

美国石油炼制者协会 (NPRA)

1990年年会论文选译

(上册)

中石化茂名石油工业公司
中石化科学技术情报研究所 译印

一九九〇年十二月

前 言

在每年一次的美国石油炼制者协会年会上发表的论文，可以反映一年来美国乃至世界炼油技术的主要进展情况和未来炼油工业的发展趋势，因此我国每年都派人参加。所得到报告受到我国广大炼油工作者的欢迎和重视。

为了让更多的读者能仔细阅读和分析这些论文，1988年以前由烃加工出版社组织翻译出版《美国石油炼制者协会年会报告选集》，从1989年起由中国石油化工总公司科技情报研究所和茂名石油工业公司合作组织出版《美国石油炼制协会年会论文选译》。在双方领导的支持下，参加译校、编辑和出版人员共同努力，在保证质量的基础上缩短排印出版周期，现在可以做到在当年的第四季度与读者见面。

1990年中国石油化工总公司派陈愈、李再婷、刘家琰三位同志参加1990年美国石油炼制者协会1990年年会，并首次在会上作了题为《从瓦斯油生产丙烯的新工艺 Usec》的报告，受到了与会各国人员的欢迎。这次会议共有48篇书面资料，我们选择了其中39篇组织翻译，大部分是全文翻译，一部分是节译，分综合、催化裂化、加氢技术、汽油生产、重油加工、环境保护及其他等六个部分汇编出版。

应当感谢茂名石油工业公司的领导和有关同志为出版此选译集所作的大力支持和辛勤劳动，使它能以较快速度与读者见面。本出仍由孙家玉担任主编。希望各单位踊跃组织订阅，使广大炼油工作者和有兴趣的工程技术人员及时读到这本《选译》，对我国炼油工业的发展起到应有的积极作用。

由于水平有限和时间仓促，本选译集错误之处在所难免，望读者批评指正。

中国石油化工总公司科技情报研究所

程哲生

1990年9月



058822



200423470

目 录 TE62-53/004

综 述

美国炼油工业展望	(1)
在受限于法规的环境下维持产品质量	(6)
流化催化裂化与加氢处理、萃取蒸馏联合以优化汽油、柴油和 喷气燃料产品质量	(18)
改造馏分油脱硫装置以满足低硫规格的策略	(29)
降低柴油燃料的芳烃	(45)
润滑油调合先进技术——连续批量调合设备	(58)
重质原油脱盐和减少废物的新方法	(66)
世界节能趋势和实践	(76)
成功之道——炼厂风险处理	(82)

催化裂化技术

操作条件和催化剂类型对催化裂化汽油性质的影响	(94)
新的环球油品公司怎样影响卡塔里斯蒂克斯公司的催化裂化技术	(114)
经实证的渣油转化途径——不断改进的渣油催化裂化工艺	(138)
催化裂化紧接式旋风分离系统消除提升管后裂化	(147)
催化裂化装置先进的反应器设计	(156)
壳牌公司渣油催化裂化工艺的工业经验和未来的发展	(169)
谢夫隆金属钝化工艺在马波科公司的应用经验	(191)
催化裂化催化剂实验室评价的新方法	(201)

加氢技术

加氢裂化催化剂技术的进展——ICR207 的开发和工业化	(218)
加氢裂化生产石脑油的趋势及革新	(228)
加氢精制使馏分油芳烃降至超低水平	(239)
瓦斯油临氢脱蜡最新工艺进展与应用	(252)





058823

TE62-53
/004

200423540

目 录



汽油生产技术

符合未来汽油要求的异构化	(265)
氯化物基催化剂使可再生的烷烃异构化过程得以实现	(272)
C_4/C_5 馏分的醚化——选择哪一种路线?	(281)
烯烃转化为运输燃料的莫比尔工艺	(289)
炼油厂生产甲醇	(301)
Hiitec 3000——将来的一种辛烷值添加剂	(306)

重油加工技术

增加减压蒸馏瓦斯油拔出量的现代工艺	(315)
现代延迟焦化: 为取得最大液体收率的设计和操作方面的考虑	(324)
ART 过程在现有炼厂中的地位	(331)
介于渣油热加工与催化加工之间的 TERVAHL 工艺	(344)
Valco 公司用 Criterion 催化剂使渣油加氢处理运转达到 30 个月	(353)
渣油转化工艺的经济对比	(362)
HDH, 一种减压渣油深度加氢裂化方法	(368)

环境保护

洗涤法——经过实证的控制催化裂化装置排放的最佳技术	(377)
对炼油厂排放的挥发性有机化合物的环境评定	(387)
炼油厂环保中的生物补救	(391)
炼油厂废渣和废水处理技术	(401)
液态硫的 Aquisulf 脱气工艺	(416)

