

NFRA
NFRA
NFRA

美国石油炼制者协会
年会报告选集

[11] [2]

1985-1986



石油加工出版社

35948



200423407

1985~1986

美国石油炼制者协会
年会报告选集



00296441



烃加工出版社

内 容 提 要

本书是从美国石油炼制者协会1985~1986年两届年会报告中选译47篇文章汇编而成,概括了当前国外石油炼制工业所面临和关心的各种问题。主要内容包括重油加工、催化剂技术、汽油质量的改善、能量回收和环境保护等,对炼油工作者及时了解和掌握国外炼油工艺和技术的动向,开发炼油新技术,促进我国炼油水平的提高有一定参考价值。

本书适用于石油炼制和石油化工生产、科研和设计人员、管理干部以及高等院校师生参考。

1985~1986

美国石油炼制者协会
年会报告选集

•

烃加工出版社出版
海丰印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

•

787×1092毫米 16开本 34¹/₂印张 872千字 印1--2,100

1988年8月北京第1版 1988年8月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-019-7/Z·001 定价: 8.50元

出 版 说 明

为使广大炼油工作者及时了解国外当前炼油工艺技术发展和水平，我们委托烃加工出版社从“美国石油炼制者协会”1985年和1986年年会报告中组织选译了47篇文章。这些文章的内容涉及重油加工、催化剂技术、汽油质量的改善、能量回收和环境保护等方面，对促进我国石油炼制技术水平的提高有一定参考价值。

本选集的全部译稿由李学澄同志进行审阅，烃加工出版社编辑出版。在此，我们谨向参加本选集的组织、翻译、审校和编辑的同志表示感谢。

中国石化总公司
生产管理部

目 录

1. 重油裂化工艺的工业化性能	(1)
2. 渣油流化催化裂化的最新进展	(15)
3. 现代渣油改质——ART工艺	(26)
4. 流化催化裂化热平衡控制对渣油加工的效率和灵活性的影响	(37)
5. 渣油改质制石油化学品	(46)
6. 在原油蒸馏装置的设备中进行重质渣油脱 沥青的新工艺——渣油溶剂精制	(58)
7. 流化催化裂化装置中催化剂的作用	(70)
8. 催化剂基质在催化裂化中的作用	(78)
9. 催化裂化催化剂在生产轻油产品方面工艺技术上的改进	(90)
10. 辛烷值催化剂中的高稳定晶带分子筛——联合 碳化物公司和国际催化剂公司的新产品	(125)
11. 流化催化裂化催化剂上钠和钒的金属钝化	(140)
12. 重油加工催化剂的复活	(162)
13. 用新一代催化剂通过转化和精制对渣油进行改质	(169)
14. 满足未来汽油要求的各种费用和便宜的方案	(177)
15. 提高汽油辛烷值的裂化催化剂	(201)
16. 通过流化催化裂化催化剂增进辛烷值的新方法	(226)
17. 优化流化催化裂化催化剂使辛烷值达到最大	(236)
18. 汽油挥发度——正在增长的工业问题	(254)
19. 车用汽油是优质燃料还是一般商品	(268)
20. 提高汽油辛烷值和产率的两步法	(275)
21. 用新的丙烯二聚工艺提高汽油的产率	(288)
22. 在汽油含铅量下降的形势下, 甲基叔丁基醚和其它含氧化物的作用	(293)
23. 采用碱精制工艺以提高含硫焦化石脑油的感铅性	(301)
24. 床层催化剂迭置的加氢处理技术	(311)
25. 阿莫科 LC-fining 渣油裂化的操作经验	(319)
26. CANMET 加氢裂化工艺过程的工业化	(329)
27. 生产中间馏分的轻度加氢裂化	(342)
28. 原料加氢处理改善烷基化过程	(355)
29. 流化催化裂化石脑油中间馏分的催化重整	(369)
30. 催化重整装置问题的检查和排除	(380)
31. 采用UOP公司新型催化剂加上装置改造可以满足辛烷值目标	(389)
32. Total 异构化工艺——轻直馏汽油改质的灵活途径	(403)
33. 催化蒸馏在炼油和化学工业中的应用	(408)

34.提高原油蒸馏装置的经济性和操作灵活性.....	(415)
35.薄膜分离用于炼厂氢气回收.....	(427)
36.Separex薄膜分离法回收炼厂氢气.....	(432)
37.MEROX催化剂的改进解决了煤油处理中的难题.....	(440)
38.硫化氢和羰基硫化物一起选择性地脱除到含量小于百万分之一.....	(453)
39.Sulften系统:新尾气处理技术的工业化实践.....	(461)
40.控制炼厂气味和排出物的质量以符合环保规定.....	(470)
41.利用分凝器技术回收液态烃类.....	(478)
42.利用声能技术回收废烃.....	(490)
43.乱堆填料的减压塔设计.....	(499)
44.选择中和法控制加工过程的腐蚀.....	(507)
45.机械气体再压缩回收能量.....	(516)
46.流化催化裂化装置烟气动力回收系统的操作经验.....	(523)
47.炼油厂采用吸收式热泵节能.....	(534)

重油裂化工艺的工业化性能

R.E. Wrench 等著
(M.W. Kellogg Co.)

