

NFRA
NFRA
NFRA

美国石油炼制者协会

年会报告选集

1987



石油加工出版社

内 容 提 要

本书共31篇文章,均选译自“美国石油炼制者协会”年会(1987年)报告。内容包括当前世界石油炼制工业所关心和面临的各种问题和新工艺、新技术的开发及应用,涉及重油加工、催化裂化、催化剂、产品质量的改善和环境保护等方面。本书有助于国内广大炼油工作者及时掌握国际炼油技术的新发展和动向,提高我国炼油工业的水平。

本书可供从事石油炼制科研、设计和生产的人员及领导干部和大专院校师生参考

1 9 8 7

美国石油炼制者协会年会 报告选集

•
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 16开本22 1/2印张 512千字 印1—1000

1989年7月北京第1版 1989年10月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-072-3/Z·003 定价:8.90元

目 录

新尤利卡工艺的开发.....	(1)
改进催化裂化设计以提高汽油辛烷值.....	(15)
加强流化催化裂化装置的操作.....	(25)
斯通-韦伯斯特公司流化催化裂化的新发展——工业渣油裂化装置 的反馈.....	(36)
催化重整装置的先进控制.....	(40)
通过过程优化使流化催化裂化收益最大.....	(47)
完全异构化工艺——一系列广泛的选择.....	(62)
催化蒸馏生产异丙苯.....	(69)
通过DIESEL-B工艺改进十六烷值.....	(73)
索凡尔工艺——一种具有吸引力的为转化装置生产优质进料的方法.....	(84)
生产高级环烷基润滑油的HYDROCAL II 工艺.....	(99)
脱除痕量硫以改善重整操作.....	(106)
流化催化裂化平衡催化剂的再活化与纯化.....	(114)
新颖三功能催化剂开辟了提高汽油辛烷值的新途径.....	(133)
原料性质对催化裂化催化剂少产渣油优化的影响.....	(144)
辛烷值催化剂对流化催化裂化装置热平衡的影响.....	(165)
新型移动床裂化催化剂耐磨小球12号和14号.....	(173)
能最好发挥催化裂化装置性能的LZ-210新沸石.....	(184)
生产优质中馏分油的新型加氢裂化催化剂.....	(193)
通过ZSM-5提高FCC汽油辛烷值.....	(204)
改进辛烷值而不降低收率.....	(215)
汽油蒸气压的控制.....	(234)
优质磺酸盐稠化润滑脂.....	(240)
馏分油加氢处理面临新的挑战.....	(247)
柴油的高苛刻度加氢处理.....	(258)
柴油质量——炼油的局限和环境的保护.....	(269)
催化剂处理——保护环境的有效方法.....	(286)
流化技术在烃类改质和烟道气处理中的应用.....	(291)
克劳斯富氧工艺过程扩建技术——一种扩建硫回收装置以减少SO _x 排放的最经济的方案.....	(305)
脱盐罐操作的新要求.....	(314)
催化剂和设计的革新改进了异构化的经济性.....	(327)
通过平衡催化剂脱除金属提高经济效益.....	(341)

新尤利卡工艺的开发

R. Watar 等著

(Chiyoda Chemical Engineering
and Construction Co. Ltd.)

郑浩译

程哲生校

前言

对残渣燃料油的需求正在下降，而对煤油、喷气燃料和柴油等馏分油的需求正在不断增长。面对这种情况，炼油工作者暂时还可以选择较轻的原料。但是，在不久的将来，将必须加工较重的原料，这时炼油工作者将需要增设渣油转化工艺，以满足对在经济上有竞争能力的馏分油的需求。

1983年，富士石油有限公司和千代田化工建设有限公司决定开发一种新的尤利卡工艺 (ET-II)。所有研究和开发工作都是在政府研究机构渣油加工研究协会 (Research Association for Residual oil Processing) 的倡议下进行的。

尤利卡-II工艺是最初尤利卡工艺的一个改进，最初的工艺是由吴羽化学工业有限公司和千代田公司共同开发的。最初尤利卡工艺的第一套工业化装置于1976年2月在富士石油公司袖浦 (Sodegaura) 炼油厂联合企业建成投产。最初的尤利卡工艺采用半间歇式的反应器系统，而尤利卡-II工艺采用连续式反应器系统。尤利卡-II工艺的轻质馏分油收率较高，公用工程需要量较少，建设费用较低。从1984年10月开始，用各种不同原料在一套日加工 7.2m^3 原料的中型试验装置上进行了试验。通过这些试验，确认了试验装置的收率和操作性能，为了预测不同原料的产品构成，在统计基础上开发了一个总的反应模型。

在上述试验的同时，对裂化油也做了评价试验，这些试验是为了弄清裂化油是否适用于二次改质工艺，如加氢脱硫，催化裂化和加氢裂化。这个开发计划的另一个要点是将所产沥青制成沥青和水的混合物而加以利用，这已经在小型和中型装置上进行了考察，包括制备和燃烧两个部分。

本文将介绍尤利卡-II工艺的特点、开发工作的成就、工程研究的成果以及将沥青作为燃料利用的可能性。

工艺的特点

工艺过程介绍

尤利卡-II工艺的简单流程见图1。这个工艺的原料可以是范围很广的残渣料，如原油的常压渣油、减压渣油、各种裂化渣油、溶剂脱沥青的沥青产物以及天然沥青。

原料进入分馏塔的底部，在这里与循环油混合。然后用泵打入裂化炉，在这里温度升到 $490^{\circ}\sim 496^{\circ}\text{C}$ ，大部分热裂化反应在炉内发生，然后流出物料进入完全搅拌型的反应器，在这