符合未来汽油要求的异构化

Nelson A. Cusher 等著
(UOP)

陈漪龄译
吴 明校

前 言

最近 10 年,全世界有 600000 桶/日(约 1860 万吨/年)以上的轻石脑油用异构化方法升级,以达到提高汽油组分辛烷值的要求。这些要求最初是由于降低铅含量计划和消费者希望优质汽油。近来则是由于限制汽油芳烃含量的立法和对于重新组合燃料的极大兴趣,使轻石脑油异构化的能力持续增长。

用分子筛催化剂一次通过的异构化工艺,典型的轻石脑油进料可以将研究法辛烷值(RON)78 提高到 80。用无定型催化剂,可以使 RON81 升至 83。今日的炼油工作者正在寻求从轻石脑油原料获得更高辛烷值的产品。这只能通过循环工艺得到,即回收异构化产物中正构烷烃或辛烷值低的甲基戊烷,将它们返回异构化反应器。用这个方法,总的产品辛烷值为 RON87~90。

环球油品公司(UOP)有 3 个可供利用的循环工艺。一个是 TIP(全异构化)工艺,即用分子筛催化剂将 C5~C6 异构化和气相吸附分离正构烷烃循环回去的 IsoSiv 结合在一起。UOP 也提供用无定型催化剂将 C5~C6 异构化的 Penex 工艺和通过脱异己烷塔将正己烷与甲基戊烷循环回去的工艺结合在一起。另一个循环方法是用 Penex 反应器和循环正构烷烃的 Molex 装置结合在一起。循环方法的选择取决于原料性质与对异构化产物的要求。原料最重要的性质即进异构化前是否经过加氢处理。UOP 发展了 SafeCat,可取代现有加氢处理的便宜方法。对未经加氢处理的原料,用 TIP 与 SafeCat 结合,是最便宜而有效的轻石脑油升级途径。

本文集中介绍 TIP 工艺的效益与其改进。也讨论 SafeCat,并将其与常规加氢处理加以比较。最后,将 SafeCat-TIP 系统与有常规加氢处理的 TIP 系统加以比较。

TIP 工艺及其效益

轻石脑油异构化的 TIP 工艺在 70 年代初期开发出来。如图 1 所示, TIP 是 UOP C5~C6 分子筛异构化与 UOP 气相吸附分离的 IsoSiv 的高效结合。自有这些技术以来,已设计了 60 多套装置。在正常的操作条件下,典型的轻石脑油通过非氯化物活化的分子筛催化剂异构化,可达到净辛烷值 RON78~80。这种异构化产物再进入 IsoSiv 部分,正构烷烃被分离出来并循环回异构化部分。从 IsoSiv 出来的脱正构烷烃产物的 RON(净)为 87

~90。IsoSiv 采用分子筛技术与气相反应结合，从烷烃、环烷烃与芳烃的混合物中分离正构烷烃，是最经济的方法。

为了加速异构化反应、饱和芳烃和维持不结焦，在异构化部分是需要氢气的。H₂ 在 IsoSiv 部分用作正构烷烃的脱附剂。因为两部分都在相近的温度、压力下操作，为了减少总的操作费用，可以共用一个 H₂ 回路。多段工艺物流的热交换，可以最大回收热量。热交换与共用 H₂ 回路的结合可将公用工程和投资费用降至最低。

TIP 工艺是一个非常灵活的系统。它可以利用闲置设备而不致引起处理量与产品的损失。通常，炼厂闲置设备最多的是一个压缩机或一个反应器。因为吸附器、反应器和压缩机的尺寸可变而且互有联系，所以设计可以采用这些现有设备。例如，为了利用现有尺寸较小的反应器，就可以故意将吸附器设计得大一些。最终形成的装置可以平衡反应器与吸附器的操作达到最大的辛烷值，而不会影响处理量。

TIP 装置给炼厂提供了调整辛烷值-产率关系的手段，以适应市场需要。如果产品辛烷值是第一重要，则提高反应器温度以增加转化率。这时，IsoSiv 部分和循环氢压缩机转而调低，以减少公用消耗，因为正构烷烃加工少了。反之，如果辛烷值桶是第一位，则降低反应器温度，以增加收率。于是调整 IsoSiv 处理增加的正构烷烃物流。