侯笑生 译

前 言

凯洛格 (Kellogg) 公司设计的重油裂化 (HOC) 装置在沙伯尔 (Saber) 公司的得克萨斯州科珀斯克里斯提 (Corpus Christi) 炼油厂开头的一年半的操作期间, 其工业化的性能超过了技术上的设计。HOC 装置成功地处理了超过设计进料量30%的加氢常压渣油, 汽油收率 (对新鲜进料) 平均比设计指标高5~10% (体)。

开 发

凯洛格公司研究HOC工艺已有二十多年了。该公司为菲利普斯石油公司设计的第一套专门用于加工常压拔头原油的工业化装置, 是一套能力为 $3657\text{m}^3/\text{sd}$ ($23000\text{bbl}/\text{sd}$) 的正流式C型装置, 位于得克萨斯州的博格 (Borger) 炼油厂^[1]。这套装置于1961年建成投产。菲利普斯石油公司又在得克萨斯州的斯威尼 (Sweeny) 炼油厂建成一套 $7950\text{m}^3/\text{sd}$ ($50000\text{bbl}/\text{sd}$) 改进的HOC工艺大型装置^[2]。该厂在HOC装置的上游有一套渣油加氢脱硫装置, 以便加工含有较多硫和金属的进料。

沙伯尔公司HOC装置的设计在1982年《油气杂志》上介绍过^[3]。沙伯尔公司对工艺方法的选择比较表明, 渣油加氢脱硫(HDS)加上HOC可以获得最大的投资回收^[4]。菲利普斯石油公司最近在得克萨斯州的博格炼油厂也建成渣油加氢脱硫装置作为HOC装置的预处理设施^[5]。

由于凯洛格公司有广泛的工业化经验, 设计沙伯尔公司HOC装置时不需要示范装置。在凯洛格公司开发中心取得的中型试验装置数据, 其进料与沙伯尔公司的相似, 可用以确定设计收率。设计的和中型试验装置的收率比较列于表1。中型试验装置的收率已调整到与设计相同的转化水平, 并按进料质量、中型试验装置与工业操作以及平衡催化剂的金属负荷不同来确定其变化。此外, 中型试验装置用几种不同型号的催化剂进行试验, 表明对汽油的选择性有很大的差别。数据还表明活性太高的催化剂导致汽油收率低, 液化气、气体和焦炭收率高。

按项目设计安排, 工艺设计需要在中型试验装置完成试验前就开始, 沙伯尔公司HOC装置的工艺设计经中型试验装置运转验证, 发现汽油收率比设计值高, 而 C_3 和 C_4 收率比设计值低。

工 艺 说 明

图1是沙伯尔公司炼油厂的方块流程图。该厂设计可加工 $7329\text{m}^3/\text{sd}$ ($46100\text{bbl}/\text{sd}$) 不同质量的轻质到重质的阿拉伯常压渣油, 工艺装置包括有:

表1

沙伯尔公司的设计和中型试验装置收率的比较

进料	设计用轻 阿拉伯油	中型试验装置
实沸点馏程, °C(°F)	343+(650+)	343+(650+)
比重, d_{40}^{20}	0.9165	0.9141
硫含量, %(重)	0.20	0.27
康氏残炭, %(重)	3.6	3.1
金属, ppm		
镍	0.7	6
钒	1.3	9
产品收率		
干气, %(重)	3.4	3.2
丙烷/丙烯, %(体)	2.2/9.0	1.6/7.6
丁烷/丁烯, %(体)	7.6/11.0	7.7/9.4
$C_5 \sim 221^\circ\text{C}$ (430°F) 终馏		
点汽油, %(体)	60.6	63.3
轻循环油(343°C(650°F)终馏点), %(重)	12.3	11.1
澄清油, %(体)	6.3	7.5
C_3 总液收, %(体)	109.3	108.2
焦炭, %(重)	8.6	8.9