里发生进一步的热裂化。

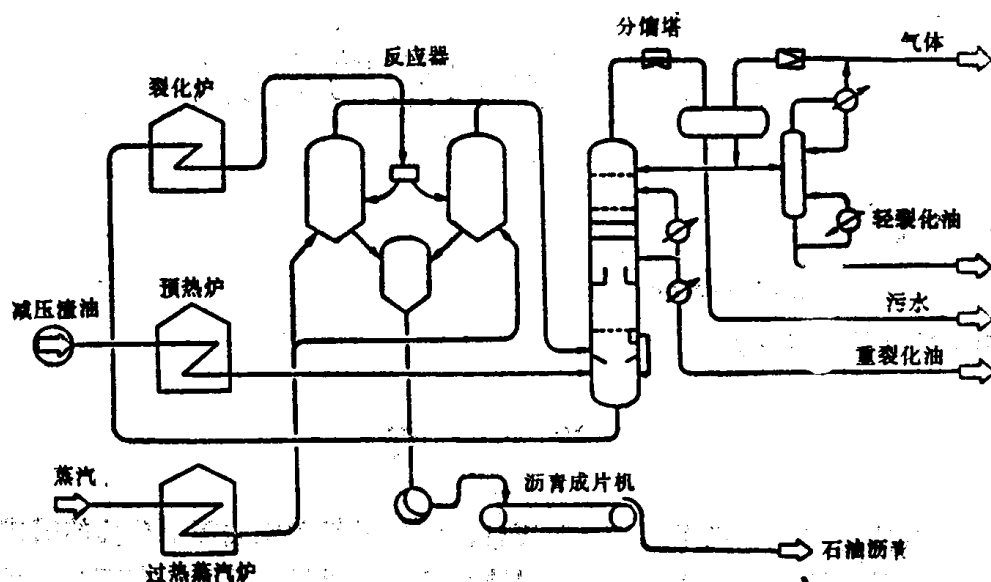


图 1 尤利卡-II 工艺流程图

在反应器内同时发生裂化和缩聚反应，裂化反应所需的热量，一方面由物料本身在裂化炉内取得，另一方面由过热蒸汽提供。过热蒸汽是在裂化炉对流段加热的，然后进入反应器底部。过热蒸汽降低反应器中的烃分压，并使挥发分从液体沥青中加速汽提出来。

反应器顶部的裂化油、气、产品与蒸汽一起进入分馏塔。夹带的少量沥青被洗到分馏塔下部，上部是个普通的分馏段。裂化炉提供的热量，一部分在分馏系统通过换热器发生蒸汽而得到回收。裂化气经脱臭后用作炼厂燃料。裂化油分离为两种组分，即轻裂化油和重裂化油。

由缩聚反应产生的液体沥青经过沥青输转泵排出，并输送到沥青冷却罐，在这里用水喷淋急冷，使热裂化反应终止。液体沥青被输送到沥青水浆制备装置。

为了对比，图2示出了最初尤利卡工艺的简化流程。与最初尤利卡工艺的主要区别如下：

- (1) 减少了反应器的台数；
- (2) 由于减少了反应器内所要输入的反应热，取消了过热蒸汽炉；
- (3) 取消了与间歇操作有关的设备和仪表。

工艺过程的特点

在一定的压力和温度下，本工艺的热裂化反应见图3。

当反应继续进行时，残渣物（沥青）减少，而沥青中的缩聚物（中间相和喹啉不溶物）数量增加。在沥青中的中间相趋于聚结并增长为大颗粒，这种大颗粒可能在反应器中造成生焦的麻烦。为了保持操作稳定，生产均相沥青可以有效地避免这种麻烦。为了生产均相沥青，以下各点是很重要的。