根据原料组成与产品要求，新鲜原料可以先进入异构化部分以得到最大辛烷值，或先进入 IsoSiv 部分以得到最大产率。通常，在设计阶段就要作出这种抉择。有一个实例，介绍一个炼厂在操作装置上利用这种灵活性得到了最充分的效益。为了使 TIP 吃饱，这个炼厂氢气不足，于是在 IsoSiv 部分增加了一个原料入口，而原设计只有一个反应部分的进料口。新鲜原料中的芳烃只是通过 IsoSiv 进入产品而不被饱和，所以节约 H₂。该炼厂将原料分开从两个进料口进去，使 H₂ 耗量与可资利用的 H₂ 匹配。

因为 TIP 是一个宽松的系统，在高开工率方面也是成功的。成功的关键在于使用了一种稳定的吸附剂与抗污染的铂/分子筛催化剂。这种催化剂与吸附剂都能抗轻石脑油原料中常见的杂质。如文章后面讨论的，SafeCat 技术取消了常规的加氢处理，直接加工未加氢处理的原料。除非发生大的破坏，在催化剂寿命期间一直保持初期的性能。即使发生了干扰破坏，催化剂可以通过器内再生恢复性能。有一个炼油厂，TIP 装置在催化剂第一次再生前开工了 9 年。

TIP 设计改进与费用节约

自从 70 年代初诞生以来，TIP 已发展为轻石脑油异构化的高效、省钱技术。改进不仅针对减少投资与公用工程费用，而且也针对 TIP 装置的灵活性与日常操作。

早期的一项改进是在 TIP 系统中消灭冷冻和减少操作工注意力的高度集中。在工艺分离器的上游重新安装了压缩机，循环 H₂ 的提纯通过增压而不是低温。结果是节省一些投资与操作费用，但主要是使装置容易操作。

以后的改进是将 UOP 的多床变压吸附(PSA)技术引入 TIP 过程。PSA 可大大减少产生的 C₁~C₄ 和循环 H₂ 中的其他潜在有害杂质。这些轻烃在 TIP 系统中无用，如果被带入 H₂ 回路中，还得加热、冷却和压缩。因此，增加多床 PSA 系统就可使压缩机-加热炉和冷却器的尺寸变小，结果是总费用节省 5~10%，公共系统消耗减少 20~30%。多床

PSA 的效益不限于在新建的 TIP 系统中。研究工作表明, 将多床 PSA 与 IsoSiv 某些小的循环改进结合, 可以增加现有 TIP 装置能力 8~10%。

最近 TIP 系统的改进在 IsoSiv 部分。IsoSiv 循环已被优化, 能最大限度减少高辛烷值产品物流的热容量变化。由于这个改进可以采用较小的换热器、加热炉、冷却器和循环气压缩机。与早期没有改进循环的设计相比, 投资费用与公用工程消耗分别减少 5% 和 10%。

从第一套 TIP 到 1989、1990 年装置的经济性列于表 1。这些数据的基础是 TIP 装置加工轻阿拉伯原油的轻直馏馏分。相对于第一套 TIP 装置, 1989 年型的 TIP 反映出取消了冷冻, 采用了多床 PSA 和改进了催化剂性能。改进的催化剂使空速为早期装置的两倍, 催化剂用量减少一半而不影响性能。建设费用与加工费用都减少了三分之一。1990 年型的 TIP 系统反映改进了 IsoSiv 循环。建设费用与操作费用又都再降低 5%。与第一套 TIP 装置相比, 最近提供的装置的建设费用与加工费用降低了 35%。

表 1 TIP 费用比较

	第一套 TIP	1989TIP	1990TIP
建设费用, 百万美元	17.0	11.3	10.5
操作费用, 美元/日			
公用工程	6.455	5.982	5.384
化学耗 H ₂	5.548	4.894	4.894
催化剂	962	739	739
产率损失	8.874	5.865	5.865
雷氏蒸汽压(RVP)支出	5.817	5.423	5.423
固定费用	20.220	15.205	14.505
产品收入, 美元/日			
(燃料气)	(6.869)	(7.815)	(7.815)
(液化气)	(5.539)	(3.439)	(3.439)
产品升级			
(辛烷值桶/日)	136.417	149.528	149.528
加工费用, 美元/辛烷值桶	226.0	18.0	17.1
TIP 流程选用:			
冷冻	有	无	无
多床 PSA	无	有	有
新 IsoSiv 循环	无	无	有
改进的催化剂	无	无	有

SafeCat 技术

前面讨论提到的 TIP 工艺改进已应用于加工经加氢处理及未经加氢处理的原料。TIP 最重要一项进展是开发了 SafeCat 技术处理未经加氢的原料。由于用异构化处理含硫轻石脑油日益增多, 该技术尤其具有重要的意义。