- (1) 常压渣油脱盐
- (2) 常压渣油加氢脱硫
- (3) HOC重油裂化
- (4) 带变压吸附的制氢装置
- (5) 氢氟酸烷基化
- (6) 二聚装置
- (7) 柠檬酸盐脱硫
- (8) 汽油和液化气脱硫
- (9) 酸性水汽提
- (10) 制硫装置

设计进料的性质见表2。

HOC联合装置的简要流程图见图2。

在沙伯尔公司HOC 装置设计中的主要考虑包括以下几方面:

- (1) 加助燃剂的一氧化碳完全燃烧。
- (2) 采用再生器床层内盘管取热及催化剂外冷却器。
- (3) 采用烟气透平最大量回收能量。

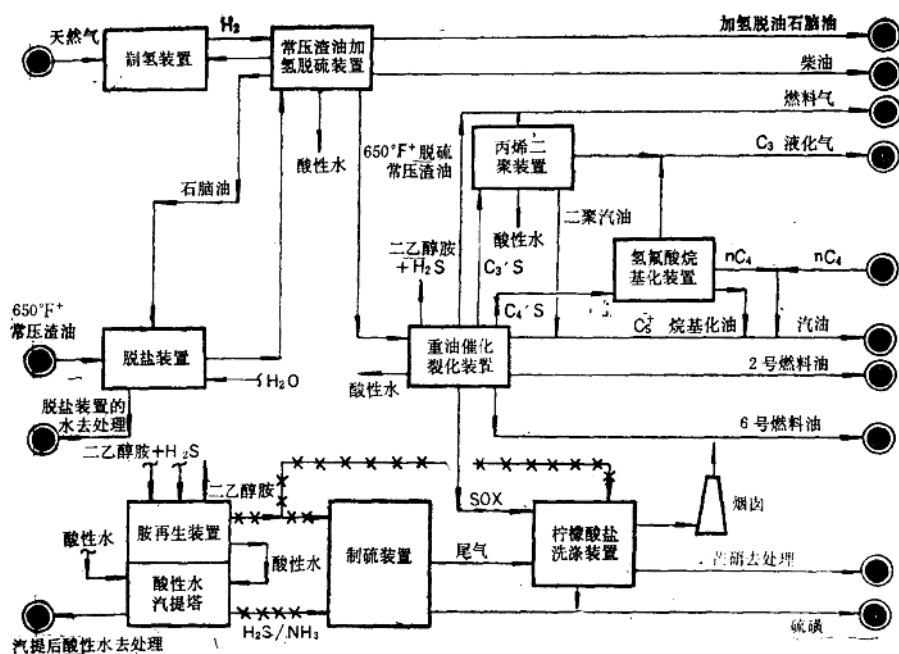


图1 沙伯尔公司炼油厂流程
沙伯尔公司炼制的设计进料

表2

渣油脱盐罐进料	轻阿拉伯油	重阿拉伯油
进料量, m ³ /sd (bbl/sd)	7329 (46100)	7329 (46100)
实沸点切割点, °C (°F)	343 + (650 +)	343 + (650 +)
比重, d ₄ ²⁰	0.9580	0.9820
硫, % (重)	3.2	4.34
总氮, ppm	2000	2700
兰氏残炭, % (重)	8.3	13.3
金属, ppm 镍加钒	37.2	125
盐, g/m ³ (lb/bbl)	357 (125)	357 (125)
HOC进料		
进料量, m ³ /sd (bbl/sd)	6598 (41500)	6360 (40000)
实沸点切割点, °C (°F)	343 + (650 +)	343 + (650 +)
比重, d ₄ ²⁰	0.9165	0.9200
硫, % (重)	0.20	0.38
总氮, ppm	1200	1800
康氏残炭, % (重)	3.8	7.1
金属, ppm		
镍	0.7	5.6
钒	1.3	4.4

