

中国石油化工

——科技信息指南

2001年（下卷）



中国石化出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

中国石油化工科技信息指南. 2001 年(下卷)/刘春生
主编. —北京: 中国石化出版社, 2001
ISBN 7-80164-116-7

I.中... II.刘... III.①石油工业-科技资料-
中国②石油化工-科技资料-中国 IV.TE6-67

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 053284 号

中国石化出版社出版发行

北京市东城区安定门外大街 58 号
邮编: 100011 电话: (010) 84271859
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com.cn
北京中石华光文化有限公司排版
北京精美彩色印刷有限公司印刷
新华书店北京发行所经销

*

889×1194 毫米 16 开本 23.25 印张 8 插页 805 千字
2001 年 7 月第 1 版 2001 年 7 月第 1 次印刷
ISBN 7-80164-116-7/TE·015
定价: 68.00 元

前 言

随着全球经济一体化进程的加快以及我国即将加入 WTO,我国的石油、石化工业在面临着发展机遇的同时,也将经受来自国外大公司竞争的压力和考验。在这样的大背景下,如何加大科研、生产、开发力度,丰富并完善产品的加工工艺和加工手段,尽快掌握石油、石化工业发展所需的国际先进技术,以缩短同国外大公司的差距,就成为了我国石油、石化工业在竞争中求生存、求发展的重要课题之一。

在《中国石油化工——科技信息指南》2001 年下卷的编辑工作中,就读者关心的勘探开发、石油炼制以及企业的信息化网络建设等问题的现状和发展趋势,以及在新产品开发和新技术应用等方面进行了介绍。一些文章还就上述问题同国外大公司存在的差距和不足进行了说明,并在资源利用、节能环保以及吸收借鉴国外经验技术等方面提出了很好的意见和建议。我们希望这些文章能对读者有所启发,更希望对我国石油、石化工业的发展尽到我们微薄的力量。

《中国石油化工——科技信息指南》以突出工程实用性为宗旨,这是我们在编辑工作中一直遵循的原则。实践表明,这一思路得到了广大读者和相关领导同志的大力支持,这就为这本书创造了扎实的生存基础,也是对我们编辑工作最好的回报。

本书的顺利出版,体现了广大读者以及石油、石化行业企事业单位领导同志对我们极大的信任和支持,它不仅凝聚着我们的劳动,更承载着读者的希望。因此,在今后的编辑工作中,我们将再接再厉,不断完善,为使该书最终成为广大读者喜爱的、真正能为企业的生产经营服务的精品图书而不懈努力。

编 者

二〇〇一年七月

目 录

·回顾与展望·

渣油固定床加氢处理(S-RHT)技术开发	韩崇仁 方维平 胡长禄 (1)
延迟焦化在中国炼油工业中的地位和前景	瞿国华 (8)
清洁汽油的新组分及其生产技术	马伯文 (16)
我国乳聚丁苯橡胶生产和应用现状 及未来发展建议	宋力航 (22)
国内外聚乙烯管材的应用	董晓武 (26)

·学术论坛·

-石化篇-

CO ₂ 加氢合成二甲醚 CuO-ZnO/HZSM-5 催化剂的研究	刘志坚 廖建军 李大东 (30)
RFG-YS 降烯烃催化剂在 RFCCU 上的应用	梁凤印 周恩胜 刘垚 (34)
合成异丙苯固定床鼓泡反应器外循环影响研究	李东风 汪展文 曹钢等 (39)
塑料抗静电剂十二烷基二乙醇胺的合成 和反应动力学研究	李 颖 (43)
阿曼及阿曼与胜利混合原油的减压渣油 生产优质建筑沥青试验	于桂莲 张光庆 姚德宏 (49)
用重油裂解制乙烯技术优化大庆油加工方案	崔中强 (52)
低不饱和度聚醚多元醇研究进展	黎 松 (56)
PX 改 MX 装置循环氢压缩机利旧分析计算	张 哲 (61)
液态烃脱硫装置反抽提工艺的研究开发	陆 琦 张 琦 王庆元 (65)
伊朗原油基础油试制抗磨液压油	杨明桂 王 平 张永新 (68)
沸石分子筛催化合成异丙苯工艺研究	姜昌权 (71)

粉料造粒及风送系统工艺与性能分析	章治平 (105)
油浆固液静电分离设备研究与改进	马 俊 (108)
烯烃分离技术的节能降耗研究	韩 飞 韩 钢 (112)
醋酸乙烯酯催化合成过程中的模型研究	徐惠富 文 忠 钱 锋 (117)
丙烯聚合过程熔融指数预报	李春富 王桂增 徐博文 (120)
800kt/a 加氢裂化装置全流程 仿真培训系统数学模型	杨德明 王洪元 林西平 (124)
催化装置富气压缩机防喘振控制	谢舜敏 (126)
PK101 液、气控制系统工作原理	吴 荐 轶 (130)
变频调速技术在富气压缩机上的应用	张长清 (133)
石蜡成型 1 号、2 号冷冻机自动控制系统改造	陆文杰 (136)
间歇反应釜的温度控制	季怀新 (139)
炼化企业供应链管理解决方案	王 群 (141)
多机组在线状态监测网络系统	肖 梅 唐文明 (144)
石化企业网络中 VLAN 的设计	张政宇 (147)
外加电流阴极保护远程监控系统的研究开发和应用	傅峻松 熊信勇 (150)
SW-CIMIO 在沧州炼油厂的应用	吴志环 周德营 (152)
光纤主干网络的建设及其应用	吴云喜 (155)
催化气压机组 3200kW 主电机启动技术分析	徐 明 (157)
催化重整装置的氯腐蚀及防治	姚金森 (160)

透平转子叶片缺陷现场检测方法的研究

..... 赵 勇(162)

高温冷凝水回收装置理论和应用研究

..... 陈贵军(165)

— 油田篇 —

井间电磁(EM)成像测井技术的应用研究

..... 曾文冲 陈序三 赵文杰(169)

DQ-60P 顶部驱动钻井装置的研制与应用

..... 沈泽俊 李金祥 马家骥(175)

利用录井资料进行油气层的静态和动态产能评价

..... 曾亿山 卢德唐 孔祥言(178)

乙烯基磺酸聚合物钻井液在中原油田的应用

..... 王中华 杨小华(183)

提高薄层测井资料解释分辨率的新方法研究

..... 施振飞 许海萍 程雪莲(187)

孤东 3 号联合站节能降耗改造配套技术

..... 张 建 纪国庆(191)

低阻油层的识别与判断

..... 陈景萍(195)

苏皖中古生界采集方法探讨

..... 杨雁清 陈中魁(198)

江苏盐城地区天然气井钻井井壁稳定分析及

井身结构探讨..... 张宗林 卢春阳 程远方(233)

石油管粘扣机理、分类要点、形象特征及

影响因素的研究..... 张 毅 陈建初 赵 鹏(238)

整体烧结金属纤维筛管——Ⅲ型防砂技术

在杜家台油田 229 块的应用..... 柳文国(245)

油藏三维地质建模在油田开发中的应用

..... 滕俊华 韩智颖 朱庆忠(247)

逐层关闭法开采在提高油田采收率中的应用

..... 呼舜兴 侯平舒 张会欣(250)

油气井流量、持率测量技术现状

..... 钟兴福 侯云福(252)

提高稠油蒸汽吞吐效果的两种工艺

技术比较研究..... 张小波 刘志良(254)

酸化、压裂施工中的精细过滤技术

..... 张光平(255)

稠油、超稠油高温长效监测技术

..... 赵业卫(258)

中原油田重点采油工艺技术现状及发展方向探讨

..... 苏建政 许有吉 张延风(262)

LNG 生产工艺综述

..... 贺星耀 张会欣(267)

钢骨架增强塑料复合管在油田

地面管线防腐中的应用..... 沈中华 韩吉春(269)

·技术交流·

E-9 复水器换热铜管泄漏原因分析

..... 郑宇礼 朱自勇 于印亭等(271)

乙烯裂解自动清渣过滤器的研制及应用

..... 周选民 张 骥 李凤先(274)

DJ 系列塔板——新一代大通量高效塔板

..... 俞晓梅 姚克俭 祝铃钰(276)

再沸器与塔直连管道应力分析探讨

..... 李中央(279)

TEM 法管道腐蚀检测中的几个问题

..... 李永年 尚 兵 李晓松(281)

新型燃烧器在燃油锅炉的应用

..... 欧阳子璿(283)

Ⅱ套加氢精制装置新氢压缩机的技术改造

..... 张世宏 周传儒 管卫东(286)

催化裂化原料油喷嘴的安装与操作技巧

..... 蔡 升 杨建国(288)

余热发电及其电气系统的特殊性

..... 杨 帆(290)

不锈钢在石油石化工业中的应用

..... 张 震(294)

提高油品罐区安全性的几项措施

..... 任立欣 徐永发 杨利刚(299)

焊接 H 型钢变形控制、焊后矫正及效率的提高

..... 周继恩(301)

表面工程技术在乙烯装置生产中的应用

..... 李才付(304)

两相流管线振动分析..... 刘清玉(306)

·专题报道·

名牌创新战略的决策与实施

——记中国石化长城润滑油集团有限公司

..... 孙毓霜(308)