在许多炼油厂中含硫 $C_5 \sim C_6$ 异构化是一个重要的问题。脱硫需要投资和更多的操作费用, 但又是优化异构化操作性能所必需的。

使用分子筛催化剂的一个最大好处是能将异构化反应器与气相分子筛吸附分离结合在一起。TIP 过程是将异构化反应器与气相异构烃-正构烃分离结合的第二个例子。异构化反应器也能直接与加氢处理反应器结合。与过程结合在一起的取得专利权的脱硫技术, 商品名为 SafeCat, 由 UOP 于 1987 年最先开发, 并在俄克拉荷马 4000 桶/日(约 17.2 万吨/年)的 Hysomer 装置上工业化。从那时起, SafeCat 被证明具有明显的灵活性与可靠性。最初的 SafeCat 装置设计处理含硫 150ppm(重)的轻直馏石脑油, 实际证明处理含硫达 350ppm 范围的原料也是可靠的。将脱硫部分与异构化部分直接结合在一起的 SafeCat, 与增加加氢处理反应器而不是一体组合的装置相比, 投资与操作费用都大大减少。因为 SafeCat 系统是以撬装方式补充的, 所以设计时间与建设费用也减到最小。自 1987 年以来, SafeCat 系统已成为新 TIP 装置选用的最终的预处理步骤。

UOP 的分子筛异构化催化剂能抗暂时的硫、水中毒。但是, 在有硫的情况下操作会对催化剂性能带来明显的影响。性能降低的程度如图 2 所示, 是以研究法辛烷值对 $C_5 \sim C_6$ 收率作图, 用含硫 0、10、100ppm(重)的合成原料为新鲜进料, 在 $172 \times 10^4 \text{ Pa}$ 压力操作的结果。在这里, 即使硫含量低到 10ppm(重)水平, 辛烷值和产率都降低。而当分子筛催化剂进料中除去硫杂质, 其性能便会明显恢复。SafeCat 技术的好处在于 TIP 系统加工高硫原料时能产生无硫的效能。

回顾一下含硫原料异构化的常规方法会有助于说明 SafeCat 技术。图 3 是加氢处理与异构化装置的流程图。从图 3 看到差不多半数设备成倍增加(看流程中虚线方框)。加氢处理部分需要一个加热炉、压缩机和从热的加氢处理产物中赶走 H_2S 的汽提塔。完成这种分离的一般方法是冷却、冷凝和从冷凝液中蒸出 H_2S , 然后再将脱硫原料重新加热。如果从热的加氢处理产物中除去 H_2S , 则不含硫的物流就可以直接进入异构化反应器, 而无需增加成倍的设备。认识到这一潜在优点, UOP 开发了一种高温吸附剂, 目的是脱除热 H_2S 。为在 SafeCat 技术中有效使用这种吸附剂, UOP 接着开发了一个高温吸附-吹扫循环。异构化-SafeCat 结合一体的流程示于图 4。

SafeCat 系统的投资费用明显低于常规的加氢处理, 操作 SafeCat 系统的公共工程费用也只为常规方法的小部分。SafeCat 系统的脱硫水平仅受加氢处理苛刻度约束, 因为基于吸附的脱 H_2S 系统是非常有效的。

表 2 比较了 TIP-SafeCat 一体与 TIP 外加独立的加氢处理的各种费用。TIP-SafeCat 系统的建设费用要低 17%, 加工费用低 23%。

应用 SafeCat 取得的效益不限于新异构化装置, 许多炼油工作者正考虑解决生产薄弱环节或改造计划, 即采用 SafeCat 系统将加氢处理能力解放出来作其它用途。目前正在考

虑的生产低硫馏分油的设想，将使这一方法更具吸引力。

表2 TIP-SafeCat 与 TIP 带加氢处理器的费用比较

	TIP / SC	TIP / HDT
建设费用，百万美元	12.9	15.6
操作费用，美元 / 日		
公用工程	5,159	8,862
化学氢耗	4,772	6,778
催化剂	681	630
产率损失	5,153	6,181
RVP 支出	4,355	4,274
固定费用	15,825	17,723
产品收入，美元 / 日		
(燃料气)	(2,474)	(3,461)
(液化气)	(3,744)	(3,631)
产品升级		
(产烷值-桶 / 日)	152,712	147,445
加工费用，美元 / 辛烷值一桶	19.5	25.3
TIP 流程选用:		
冷冻	无	无
多床 PSA	有	有
新 IsoSiv 循环	有	有

总 结

轻石脑油异构化作为炼厂提高汽油组分辛烷值的一个方法，其应用将持续增长。TIP 的操作经验有不少可取之处。最近的改进已进一步降低投资与操作费用。SafeCat 技术在投资与操作费用方面的节约可观，超过一般的加氢处理。SafeCat 容易有效地与 TIP 结合成一体，形成一个轻石脑油不经加氢处理就异构化的十分便宜的方法。