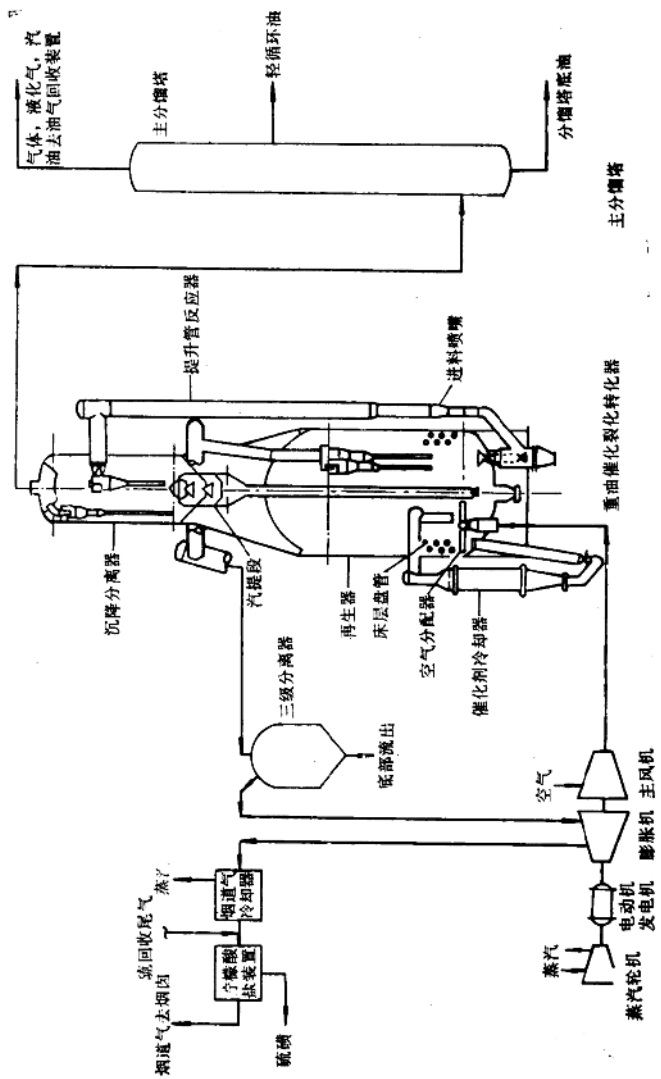


图 2 HOC 装置的简要流程图

(4) 采用菲利普斯石油公司的铈金属钝化剂。

(5) C_3 回收率高的气体回收装置。

沙伯尔公司的再生器是按单段一氧化碳助燃完全燃烧设计的,不用一氧化碳锅炉即可满足环保要求。装置处理重质原料时,过量的焦炭燃烧产生的热量经取热后,再生器温度可维持在 $704\sim 718^{\circ}\text{C}$ ($1300\sim 1325^{\circ}\text{F}$)。再生器温度过高会导致催化剂的严重水热减活和降低汽油的选择性^[6]。

床层盘管由一层简单的U型管子组成,靠近再生器内壁安装。锅炉给水通过管子循环产生 4137kPa (600psig)的蒸汽。这种床层盘管已用了二十多年,效果良好。催化剂的磨蚀可忽略不计,它不是影响盘管使用寿命的因素。

床层盘管基本上是一个取热量恒定的设备,取热的总量和床层与蒸汽的温差成正比。催化剂外冷却器具有操作上的灵活性,可将超过床层盘管基本负荷的额外热量取走。其操作是由再生器床层抽出催化剂经一立管和控制催化剂循环量的滑阀进入冷却器,然后送回再生器。

40年代催化裂化装置就安装了催化剂冷却器,但遇到磨蚀问题,因在管子进口部位形成了涡流。现代的设计是在管子进出口末端装上陶瓷插套以便空气-催化剂流在到达金属管子之前能更充分地流动。管板进出口管箱则用耐火材料衬里以防止磨蚀和耐高温。

HOC装置的操作数据列于下一节中,数据表明已达到或超过设计的预计值。常压渣油加氢脱硫操作到目前为止的总结已在1984年11月的美国化学工程师学会上发表了。

操 作 数 据

沙伯尔公司HOC装置从1983年开工以来已经加工了多种原油的加氢处理进料,原油主要来自中东、委内瑞拉和印尼。这一装置显示有高度的灵活性。在维持较高汽油收率的情况下,改变进料可操作得很好。

1984年10月凯洛格公司和沙伯尔公司用轻阿拉伯常压渣油进行了性能试验,在试验中HOC装置可以达到或超过所有的性能保证值。

表3列出轻阿拉伯油的设计和试验使用的进料性质,还有两种别的操作周期的进料。这些数据代表从一年半操作周期中使用的进料性质范围。

表 3 沙伯尔公司 HOC 装置加氢处理后的进料分析

	设计用轻 阿拉伯油	大比重 进 料	小比重 进 料	试 验 进 料
比重, d_{4}^{20}	0.9165	0.9248	0.9111	0.9135
残炭, % (重)	3.6	4.4	2.9	2.2
硫, % (重)	0.2	0.46	0.24	0.3
总氮, ppm (重)	1200	2000	1800	1060
金属, ppm (重)				
镍	0.7	5.4	5.9	0.6
钒	1.3	9.6	5.6	2.0

当处理比重较大的进料时,其性质介于轻、重阿拉伯常压渣油设计进料之间,这一进料具有中等残炭含量和高于设计指标的硫、金属和氮含量水平。小比重进料的金属和氮含量要比大比重进料的稍微低一点,但残炭和硫含量要低得多。