燕化合成橡胶工业的回顾与展望

..... 冯志豪(312)

依托科技优势,为石油石化行业作出突出贡献

——记中国冶金地质勘查工程总局地球物理勘查院

..... 刘三洋(315)

·企业分类·

一 中国石油化工集团公司所属单位

中国石化长城润滑油集团有限公司..... 封面

胜利石油管理局测井公司·····(拉折3)	胜利油田胜利设计科技开发公司·····(84)
安徽石油勘探开发公司·····(拉折4)	中国石化西北石油局规划设计研究院·····(85)
北京石油分公司·····(扉2)	辽河油田钻采工艺研究院仪器仪表所·····(86)
中原油田销售公司·····(扉3)	辽河石油勘探局工程技术研究院·····(87)
北京燕山分公司炼油厂·····(扉4~5)	中原油田分公司采油工程技术研究院·····(88)
中国石化集团第二建设公司·····(扉9)	中国石油渗流流体力学研究所·····(89)
齐鲁石化公司橡胶厂·····(扉10)	镇海炼化化工股份有限公司研究中心·····(90)
齐鲁石化公司催化剂厂·····(扉11)	上海石化科技开发公司·····(91)
塔里木胜利钻井公司·····(扉13)	天津石化机械研究所·····(92)
金陵石油化工有限公司烷基苯厂·····(扉14)	精馏技术国家工程研究中心·····(93)
中国石化上海高桥分公司·····(扉16)	上海设备失效分析及预防研究中心·····(94)
北京燕化公司聚酯事业部·····(74)	南京设备失效分析及预防研究中心·····(95)
北京燕化公司合成橡胶事业部·····(75)	合肥设备失效分析及预防研究中心·····(96)
北京燕化公司树脂应用研究所·····(76~77)	中国航空动力控制系统研究所·····(97)
北京燕化公司燕山仿真培训中心·····(78)	浙江温州菲德石化机械研究所·····(98)
南京扬子石化信息技术有限公司·····(79)	天华化工机械及自动化研究设计院·····(99)
胜利石油管理局工程机械总厂·····(102)	中国冶金地球物理勘察院·····(100~101)
胜利定向井公司·····(103)	
江苏油田分公司安徽勘探处·····(202)	四 生产制造企业
江苏油田分公司安徽采油厂·····(203)	(一) 仪器、仪表及工业控制
江苏石油勘探局机械厂·····(204)	研华兴业电子科技有限公司上海经营部·····(封3)
中南石油局第五物探大队·····(205)	融通国际集团公司·····(73)
河南油田分公司地质调查处·····(206)	天津通译软件(集团)公司·····(222)
江汉油田分公司地球物理勘探处·····(207)	上海科创色谱仪器有限公司·····(224)
洛阳金达实业公司三环化工厂·····(208)	上海柯普乐自动化仪表有限公司·····(225)
湖南建长石化股份有限公司·····(209)	上海横河电机有限公司·····(226)
洛阳石化工程建设有限责任公司·····(212~213)	福州众益自动化技术有限公司·····(227)
河南油田工程建设监理中心·····(214)	北京三维天地计算机技术开发有限责任公司·····(228)
荆门石化工程建设公司·····(215)	北京爱模科技发展有限公司·····(230)
茂名石化工程建设监理公司·····(217)	新华控制工程有限公司·····(231)
南京金恒宇贸易有限责任公司·····(219)	北京和利时系统工程股份有限公司·····(232)
	北京赛思瑞泰科技有限公司·····(320)
二 中国石油天然气集团公司所属单位	丹东市计量仪器设备厂·····(325)
辽河油田地质录井公司·····(扉6)	丹东华通测控有限公司·····(325)
大庆油田有限责任公司地质录井分公司·····(扉7)	美国华瑞中国技术服务中心·····(362)
大庆石化分公司腈纶厂·····(扉8)	
大港油田分公司勘探事业部·····(扉12)	(二) 石油化工设备、装备及制造业
吉林石油集团新技术推广应用公司·····(扉15)	阿法拉伐(中国)有限公司·····(封2)
云南中油英茂石油化工有限公司·····(210)	沈阳气体压缩机股份有限公司·····(拉折1)
华北石油管理局第二油田建设公司·····(211)	隔而固(青岛)减振技术有限公司·····(104)
大连石油化工建筑安装工程总公司·····(216)	山特维克国际贸易(上海)有限公司·····(201)
抚顺石化工程建设监理公司·····(218)	成都新兴航天科技开发公司·····(223)
华北石油管理局第一油田建设公司·····(338)	洛阳高新柯恒石化技术有限公司·····(219)
	吴江市太湖胀管器有限责任公司·····(323)
三 科研院所	广州广一特种合金制造有限公司·····(323)
中国石化集团上海医药工业设计院·····(80)	上海金轮机械工业有限公司·····(326)
金陵石油化工有限公司研究院·····(81)	南京金陵空调设备总公司·····(326)
中国石化集团兰州设计院·····(82)	山东省章丘鼓风机厂·····(327)
中国石油兰州润滑油研究开发中心·····(83)	北京启明烽科技有限公司·····(329)

吴江电热电器厂	(331)
连云港石油化工机械总厂	(338)
大连博格曼有限公司	(345)
湖北长江石化设备制造厂	(346)
江阴市长江气体分离设备有限公司	(347)
泰安巨菱钻探装备有限责任公司	(349)
√ 株洲长城石化设备制造有限责任公司	(350)
美国喷雾系统公司	(351)
西安核设备有限公司	(352)
中国核工业第二三建设公司	(353)
√ 长治锻压机床(集团)有限公司	(354)
√ 长沙鼓风机厂有限责任公司	(355)
萍乡市化工填料有限责任公司	(356)
顺德市申菱空调设备公司	(357)
西门子真空泵压缩机有限公司	(359)
复盛易利达(上海)压缩机有限公司	(360)
复盛实业(上海)有限公司	(361)

(三) 管道、管件及泵阀

温州市旭龙阀门有限公司	(扉1)
宝钢钢管分公司	(拉折2)
北京沃斯特控制工程有限公司	(220)
北京星之辉科贸有限责任公司	(221)
泰高阀业制造有限公司	(321)
安徽天大企业集团无缝钢管厂	(328)
无锡荣鑫泵业制造有限公司	(330)
浙江久立集团股份有限公司	(332)
浙江方圆阀门制造有限公司	(333)
沈黎泵业制造有限公司	(363)

浙江嘉利特实业股份有限公司	(364)
---------------	-------

(四) 环保及给排水工程

中国航空救生研究所	(339)
温州市东瓯微孔过滤有限公司	(340)
江苏省宜兴市天元环保设备厂	(341)

(五) 腐蚀与防护

华荣清洗防腐技术有限公司	(336)
四川双流腾龙防腐绝缘材料有限责任公司	(337)
华东理工大学华昌聚合物有限公司	(348)

(六) 电气设备

耐克森(上海)投资服务有限公司	(229)
南通电机制造有限公司	(322)
宝鸡友泰电子有限责任公司	(324)
中美合资上海林氏现代电器有限公司	(324)
徐州华东电源设备有限责任公司	(342)
上海曙光灯具厂有限公司	(343)

(七) 精细化工

北京市新大禹精细化学品公司	(334)
无锡南方石油添加剂有限公司	(335)

(八) 其他

秦皇岛瑞星船务工程有限公司	(327)
大连港新港港务公司	(344)
北京元烨光机电技术有限公司	(358)

封面介绍

中国石化长城润滑油集团有限公司

中国石化长城润滑油集团有限公司(以下简称长城公司),是中国石化集团公司直属大型企业,现有职工1829人,是我国最大的跨区域中高档润滑油专业产销企业之一,生产能力达到450kt/a,也是我国军用含氟油脂生产及科研的重要基地,为国家“两弹一星”的成功发射作出过重大贡献。长城公司的前身是北京煤炼油示范厂,1962年更名为石油部621厂,专门为我国国防事业提供设备润滑产品。1980年开始生产“长城牌”民用润滑油,1983年划归原中国石化总公司。目前拥有11大类、300个牌号的润滑油产品。1999年长城公司实现销售收入11.8亿元,市场份额居全国同行业之首。“长城”(润滑油)商标被国家有关部门评为“中国驰名商标”。

在激烈的市场竞争中,长城公司通过对自身和其他同行企业的经营优势及劣势进行调查分析和对比,实施了一系列名牌创新战略,并将其战略的核心确定在质量管理上,把产

品质量作为最基本的保障。公司制定了“以社会发展的需求为油品科研开发的方向;以完善的质保体系确保‘长城’名牌质量;以产品可靠、服务优良、价格合理贡献于用户”的质量方针,按照国际质量管理标准建立和完善质保体系,在同行业中率先通过了ISO9000, QS9000质量认证,曾先后荣获“中华之光名牌产品”、“全国用户满意产品”、“消费者信得过产品”、“北京市优秀科技产品”等荣誉称号,被北京市工商局授予“著名商标”,被国家技术监督局“一二一”计划列为首批重点保护的11个名优产品之一。

在向市场经济体制转化的过程中,长城公司大胆探索,不断创新管理,逐步形成了以质量管理、技术创新、市场营销、企业形象及人才培养为主要内容的企业名牌发展战略,走出了一条国有企业创造名牌、创新名牌的新路,成为市场经济下我国润滑油工业的排头兵。