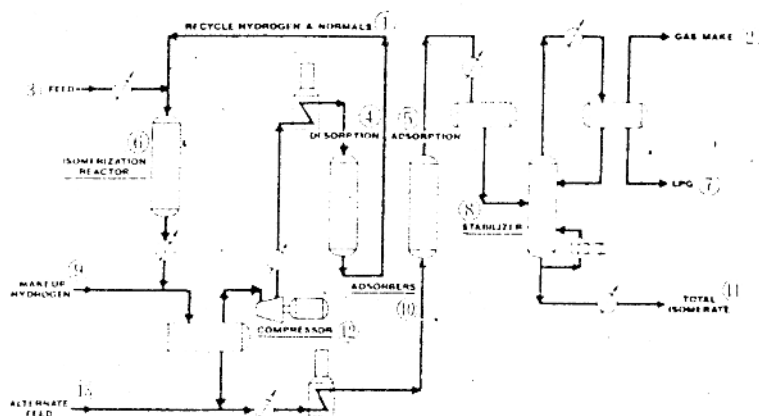


图1 TIP 工艺

①循环 H_2 为与正构烷烃 ②造气 ③进料 ④脱附 ⑤吸附 ⑥异构化反应器 ⑦液化气 ⑧稳定塔 ⑨新 H_2 ⑩吸附分离器 ⑪总的异构化物 ⑫压缩机 ⑬交替进料

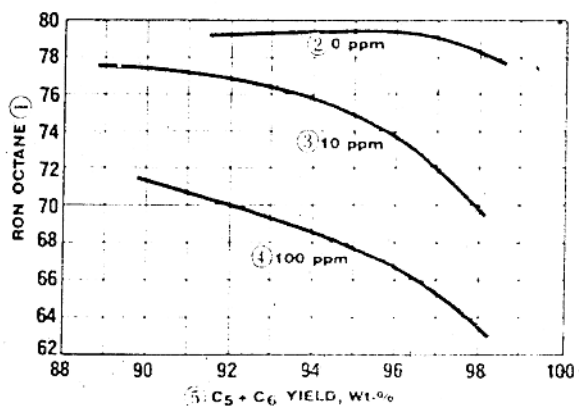


图2 硫对催化剂性能的影响

①RON 辛烷值 ⑤ $C_5 + C_6$ 产率, %(重)

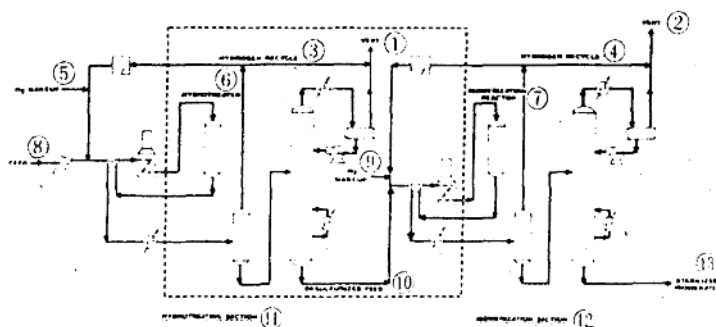


图3 加氢处理与异构化常规结合

①、②放空 ③、④循环氢 ⑤、⑨新 H_2 ⑥加氢处理反应器 ⑦异构化反应器 ⑧进料 ⑩脱硫进料 ⑪加氢处理部分 ⑫异构化部分 ⑬稳定后异构化油

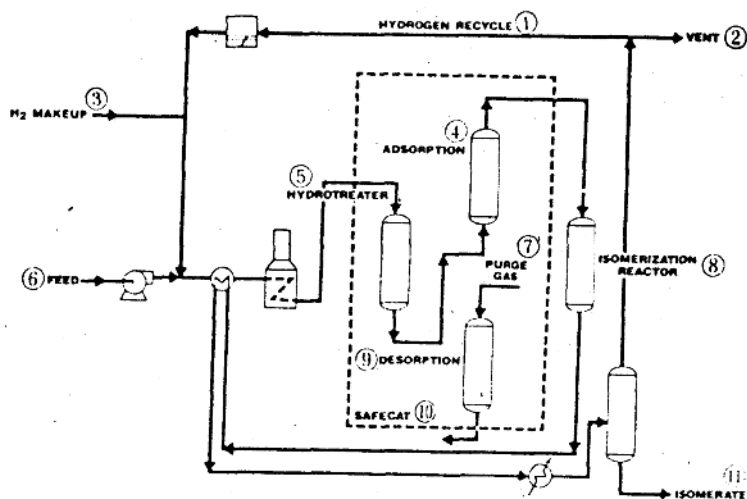


图4 与SAFECAT结合的异构化装置

①循环 H_2 ②放空 ③新 H_2 ④吸附 ⑤加氢处理器 ⑥进料 ⑦冲洗气 ⑧异构化反应器 ⑨脱附 ⑩SAFECAT ⑪异构化油

(译自 NPRA AM-90-35)

氯化物基催化剂使可再生的烷烃

异构化过程得以实现

McClung R.G.等著
(Engelhard Co.)