- (1) 提高裂化炉内的转化率。

这可改进后面反应器中停留时间的分布。在高转化率的裂化炉内产生的中间相颗粒是很小的，并具有良好的可分散性。其效果见图4。

- (2) 在反应器内保持低的烃分压。

不同芳香性的物料共存可加速中间相的增长，沥青是具有相当高芳香性的缩聚产物，而

重裂化油不具有这种高芳香性的性质。为了避免发生上述现象，将蒸汽通入反应器，使重裂化油从反应环境中汽提出来，以尽量减少中间相的析出。

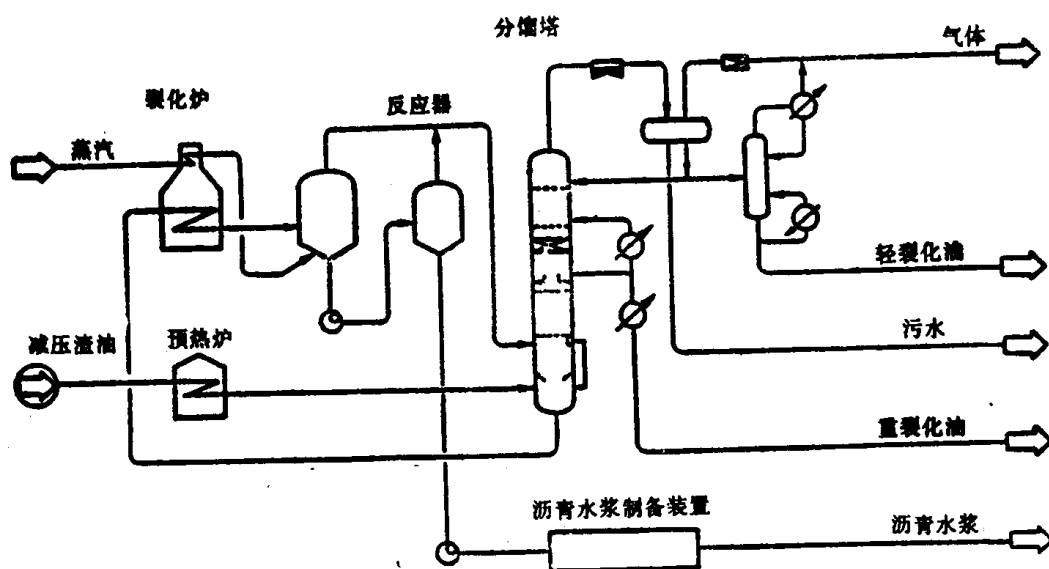


图 2 最初尤利卡工艺流程图

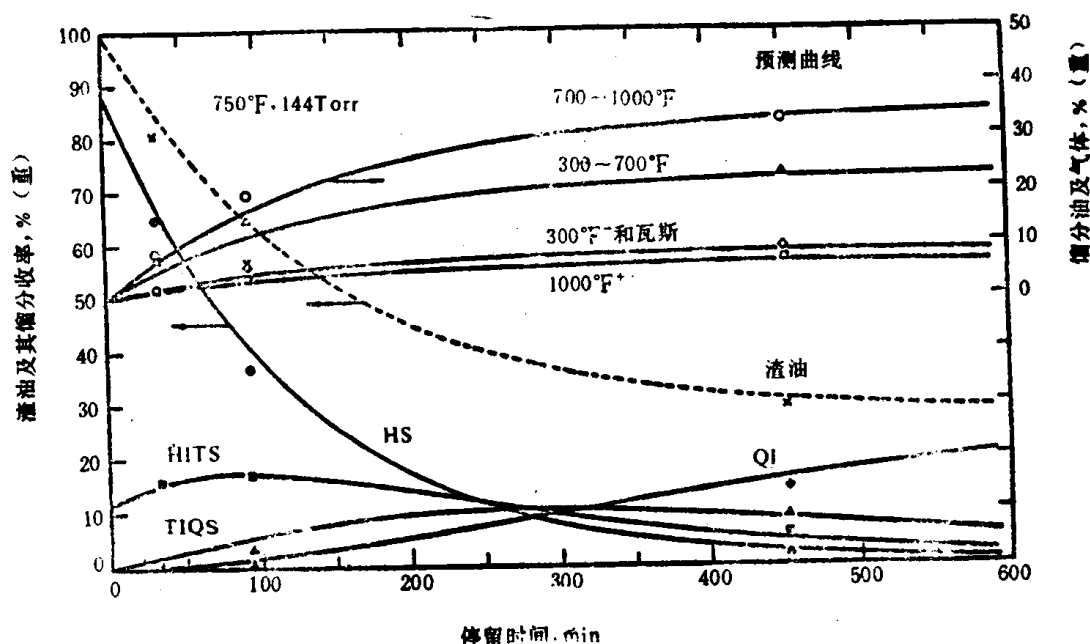


图 3 温度对反应速率的影响

注：1 Torr = 133.3 Pa = 1 mmHg

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (t^{\circ}\text{F} - 32)$$

HS—庚烷可溶物

QI—喹啉不溶物

HITS—庚烷不溶、甲苯可溶物

TIQS—甲苯不溶、喹啉可溶物

除上述概念外，尤利卡-II工艺也是由裂化炉及单程反应器所组成的。与最初的尤利卡工艺相比，它的特点有：

炉子出口温度 = 485°C (905°F) 炉子出口温度 = 474°C (885°F)

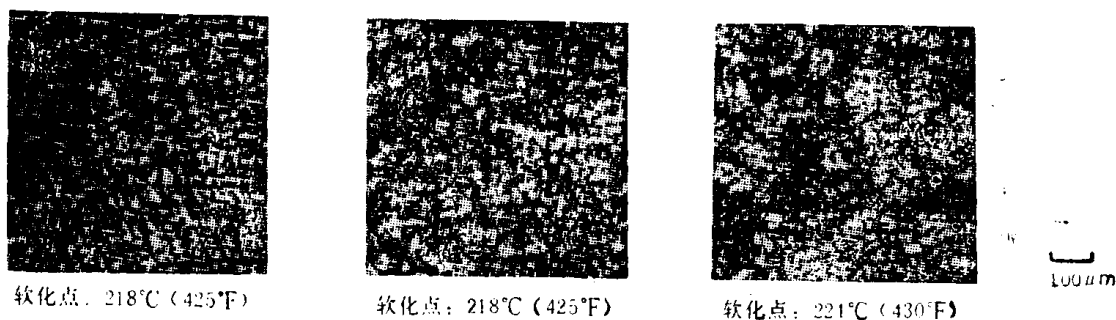


图 4 加热炉转化率的影响 (沥青中的中间相)

- (1) 工艺结构比较简单, 从而可以减少所需投资。
- (2) 增加了裂化炉的供热量, 可以减少反应器所需的过热蒸汽量, 大约可以减少 20~30%。
- (3) 裂化炉的转化率较高, 可增加轻裂化油产品的收率。

工 艺 性 能

在开发工作中, 用日处理 7.2 m³ 进料的中试装置对不同的原料, 如委内瑞拉、墨西哥和中东的减压渣油以及它们的混合料做了试验。试验了几种流程以确定最好的加工方案, 并确定最佳的操作条件。

图 5 是这套中试装置的照片。中试装置的运转说明了操作条件和原料性质对产品收率和裂化炉结焦倾向的影响。根据中试装置所取得的经验, 对反应器及其管线进行了调查。对处理沥青的设备的可控性和操作性能也进行了检查, 与此同时还取得了一些有价值的工程数据。典型的原料性质、产品收率及产品性质见表 1~5。尤利卡-II 和最初的尤利卡工艺的产品收率见表 2。

主要的操作参数

为了取得最多的高价值产品(轻质液体产品), 必需减少低价值产品沥青的收率。影响沥青收率的三个主要参数是反应温度、烃分压和循环量。

反应温度 反应温度对沥青收率的影响如图 6 所示。根据总的反应动力学观点, 每种速率下所需要的活化能, 对裂化来说大约为 251 kJ (60 kcal) / mol, 对缩聚来说大约为 167~209 kJ (40~50 kcal) / mol。这个活化能的数值表明反应温度应尽可能保持高一些, 但是反应器的温度受到裂化炉在无结焦时所能获得的温度的限制。

反应器内的烃分压 反应器内的烃分压由通入反应器的过热蒸汽量控制, 并直接影响沥青的收率。图 7 表明烃分压对沥青收率的影响。如果让裂化油残留在反应器内, 那末它就将变为更轻的分子或缩聚分子。因而, 尽可能快地从反应器内将裂化油排出是非常重要的。