渣油固定床加氢处理(S-RHT)技术的开发

韩崇仁 方维平 胡长禄

抚顺石油化工研究院 (113001)

摘 要 文章阐述了国内外渣油加氢技术的发展概况,以及渣油固定床加氢处理(S-RHT)技术的研发背景;详细分析了渣油加氢的化学原理和工艺特点;介绍了 S-RHT 技术的研究开发过程,针对具体问题进行了科技攻关;研究成果进行了工业化试验,考核标定结果表明,S-RHT 技术已达到世界先进水平。

关键词 渣油加氢 S-RHT 化学原理 工艺特点 研究成果 考核标定

1 前言

1.1 技术开发的动力

技术研发的动力主要来自以下 4 个方面:

a.世界原油资源日趋紧张,且不可再生,应该合理利用;

b.原油性质变差、变重导致渣油产率提高、品质变差,需要对其进行改质和利用;

c.市场对中间馏分油的需求量增加,而对残渣燃料油的需求量却不断下降,使得渣油轻质化技术越来越受到重视;

d.环保法规越来越严格,从而使得有利于环保的渣油加氢处理技术受到欢迎。

1.2 国外渣油加氢技术概况

渣油加工过程主要有加氢和脱碳两种工艺,脱碳工艺主要有催化裂化、焦化、热裂化和溶剂脱沥青等过程;加氢工艺过程主要有固定床、沸腾床、移动床和悬浮床 4 种类型,其中固定床工艺发展较快,应用最广泛。

最早的渣油固定床加氢装置主要是加氢脱硫,用以生产低硫燃料油。世界上第一套固定床渣油加氢脱硫装置由 UOP 公司设计,并于 1967 年 10 月在日本出光兴产公司千叶炼油厂建成投产。到 1972 年,全球共建成 10 套渣油加氢脱硫装置,到 1979 年增加到 21 套,到 1999 年增加到 62 套,总加工能力达到 117.185Mt/a,见表 1。

表 1 全球渣油固定床加氢装置

专利商	套	ARDS 装置 总能力/Mt·a ⁻¹	套	VRDS 装置总 能力/Mt·a ⁻¹	占总加工 能力比例,%
Chevron	20	48.92	6	7.69	48.3
UOP	24	41.255	1	0.39	35.5
Shell	4	5.75			4.9
Exxon	2	6.90	1	1.10	6.8
IFP	1	1.40	2	1.75	2.7
Sinopec			1	2.00	1.7
合 计	51	104.255	11	12.93	100.0
总 计		62 套, 117.185Mt/a			

固定床加氢工艺又分常压渣油加氢处理工艺(简称 ARDS)和减压渣油加氢处理工艺(简称 VRDS)。典型的固定床加氢工艺主要有 Chevron 公司的 RDS 和 VRDS 工艺、UOP 公司的 HDS Cracking 工艺、Exxon 公司的 Residfining 工艺、Shell 公司的 HDS 工艺等。

1.3 国内渣油加氢技术发展概况

齐鲁石化公司从 Chevron 公司引进了一套 840kt/a VRDS 装置,该装置于 1992 年 5 月建成投产,加工孤岛减压渣油。1999 年底,采用 Chevron 公司的上流式(UFR)技术将该装置改造为 1200kt/a 上流式渣油加氢装置。

大连西太平洋石油化工有限公司(WEPEC)从 UOP 公司引进的 2000kt/a 常压渣油加氢脱硫(ARDS)装置,于 1997 年 8 月建成投产。该装置设计加工沙轻和沙重常渣的混合油,加氢常渣直接作为 FCC 装置的进料。1999 年 10 月第一次更换催化剂,其中第二反应器系列装填抚顺石油化工研究院(FRIPP)研制的常压渣油加氢处理催化剂,该批催化剂平稳运行 17 个月,加工渣油 2900kt。

抚顺石油化工研究院早在 20 世纪 60 年代就开展了渣油沸腾床加氢处理工艺技术的研究,80 年代中期又开始从事渣油固定床加氢处理技术的研究开发。进入 20 世纪 90 年代,中国石油化工集团公司针对高硫原油进口数量逐年增加,面临大量高硫渣油的加工处理问题,经过反复论证,决定进行渣油固定床加氢处理技术(S-RHT)的研究开发,并于 1995 年列入“十条龙”攻关计划,1996 年列为国家“九五”重点科技攻关项目。由抚顺石油化工研究院、洛阳石化工程公司、茂名石化公司和齐鲁石化公司共同承担攻关任务。

1999 年底,茂名石化公司依托 FRIPP 开发的渣油固定床加氢处理技术(S-RHT),建成了一套 2000kt/a 的 S-RHT 装置,并实现开汽一次成功。到 2001 年 6 月,该装置已平稳运行 17 个月,催化剂活

性仍较好,工艺标定结果表明,S-RHT 工艺技术先进,达到世界先进水平。

1.4 S-RHT 技术研发的意义

a.自行研究和开发渣油固定床加氢处理技术,是提高我国整体炼油技术水平的要求;

b.渣油固定床加氢处理工艺为加工高硫原油提供了一种有利于环保的技术支撑;

c.采用国内渣油加氢处理技术可节省大量专利技术使用费;

d.应用国产催化剂能节省大量外汇,并可促进国内催化剂生产行业的发展。

2 渣油加氢的化学原理和工艺特点

2.1 渣油加氢化学原理

渣油加氢过程的化学反应原理是在大量氢气存在下,渣油进料在高温、高压条件下与催化剂接触,在催化剂的催化作用下,发生脱硫、脱氮、脱金属、芳烃饱和、加氢裂化等一系列化学反应,以尽量脱除渣油原料中的硫、氮、残炭和金属等杂质,为下游加工装置提供优质原料,或直接生产低硫重质燃料油,同时生产少量的轻质馏分油。

a.加氢脱硫反应

存在于非沥青质中的硫,在加氢条件下较容易脱除,可达到较高的转化深度。但存在于沥青质中的硫,由于沥青质的大分子结构,则很难脱除,因此渣油加氢脱硫过程的脱硫率有一定限度。

脱硫反应是强放热反应,因为在各种加氢反应中脱硫反应转化程度最高,故其对反应器中总反应热的贡献率最大。

b.加氢脱金属反应

渣油中的金属(主要是 Ni,V 等)很容易使 HDS, HDC 和 FCC 催化剂永久性中毒失活。因此,必须将渣油原料中微量的金属化合物脱除。

在催化剂的作用下,各种金属化合物与 H_2S 反应生成金属硫化物,生成的金属硫化物随后沉积在催化剂上,从而从油品中脱除。

当金属硫化物沉积在催化剂颗粒内部时,将产生两方面的负作用:一是使催化剂活性中心中毒,但这一中毒效果并不如估计的那么严重;二是使催化剂微孔孔口堵塞,限制反应物向微孔内扩散,从而导致表现反应活性降低。

当金属硫化物在催化剂外表面沉积时,一方面堵塞催化剂微孔孔口,另一方面使催化剂床层空隙率降低,最终导致床层压差升高。当金属硫化物在床层空间分布不均时,床层压差升高速度加快。

c.加氢脱氮反应

为了把氮从其化合物中脱出,必须打断 C—N 键,而打断 C—N 键所需要的能量比打断 C—S 键

所需要的能量要高的多,因此渣油的加氢脱氮反应较难进行,其脱除率较脱硫率低。同时,要求 HDC 催化剂有较强的酸性,但催化剂酸性过强时容易引发激烈的生焦反应,使催化剂活性中心中毒。

渣油加氢脱氮反应也是强放热反应,但因其反应程度低,对总反应热的贡献不及脱硫反应。

d.芳烃加氢饱和反应

渣油的芳烃加氢饱和反应主要是稠环芳烃的加氢,此类反应是渣油加氢处理过程所有加氢反应中最难进行的一类。在较高的氢分压下,有利于芳烃加氢饱和反应的进行。

e.加氢裂化反应

加氢裂化是在氢气和催化剂存在下,使进料中较大的烃类分子变成小分子的反应。在通常的操作条件下,渣油转化率为 30%~38%,主要是生成 VGO,其次是柴油,还有百分之几的石脑油和气体。加氢裂化反应是放热反应,对总反应热有较大的贡献。

转化率随着反应温度的升高而增加,但在运转末期,由于催化剂严重失活,这种提温效应将减弱。此外,高温下的加氢裂化加剧了催化剂上的生焦反应并且引起芳烃饱和反应逆转,不利于脱氮和脱硫反应的进行,故提温范围是有限的。

2.2 渣油固定床加氢处理工艺特点

a.渣油含有较大量的杂质和非理想组分,其平均分子量大、粘度高,导致反应性能低,催化剂易失活,故渣油加氢处理过程操作条件苛刻,压力和温度高、空速低。

b.在工业反应器中不同反应床层或同一床层的不同部位存在着差别。

(1)加氢处理反应为放热反应,在工业反应器中,同一床层存在温升现象,即床层下部反应温度较高;

(2)易反应物种首先在床层上部或第一床层反应,而难反应物种在床层下部或后继床层反应;

(3)在床层上部反应物的浓度较高,而床层下部反应物的浓度较低。即床层上部反应转化程度较高,负荷较大;