陈惠敏译
普 夫校

序言

由于实行禁铅计划和对优质汽油需求的增加,对汽油总合有更高辛烷值的要求一直在增长。轻烷烃异构化已成为满足较高汽油辛烷值要求的一个重要工具。限制挥发度导致从汽油总合中除去丁烷,更进一步增加了对辛烷值的要求。一般,是把正丁烷异构化为异丁烷,以生产烷基化油或将异丁烷脱氢生成异丁烯再制成甲基叔丁基醚(MTBE)。C5/C6 石脑油也可异构化来提高轻直馏汽油的辛烷值,该产品直接用于调合汽油。

目前全世界有许可证的异构化能力大约是 800000 桶/开工日。用于轻烷烃异构化的催化剂有氧化铝-氯化物和分子筛为基础的两类催化剂,其中氧化铝-氯化物催化剂约占市场的 65-70%。上述能力约有 20-25% 是正丁烷异构化,目前,氧化铝-氯化物催化剂是唯一满足要求的体系。

通常用分子筛的异构化装置是可再生的,而大多数用氧化铝-氯化物的装置由于催化剂制备方法所限是不可再生的,只有 4 个装置除外(设计能力约为 200000 桶/开工日)。这 4 个装置几十年来所用的催化剂是恩格哈德公司生产的,并且是新的可再生的催化剂 RD-291 的基础。RD-291 独特之处在于它有很高的表面积($320-430\text{m}^2/\text{g}$),而且是 η -氧化铝,因而有保持氯化物的能力。非再生的氯化物基异构化催化剂使用 γ -氧化铝基载体,因此一般保持氯化物能力较低。对氧化铝化学的讨论将有助于理解 γ -和 η -氧化铝的差别。

氧化铝化学

引言

在石油工业中广泛应用 γ -氧化铝催化剂载体,而很少用 η -氧化铝,二者的原料不同,采用的制备工艺也不同,如下述:

一水软铝石 450°C γ -氧化铝

拜耳体 230°C η -氧化铝

在工业应用中这些氧化铝的主要差别是表面积。 γ -氧化铝的 BET 表面积为

170-220m²/g, 而 η -氧化铝表面积高达 320-440m²/g, 这就使 η -氧化铝在需要高氯化物浓度的烷烃异构化中更有吸引力。

讨论

烷烃异构化催化剂的活性直接与载体和氯化物反应及保持氯化物的能力有关。而保持氯化物能力又直接与氧化铝载体的表面积和进行氯化的温度有关。

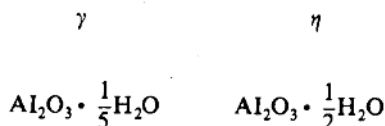
氧化铝载体的表面含氢氧根, 能被合适的氯化化合物取代或置换。氧化铝的表面积越高就含有越多的氢氧根, 因此也就有更高的与氯化物反应和保持氯化物的潜在能力。此外, 因为氧化铝在加热时失去氢氧根, 所以能被置换的氢氧根数也取决于进行氯化反应时氧化铝的温度。

但是在考虑氯化温度之前, 假设在室温置换所有氢氧根, 我们可以估计 γ -和 η -氧化铝吸收氯化物的最大潜力。

最大假想氯化物保持能力计算

对此我们需要一种表明氧化铝是水合物的表示法, 也需要一种结晶式的表示法, 以便进行化学计量。

下面的分子式代表从各自原始化合物经热脱水而得的 γ -和 η -氧化铝:

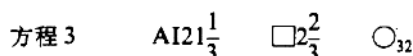


方程 1

方程 2

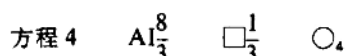
由于这些式子是“形式表达式”, 所以结合某些结晶结构特征的化学计量式, 对于考察氢氧根的含量是有用的。

η -和 γ -氧化铝的晶体结构是通式为 AB_2O_4 的一种尖晶石, 其中 A 和 B 是阳离子, O_4 是氧。这种结晶结构的晶胞含有 $21\frac{1}{3}$ 个铝离子和 $2\frac{2}{3}$ 个空穴, 总共 24 个阳离子位, 其代表式如下:



□代表尖晶石结构中的 Al^{+++} 空位, 这是结构整体为中性所必须的。

首先我们用 8 除每一个下脚数得下式:



