

炼油工业 技术革新成果选编

(二)



石油化学工业出版社

TE62

1

3.2

炼油工业
技术革新成果选编

(二)

石油化学工业出版社



504290

炼油工业
技术革新成果选编
(二)

石油化学工业出版社发行
(北京和平门内大街十六号)
石油化学工业出版社印刷厂印刷

开本 $850 \times 1168^{1/2}$ 印张 $4^{1/8}$ 字数120千字印数1—14,500
1977年12月北京第1版 1977年12月北京第1次印刷
书号15063·油155 定价0.40元
内部发行

出版说明

炼油战线广大职工，在各级党委领导下，认真落实英明领袖华主席提出的抓纲治国的战略决策，深入贯彻全国工业学大庆会议精神，深揭狠批“四人帮”，为把炼油企业办成大庆式企业而奋斗，形势一派大好。为了交流炼油工业挖潜、革新、改造的经验，促进炼油生产建设和科学技术的发展，为实现英明领袖华主席提出的创建十来个大庆的伟大号召作出新贡献，我们继续出版《炼油工业技术革新成果选编》，供炼油战线广大职工学习参考。希望各炼油企业，在工业学大庆的革命群众运动的推动下，在贯彻执行“自力更生，革新挖潜，全面提高，综合利用，大搞化工原料，赶超世界先进水平”发展炼油工业的具体方针中，及时总结经验，以便继续汇编出版，交流推广。

石油化学工业出版社

目 录

出版说明

分子筛提升管催化裂化.....	玉门炼油厂 (1)
重整原料油的蒸馏脱水.....	兰州炼油厂 (5)
铂铈重整新工艺试验成功.....	兰州炼油厂 (8)
三乙二醇醚在重整抽提上的应用.....	石油七厂 (12)
铂催化剂硫污染后的再生 北京石油化工总厂东方红炼油厂等	(15)
脱砷剂的再生试验.....	长岭炼油厂 (18)
甲苯热脱甲基制苯工艺.....	大庆石油化工总厂 (22)
钼酸铁催化剂用于重整油后加氢 胜利石油化工总厂炼油厂	(27)
3762加氢裂化催化剂工业放大成功.....	石油三厂 (30)
塔式连续重合生产润滑油.....	石油一厂 (34)
原油电脱盐工艺操作的改进.....	茂名石油公司 (37)
晶化导向剂法合成BX型分子筛.....	南京石油化工厂 (41)
用Ca-Y型分子筛精制液体石蜡.....	南京石油化工厂 (45)
减压塔顶气体的利用.....	长岭炼油厂 (48)
专用柴油中微量水的脱除.....	胜利石油化工总厂炼油厂 (50)
离心机过滤钨盐 (T108) 冲渣工艺的改进	石油六厂 (53)
抗静电添加剂工业试产成功.....	兰州炼油厂等 (58)
746刹车液的试制.....	无锡炼油厂等 (62)
聚 α -烯烃新型降凝剂.....	石油二厂等 (65)
原油电脱盐罐的设备改进.....	荆门炼油厂 (69)
新型旋风分离器.....	石化部一公司炼油设计研究院等 (73)
多金属重整新型反应器.....	石油七厂等 (78)

湿式空气冷却器.....	石油二厂 (81)
阶梯式加热炉在焦化装置上的应用.....	石油二厂 (84)
薄膜蒸发、旋风分离在丙烷脱沥青装置上的应用	石油五厂 (87)
锅炉改装中采用新型预燃筒燃烧器.....	上海炼油厂 (93)
浮顶油罐软密封试验成功.....	石化部炼油设计院等 (96)
立式发汗罐的防腐.....	石油一厂 (100)
石油产品在线馏程分析仪.....	长岭炼油厂 (103)
超声波比重仪.....	上海炼油厂 (107)
粘度自动分析仪.....	兰州炼油厂 (110)
QMJ-1型气体密度计.....	兰州炼油厂 (114)
初馏点自动分析仪.....	兰州炼油厂 (119)
水玻璃炉程序控制仪表.....	兰州炼油厂 (124)
气动阀的试制和应用.....	上海炼油厂 (128)
靶式流量计在炼油厂中的应用	石油五厂 (134)
HDRY-01型喷气燃料动态热安定性分析仪	兰州炼油厂 (140)