表4到表6列出表3中各种进料的操作和收率数据。在处理大比重进料的周期中,新鲜进料量比设计的阿拉伯油流量 $6598\text{m}^3/\text{sd}$ ($41500\text{bbl}/\text{sd}$)略超过一点。虽然进料中的氮和金属含量比设计值高,HOC装置在77.7% (体)转化率下的汽油收率仍为59.1% (体)

表 4 沙伯尔重油裂化装置的操作参数

	设计用轻阿拉伯油	大比重进料	小比重进料	试验进料
新鲜进料, m^3/sd (bbl/sd)	6598 (41500)	6811 (42840)	8344 (52480)	7260 (45664)
混合进料比	1.06	1.07	1.07	1.05
剂油比	6.9	5.9	5.5	6.7
催化剂循环量, t/min	32	30.8	34.4	36.3
进料预热温度, $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{F}$)	245 (413)	253 (486)	258 (497)	285 (510)
提升管出口温度, $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{F}$)	527 (980)	524 (975)	524 (975)	521 (970)
再生器床层温度, $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{F}$)	603 (1280)	715 (1319)	718 (1325)	704 (1299)
烟气含氧量, % (mol)	6.9 ^①	4.8	4.2	2.8
烟气中一氧化碳, ppm	500	271	74	297
C_4 回收率, %	92	—	—	97

①当加工轻阿拉伯渣油时按主风机满负荷能力以最大量回收能量,当加工重阿拉伯渣油时,烟气中设计含氧量为2.0% (mol)。

表 5 沙伯尔公司HOC装置催化剂数据

	设计用重阿拉伯油	大比重进料	小比重进料	试验进料
微活性	68	65	68	73
再生催化剂含炭, % (重)	0.10	0.08	0.05	0.07
平衡催化剂上金属				
镍, ppm	2800	1949	2310	1924
钒, ppm	2200	3384	2853	2435
催化剂加入量				
kg/m^3 (lb/bbl)	1.83 (0.64)	1.94 (0.68)	1.37 (0.48)	0.83 (0.29)
催化剂损耗				
kg/m^3 (lb/bbl)	0.43 (0.15)	—	—	0.34 (0.12)

在处理小比重进料的周期中,进料量平均为 $8344\text{m}^3/\text{sd}$ ($52480\text{bbl}/\text{sd}$),超过重阿拉伯油原始设计值的30%。HOC装置汽油收率在78.5% (体)转化率时增加到63.2% (体),这与表1所列中型试验装置的收率非常一致。

表7列出的产品质量数据表明,所有操作的汽油辛烷值和轻循环油的十六烷值指数都在预期的范围内。特别有趣的是,虽然澄清油收率降低了50%,轻循环油的十六烷值指数仍然

表 6

沙伯尔公司HOC装置收率数据

	设计用轻阿拉伯油	大比重进料	小比重进料	试验进料
到221°C (430°F)的转化率 % (体)	81.4	77.7	78.5	84.8
到343°C (650°F)的转化率 % (体)	93.7	92.6	96.3	96.9
干气, m ³ /m ³ (ft ³ /bbl) % (重)	49.4 (277.3) 3.4	46.4 (260.8) —	46.4 (280.7) —	34.1 (91.4) 2.6
丙烷/丙烯, % (重)	2.2/9.0	2.4/7.3	2.6/8.1	2.8/8.6
丁烷/丁烯, % (重)	7.6/11.3	6.1/8.4	6.0/7.4	8.7/9.0
C ₅ ~221°C (430°F) ASTM 终馏点汽油, % (体)	60.8	59.1	63.2	67.1
轻循环油[343°C (650°F) 终馏点], % (体)	12.3	14.9	17.8	11.9
澄清油, % (体)	6.3	7.4	3.7	3.3
总C ₅ +液收, % (体)	109.3	105.6	108.9	111.4
焦炭, % (重)	8.6	10.9	7.5	7.6
汽油选择性	0.744	0.761	0.805	0.791
焦炭选择性	0.108	0.140	0.096	0.090

表 7

沙伯尔公司HOC装置产品性质

	设计用轻 阿拉伯油	大比重 进 料	小比重 进 料	试 验 进 料
汽油				
研究法辛烷值	90.3	91.9	90.4	89.9
马达法辛烷值	79.3	80.6	79.8	80.5
抗爆指数	84.8	86.2	85.1	85.2
轻循环油				
十六烷值指数	19.0	18.5	20.1	22.3