(4)加氢处理反应消耗氢气而生成硫化氢和氨,故床层上、下部的 H_2 , H_2S 和 NH_3 的浓度不同。

c.渣油在固定床加氢处理过程中生成较多的焦炭和金属硫化物等固体物,这些固体物在床层中的沉积将引起床层压差增大直至达到设计极限,装置被迫停工。

d.渣油加氢处理过程必须采用催化剂组合装填技术。

2.3 催化剂组合装填技术

在同一固定床催化反应系统中,使用两种或两种以上不同的催化剂称为“催化剂组合装填”。不同的催化剂指的是催化剂在下列性质中有一项或多项不同:颗粒大小、颗粒形状和颗粒内在性质。不同

的催化剂可以装填在不同的床层,也可混合装填在同一床层。

在渣油固定床加氢处理过程中已普遍采用催化剂组合装填技术,其效果是使催化反应系统的各种反应活性,以及稳定性达到较高程度和较佳的平衡。如果单独使用一种催化剂,要么是活性低,要么是稳定性差。

催化剂组合装填技术能带来好效果的内在原因在于固定床加氢处理工艺的固有特点,而其效果显著与否则以原料性质有关。如上所述,不同床层位置的反应物种及其浓度、反应条件不尽相同,这必然要求不同床层位置装填不同性能的催化剂,才能充分发挥各床层部位催化剂的作用。

3 S-RHT 技术研究结果和讨论

3.1 试验装置及原料油

a. 试验装置

S-RHT 工艺研究在 R₃ 中试装置上进行,该装置为我国自行设计、建设和安装的国内首套渣油加氢处理中试装置,其简化工艺流程如图 1 所示。

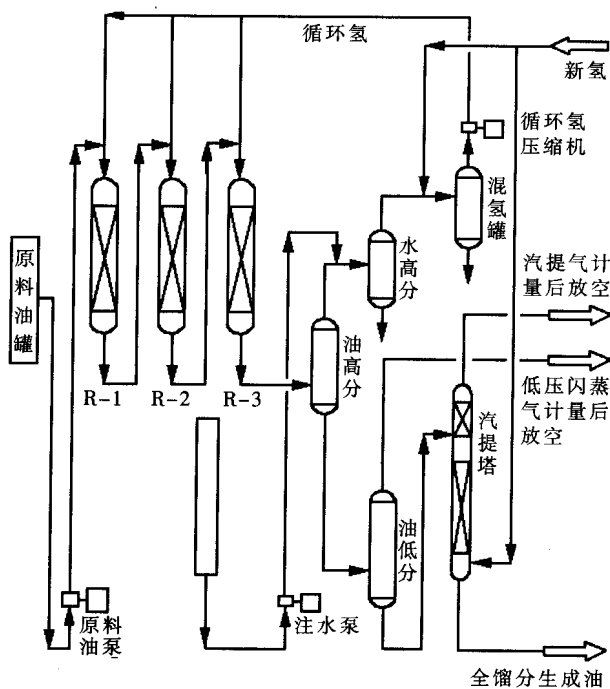


图 1 R₃ 中试装置简化工艺流程

b. 试验原料油

原料油的金属含量、粘度和 S 含量对催化剂的活性和稳定性有重要影响。为了最大程度发挥催化剂活性和延长催化剂寿命,应研究原料油性质对催化剂性能的影响。考察的结果如下:

(1) 金属钠对催化剂活性及稳定性有极大的危害作用,要求原料渣油的钠含量小于 3 μg/g。

(2) 金属含量对加氢脱金属率无明显的影响。但

是,随着原料油中金属含量的增加,要保证产品中的金属含量不变,必须提升反应温度以提高脱除率。

原料中的金属(V 和 Ni)化合物的含量对催化剂的使用寿命有直接的影响,呈现如下关系:

$$\text{Log}L = \frac{a_1}{C_M} + b_1$$

式中: L ——催化剂寿命(L油/g 催化剂);

C_M ——金属含量;

a_1, b_1 ——由反应条件和反应速率决定的常数。

随着进料中金属杂质的增加,催化剂的使用寿命将迅速缩短。这是因为:第一,原料 Ni, V 含量提高时,为了使加氢常渣 Ni, V 含量合格,需提升反应温度以提高 Ni, V 的脱除率;第二,原料 Ni, V 含量和其脱除率提高时,反应产生的 Ni 和 V 硫化物在催化剂上的沉积速率必将增加,使催化剂失活加快。

(3) 渣油原料的粘度对渣油加氢过程催化剂的活性也有重要的影响,因为渣油加氢处理过程受扩散控制,原料油的粘度越大,原料油分子在床层的流动和催化剂颗粒内部的传质扩散阻力就越大,导致表观加氢反应速度越慢。

(4) 原料油中的硫含量对催化剂的脱硫率没有明显的影响,但原料油中的硫含量过高,对催化剂的使用寿命有影响。这是因为,要满足产品硫含量指标要求,必须提高反应温度,欲提升 HDS 床层的温度,一般必须提升 HDM 床层的温度。

根据上述研究结果,确定了 S-RHT 装置设计原料油的组成为伊朗减渣:沙轻减渣:伊朗 VGO=26.5:45.0:28.5(简称 MVR-7),其性质及与其他原料油性质的比较见表 2。

表 2 S-RHT 工艺原料油性质

原料油	MVR-2	MVR-6	MVR-7
密度(20℃)/kg·m ⁻³	999.8	980.4	981.6
S, %(m)	3.74	2.92	2.83
N, %(m)	0.27	0.28	0.28
CCR, %(m)	15.98	11.88	13.49
粘度(100℃)/mm ² ·s ⁻¹	416.8	86.83	
Ni/μg·g ⁻¹	28.0	28.2	27.2
V/μg·g ⁻¹	86.7	91.5	91.6
Na/μg·g ⁻¹	197.0	28.0	1.7

3.2 渣油加氢处理系列催化剂反应性能

FRIPP 研制开发了与 S-RHT 过程配套的系列催化剂,该系列催化剂包括保护、脱金属、脱硫和脱氮这 4 大类不同功能的催化剂,其反应性能简述如下:

a. 保护剂(FZC-10,11,12,16,101)

保护剂主要装填在反应器催化剂床层、特别是第一床层的最顶部,其目的为:

(1) 提高此床层对反应生成的固体沉积物(如焦炭和金属沉积物)的容量,同时有助于反应物流的均匀分配;

(2) 抑制生焦反应,脱除进料中反应活性较高的活泼杂质;

(3)使用多个牌号的保护剂目的是使反应负荷均匀化,以抑制床层压降的快速升高。

b.脱金属催化剂(FZC-20,21)

HDM 催化剂的颗粒尺寸小于保护剂,活性金属组分含量高于保护剂,其主要目的为:

(1)最大限度地脱除渣油进料中的 Ni 和 V,并进一步脱除进料中残存的 Na, Ca, Fe 等,以保护下游的 HDS 催化剂;

(2)完成部分加氢脱硫。

脱金属催化剂脱金属反应活性随反应温度的升高而增加,但是在 HDM 催化剂上,金属镍和钒的反应活性不同。在 360℃ 的较低反应温度下,金属镍的脱除率达到 50% 左右,而金属钒的脱除率却高达 65%,相同反应温度下脱除率相差 15%,要达到相同的转化率,金属镍和钒的脱除反应温度相差 25℃。对于金属镍含量较高的原料油,要适当提高脱金属催化剂的反应温度,以提高金属杂质的脱除率;而对钒含量较高、镍含量较低的原料油,可适当降低 HDM 催化剂的反应温度。

HDM 催化剂进行脱金属反应的同时,也进行脱硫和残炭转化反应,脱硫率在 30%~60% 之间,占原料中硫总脱除率的 50%~60%;残炭转化率在 25%~47% 之间,占总残炭转化率的 50% 以上。但 HDM 催化剂的脱氮活性较弱,对原料油中的氮基本不脱除。

c.脱硫催化剂(FZC-30,31,32)

HDS 催化剂的加氢活性又高于 HDM 催化剂,在加氢反应器中装填在 HDM 催化剂的下游,其主要目的为:

(1)最大限度地脱除原料中尚存的硫化物;

(2)进一步脱除原料中的金属等杂质;

(3)脱除一部分氮化合物和部分降低残炭值;

(4)进行一定程度的加氢裂化反应,生成部分轻质油品。

渣油原料经过 HDM 催化剂后,反应活性高的硫化物大部分被脱除,剩余的硫化物多数为化学热稳定性较高的噻吩类型的衍生物。要脱除原料中噻吩类型的硫化物,需要有更高活性的加氢催化剂。HDS 催化剂的孔径小于 HDM 催化剂,活性金属组分也高于 HDM 催化剂,脱除原料油中大部分硫化物,经过 HDM 和 HDS 催化剂后,原料油的脱硫率可达到 85%。

HDS 催化剂除脱硫外,继续脱除原料油中的金属化合物,脱金属率增加 5~10 个百分点。HDS 催化剂的第三个特点是对胶质、沥青质和芳烃组分进行一定程度的转化,使饱和烃组分的含量有大幅度增加,从而使残炭转化率提高,与 HDM 催化剂相比,残炭转化率可提高近 20 个百分点。

d.脱残炭(严格说是降低残炭值)催化剂(FZC-40)