在以方程 1 和 2 表示的全羟基化了的 γ -和 η -氧化铝中, 全部阴离子(O_2^{--} 和 OH^-)的

相当大部分是以氢氧根的形态存在于表面上的。把这些氢氧根加在方程 4 中, 我们就可以得到能很好说明每种氧化铝吸收氯化物的潜在能力的表示式。

采用 Soled 所概述的方法, 我们对每种氧化铝提出以下修正式:

$$\text{方程 5} \quad \text{Al}_2^8 \square_x (\text{O}_4 - \frac{y}{2}) \cdot (\text{OH})_y$$

Al 离子空位数也是可以改变的, $\frac{y}{2}(\text{O}_2^-)$ 离子和 $y(\text{OH}^-)$ 离子是可以互换的, 因此仍保持中性。对于 γ -和 η -氧化铝, 尖晶石结构(AB_2O_4)化学计量式决定了阳/阴离子比是 3/4, 因此 $\frac{8}{3}+x$ (每一个空位算作一个阳离子)是代表阳离子数, $(4 - \frac{y}{2}) + y = 4 + \frac{y}{2}$ 是代表总阴离子数。

逐步进行代数演算得出下式:

$$\text{方程 6} \quad x = (\frac{3}{8}) y + \frac{1}{3}$$

用方程 1、2 和 5 并用 4/3 乘方程 1 下脚各数可得:

$$\text{方程 7} \quad \text{Al}_2^8 \square_x \text{O}_{4-\frac{y}{2}} (\text{OH})_y = \text{Al}_2^8 \text{O}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$$

对于 γ -氧化铝 $\eta = (\frac{1}{5}) \cdot (\frac{4}{3})$, η -氧化铝 $= (\frac{1}{2}) \cdot (\frac{4}{3})$ 通过恒等, 得出 y , 而由方程 6 得出 x ,

汇总如下:

	γ -氧化铝	η -氧化铝
n	$\frac{4}{15}$	$\frac{2}{3}$
y	$\frac{8}{15}$	$\frac{4}{3}$
x	$\frac{13}{15}$	$\frac{5}{6}$

最后将这些值代入方程 7 给出代表 γ -和 η -氧化铝的含有可取代的氢氧根的形式表达式:

γ -氧化铝



η -氧化铝



计算最大的假想的氯化物吸收量，也就是 100% 取代所有的氢氧根，则每一种氧化铝应含有的量如下：

γ -氧化铝含有 14.35%(重)氯化物

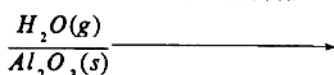
η -氧化铝含有 35.80%(重)氯化物

这些数字清楚表明 η -氧化铝是以氯化物为基础的烷烃异构化催化剂的潜在能力最高的氧化铝载体。但是进行各个氯化反应的条件控制了最初的氢氧根的浓度，因而也控制了取代氢氧根的潜在能力。

最大的实际保持氯化物能力的计算

应用已发表的 γ -和 η -氧化铝的温度和失水关系的数据，假设条件和氯化剂(对于 γ -氧化铝在 179°C 用 $AlCl_3$ ，对于 η -氧化铝在 260°C 用 CCl_4)，我们得到下面数据：

氯化前脱去 最大可能脱 氯化中保留
的氢氧根 去的氢氧根 * 的氢氧根

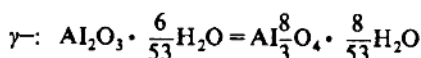
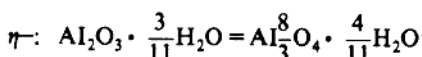


η -氧化铝 0.040 0.088 0.048

γ -氧化铝 0.015 0.035 0.020

* 与方程 1 和 2 一致。

在相应的氯化反应温度下，方程 1 和 2 的氧化铝变成：



将这些表达式改为含氢氧根符号的式子，则：



在假定的氯化条件下，计算保持氯化物的最大量为：

η : 16.5%(重)

γ : 7.4%(重)

如果氯化条件反过来，那对 η -氧化铝用 $AlCl_3$ ，对 γ -氧化铝用 CCl_4 ，则我们得到的氯化物最大量为：

γ : 5.0%(重)

η : 20.2%(重)

显然，用两种氯化工艺都能由 η -氧化铝作出优质的烷烃异构化催化剂。虽然用氯化铝能给出最好的保持氯化物的能力；然而困难的是这种催化剂是不可再生的，同氯化铝相连的铝不是结晶氧化铝的一部分，因此在再生的氧化气氛中，对表面积的保持和维持催化剂基质的完整性有不利的影响。