分子筛提升管催化裂化

玉门炼油厂

我国第一套提升管催化裂化装置于1974年7月在我厂原床层催化裂化装置上改造成功。同年8月试运投产，已顺利运行两年多。实践证明，采用高活性稀土分子筛的提升管裂化比无定形催化剂床层裂化有很大的优越性。

一、装置特点

我厂改建后的装置，为高低并列式的提升管催化裂化装置，与原床层裂化相比，有下列特点：

1. 催化剂在两器间经斜管输送，输送量用再生单动滑阀调节，斜管与两器轴线成 30° 夹角，以利于催化剂输送。

2. 提升管有效长度23米，分上、下两段，两段直径不同，经过汽提段中心插入沉降器，延伸到原密相段下部。提升管出口装有伞帽，以促使气固分离，减少二次反应。

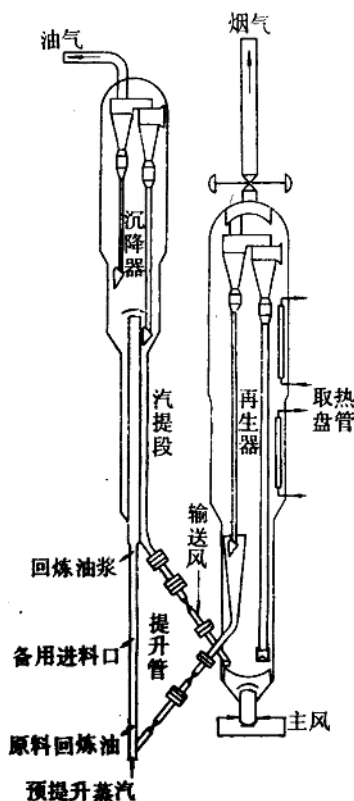
3. 为提高烧焦效率，再生器底部装有 $\phi 2.6$ 米的高径比大的高速床。稀相沉降高度大，旋风分离器料腿长，有利于催化剂回收。

4. 沉降器汽提段直径由1.2米扩大到1.3米，以保证汽提段截面积和汽提效果。

5. 再生器旋风分离器由两组改为一组，并于1976年下半年将原杜康型旋风分离器更换，采用了新型旋风分离器，提高了入口线速和催化剂回收效率，降低了损耗。

6. 再生器内装有上下两层取热盘管和两层稀相喷嘴，同时集气室下部装有保护蒸汽管，作为防止和处理二次燃烧的措施。

7. 为提高再生压力，以利烧焦，降低再生催化剂的含炭量，



附图 反应器再生器系统原理流程

左右。加热后的混合料与回炼油浆汇合进入集合管，在蒸汽雾化下经喷嘴进提升管，与再生器来的高温（650℃）催化剂接触进行裂解反应。反应油气经沉降器沉降分离出大部分催化剂后，进入旋风分离器再次分出催化剂，携带微量催化剂细粉的油气进入分馏塔进行分馏，塔底油浆全回炼。反应后的待生催化剂由汽提段除去油气，经待生催化剂斜管进入再生器（底部通入空气）烧焦。再生的催化剂经再生催化剂斜管进入提升管参加反应，这样

新装两台增压风机，使主风全增压。

8. 仪表控制 按下列各项考虑：反应温度由再生单动滑阀控制，汽提段料位由待生单动滑阀控制，再生器稀密相温差控制烟气的含氧量，两器仍采用差压控制，再生单动滑阀设低压降自动保安阀，原自动保安阀门保留。

反应器再生器系统原理流程见附图。

二、工艺流程

调和好的裂化原料油泵送入系统，先后与中段回流油、循环油浆换热达 180℃ 左右，进入脱水塔脱水。脱水原料油与循环油浆二次换热后，同回炼油混合进入预热炉加热至 400℃