HDC 催化剂的加氢活性最高,装填在 HDS 催

化剂的下游,其主要目的为:

(1)进一步脱除尚存的、较难反应的金属、硫化物、氮化合物和残炭组分;

(2)进行加氢裂化生成更多的轻质油品。

3.3 催化剂组合比例的选择

渣油加氢过程反应的特点决定了催化剂必须进行组合装填。催化剂组合装填一般按照催化剂的活性、形状和尺寸进行梯度分配。不仅不同种类的催化剂之间存在组合,而且同种催化剂也可以进行组合,后者不加详述。

采用上述 4 大类催化剂,根据原料性质和产品方案特点,采用常规试验法,选择了 3 种级配方案进行考察,见表 3。

表 3 催化剂级配方案

催化剂	装填体积 V		
	方案(1)	方案(2)	方案(3)
HDM	50	40	50
HDS	30	20	50
HDC	20	40	0

催化剂级配试验全馏分生成油的性质考察结果见表 4。

表 4 催化剂级配试验全馏分生成油性质

试验原料	伊朗渣油(MVR-6)		沙特渣油(MVR-2)	
级配方案	方案(1)	方案(2)	方案(3)	方案(1)
密度(20℃)/kg·m ⁻³	921.0	920.8	945.0	939.7
S, %(m)	0.32	0.25	0.82	0.66
N, %(m)	0.13	0.10	0.16	0.15
CCR, %(m)	4.97	4.29	8.28	7.70
Ni+V/μg·g ⁻¹	12.6	15.4	23.6	22.9
HDS, %	88.8	91.2	78.4	82.3
HDC, %	53.6	64.3	40.7	44.4
HDCCR, %	66.5	68.2	47.9	51.6
HDM(Ni+V), %	89.4	87.0	70.7	80.0

根据试验结果预测,加工中东含硫渣油,欲使加氢常渣作为 RFCC 合格进料,首先脱金属催化剂的装量应在 40%~50%(v) 之间;其次,单一的 HDS 催化剂方案不及 HDS/HDC 催化剂组合方案效果理想,并且 HDC 催化剂的装量不应低于 HDS 催化剂。基于此,我们推荐茂名渣油加氢脱硫装置的催化剂级配方案为:HDM:HDS:HDC=45:20:35(v)。

3.4 催化剂初期活性评价

以 MVR-7 为原料,对催化剂级配方案 HDM:HDS:HDC=45:20:35(v) 的催化剂系统进行活性评价试验,运转初期(400~600h)的主要产品性质见表 5。

表 5 活性评价试验主要产品性质

160~350℃柴油产品性质	密度(20℃)/kg·m ⁻³	870.5
	凝点/℃	-14
	十六烷值(实测)	38.7
	S/μg·g ⁻¹	110
	N/μg·g ⁻¹	100
350℃加氢常渣的性质	S, %(m)	0.27
	CCR, %(m)	4.71
	N, %(m)	0.14
	Ni+V/μg·g ⁻¹	12.1

试验运转初期的主要工艺条件、产品分布及反应脱杂质率见表6。

表6 S-RHT 催化剂活性评价结果

主要工艺条件	反应温度/℃	385
	反应压力/MPa	15.7
	体积空速/h ⁻¹	0.20
	气油比(v)	758
产品质量分布, %	C ₅ ~160℃	1.95
	160~350℃	16.04
	350℃ ⁺	78.63
	HDS	92.6
杂质脱除率, %	HDC	60.7
	HDCCR	71.1
	HDM(Ni+V)	92.6

从表中数据可以看出,在推荐的催化剂级配下, S-RHT 工艺过程催化剂活性较高, 表现为渣油转化率高, 杂质脱除率均较高; S-RHT 工艺的 160~350℃柴油产品硫含量较低, 十六烷值较高, 可作为-10号商品轻柴油或优质低硫轻柴油调和组分;

表7 寿命试验工艺条件及反应结果

运转时间/h		700	1600	3000	3900	5200	6000	7000	7500	8000	10000	10800	12000	SOR	EOR
主要工艺条件	反应温度/℃	385	385	385	385	385	390	393	385	394	397	405	410	385	405
	反应压力/MPa	15.7													
	体积空速/h ⁻¹	0.20													
	气油比(v)	758													
反应结果	HDS, %	92.6	91.9	90.8	86.2	85.9	86.2	86.2	79.5	85.9	82.3	83.7	81.3	85.2	83.9
	HDC, %	60.7	57.1	55.7	52.1	53.6	57.1	59.5	52.5	57.1	57.1	57.8	52.8	50.0	39.3
	HDCCR, %	71.1	69.9	68.9	65.9	64.7	64.8	66.6	61.3	63.1	60.4	62.6	64.8	60.0	50.0
	HDM(Ni+V), %	92.6	90.3	89.5	87.6	86.9	88.5	88.5	83.4	86.9	82.9	88.7	89.3	86.0	74.0
	350℃ ⁺ 产率, %(m)	78.63	78.64	82.37	83.34	83.61	82.46	80.27	83.75	79.91	81.80	74.85	72.31	84.55	78.32
350℃ ⁺ 加氢常渣的性质	CCR, %(m)	4.71	4.88	5.11	5.18	5.55	5.56	5.36	6.21	5.93	6.34	6.34	5.97	6.48	8.00
	S, %(m)	0.27	0.28	0.31	0.41	0.46	0.45	0.45	0.64	0.49	0.53	0.57	0.67	0.52	0.61
	N, %(m)	0.14	0.15	0.15	0.15	0.16	0.14	0.13	0.15	0.14	0.14	0.15	0.17	0.15	0.20
	Ni+V/μg·g ⁻¹	12.1	14.1	15.3	17.3	18.1	16.0	16.3	23.3	18.4	21.6	16.7	16.3	17.7	23.0

由此可见, S-RHT 配套催化剂活性稳定性良好, 在经历了 8000h 的连续运转之后, 仍保持较高的活性, 此间提温速率为 0.027℃/d。

当运转到 10000h 后, 将反应温度提高了 3℃至 397℃, 反应脱硫率 82.3%, 脱残炭率 60.4%, 脱金属 9%, 脱氮率不变。说明催化剂失活速率加快, 此运转期间提温效果已不明显。

随着装置平稳运转至 12000h, 为了考察催化剂末期高温状态下反应行为, 将反应温度提至 410℃, 从反应结果看, 脱硫率和脱氮率基本不变, 分别为 81.3%和 52.8%; 脱残炭率和脱金属率却有较大幅度的回升, 分别达 64.8%和 89.3%, 说明在经历 12000h 的运转后, 催化剂的脱残炭和脱金属活性在高温区仍有一定的提温效果。

3.6 催化剂预硫化研究

影响催化剂预硫化反应速度的因素主要有反应温度、循环氢中 H₂S 浓度(分压)或硫化油中的 S 含量、硫化油性质等。

a. 反应温度

催化剂达到完全硫化的时间随硫化反应温度的升高而迅速缩短。在给定的某一硫化温度下, 催

大于 350℃加氢脱硫渣油的残炭、硫及重金属含量均较低, 可直接作为 RFCC 进料。

3.5 催化剂系统活性的稳定性

对渣油加氢过程而言, 催化剂活性的稳定性比初活性更为重要, 因此有必要进行催化剂系统的稳定性试验。

S-RHT 工艺稳定性试验于 1996 年 10 月在引进装置上, 模拟茂名石化 S-RHT 设计装置催化剂装填、硫化过程、原料油切换和提温调整操作过程, 全程使用 S-RHT 设计原料油, 进行长周期寿命试验。至 1997 年 10 月 20 日, 顺利完成了 8000h 寿命试验, 反应器催化剂床层无压差产生, 装置运行平稳, 遂决定寿命试验继续进行。至 1998 年 5 月 10 日, 最终完成了 12000h 寿命试验。

S-RHT 工艺稳定性试验的工艺条件、产品分布、脱杂质率和加氢常渣的性质见表 7。

剂硫化程度随硫化时间的延长而提升, 最后趋于平衡。由此说明在不同的硫化温度下, 催化剂上被硫化的物种是不同的。

b. H₂S 分压或硫化油中 S 含量

在催化剂硫化时间和硫化温度固定不变的条件下, 硫化反应速度随循环氢中 H₂S 浓度或硫化油中 S 含硫的增加而增加, 但当 H₂S 浓度增加到一定值后, 硫化反应速度不再增加。

c. 硫化油性质

由于硫化油的性质不同, 催化剂的加氢脱杂质活性明显不同, 应选择硫化油中 S 含量较高、N 和 CCR 含量较低的直馏馏分作为硫化油。

4 S-RHT 工艺技术的工业化

4.1 S-RHT 装置概况

茂名石化 2000kt/a 渣油加氢处理装置采用抚顺石油化工研究院开发的 S-RHT 工艺技术, 设计加工沙轻减渣、伊朗减渣和伊朗减蜡的混合油, 年开工时数 8000h。装置设计为 2 个反应器系列, 每系列有 5 台反应器, 两系列共用 1 台冷低压、1 台热低分

和 1 台冷低压闪蒸罐;1 座常压塔,塔底为加氢常渣,直接作为 RFCC 进料。

S-RHT 装置于 1999 年 12 月 31 日开汽成功,平稳运转至今。分别于 2000 年 2 月和 8 月、2001 年 2 月进行了考核标定。3 次考核标定的结果表明,催化剂活性和稳定性良好,S-RHT 工艺技术设计合理,达到世界先进水平。