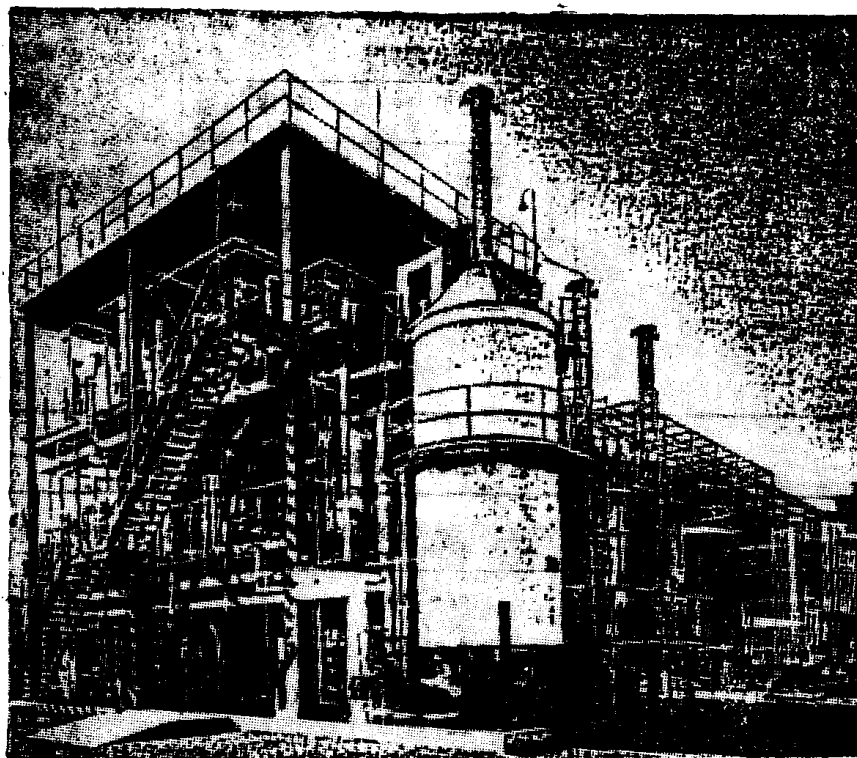


图 5 尤利卡-II 中试装置

表 1 原料的典型性质

(原油来源: 巴查克罗、玛雅、哈夫杰和中东原油的混合原油)

项 目		指 标
比重,	$d_{15.6}^{15.6}$	1.0237
硫,	% (重)	4.13
氮,	% (重)	0.6
残炭,	% (重)	22.4
钒,	ppm (重)	343
镍,	ppm (重)	67
正庚烷不溶物,	% (重)	10.0
粘度		
99℃,	$m^2/s (cSt)$	$24.0 \times 10^{-4} (2490)$
160℃,	$m^2/s (cSt)$	$1.16 \times 10^{-4} (116)$

循环量 分馏塔的重质尾油或塔底油循环至加热炉和反应器。循环量取决于原料的裂化性能和分馏塔内重馏分油的干点。当循环量增加时, 反应器内烃分压也相应升高。这将导致提高沥青的收率和操作费用, 并增加所需投资。循环量对沥青收率的影响见图8。

与延迟焦化的比较

延迟焦化产品收率的估算见表6。尤利卡-II 工艺的气体 and 沥青收率比延迟焦化少, 这就导致多生产有价值的液体产品。造成这种差别是由于反应条件, 特别是反应器内烃分压和停留时间不同。

表 2 典型的产品收率

	尤利卡-II		最初的尤利卡
	% (重)	% (体)	% (重)
裂化气	6.3		4.2
轻裂化油($c_8 \sim 315.5^\circ\text{C}$)	28.6	35.7	23.0
重裂化油($315.5 \sim 538^\circ\text{C}$)	32.3	35.0	40.0
沥青	32.8	—	32.8
合计	100	70.7	100

表 3 裂化油的典型性质

	轻裂化油	重裂化油
标准切割点, $^\circ\text{C}$	$c_8 \sim 315.5$	$315.5 \sim 538$
比重, $d_{15.6}^{15.6}$	0.8189	0.9446
粘度, $\text{m}^2/\text{s}(\text{cSt})$	$1.7 \times 10^{-6}(1.7)(26.7^\circ\text{C})$	$23.3 \times 10^{-6}(23.3)(49^\circ\text{C})$
	—	$5.0 \times 10^{-6}(5.0)(99^\circ\text{C})$
硫, % (重)	1.72	3.16
氮, ppm (重)	295	2350
钒, ppm (重)	—	0.5
镍, ppm (重)	—	<0.3
康氏残炭, ppm (重)	—	1.0
沥青质, ppm (重)	—	90
溴价	66	40
二烯值	5.3	3.8
倾点, $^\circ\text{C}(^\circ\text{F})$	—	12.8(55)
馏程, $^\circ\text{C}$		
初馏点/5%	60/102	220/290
10%/30%	120/174	317/372
50%	217	416
70%/90%	260/310	458/505
95%/干点	333/442	522/567
族组成, % (体)		
饱和烃	37.3	—
烯烃	41.1	—
芳烃	21.6	—

在焦炭塔内操作压力比较高, 这就使所产重油在塔内有较长的停留时间, 导致产生更多的焦炭和气体。此外, 在长周期进料期间的末尾阶段, 脱氢反应产生更多的气体。

高转化率裂化炉的设计

裂化炉是尤利卡-II工艺的心脏, 炉子的设计是整个工艺中最具有决定性的因素。从可操作性和经济观点来看, 较高的转化率和较高的出口温度当然更好。另一方面, 在两次清焦之间必须要有一个足够长的运行时间, 以保持必要的开工率。为了使裂化炉的设计经济合理, 开发了两个计算机程序, 一个用来估算收率, 一个用来预测炉管的结垢速率。