就构成了催化剂的循环系统。

三、分子筛提升管裂化的优点

分子筛催化剂提升管裂化与无定形催化剂（微球硅酸铝催化剂）床层裂化相比，具有下列优点：

1. 选择性好，轻质油收率高

用同一种裂化原料时，用国产高铝Y型分子筛催化剂提升管裂化比无定形催化剂床层裂化，轻质油（汽、柴油）收率约提高4.5%左右。生焦率降低2%左右（见附表），显示了分子筛提升管裂化选择性好的优点。

2. 产品质量好

分子筛提升管裂化和无定形催化剂床层裂化相比，汽油辛烷值基本接近，柴油十六烷值增高，汽、柴油碘值大幅度下降，安定性变好，说明由于分子筛提升管裂化显示了减少二次反应和氢转移的特点，产品质量得到了改善。

3. 处理能力和操作弹性大

改成提升管后，由于大大强化了反应和再生，同时采用了高活性稀土分子筛催化剂，在设计上采用高速床、高温和高压的再生措施，按多产汽油方案运转时，处理能力比无定形催化剂床层裂化原设计能力提高35%左右，而且无论在高处理量和低处理量下操作都比较平稳，调节自如，这说明提升管裂化操作弹性大。

4. 生产灵活性大

运转实践证明，在提升管反应中只要调整操作条件（如改变反应温度、回炼比等）就可以达到多产汽油、柴油或气体等不同生产方案，这说明分子筛提升管裂化的生产灵活性大。

5. 催化剂损耗低

由于提高了再生器压力，增长了沉降高度，降低了稀相线速和催化剂负荷，从而提高了旋风分离器对催化剂的回收效率，降低了催化剂损耗。如该装置原来在床层裂化时，无定形催化剂单耗平均为2.98公斤/吨，经改造后在采用国产高铝Y型分子筛催化剂时单耗平均为0.5公斤/吨以下。

6. 再生烧焦效率高

由于提升管裂化工艺采用高速床，提高再生温度和压力，使烧焦效率比床层裂化提高近一倍。当再生温度为 660℃ 左右时，过剩氧在 0.5% 左右，再生催化剂含炭在 0.2% 以下，同时耗风指标大大降低。

附表 主要操作条件与物料平衡对比

项 目	无定形剂 床层裂化	分子筛提升管裂化			
	汽油方案	汽油方案		柴油方案	
	无定形剂	Y-5剂	偏Y剂	Y-5剂	偏Y剂
主要操作条件：					
反应温度，℃	492	510	507	480	482
剂油比（重）	6.1	4.44	4.24	2.99	3.12
回炼比（重）	1.6	0.708	0.80	1.35	1.32
再生催化剂含炭，%（重）	0.3~0.4	0.29	0.195	0.30	0.23
平衡催化剂微反活性	32(D + L)	67	67	66.9	66~68
物料平衡：					
产品产率（对新鲜原料）， %（重）					
干 气	5.26	4.175	3.35	1.55	1.72
液态烃	14.04	16.86	17.92	13.10	14.1
汽 油	44.5	50.95	51.30	38.10	39.8
轻柴油	24.3	22.032 ^①	22.19 ^①	41.26 ^①	38.47 ^①
重柴油	3.63	0	0	0	0
焦 炭	7.37	5.7	4.71	5.4	5.36
损 失	0.90	0.283	0.71	0.59	0.55
轻质油收率，%	68.8	72.982	73.31	79.36	78.27
转化率，%	72.07	77.868	77.80	58.74	61.15

①包括喷燃烧油用的轻柴油。汽油方案：Y-5 剂为 1.19%，偏Y剂为 1.71%，柴油方案：Y-5 剂为 1.56%，偏Y剂为 1.57%。

重整原料油的蒸馏脱水

兰州炼油厂

“干法”操作是双金属和多金属催化重整的一个基本要求，重整原料油含水不允许大于 5 ppm。我厂在应用双金属催化重整的过程中，将原有汽提脱水工艺改为蒸馏脱水，使重整原料油含水达到 3 ~ 5 ppm，从而满足了铂-铈重整生产的要求。

