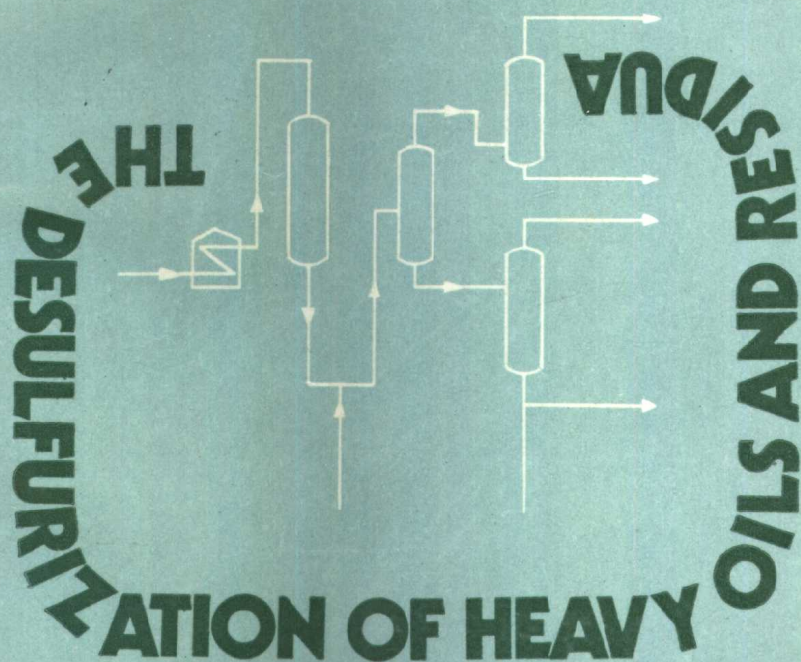


重油和渣油脱硫

〔美〕詹姆斯 G·斯佩特 著



化学工业出版社

内 容 提 要

本书主要介绍重质原料如何进行脱硫以及如何获得最大收率的低硫产品。内容包括:各种类型重油和渣油的物理、化学性质和评价;脱硫工艺的物理及化学机理;炼厂脱硫工艺和加氢脱硫过程的反应器设计、工艺参数、催化剂功能和原料对脱硫过程的影响以及工业装置的实例。

本书既有基础理论分析又汇集了大量工业装置的操作数据和有关的技术经济指标。

本书可供炼厂和化工厂从事加氢脱硫技术的研究、设计和生产人员使用,也可供有关高等院校师生参考。

James G. Speight

The Desulfurization of Heavy Oils and Residua

MARCEL DEKKER, INC.

1981

*

重油和渣油脱硫

[美]詹姆斯 G. 斯佩特 著

方怡中 晁可绳 译

朱康福 冷远图 校

*

烃加工出版社出版

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 6.5 印张 145千字 印1-1500

1990年9月北京第1版 1990年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-093-6/TE·008 定价:2.90元

序 言

自从加氢作为一种工艺过程，可将煤和石油转化为轻质产品以来，人们就认识到，加氢可同时有效地脱除原料中的氮、氧及硫化物。然而，在燃料工业中流行的观点中，加氢应用于石油馏分似乎是不经济的。至少有两个因素削弱了人们的兴趣，一是氢气成本高，二是现行经验已足以通过炼制低硫原油以至采用其他脱硫技术来满足低硫产品的需要。

然而很明显，在很多炼厂内建立的重整工艺提供的大量副产氢气，足以使经济平衡偏向有利于加氢脱硫过程。事实上，由于原油供应的趋势已经使高硫原油作为炼厂原料有所增长，因此对加氢脱硫工业生产的需求就变得更为尖锐。

要求从石油馏分中脱硫的几个有力的理由是：

(1) 在各种产品的炼制、输送或使用中减少或消除腐蚀；

(2) 使所生产的产品气味合乎标准；

(3) 提高汽油的性能（和安定性）；

(4) 减少煤油的烟生成；

(5) 减少其他燃料油中的硫含量以改进燃烧性能并符合环保要求。为了实现脱硫，还仍在对某些石油馏分采用抽提或化学处理法作为从石油产品中去除某种类型的硫的手段，但加氢脱硫是普遍适用于脱除所有类型硫化物的唯一方法。

总之，由于常规原油的不断提价，以及这些原油在世界

各地储量的日益减少而使其供应量下降，因此已经出现了对高硫重油及渣油日益增长的依赖。此外，将尽可能多的低品位原料转化为液体产品这种不断增长的趋向正造成炼制产品中总的硫含量的增加。所以，炼油工作者必须不断从轻质产品中去除相当一部分的硫。但是对于渣油和重质原油的脱硫提出了特别困难的问题。其实，现已清楚在重质原料的加工中还包含另外一些问题，对此必须予以特别的关注，因为这种原料正逐渐成为今后液体燃料的来源。