维持在20的低水平,说明这一装置在重油裂解时没有增加轻循环油芳烃的能力。

沙伯尔公司选择轻阿拉伯渣油作为性能试验的原料。1984年10月在超过设计值10%的进料量下进行了三天一个周期的试验。汽油收率按新鲜进料计超过设计值6.5% (体)。试验的C₃回收率为97%,比设计的回收率92%超过很多。

图3至图8是1984年4月至11月操作周期内的新鲜进料量,进料比重和收率的图。图中的空隙部分是1984年7月至8月头二周装置正在停工检修。汽油收率按新鲜进料计算一般比设计超过5~10% (体)。

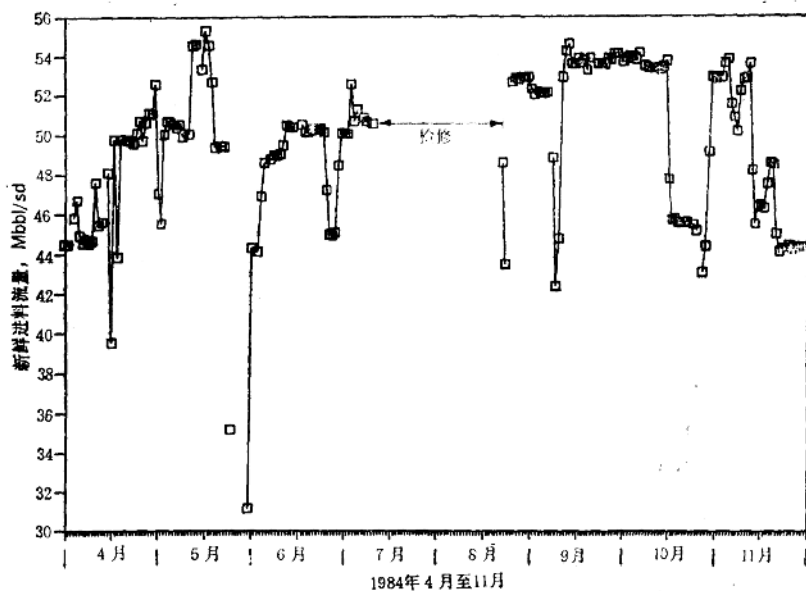


图3 沙伯尔炼油公司: HOC汇总
 $1 \text{ bbl} = 0.158987 \text{ m}^3$