表 4 沥青的典型性质

项 目	指 标
比 重, $d_{15.6}^{15.6}$	1.33
组 成, % (重)	
碳	86.70
氢	5.69
硫	6.25
氮	1.57
挥发物含量, % (重)	39.6
钒, ppm (重)	1045
镍, ppm (重)	204
软化点, ① °C	227
正庚烷不溶物, % (重)	80.3
甲苯不溶物, % (重)	54.4
喹啉不溶物, % (重)	25.0

① 环球法。

表 5 典型的裂化气组成

组 成	% (体)
H ₂	4.4
H ₂ S	8.7
CO	0.5
CO ₂	0.5
CH ₄	31.7
C ₂ H ₆ 和C ₃ H ₈	21.3
C ₃ H ₆	11.8
C ₃ H ₈	7.5
异C ₄ H ₁₀	1.2
正C ₄ H ₁₀	5.8
C ₄ H ₆	6.6

前者采用反应机理模型计算工艺过程的条件, 例如整个炉子的温度 (流体和管壁)、压力、流速、汽化、停留时间和转化率。由于裂化炉内的反应受温度、压力和停留时间的支配, 这个程序作为设计工具是非常有效的。

后者采用炉管结垢模型, 其中生焦速率可以表示为相容性、温度和线速度的因素。在这个模型中, 结焦性物料在边界膜内产生, 并积累在炉管内表面, 从而造成炉管结垢, 炉管的结垢按下列方式进行:

(1) 焦炭的初级粒子从流体中分离出来。

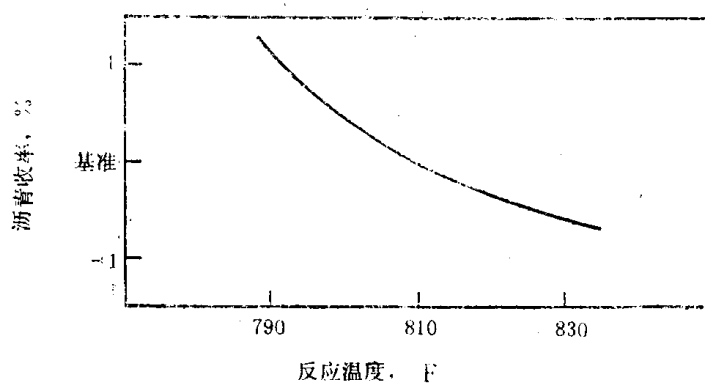


图 6 反应温度的影响

注: $t^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (t^{\circ}\text{F} - 32)$

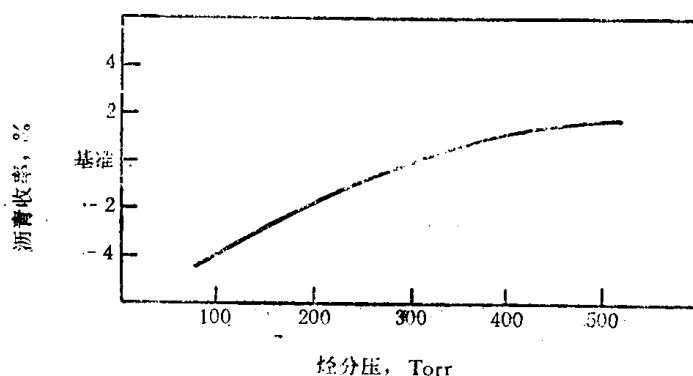


图 7 烃分压的影响

注: $1\text{Torr} = 133.3\text{Pa} = 1\text{mmHg}$

表 6 延迟焦化产率估算

	% (重)
气体	9.8
$\text{C}_5 \sim 204^{\circ}\text{C}$	20.3
瓦斯油	34.5
焦炭	35.4

注:

估算基础:

(1) 原料见表1

(2) 操作条件如下:

温度 440°C

压力 $1.47 \times 10^5 \text{Pa} (21.3 \text{psig})$

循环比 2.0

资料来源:

B.P.Castiglioni, 烃加工, 1983, No9.

(2) 焦炭初级粒子扩散到边界膜内。

(3) 在边界膜内产生结焦物料。

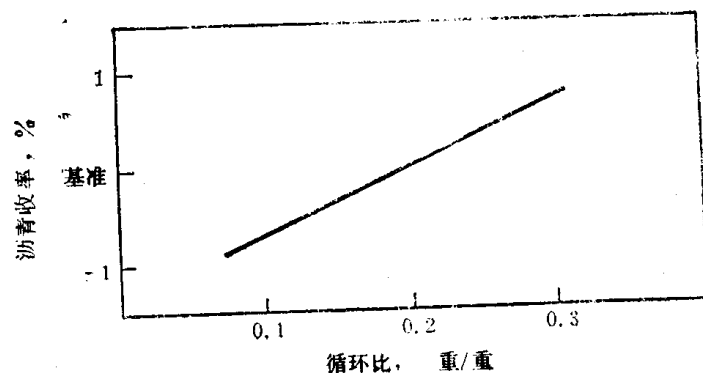


图 8 循环量的影响

靠近炉管出口处，相容性与转化率成比例地变坏，而高温开始促进焦化反应。另一方面，高线速有利于抑制生焦速率，这个速度使膜的厚度减薄，并使焦炭初级粒子难以扩散到边界膜内，生焦速率就是由这两个因素间的关系所决定的。

在实际设计中，还要考虑许多其它因素，以便减少炉管的数量并取得足够长的运转周期。图9是对尤利卡工艺的工业炉焦炭沉积的预测。在操作周期内管壁温度和炉管压降的上升可用模拟结果很好地进行预测。