4.2 S-RHT 装置考核标定

a. 考核标定原料油性质(见表 8)

表 8 S-RHT 装置催化剂标定原料油性质

项 目	标定原料			设计基础
	初期	中后期	8000h	
密度(20℃)/kg·m ⁻³	987.8	985.1	961.5	987.5
粘度(100℃)/mm ² ·s ⁻¹	79.73	94.98	89.97	200
S ₁ /(%)	3.32	3.84	3.01	3.10
N/μg·g ⁻¹	2797	2543	3490	2800
CCR ₁ /(%)	12.64	13.23	12.99	12.88
Ni/μg·g ⁻¹	18.9	16.6	25.6	26.8
V/μg·g ⁻¹	51.9	61.5	81.8	83.8
Fe/μg·g ⁻¹	5.7	8.24	3.37	<5
Na/μg·g ⁻¹	0.28	0.89	0.37	<3
Ca/μg·g ⁻¹	1.07	0.09	1.41	<5
沥青质,/(%)	3.73	3.39	4.38	

从表 8 可见,3 次考核标定原料油的总体性质

接近设计值。

b. 考核标定结果

表 9~11 分别列出了 3 次考核标定的典型操作条件、S-RHT 标定反应物料平衡和产品分布情况,以及>350℃加氢常渣的性质。

从表 9 可见,S-RHT 装置 3 次考核标定过程中,两系列进料流率、反应器入口气油比、反应温度及床层压降均十分接近,说明装置操作控制水平较高,两系列反应物流分配合理,无偏流现象发生。

初期标定,反应温度较低,两列 CAT 仅分别为 355.7℃和 356.1℃;中期标定,反应温度也只有 379.5℃和 379.8℃;而 8000h 考核标定,反应温度仅为 385.2℃,远低于设计初期反应温度 385℃。

从表 10 可见,由于反应温度较低,导致渣油加氢转化率较低,因此标定氢耗、柴油产率、气体产率相对于设计基础较低,尾油产率较高。但是高转化率并不是固定床渣油加氢工艺技术追求的目标,在产品合格、加氢常渣可直接进 RFCC 的前提下,低反应温度、低转化率更有利于延长催化剂的使用寿命。

从表 11 可见,>350℃加氢常渣的总体性质优于设计值,可直接作为 RFCC 进料。

表 9 S-RHT 装置初期标定主要操作条件

采集时间		初期(2000-02-22)		中期(2000-08-27)		8000h(2001-02-03)		设计基础	
反应系列		I	II	I	II	I	II	SOR	EOR
进料流率/t·h ⁻¹		125.353	125.174	127.822	125.216	124.988	125.488	125/列	125/列
一反入口气油比(v)		678	679	808	816	775	791	670	670
反应温度(CAT)/℃		355.7	356.1	379.5	379.8	385.2	385.2	385	405
系统压力/MPa		15.56	15.56	15.65	15.64	15.6	15.6	15.7	15.7
R-101	压降/MPa	0.13	0.13	0.11	0.10	0.11	0.10		
	BAT/℃	346.7	347.1	369.9	369.9	378.9	378.7	371	394.0
R-102	压降/MPa	0.30	0.27	0.24	0.23	0.28	0.28		
	BAT/℃	349	349.3	375.3	375.4	377.2	377.6	378.5	402.5
R-103	压降/MPa	0.30	0.31	0.28	0.23	0.27	0.26		
	BAT/℃	350.2	351.1	372.7	373.1	392.6	392.6	386.0	407.5
R-104	压降/MPa	0.30	0.28	0.27	0.25	0.25	0.23		
	BAT/℃	362.2	362.2	385.2	384.9	396.5	397.6	392.5	408.0
R-105	压降/MPa	0.26	0.25	0.23	0.23	0.23	0.22		
	BAT/℃	364.9	365.1	388.8	389.4	393.4	392.8	390.0	408.0

表 10 S-RHT 标定反应物料平衡及产品分布

项 目		初 期		中 期		8000h		设计基础	
		流量/kg·h ⁻¹	收率,/(%)	流量/kg·h ⁻¹	收率,/(%)	流量/kg·h ⁻¹	收率,/(%)	SOR,/(%)	EOR,/(%)
入 方	原料油	234331	100.00	253038	100.00	256899	100.00	100.00	100.00
	氢 气 ^①	3517	1.50	4091	1.62	4297	1.67	1.60	1.75
	合 计	237848	101.50	257129	101.62	261196	101.67	101.60	101.75
出 方	H ₂ S+NH ₃	7135	3.05	9964	3.94	8169	3.18	2.96	2.91
	C ₁ +C ₄	1480	0.63	1774	0.70	2272	0.88	1.97	3.05
	石脑油	4242	1.81	3600	1.42	5141	2.00	1.90	2.75
	柴 油	12042	5.14	21607	8.54	24808	9.65	10.22	14.71
	常 渣	212211	90.56	219908	86.90	220253	85.74	84.55	78.33
	损 失	738	0.32	276	0.11	553	0.22		
	合 计	237848	101.50	257129	101.62	261196	101.67	101.60	101.75

注:①工业标定氢耗为总氢耗,设计基础氢耗为化学氢耗。

4.3 S-RHT 工艺与 RFCC 组合工艺

S-RHT 装置考核标定期间,RFCC 装置同时进行了考核标定。表 12~14 分别列出了 RFCC 装置原料油的性质、RFCC 装置主要操作条件和产品分布

情况,以及 RFCC 装置柴油、汽油的性质。

由表 12 可见,茂名石化 RFCC 装置加工 S-RHT 装置加氢渣油后,原料油的硫含量下降了 23%。

由表 13 可见,RFCC 装置加工 S-RHT 加氢渣

油后,装置加工量提高了12%,超过设计负荷。

表 11 S-RHT 装置考核标定产品主要性质

项 目	工业 标定	中期	8000h	设计基础	
				SOR	EOB
>350℃ 加氢 常渣 性质	密度(20℃)/kg·m ⁻³	932.2	931.5	922.1	927.5
	粘度(100℃)/mm ² ·s ⁻¹	42.42	32.46	27.08	
	S, %(m)	0.42	0.35	0.25	0.52
	N/μg·g ⁻¹	1291	1126	1134	1500
	CCR, %(m)	5.98	5.25	4.60	6.48
	沥青质, %(m)	1.49	1.22	1.95	
	Ni+V/μg·g ⁻¹	17.8	15.9	18.8	23.0

表 12 S-RHT 与 RFCC 联合工艺研究原料油性质

项 目	加工渣油前	初期标定	中期标定	8000h 标定
密度(20℃)/kg·m ⁻³	905.3	929.4	930.3	931.1
S, %(m)	0.63	0.42	0.37	0.28
N/μg·g ⁻¹		1291	1008	988
CCR, %(m)	3.84	5.98	5.00	4.72
(Ni+V)/μg·g ⁻¹	12.5	17.8	12.05	17.6

表 13 RFCC 装置主要操作条件和产品分布

项 目	加工前标定	初期标定	中期标定	8000h 标定
提升管出口温度/℃	511	520	510	513
一再密相温度/℃	681.4	696.9	675.0	676.0
一再稀相温度/℃	679.0	695.1	683.2	670.0
二再密相温度/℃	702.0	727.4	697.6	716.0
二再稀相温度/℃	715.7	723.6	705.1	716.0
一再顶压力/kPa	255	252	263	263
二再顶压力/MPa	302	299	302	303
回炼比	0.07	0.11	0.09	0.15
剂油比	5.80	5.69	5.76	5.89
再生剂含炭量, %(m)	0.03	0.04	0.02	0.01
原料油 的组成	馏分油, %	48.77		
	渣油, %	51.23		
	加氢渣油, %		100.00	100.00
处理量/t·d ⁻¹	3519.71	3165.98	3898.23	3944.08
产品收 率, %	汽油	45.68	46.12	41.90
	柴油	24.17	19.03	28.42
	液化气	11.50	13.64	11.16
	油浆	3.61	6.57	6.23
	焦炭	8.76	8.79	7.82
	干气	4.97	4.65	3.27
	酸性气+损失	1.31	1.20	1.20
	合计	100.00	100.00	100.00
轻油收率, %	69.85	65.15	70.32	69.55
轻液收率, %	81.35	78.79	81.48	78.95

从产品性质看, RFCC 汽油具有如下特点:

- 汽油硫含量明显降低;
- 研究法辛烷值增加 1.4 个单位, 马达法辛烷值提高 1.3~3.1 个单位;
- 烯烃含量下降约 5 个单位;
- 诱导期降低, 可加入 40×10^{-6} (ppm) 的抗氧化剂使之合格。

RFCC 柴油性质具有如下特点:

- (1) 硫含量降低;
- (2) 密度大;
- (3) 胶质低;
- (4) 安定性增加;

