气中CO的含量明显地呈下降的趋势,直至小于50ppm(v/v)。表6给出了试验各阶段期间,烟气中CO含量随时间变化的具体情况。I套催化装置在铂助剂标定阶段,烟气中CO含量的平均值为158ppm(v/v),最低值和最高值分别为69和320ppm(v/v)。在稀土助剂标定阶段,烟气中CO含量的平均值为168ppm(v/v),最低值和最高值分别为114和350ppm(v/v);与铂助剂标定时相当。但是,当使用稀土助剂90天以后,烟气中CO含量的平均值为52ppm(v/v),最低值和最高值分别为20和154ppm(v/v)。试验结果表明,与使用铂助剂时再生器烟气中CO含量的平均值比较,当使用稀土助剂90天以后,烟气中CO含量下降了67%。

表6 I套和II套催化装置稀土助剂试验各阶段期间再生器烟气CO含量变化

阶段	试验天序(起—止)	日期 (起—止)	烟气中CO含量(ppm)		
			平均值	最低值	最高值
I套催化装置					
Pt 剂标定(取8天)	1—8	2001.07.26 — 08.02	158	69	320
RE 剂标定(取7天)	25—31	2001.08.19 — 08.25	168	114	350