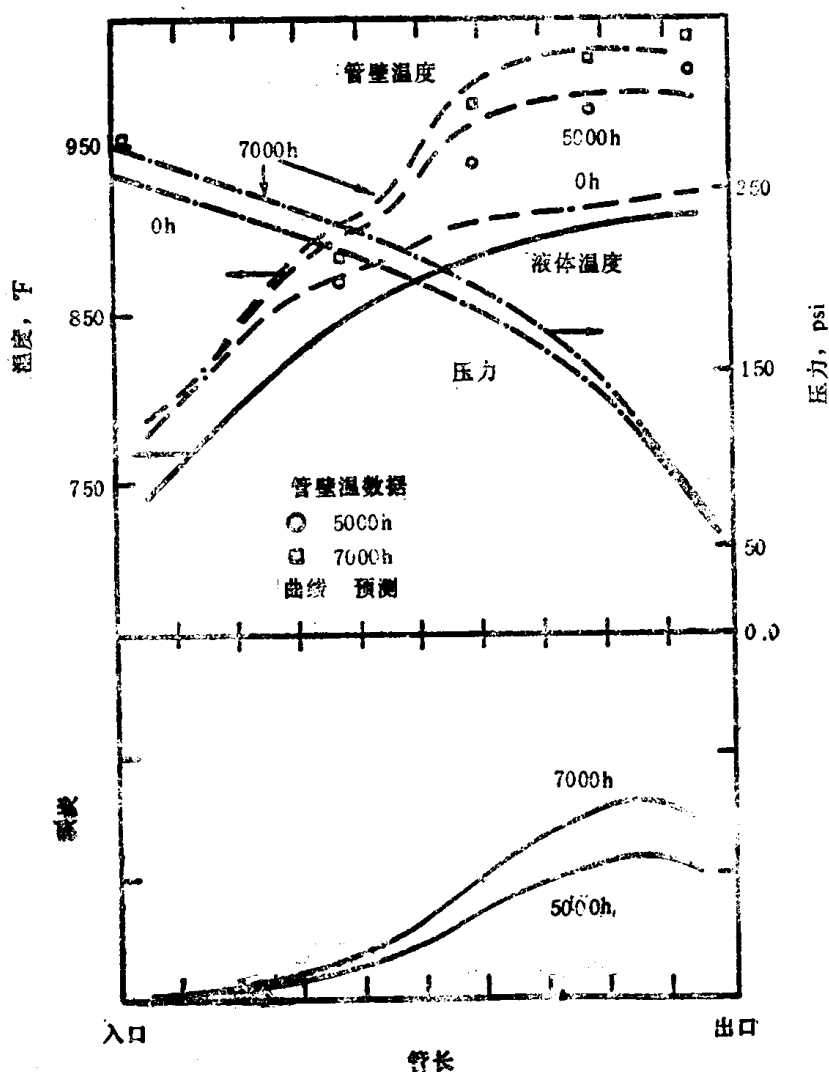


图 9 对尤利卡工艺工业炉的分析结果

注: $t^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (t^{\circ}\text{F} - 32)$ $1\text{psi} = 6.8948 \times 10^3 \text{Pa}$

裂化油的用途

当尤利卡-Ⅱ工艺组合到一个炼厂改质方案中时，和二次改质工艺的组合有若干种可以加以考虑。为评价中试装置得到的裂化油是否适于作为加氢脱硫、加氢裂化和催化裂化等二次改质工艺的原料，用微型反应器或ARCO（大西洋里奇菲尔德石油公司）中试装置进行了实验室试验。

通常，从热裂化工艺得到的液体产品比直馏产品含更多的硫、氮、芳烃和烯烃。因而需要有更严格的操作条件。为了研究原料对二次改质工艺的影响，对从尤利卡-Ⅱ工艺的不同操作条件下得到的几种原料进行了试验。

当反应条件变得更苛刻时，裂化产品中的芳烃和烯烃含量开始增加。这在加氢脱硫和加氢裂化工艺过程中将导致活性下降、氢耗增加；在催化裂化装置上将导致转化率和汽油收率下降。表7表明在用加氢裂化工艺加工时各种适销馏分油的收率和性质。原料是如表3所列的重裂化油。从试验结果可以得出这样的结论，即在实际的操作条件下，从尤利卡-Ⅱ工艺得到的裂化产品可以用来生产质量符合要求的馏分油。

表 7 估计的加氢裂化产物汇总

项 目	轻石脑油	重石脑油	煤 油	柴 油
收率, % (体)	8.0	8.5	30.8	65.2
标准切割点, °C	C ₅ /C ₆	C ₇ ~ 149	149 ~ 260	260 ~ 371
比重, d _{15.6} ^{15.6}	0.6703	0.7575	0.8026	0.8328
硫, ppm (重)	10	10	10	10
族组成, % (体)				
烷烃	81	37	—	—
环烷烃	16	51	—	—
芳香烃	3	1	18	—
研究法辛烷值				
无铅	77	85	—	—
+ 3ml 乙基液	93	83	—	—
烟点, mm	—	—	25	—
十六烷值	—	—	—	63
倾点, °C	—	—	—	-9

沥青水浆燃料的开发

最初的工业化尤利卡工艺生产的沥青主要用作生产炼钢焦的粘结沥青。近来开发了用磨碎的沥青作为燃料，有些日本公司已开始将它用于他们的锅炉。富士石油公司已将他们现有的辅助锅炉燃料由燃料油改为沥青。自1983年4月以来这台锅炉运行良好。

但是，要在燃烧系统使用粉状沥青，从储存、运输以及燃烧系统的可操作性和可控制性来看，还要做些改进。为了解决这些问题，开发了沥青水浆燃烧系统。

沥青水浆是有高度载荷的浆状燃料，由70%（重）的沥青和30%（重）的水及添加剂所组成。沥青水浆的性质见表8。沥青水浆的制备、储存、输转和燃烧已成功地做了中型规模的试验。图10是制备沥青水浆试验装置的流程图，图11是试验炉的简图。

表 8 沥青水浆的性质

沥青/水(重量比)	70:30
比重	1.2~1.3
沥青的粒度(通过200目)	>70%
粘度 (100 ¹ /s, 60℃)	0.1Pa·s(100cP)
高热值	37620kJ(9000kcal)/kg沥青