完全相反，用 CCl_4 氯化的 η -氧化铝可再生的若干周期，这种基质已在催化重整中使用多年。

η -氧化铝催化剂的再生

恩格哈德的 RD-290C 催化剂自 1964 年以来, 就一直在可再生的烷烃异构化中使用, 通过缓和的再生条件, 保持了表面积, 一般操作周期为 1-2 年时, 催化剂寿命超过 6 年。

由于 γ -氧化铝有高表面积, 几次再生后仍是很活泼的异构化催化剂。一个工业装置报道表明经第三次再生后收率很好。这个 C_5/C_6 装置加工进料含 70-90% 戊烷, 其余为 C_6 , 在第 4 个周期中期收率也是极好的, 异构化产物的辛烷值 RONT 和 MON 分别是 85.1 和 83.8。对此用户的这种进料和操作条件, 用新催化剂生产的异构化油的辛烷值分别是 RON85.7 和 MON84.3。第三次再生后催化剂表面积仍超过 $300m^2/g$ 。

恩格哈德最新的异构化催化剂 RD-291 的工业样品在中型工厂中进行再生来考验其活性, 试验以纯戊烷为进料。结果表明再生后能达到最初新鲜催化剂的活性, 而未再生的工业催化剂样品没有转化戊烷的活性, 如图 1 和表 1 所示。催化剂上碳和硫含量高, 需要再生。再生后戊烷转化回复到新鲜催化剂的活性, 如图 1 和 2 所示。

表 1 工业 RD-291 样品的可再生性

	第一反应器	第二反应器	标准 RD-291
分 析			
Cl, %	5.6	11.1	
C, %	11.0	1.2	
S, %	0.05	0.5	
戊 烷 转 化			
活化后	—	—	79.7
未再生的	0	0	
再生后	79.7	79.7	

可再生催化剂的经济性

决定是否由用非再生催化剂转为用可再生催化剂系统需要进行经济评价。增加再生设施的投资必须视在成本上是否合算。

为了简化这种分析, 假定两种催化剂的装置和操作周期相同。与替换贵金属催化剂有关的费用包括新催化剂的费用, 与贵金属租用期有关的费用以及加工贵金属的费用。催化剂、化学品及公用工程的费用未根据通货膨胀加以调整。

图 3 为正常操作的烷烃异构化装置简化流程图, 再生操作示于图 4。

在一次通过的 10000 桶/开工日的异构化装置上, 对于可再生和非再生催化剂的装量 50000 磅(相当于 22680 公斤), 操作周期假定都是一年半。当前这种装置的投资费用大约是 730 万美元。我们假定非再生催化剂的费用现在是 13.5 美元/磅, 加工贵金属费用是 2.0 美元/磅。假定租用贵金属的期限是从催化剂制备到最后从废催化剂回收贵金属这一

段时间,假定这种贵金属租用期6个月的费用占投资的10%。根据这些假设,非再生催化剂每一年半的费用是82.5万美元,不包括最初的催化剂装料,6年期间将要购置4次催化剂。

对于可再生催化剂在一年半期间只要求再生和再活化的费用,估计每处理一次催化剂需要1.5万美元,在第6年或4个操作周期后,要购买新催化剂。假定催化剂的费用和非再生的一样,但是加工费将只是1.5美元/磅,因为催化剂上的炭已在装置内脱除。更换催化剂的总费用,包括用于再活化的化学品和公用工程费用为81.5万美元。

采用投资利润率为15%贴现现金流量分析表明,用可再生催化剂可获利134万美元。这种效益是假定在再生装置上加了备用能力,以避免再生和再活化期间生产量的损失。与卸出和更换新催化剂相比,可再生催化剂在现场再活化只要求每个操作周期停工时间多加3天。上述134万美元将不仅是包括增加备用能力免于损失生产量的最初投资费用,还将包括提供催化剂再活化所需设施的费用。本分析所用的假设条件的细节列于表2。

表2 可再生和非再生催化剂的经济比较

假设:

价格: 贵金属价格 550 美元/英两(≈ 31.1025 克)

回收贵金属加工费 1.50 美元/磅

烧炭加工费 0.50 美元/磅

金属租用期: 6 个月, 10% 投资

催化剂价格 13.50 美元/磅

催化剂: 50000 磅(相当于 22.680 公斤)

贵金属 1823 英两

用于催化剂再活化的化学品和公用工程费用是 15000 美元

经济对比:

费用(美元):

月	可再生催化剂	非再生催化剂
0	15000	—
18	15000	825000
36	15000	825000
54	15000	825000
72	815000	825000

15% 利润率时的净现值(美元):

344000 1681000

可再生催化剂的净效益是 1337000 美元