(5) 十六烷值低。

表 14 RFCC 装置主要产品性质

项 目	加工前标定	初期标定	中期标定	8000h 标定
汽油 产品 性质	密度(20℃)/kg·m ⁻³	722.4	735.0	729.4
	流程 ASIM D-86			
	HK	48	43	39
	50%	98	99	98
	EP	194	196	185
	S/μg·g ⁻¹	350	310	190
	诱导期/min	730	450	120
	辛烷值			
	RON	89.8	91.2	91.0
	MON	77.9	81.0	79.3
柴油 产品 性质	芳 烃, %	15.57	22.50	17.57
	烯 烃, %	40.21	24.56	31.04
	密度(20℃)/kg·m ⁻³	894.0	949.1	912.3
	流程 ASIM D-86			
	HK	177	197	167
	50%	263	275	255
	95%	364	366	354
	S, %(m)	0.911	0.409	0.249
	N/μg·g ⁻¹	727		
	闪 点/℃	69	67	65
柴油 产品 性质	凝固点/℃	<-10	<-10	<-10
	胶 质	301.4	235.0	91.4
	十六烷值	33	24	27
	碘 值	12.6	6.71	7.22

5 结论

a. S-RHT 技术工业应用结果表明: 催化剂组合合理、开工方案正确可行、催化剂活性高、稳定性好、工艺水平先进, 达到世界先进水平。

b. S-RHT 工艺技术是符合现代企业要求的清洁生产技术, 该技术生产的柴油馏分硫含量小于 $300 \mu\text{g/g}$, 是优质的低硫柴油, 具有广阔的市场前景和发展潜力。

c. S-RHT 工艺加氢渣油是良好的 RFCC 原料, FCC 汽油硫含量和烯烃含量下降, 辛烷值提高, 但诱导期下降; FCC 柴油硫含量大幅度下降, 达到目前国内一级柴油标准。通过 S-RHT 与 RFCC 联合操作, 可提高全厂轻油收率, 为企业创造巨大的经济效益和社会效益。

d. 要进一步优化 S-RHT 与 RFCC 装置的操作, 主要应控制 S-RHT 装置的转化深度和 RFCC 装置的转化率, 保证 S-RHT 与 RFCC 联合工艺的操作费用最低、经济效益最大, 同时提高 FCC 汽油和柴油的质量。

作者简介: 韩崇仁, 教授级高级工程师, 1965 年 7 月毕业于东北石油学院, 长期从事石油加工技术的研究和科研管理工作, 享受国务院颁发的政府特殊津贴, 先后获得国家及省部级科技进步奖 11 项, 发表论文 20 余篇, 曾主编了国内首部加氢裂化专著——《加氢裂化工艺与工程》, 现任抚顺石油化工研究院院长。

延迟焦化在中国炼油工业中的地位和发展前景

瞿国华

上海石油化工股份有限公司 (200540)

摘 要 文章分析中国炼油工业所面临的问题,阐述了延迟焦化作为一种主要的热加工手段,在重油加工工艺中的重要性;介绍了延迟焦化发展的主要方向;分析了我国延迟焦化工艺技术的进展情况,以及与国外先进水平的差距;提出了发展延迟焦化工艺应注意的若干问题。

关键词 延迟焦化重要性 发展方向 差距

1 前言

作为一个主要的能源和材料工业,中国炼油业在新世纪里将会得到一定的发展机遇。但是,原油资源的日渐紧张、原油性质的变化、含硫原油加工量的增加、市场竞争的日趋激烈,以及在可持续发展战略和严格的环保要求下,对油品质量越来越高的要求——这些都表明中国炼油工业正面临着严峻的挑战。而重油加工是当今世界炼油业发展的重点,将延迟焦化作为一种主要的重油加工工艺来进行改造和发展,对调整我国炼油工业结构、提升我国炼油工业水平、提高炼油工业的赢利性和综合竞争力都将大有益处。

2 延迟焦化在重油加工中的重要性

延迟焦化是一种比较成熟的炼油工艺,1930年8月世界上第一套装置在美国怀亨炼油厂建成投产,1963年我国在抚顺石油二厂建成了第一套国产延迟焦化装置,能力是300kt/a。在此之前,我国只有小型的釜式焦化或平炉焦化工艺。一年之后,加工能力600kt/a延迟焦化在大庆炼油厂建成投产。

2.1 重油加工是当今世界炼油工业发展的重点

今后的世界油品市场中,汽油和馏分油的供应一部分来自原油加工量的增加,另一部分则来自于重油加工量的增加。因此,重油加工的地位是比较重要的,通过重油改质(Residue upgrading technologies)可使轻油收率大大增加,油品质量得到改善,是提高炼油厂效益和竞争能力的主要手段。

2.2 延迟焦化的加工能力增加最快

重油加工工艺主要有三种,即延迟焦化(Deleyed-Coking)、重油催化裂化(RFCC)、渣油加氢(ARDS/VRDS/Resid hydrocracking)。此外还有脱沥青、重油气化及组合工艺等。

具体选择哪一种工艺,应结合实际情况而定。从世界角度来讲,延迟焦化是产能增加最快的一种,因为他具有一些独特的优势。

a. 原料适应多样化

在加工含硫或高硫原油的炼油厂的重油加工流程中,硫不仅在加工过程中产生腐蚀和安全问题,更主要的是对产品质量带来不利影响。综合各种因素比较,焦化是一种比较实用、投资比较低的加工工艺。

近来国际炼油业有一个动向很值得我们注意,就是由于油价持续在高价位徘徊,而超重质原油价格较低,如何利用好这类低值原油,是一个很重要的炼油方向。美国首先注意到这一点,随着委内瑞拉、墨西哥和加拿大等国的重质原油进入美国市场,美国计划于今后20年内为发展延迟焦化投资70亿美元,其中30亿美元用于增加产能,10亿美元用于维持生产能力,30亿美元用于满足空气清洁修正案。SRI的PEP报告中指出,委内瑞拉的奥里油(Orimulsion)的价格和煤相当,作为焦化原料非常有利。委内瑞拉奥里油的产量预计将从1997年的4100kt/a扩大到2006年的36000kt/a,事实上委内瑞拉已经在Jose新建5套大型延迟焦化装置,总能力是29000kt/a(529000桶/日)。如Sincor公司建设的4900kt/a延迟焦化,投资4亿美元,采用F.W六塔工艺,已于1998年投产,见表1。

表1 委内瑞拉新建焦化能力^①

公司名称	能力/kt·a ⁻¹	工艺	预期投产时间	投资/百万美元
Cerro Negro	6600	F.W	2001	
Mobil/PDV	6050	F.W/Mobil		510
Petrolera American	4950	F.W	2003	
Petrozuata	6600	Parsons Enery & Chem Group	2000	
Sincor ^②	4900	F.W(六塔)	1998	400

注:①位于Jose;②加工超重质原油。

我国原油目前已经大量进口,奥里油也在其

中,目前每年为1000kt左右,用作燃料及沥青原料。作者认为将超重质原油用作焦化原料是可行的,值得进行工业试验。

前已指出,焦化对提高全厂轻油收率和效益有很大作用,国际上一些渣油零排放的流程就是以焦化为主体。这是因为焦化是热过程,不使用催化剂,所以也不存在中毒、污染等问题。一些炼油厂其他装置不能处理的重质废油,可送往焦化处理,从而提高了全厂的轻油收率和效益,所以也有人称之为现代炼油厂的“垃圾桶”。国内这方面做的比较好的有福建炼化公司、镇海炼化公司、安庆石化总厂等。他们进行了大胆的实践,用三废治理中的废油、废渣和催化裂化的油浆作焦化原料,拓宽了焦化原料的来源,也使这些废料产生了更大的效益。镇海炼化公司一套1000kt/a的焦化可处理排水“三泥”6kt/a,既降低了三废处理的成本,又回收了其中的轻油,很有推广价值。

b. 技术成熟,投资较低

典型的焦化流程包括焦化、分馏、出焦和辅助系统4个部分。这4部分的技术要求除了焦化系统的防腐蚀、防热蠕变之外其余都不是太高,设备国产化程度也比较高。2000年1月在上海石化投产的“一炉二塔”大型延迟焦化装置(产能1000kt/a),同行认为该装置在大型化和高效化方面都有重大进展,达到了20世纪90年代中期的国际水平。

投资效益问题是延迟焦化的一个比较主要的优势,在SRI的PEP-181报告中对此和RFCC及加氢裂化进行了比较:加工能力为40000桶/日(约合2200kt/a)的焦化和加氢裂化,进料是沙重、沙轻混合原油的减压渣油,RFCC由于不可能处理高残炭渣油,所以由沙轻的常渣为原料,采用1998年中期海湾价格(U.S.GulfCoast),见表2。从表中数据可以看出,固定资产费用延迟焦化1.641亿美元,RFCC为2.11亿美元,渣油加氢裂化3.49亿美元,二段加氢裂化(two stage hydrocracker)是最复杂的装置。而就主要设备件数而言,RFCC最少。若以焦化固定资产费用为100%,则RFCC为128.6%,二段加氢裂化为212.7%,焦化固定资产费用最少。

应该指出的是,表2中的数据表明在同样基准条件下,所谓国外焦化装置的投资费用大于加氢处理装置的说法是不正确的。

ROI数值和产品需求有较大的关系。表2的数据是1998年中期美国海湾数据,当时WTI(West Texas Intermediate)原油价格是14美元/桶,得到的ROI值分别为延迟焦化23.3%,RFCC 22.7%,加氢裂化7.7%。当WTI原油价格为25美元/桶(1999年11月)时,加氢裂化和RFCC的ROI值有了很大提高,分别为延迟焦化33%,RFCC 38%,而加氢裂化为27%~30%。由于不同工艺的产品方案不同,美国的情况如此,中国炼油厂到底采用那一个工艺,