石油馏分的加氢脱硫早已是炼油过程组成部分之一，在现代化的炼厂中正以这样或那样的形式实践着。这种过程就是将氢气与原料中的有机硫化化合物进行催化反应生成硫化氢，硫化氢可容易地从液体(或气体)烃类产品中分离出去。加氢脱硫工艺的生产技术已相当成熟，分子量在可以设想范围内的各种石油原料均可进行脱硫处理。因此毫不奇怪，在最近几十年内，随着加氢脱硫工艺的发展，已获得了广泛的知识。但是大部分与加氢脱硫过程有关的现有资料都是从较轻及较易脱硫的石油馏分的加工中获得的，虽然在某种程度上也可应用于较重原料(如重油及渣油)的加氢脱硫。而另一方面，在重油和渣油的加氢脱硫中还会出现一些在馏分油加氢所未曾遇到的问题，这就要求对工艺过程进行改进以满足重质原料脱硫所需的特殊要求。

因此，本书的目的是想说明，根据现有的技术，重质原料如何也能进行脱硫并同时使低硫液体产品获得最大的收率。

本书是针对那些希望了解脱硫原理和技术，以及那些希望对如何脱硫作较深入研究的科学家和工程师们的。

书中关于重油与渣油的组成及评价方面的章节，对基本

了解必须进行脱硫处理的各种原料的类型是必要的。

对于要求进行深入理论分析的读者，还包括了脱硫工艺的化学和物理学的讨论（第三章）。还注意了在一般常规炼厂操作中的脱硫过程的基本概念（第四章）。

不过，在本书的任何部分，都不打算讨论从有机物中脱硫的其他各种化学方法（如雷内镍脱硫法）。可以查到对这类专题进行的充分评述，但这种脱硫方法与本书所述内容关系极小，因此不宜将这样的章节也包括在本书之内。按相同原因，没有把石油馏分在“供氢体”溶剂中处理而进行脱硫的任何资料列入本书，这种工艺本身已广为人知（而且成熟），但其工业化（就这种脱硫作为炼厂操作的一部分而言）则尚待实现。

第五、六章提出了反应器的形式、工艺参数、原料类型、催化剂及原料组成对脱硫过程的影响等大量课题，由此传达了这一工艺过程中很多错综复杂的情况。在最后章节中介绍了工业装置的实例及其简要描述（第七章）。此外，也有必要包括几种制氢方法的叙述（第八章）。

詹姆斯 G. 斯佩特

目 录

序言

第一章 重油及渣油的组成	1
一、重油及渣油的物理组成.....	1
二、重油及渣油的化学组成.....	13
三、重油和渣油中的化学分子结构.....	30
第二章 重油及渣油的评价	34
一、炼厂加工过程.....	34
二、原料评价.....	36
三、数据的应用.....	49
第三章 加氢脱硫的化学及物理学	59
一、化学原理.....	59
二、加氢脱硫过程的热力学.....	63
三、加氢脱硫过程的动力学.....	64
四、渣油加氢脱硫的动力学.....	72
五、加氢脱硫过程的大分子概念.....	77
第四章 炼厂操作中的脱硫	83
一、蒸馏.....	84
二、减粘裂化.....	87
三、催化裂化.....	88
四、焦化.....	95
五、加氢裂化.....	103
六、脱沥青.....	105
第五章 加氢脱硫过程	115
一、过程的定义.....	115

二、工艺过程的叙述	116
三、反应器设计	123
四、加氢脱硫催化剂	128
五、催化剂床层的堵塞	131
六、工艺参数	136
第六章 原料对加氢脱硫过程的影响	143
一、原料的类型	143
二、原料组成	152
第七章 工业工艺过程	169
一、壳牌 (Shell) 公司渣油加氢脱硫工艺	170
二、氢-油 (H-Oil) 法工艺	172
三、海湾 (Gulf) 公司的渣油加氢脱硫工艺	175
四、尤尼裂化 (Unicreaking) 加氢脱硫工艺〔联合油 (Union Oil) 公司〕	179
五、埃克森 (Exxon) 公司渣油精制工艺	181
六、LC-精制 (LC-Fining) 工艺〔C-E 鲁姆斯 (C-E Lummus) 和城市服务 (Cities Service) 研究和开发公司〕	184
七、谢夫隆 (Chevron) 公司的埃索麦克斯渣油固定床加氢 脱硫 (RDS Isomax) 工艺和减压渣油加氢脱硫 (VRDS) 工艺	188
八、谢夫隆 (Chevron) 公司的脱沥青油加氢处理工艺	192
九、环球油品公司 (UOP) 常压重油加氢脱硫工艺 (RCD Unihon)	192
第八章 氢的生产	196
一、甲烷水蒸气转化	197
二、石脑油水蒸气转化	199
三、合成气生产	199