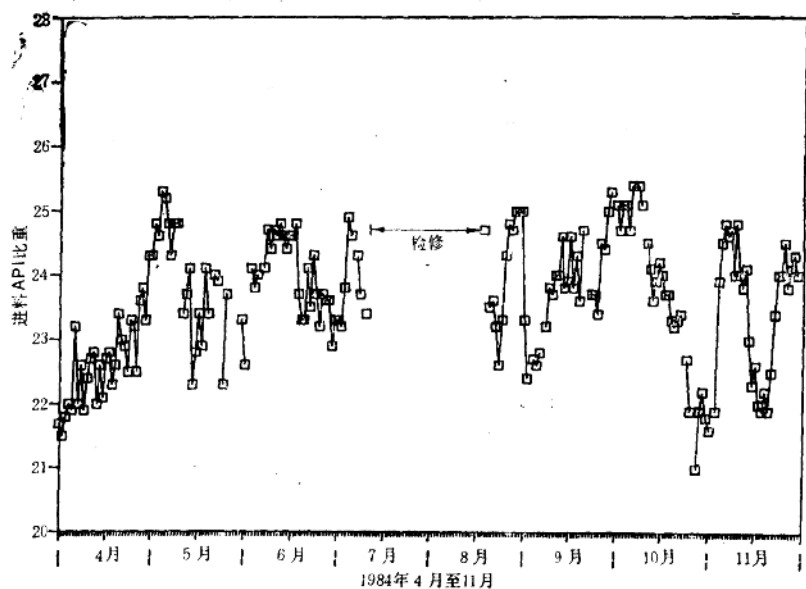


图4 沙伯尔炼油公司: HOC汇总

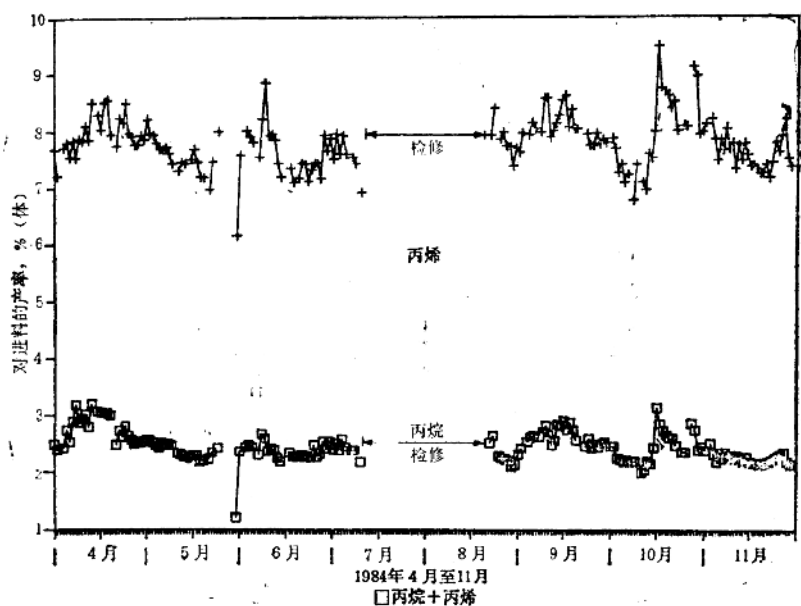


图5 沙伯尔炼油公司, HOC 汇总

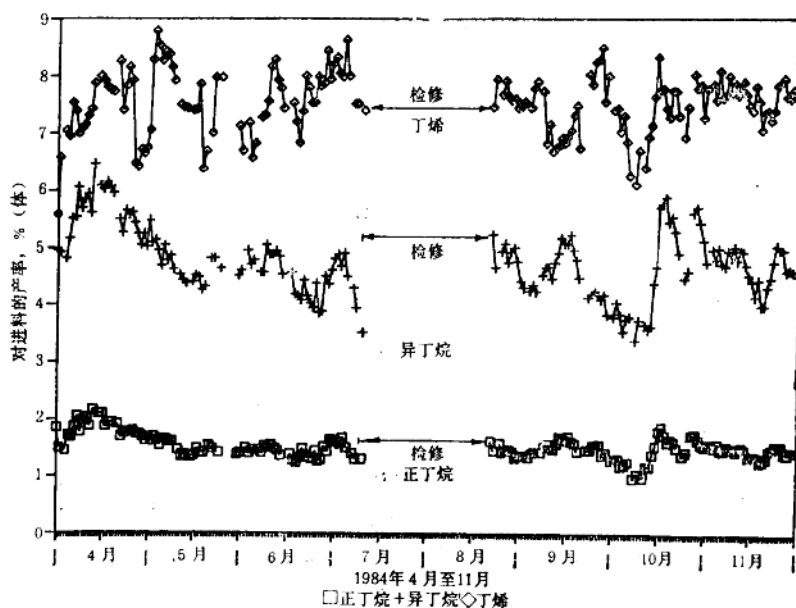


图6 沙伯尔炼油公司, HOC 汇总

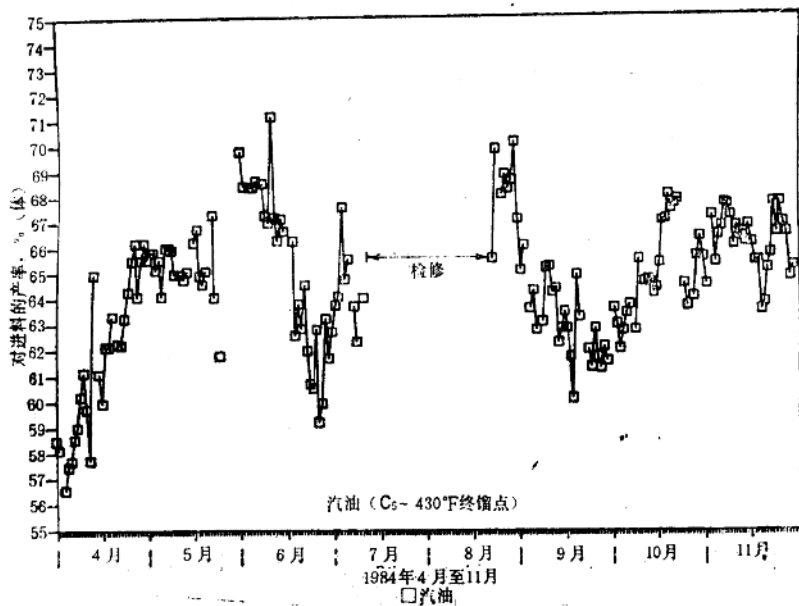


图7 沙伯尔炼油公司, HOC 汇总

$$t^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5}t^{\circ}\text{C} + 32$$