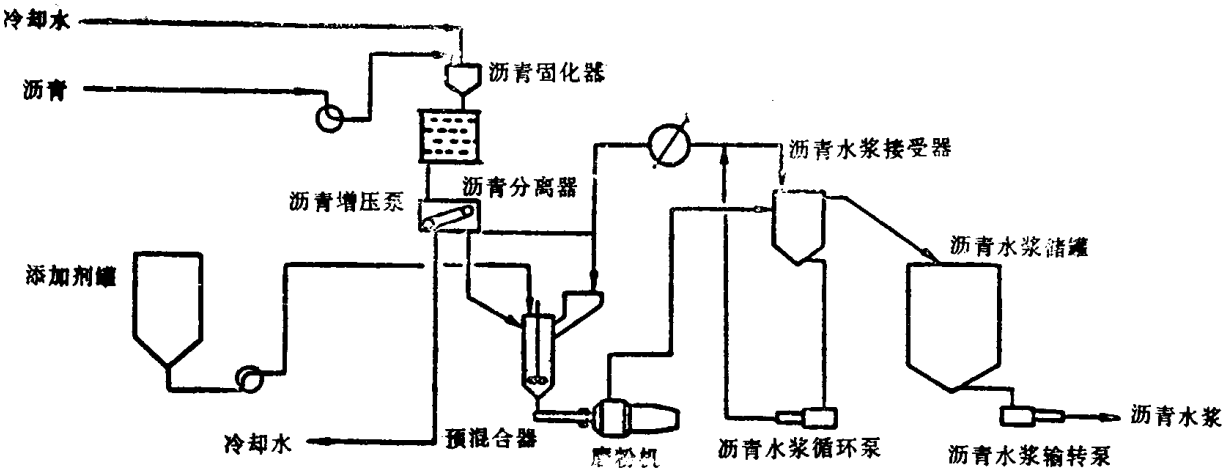


图 10 沥青水浆制备试验流程图

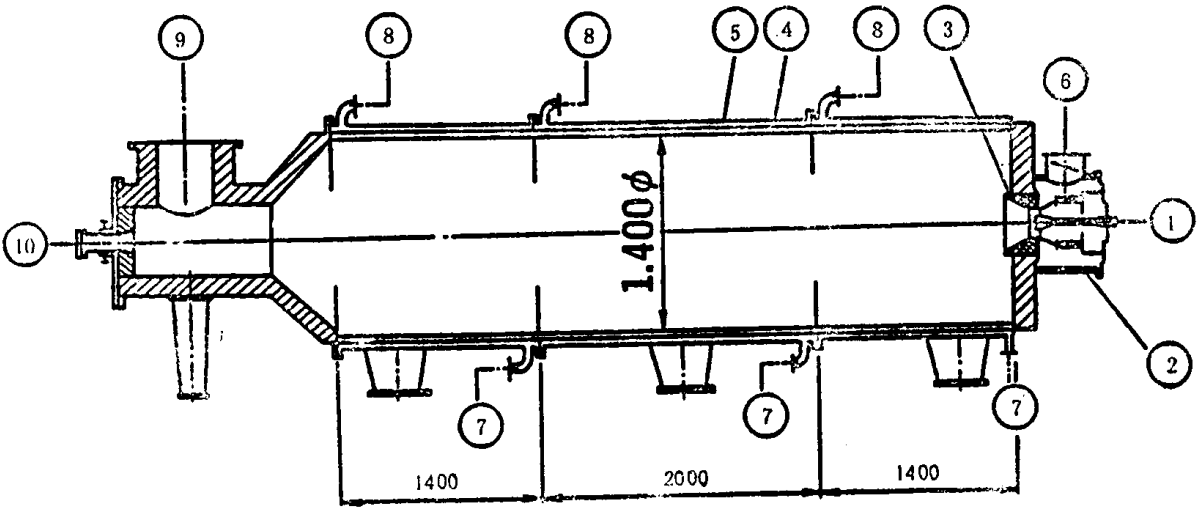


图 11 试验炉

- ①—燃烧器；②—空气挡板；③—燃烧器贴砖；④—水夹套；⑤—耐火材料；
⑥—燃烧空气进口；⑦—水入口；⑧—水出口；⑨—烟道气出口；⑩—视窗

从中型规模试验结果可以证实以下特点。

(1) 从制备装置得到的沥青水浆的粘度大约为 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ (100cP)，这比煤水浆更低。流动性能见图12。挥发物含量高有助于减少对颗粒细度的要求，从而可安装较简单的磨研系统。典型的沥青颗粒筛分分布见图13。