第一章 重油及渣油的组成

一、重油及渣油的物理组成

重油的定义是颇为任意而定的，但“重油”（这里指重质原油，下同——译者注）这个术语通常适用于API重度小于20、硫的重量含量一般（不总是）高于2%的石油（见第二章）。此外，与常规原油相比，重油的颜色较暗甚至可能是黑色。它一般含有相当部分的沥青质和胶质，这些物质均系石油的不挥发组分，而且所含的杂原子（即硫、氮、氧）比例也最高。简言之，石油的沥青质组分、或“重油”、“沥青”就是在将过量（体积为40）低沸点液态烃（例如戊烷）加入到石油或重油（体积为1）中所析出的那部分物质。沥青质是一种深褐色至黑色的无定形固体，它在分解之前不会熔化，可溶于苯或芳烃类溶剂油中。另一方面，胶质通过白土吸附（漂白土、活性白土等）从脱沥青油中分出。用烃类液体洗涤白土，轻油馏分即从白土中除去，而胶质只能用极性更强的溶剂诸如苯、吡啶、三氯甲烷等洗涤才能从白土上脱除。胶质是一种深红色至黑色的半固相物质，其杂原子的含量比例也很高，不过与沥青质不同，胶质能溶于低沸点液相烃类中。

原油的渣油（有时称为沥青组分）的广义定义为：石油经过非破坏性蒸馏除去所有挥发性物质后得到的残余物。蒸馏温度一般维持在350℃（660°F）以下，因为普遍认为，超

过350℃，石油组分热分解的速度是相当大的。必须注意，在石油产品的某些专门测试方法（ASTM D-86）中，建议蒸馏温度提高至370℃（700°F）或直至观测到某一分解点为止。

渣油是一种黑色粘稠物质，是通过原油的常压或减压蒸馏获得的。在室温下它可能是液体（一般指常压渣油），或者几乎是固体（一般指减压渣油），这取决于原油的性质。当从原油中取得的渣油是已经开始热分解的则把这种产物称为石油沥青（Pitch）可能更为确切。由沥青基原油所得的渣油其化学组成是很复杂的。物理方法的分馏往往表明，它含有大量的沥青质和胶质——甚至高达渣油量的50%或更高。此外，渣油及较重的沥青基原油另一个特点是它含有生成灰分的金属成分，包括诸如钒和镍的有机金属化合物（见表1-