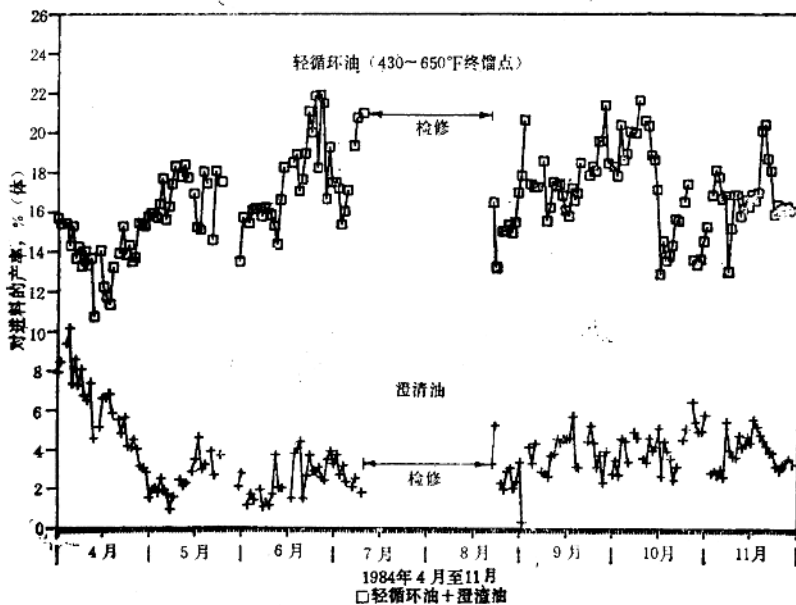


图8 沙伯尔炼油公司, HOC 汇总

$$t^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5}t^{\circ}\text{C} + 32$$

催化剂上金属的影响

在过去一年半的操作中,沙伯尔公司HOC 装置中催化剂上金属含量(镍加钒)在低至4000ppm到高达7500ppm的范围内变化。催化剂上金属变化对催化剂活性和装置操作两方面的影响汇总列于表8。如预期的那样,增加催化剂上的金属导致干气收率增高。催化剂上钒含量增加1567ppm或67%时,催化剂活性仅降低4单位。阻止金属减活可看出控制再生温度的重要性。当再生温度掌握在704~718℃(1300~1325°F)的范围内时,沙伯尔公司HOC 装置能使催化剂上钒的影响降至最小。

表 8

沙伯尔公司HOC 装置催化剂上金属的影响

催化剂上金属量, ppm	低金属	高金属
镍	1656	3530
钒	2349	3916
催化剂微活性	70	66
再生剂含炭, % (重)	0.09	0.03
到221°C (430°F) 的转化率, % (重)	81.7	75.1
到343°C (650°F) 的转化率, % (体)	97.1	95.1
C5~221°C (430°F) ASTM终馏点汽油, % (体)	68.3	62.8
干气, m ³ /m ³ (ft ³ /bbl)	34.8 (195.4)	45.2 (254.1)
氢/甲烷摩尔比	0.90	1.19

当催化剂上镍含量成倍增长时,干气收率和氢甲烷比仅增加30%。这说明金属钝化剂的重要性。这些影响明显地表示在图9和10中。这些图说明在1984年4月注入钝化剂后发生了氢收率和氢甲烷比的大幅度下降。

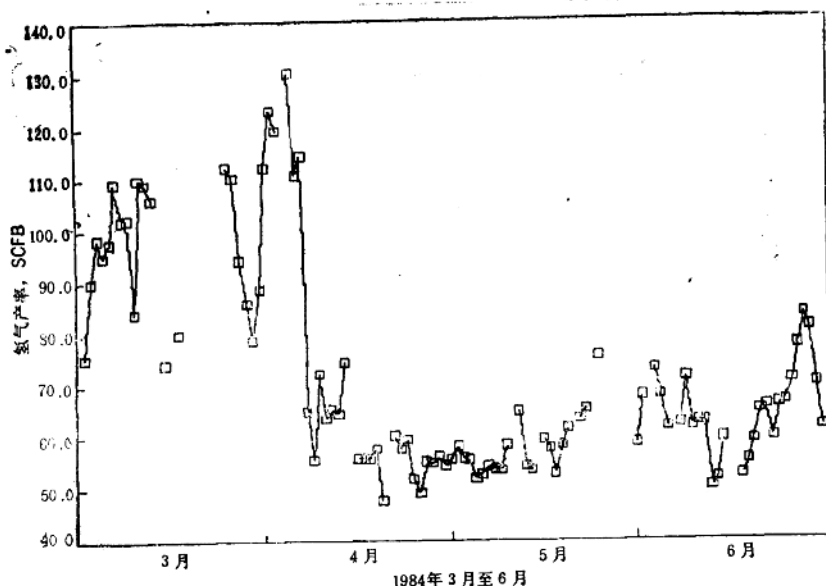


图9 沙伯尔炼油公司: 汇总
[ft³/bbl=0.1781m³/m³]