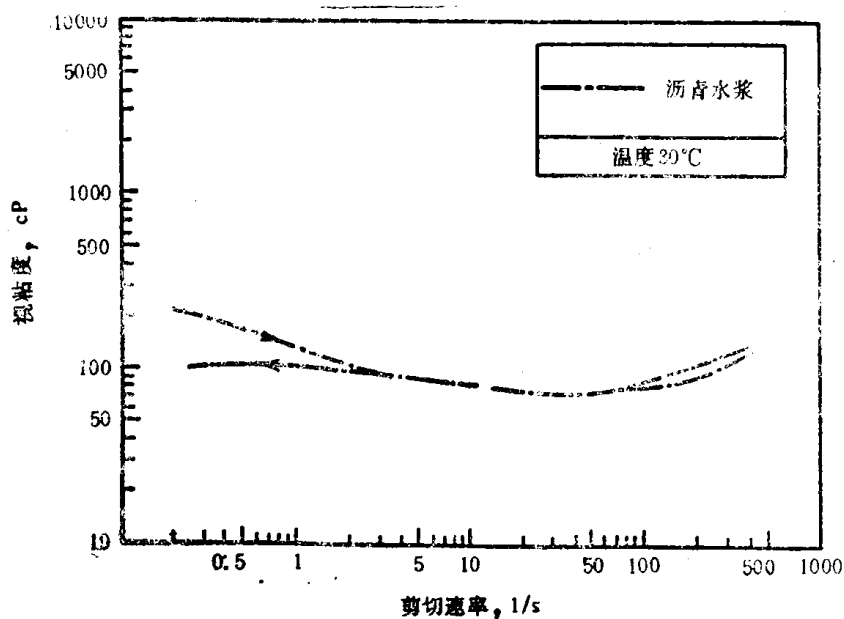


图 12 沥青水浆流动性能

注: $1\text{cP}=10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$

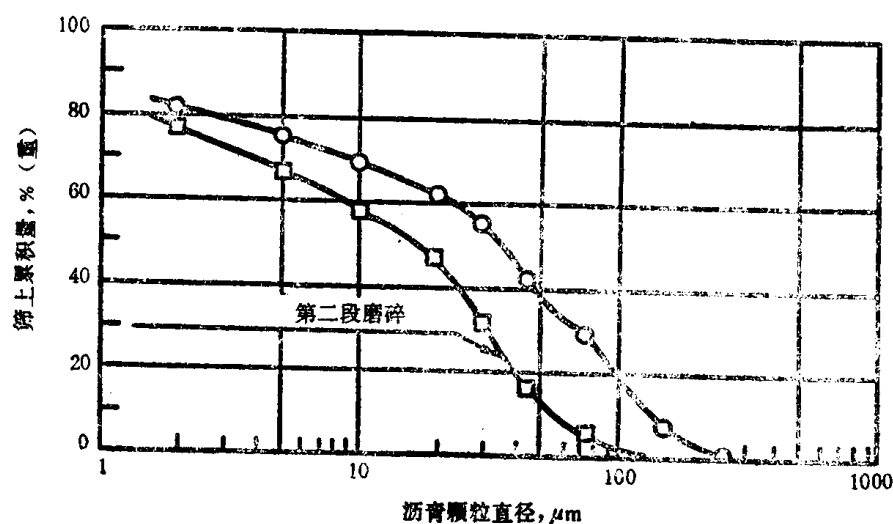


图 13 沥青颗粒筛分分布

(2) 沥青水浆的贮存稳定性也得到了证实。它可以贮存在有混合器的储罐内。然后用货车、货轮或管道输送。

(3) 将现有的燃油锅炉改为烧沥青水浆的锅炉是可能的，首先是因为沥青的可燃性好，而且灰分含量低。

烟气中的颗粒物和 NO_x 的单位含量见图14。使用低 NO_x 燃烧器可以进一步降低 NO_x 含量。然而，由于含硫高，烟气处理系统需要做些改进。

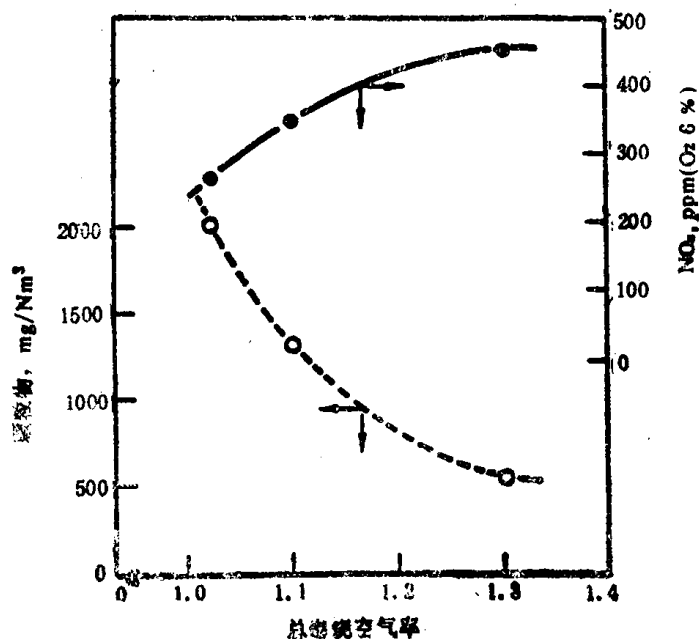


图 14 总燃烧空气率对燃烧性能的影响

结 论

富士石油公司和千代田公司共同开发了一种新的尤利卡工艺(尤利卡-Ⅱ),它采用了最初尤利卡工艺的独特技术,如向反应器内通入过热蒸汽以及在熔化状态下输转沥青,它还兼有一个高转化率的裂化炉和一个单程反应器。

和最初的尤利卡工艺相比,尤利卡-Ⅱ工艺的特点是:

- (1) 投资少;
- (2) 操作费用低;
- (3) 较高的轻质馏分油收率。

裂化油产品还可以由二次改质工艺加工,沥青则可以沥青水浆燃料的形式来利用。

参 考 文 献

- [1] Aiba, T., Kaji, H., Suzuki, T., and Wakamatsu, T., "Residue Thermal Cracking by Eureka Process" paper presented. at the AIChE National Meeting, Philadelphia, June, 1980.
- [2] Hirotsu, Y., Takeuchi, T., Miyabuchi, Y., Aiba, T., and Shigeta, M., "Successful Performance of Refinery with Eureka Unit" paper presented at the 181st National ACS Meeting, Atlanta, March, 1981.
- [3] Aiba, T., Kojima, T., and Bailey R.T. "Upgrading of Canadian Oil Sands by Eureka Process" paper presented at the NPRA Annual Meeting, San Antonio, March, 1982.
- [4] Sumida, Y., Watari, R. and Bailey R. T., "Upgrading of Oil Sand Bitumen by The Eureka Process" paper presented at the 5th annual Advances in

Petroleum Recovery & Upgrading Technology Conference, Calgary, June, 1984

- [5] Kuwahara, I., Watari, R., Mashino, Z. and Hayami, S. "Development of Pitch Water Slurry Fuel" Kagaku Kogaku, February, 1987.
- [6] Takatsuka, T., Kajiyama, R., Hashimoto, H., Matsuo, I., and Miwa, S., "A Practical Resid Thermal Cracking Model" paper presented at the AIChE National Meeting, Houston, March, 1987.