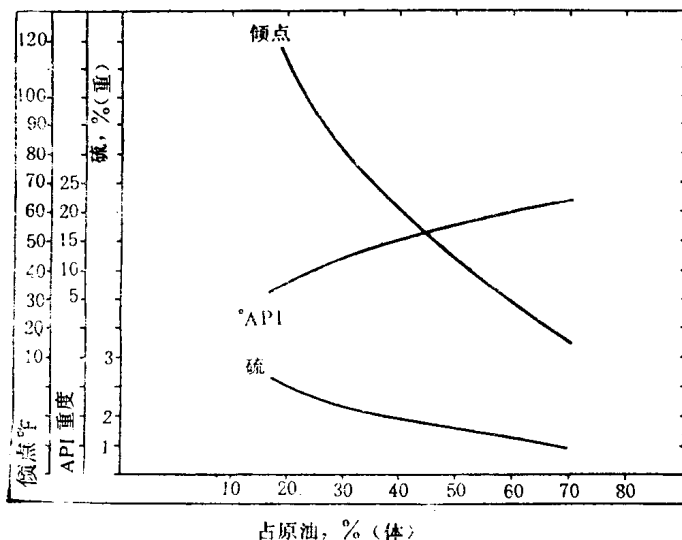


图 1-1 从委内瑞拉蒂阿·胡安那轻质原油所得渣油的几种物理性质与收率的关系

1)。而且，石油切割得愈深，渣油中硫和金属的浓度就愈大，其物理性质也愈差（见表1-2；图1-1、1-2及1-3）。

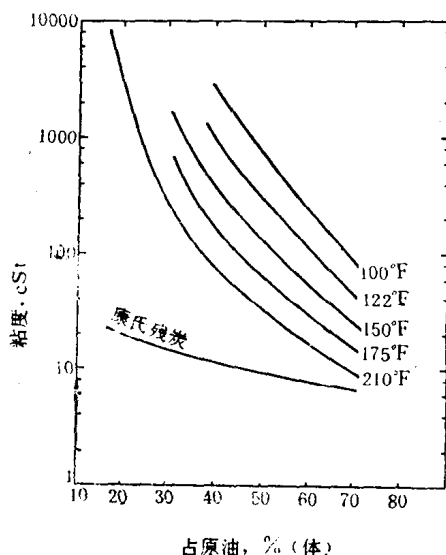


图 1-2 从委内瑞拉蒂阿.胡安那轻质原油所得渣油的几种物理性质与收率的关系

出于多种原因，时常需要将石油按其物理组成进行划分。此外，重油和渣油的物理组成视其分离的方法不同而有明显差别，因而使得对这些原料选择合宜的加工方案更加复杂化。所以，当着石油或重油可在相对的基准上按照三种通用的组分——沥青质、胶质及油分（图1-4）——进行划分，故而渣油也可照此划分。不过一般这些组分的相对比例会有很大不同。而且，在这三种组分中，化合物的类型也是有差别的，当渣油实际上是由石油的常压或减压蒸馏而制得的时，其中的易挥发组分就会在蒸馏中除去，故渣油的油分

组成变化也就特别大。其次，由溶剂法得到的渣油，与蒸馏所得渣油相比也稍有不同，前者的油分比例将会降低（图 1-5）。

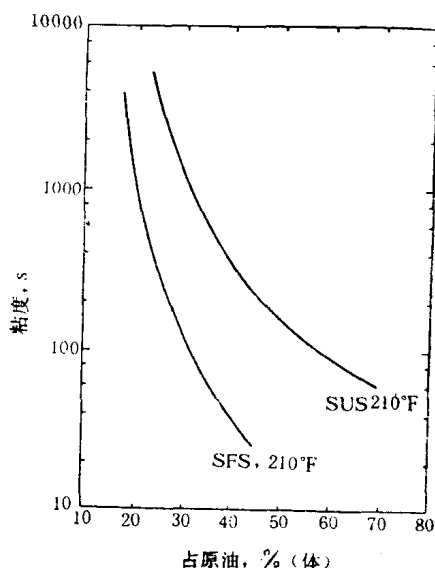


图 1-3 从委内瑞拉蒂阿.胡安那轻质原油所得渣油的几种物理性质与收率的关系

渣油和重油区别于馏分油的两个主要特性是前两者含有：(1) 沥青质及其他高分子量、高芳构的结构物；(2) 形成灰分的成分，包括以镍和钒为主要金属的有机金属化合物。沥青质对炼制过程有显著影响，会在各种热加工过程中沉积大量焦炭。由于焦炭会引起一种绝热体的作用，因此随反应器内焦炭层的增厚，需要输入的热量也增加，这就会造成明显的局部过热，甚至是普遍过热，随之又产生更多的焦炭沉积。在本书范围内，焦炭沉积在脱硫催化剂上将严重影

表 1-1 渣油和重油的各种性质

原油来源	油									
	渣					油				
渣油类型	科威特 ^a	科威特		委内瑞拉(东)	布泽甘(Buyszugan)	博斯坎(Boscan)	哈夫杰(Khafji)		加利福尼亚	卡维马斯(Cabimas)
	减压瓦斯油	常压渣油	减压渣油	常压渣油			常压渣油	减压渣油	减压渣油	减压渣油
占原油比率, % (体)	—	42	21	74	52	78	—	—	23	34
API 重度	22.4	13.9	5.5	9.6	3.1	5.0	14.4	6.5	43	6.8
粘度										
SUS98.9°C (210°F)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SFS50°C (122°F)	—	553	50000	27400	—	—	—	—	—	—
SFS98.9°C (210°F)	—	—	—	—	—	—	429	—	—	—
cSt 37.8°C (100°F)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
cSt98.9°C (210°F)	—	55	1900	—	3355	5250	—	—	15000	7800
倾点, °C (°F)	—	18.3(65)	—	35 (95)	—	—	—	—	—	72.2(162)
硫, % (重)	2.97	4.4	5.45	2.6	6.2	5.9	4.1	5.3	2.3	3.26
氮, % (重)	0.12	0.26	0.39	0.61	0.45	0.79	—	—	0.98	0.62