还需要对具体情况进行综合分析而定。

表2 各种渣油改质工艺效益比较^①

项 目		延迟焦化	渣油加氢裂化	RFCC
开工系数		0.90	0.92	0.92
原 料		减 渣	减 渣	常 渣
主要产品产量/kt·a ⁻¹		燃料焦 776	航煤 546	催化汽油 863
投资费用/ 百万美元	界区内	144.0	303.7	183.5
	界区外	20.1	45.3	27.7
	合计 ^②	164.1	349.0	211.2
年生产 成本/ 百万美元	新鲜进料	88.15	89.88	144.82
	制氢用天然气		29.4	
	催化剂		17.4	13.51
	公用工程	7.83	24.36	3.43
	总劳务费用 ^③	6.66	10.44	6.06
	维修材料及供应	4.50	9.24	5.71
操作 成本	直接操作成本	107.12	180.72	174.32
	非直接费用 ^④	24.99	50.28	30.83
	合 计	132.11	231.00	205.15
年产品 收入/ 百万美元	燃料气	-15.00	-8.40	-11.80
	C ₃ -C ₄	-4.83		
	丙烯(供烷基化)			-13.70
	丙 烷		-2.04	-2.47
	丁烯(供烷基化)			-25.50
	异丁烷		-3.84	-5.71
	正丁烷		-1.92	-1.33
	石脑油或催化汽油	-25.52	-60.96	-145.58
	航煤(煤油)		-80.52	
	柴油或轻循环油		-49.08	-31.78
	轻瓦斯油	-57.82		
	重瓦斯油	-50.49	-7.80	
	渣 油		-43.44	-15.22
	焦	-16.66		
税前投资回报率ROI ^⑤ ,%		23.3	7.7	22.7

注:①加工能力40000桶/日~6360m³/日,PEP费用指数:610;

②包括15%的不可预见费、公用工程和贮罐投资,5%的废水处理补贴;③包括操作工、仪表工和维修人员工资;④包括工厂总部、稳和保险及10%的年贬值率。

c. 在炼油化工一体化的石油化工厂中焦化占有特殊位置

焦化石脑油经加氢精制后是一种良好的乙烯裂解原料,新世纪中国炼油工业的一个任务就是为高速发展的乙烯工业和芳烃制造业提供原料。从中国实际出发,今后中国乙烯工业原料主要是石脑油,其次是加氢裂化尾油等。炼油化工一体化可以为乙烯工业提供更多、更好、更廉价的原料,从而使炼油业和石化业都获得比较好的效益。Exxon曾指出,对于300kt/a乙烯以上的炼油化工一体化企业,如果乙烯原料优化做得好,每年可节约2500~3500万美元,平摊给炼油和化工,每吨乙烯成本可降低30~45美元,再加上乙烯原料优化所产生的效益每吨20~80美元,则乙烯总成本每吨可降低50~125美元,我国某石化厂的乙烯原料优化业绩证明了这一点。

实践表明,在炼油化工一体化流程中焦化装置起着很好的作用。焦化反应是一个自由基反应,因此产品中富含烷烃,随着原油品种的不同可得到

13%~18%的焦化石脑油。在炼油厂中,由于辛烷值很低作为汽油调合组分是不适宜的,但却是乙烯裂解的好原料,其 BICI 值在 10 左右。其族组成和预测裂解收率结果见表 3~4。

表 3 焦化石脑油族组成 % (m)

项 目	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	Σ
nP	1.07	4.23	6.05	8.41	8.67	8.49	6.55	1.50	44.97
iP		1.88	3.52	3.83	4.59	2.86	3.12	3.12	21.11
N		0.53	2.80	5.82	7.92	3.00	4.40	4.40	24.47
O				0.70					0.70
A				1.07	4.28	2.91	0.49	0.49	8.75

表 4 焦化石脑油裂解模拟计算结果 % (m)

项 目	COT835℃, S/HCO.6
H ₂	0.91
C ₁	14.85
C ₂ ⁼	28.83
C ₂ ⁰	4.04
C ₃ ⁼	13.09
C ₃ ⁰	0.44
C ₄ ⁼	4.35
C ₄ ⁰	2.9
C ₅ ⁺	0.05
B	11.44
T	8.65
X	4.47
ArC ₉ ^①	1.95
	1.59

注:①用 SPYPO 软件,炉型 Lummus SRT-3 型。

从表 4 可以看出,当裂解炉 COT 在 835℃ 时,乙烯单程收率可达 28.83%,并不亚于石脑油,目前国内已有不少厂成功地将加氢焦化石脑油作为乙烯裂解原料使用。我国几家大型石化企业都配有“油头”,其重油加工部分配备焦化装置是一条较好的工艺路线。

产能为 1000kt/a 乙烯的石化企业,采用以焦化为主的重油加工流程,原油以沙轻、沙重混合原油为主,则原油加工量 10000kt/a 时就能满足全部乙烯原料的数量要求。采用这个流程后,不仅乙烯原料得到优化,而且乙烯原油比也可以大幅度降低。目前一般乙烯原油比为 1:15,但用这个流程时乙烯原油比为 1:10,就是在不考虑外供乙烯原料的前提下,生产 1t 乙烯只需配置 10t 左右原油。在当前大量进口原油的背景下,节约石油资源的任务非常迫切,用最少量的原油生产最大量的乙烯是各个石化企业的首要任务,对于加工含硫原油的石化企业焦化方案可作为首选的重油加工方案。

d. 焦化有利于增产中间馏分,是提高柴汽比的重要炼油工艺

多生产以柴油为主的中间馏分是焦化流程的一个特点。同时,由于焦化石脑油用作化工用途而不作为油品,这样柴汽比可达到 3 以上,可以大量生产优质柴油。汽油数量因催化裂化能力不大相对较少,但汽油质量尤其是烯烃含量较低。

3 国内外延迟焦化的进展

3.1 在含硫原油和重质原油加工总流程中焦化占有重要的位置

延迟焦化是目前产能发展最快的重油加工工艺。据统计,2000 年底全世界共有 101 个炼油厂配有延迟焦化装置,总产能为 210.43Mt/a,前六位依次为美国、中国(未计台湾省)、独联体、委内瑞拉、德国及阿根廷。美国的加工能力最大,为 115.52Mt/a,占全世界焦化装置总能力的 54.89%;其次为中国,加工能力为 15.95Mt/a(实际为 20.65Mt/a),占总能力的 7.58%(实际为 9.81%)。从 1984 年到 1999 年,全世界焦化能力增加达 70%,1984 年能力是 93.5Mt/a (1.7×10⁶ 桶/日),1999 年为 162Mt/a (2.94×10⁶ 桶/日)。据 SAF Pacific 预测,今后 10 年世界延迟焦化装置加工能力将按 30% 的速度增加。其原因是世界燃料油需求减少、汽油和中间馏分油需求增加,以及重质和超重质原油的产量增加所致。因此,美国、墨西哥、委内瑞拉、加拿大等国新近建成了不少延迟焦化,主要是用以加工重质原油。委内瑞拉的情况前面已经讲过,其余在拉丁美洲新建能力为 30.3Mt/a (550400 桶/日),北美为 14.6Mt/a (265000 桶/日)。美国 Exxon 公司在贝汤炼油厂新建一套能力为 2.20Mt/a 的延迟焦化,加工重质的玛雅原油,并着手改造巴吞鲁日炼油厂的三套延迟焦化装置;美国 Coastal 公司投资 2.5 亿美元在科珀斯克里斯蒂新建一套 3.0Mt/a 的装置,加工委内瑞拉原油。菲利浦斯和委内瑞拉石油公司合资在斯威尼炼油厂新建一套 3.2Mt/a 的延迟焦化装置,加工委内瑞拉原油。这些都说明延迟焦化装置具有适应加工重质原油和地域性发展的特点。

在 20 世纪 90 年代,我国焦化和催化两条工艺路线并行发展,催化裂化的发展稍快于焦化(见图 1),21 世纪应该调整过来。

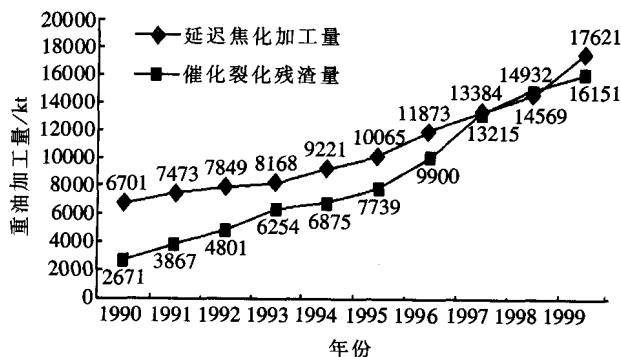


图 1 我国 20 世纪 90 年代催化裂化和延迟焦化重油加工量

上个世纪 90 年代,我国新建了 15 套延迟焦化装置,加工能力由 1990 年的 7910kt/a 到 1999 年的 20630kt/a (未计入上海石化的 1000kt/a 延迟焦