续表

原油来源	渣				油					
	科威特 ^a	科威特	委内瑞拉(东)	布泽甘(Bityzurgan)	博斯坎(Boscan)	哈夫杰(Khafji)	加利福尼亚(Cabimas)			
渣油类型	减压瓦斯油	常压渣油	减压渣油	常压渣油	—	常压渣油	减压渣油			
金属, ppm镍	0.2	14	32	94	76	133	37	53	120	76
钒	0.04	50	102	218	233	1264	89	178	180	614
沥青质, % (重)	0	—	11.1	—	—	—	—	12.0	19.0	12.9
戊烷不溶物	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
己烷不溶物	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
庚烷不溶物	0	2.4	7.1	9	18.4	15.3	—	—	—	10.5
胶质, % (重)	0	—	39.4	—	—	—	—	—	—	—
残炭, % (重)	<0.1	9.8	—	14.5	—	—	—	—	—	—
兰氏康氏	0.09	12.2	23.1	—	22.5	18.0	—	21.4	24.0	18.7

注: ^a同时列入以资比较。

续表

原油来源、 渣油类型	重油及沥青					
	阿拉伯轻油	萨法尼亚	路易斯安那	沙特阿拉伯	阿拉斯加 (北坡)	博斯坎
占原油比率 % (体)	—	—	13.1	V 20	—	—
API 重 度	16.7	14.5	11.3	5.0	8.2	10.3
粘 度,	—	—	—	—	—	—
SUS 98.9°C (210°F)	—	—	—	—	—	—
SFS 48.9°C (120°F)	—	—	—	—	—	—
SFS 98.9°C (210°F)	—	—	—	—	—	—
cSt 37.8°C (100°F)	—	—	—	—	—	—
98.9°C (210°F)	27	—	700	2700	1950	20000
倾点, °C (°F)	—	—	—	—	—	2.8 (37)
硫, % (重)	3.00	3.94	0.93	5.2	2.2	5.6

续表

原油来源	重 油 及 沥 青					
	阿拉伯轻油	萨法尼亚	路易斯安那	沙特阿拉伯	阿 拉 斯 加 (北坡)	博斯坎
渣油类型	常压渣油	常压渣油	减压渣油	减压渣油	常压渣油	减压渣油
氮, % (重)	—	0.24	0.38	0.30	0.36	0.63
金属, ppm 镍,	11	20	20	28	18	47
钒,	28	78	5	15	30	82
沥青质, % (重),						
戊烷不溶物	—	—	6.5	15.0	4.3	8.0
己烷不溶物	—	—	—	—	—	—
庚烷不溶物	2.0	—	—	—	31.5	—
胶质, % (重)	—	—	—	—	—	—
残炭, % (重) 兰氏	8	11.8	12.0	20.0	8.4	17.3
康氏	—	—	—	—	—	—

续表

原油来源	特里昂尼 (Triangle)	P.R.斯普林 (P.R.Spring)	N.W. 沥青山脊	阿萨巴斯卡 (Athabasca)	劳埃德明斯特 (Lloydminster)	冷湖	凯阿哈 (Qayarah)
渣油类型	—	—	—	—	—	—	—
占原油比率, % (体)	100	100	100	100	100	100	100
API重度	11.1	10.3	14.4	5.9	14.5	10.0	15.3
粘度,							
SUS 98.9°C (210°F)	—	—	—	513	260	—	—
SFS 50°C (122°F)	—	—	—	—	294	—	—
SFS 98.9°C (210°F)	—	—	—	820	—	—	—
cSt 37.8°C (100°F)	7000 ^b	200000 ^b	15000 ^b	—	—	—	—
98.9°C (210°F)	—	—	—	—	—	79	—
倾点 °C (°F)	—	—	—	10 (50)	3.3 (38)	—	—
硫, % (重)	4.38	0.75	0.59	4.9	4.3	4.4	8.4
氮, % (重)	0.48	1.00	1.02	0.41	—	0.39	0.7

续表

原油来源	特里昂尼 (Triangle) 沥青砂	P.R.斯普林 (P.R.Spring)	N.W. 沥青山脊	阿萨巴斯卡 (Athabasca)	劳埃德明斯特 (Lloydminster)	冷湖	凯阿哈 (Qayarah)
金属, ppm	53	98	120	86	40	62	80
钒	108	25	25	167	100	164	130
沥青质, % (重)	26.0	16.0	6.3	17.0	12.9	15.9	20.4
戊烷不溶物	—	—	—	13.5	—	—	14.3
己烷不溶物	—	—	—	11.4	—	10.8	13.5
庚烷不溶物	—	—	—	34.0	38.4	31.2	36.1
胶质, % (重)	—	—	—	14.9	—	—	—
残炭, % (重) 兰氏 康氏	21.6	12.5	3.5	18.5	9.1	13.6	15.6

注: b估计值。