一、工艺流程

1. 改造前汽提脱水流程（图 1）。

2. 改造后蒸馏脱水流程（图 2）。

改造后基本上利用了原工艺流程和设备。脱水塔适当降低了堰板高度，增加了降液板和下层塔盘的间距，并增加了一台 100×10^4 千卡/时的加热炉供给塔底重沸热源。

原料油经加氢精制后，冷凝冷却进入高压分离器，分出氢

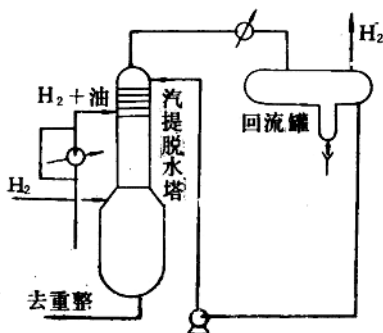


图 1 汽提脱水工艺流程图

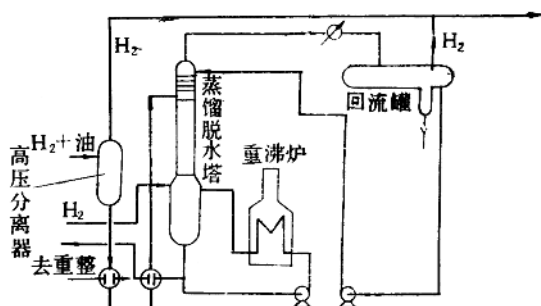


图 2 蒸馏脱水工艺流程图

气。进料与预加氢反应生成物和脱水塔底油换热后进入脱水塔。塔顶馏出物经冷凝、冷却后进入回流罐，切去水后全部打回塔顶作回流。不凝气及氢气进入全厂氢气管网。为保证水及硫化氢更有效地脱除，塔底引入了自重整来的氢气进行吹氢。脱水塔底油分为两路，一路和进料换热后去重整，另一路用循环泵送至重沸炉加热汽化后返回塔底作为热源。

二、操作条件

主要操作条件见附表。

三、主要效果

1. 脱水效果好

汽提脱水工艺只能将油中含水降至 $20 \sim 30 \text{ ppm}$ 。采用分子筛脱水也只能使原料油中水降至 $10 \sim 15 \text{ ppm}$ ，均不能满足铂-铈重整生产的要求，而蒸馏脱水则能使重整原料油含水 $< 5 \text{ ppm}$ ，循环氢含水相应达到 10 ppm 左右。

2. 操作简易、连续、稳定

采用分子筛脱循环氢气中的水也可以满足铂-铈重整生产要求，但分子筛脱水的效果不稳定，在使用过程的初期和后期气中含水有差异，同时分子筛需要频繁切换、再生、操作不连续，自动化水平低。蒸馏脱水则没有上述缺点。

附表 蒸馏脱水塔的主要操作条件

项	目	指	标
塔顶压力(表压), 公斤/厘米 ²		12	
温度, °C:			
进 料		170~175	
塔 底		185~195	
重沸炉出口		~230	
吹氢量, 标米 ³ /时		1500	
流量, 吨/时:			
进料量		10	
回流量		4.0	
塔底循环量		15	
回流比(对进料)		0.4	

铂铈重整新工艺试验成功

兰州炼油厂

铂铈重整是六十年代末世界上出现的一项先进炼油工艺。1974年10月我厂铂重整装置改建成我国第一套铂铈重整工业装置。两年多的运转实践证明：铂铈催化剂与铂催化剂比较，具有较高的活性、选择性和稳定性，芳烃产率可提高7~10%。从催化剂原料来看，铈的资源可以立足于国内，因此具有较大的现实意义。

一、铂铈重整的工艺特点

1. 我厂使用的国产3741催化剂是一种以小球 γ - Al_2O_3 为担体的氟氯型铂铈催化剂，其物理性质见表1。由于在铂催化剂上加入了第二组分铈，使铂分散性提高，阻止铂凝聚，从而提高了催化剂的活性和稳定性。尤其是在低压操作下铂催化剂已很不稳定，活性很快下降，而铂铈催化剂则显示了极为明显的稳定性。

表 1 3741铂铈重整催化剂的物理性质

项	目	指 标
堆积比重，毫升/克		0.784
比表面积，米 ² /克		170
孔体积，毫升/克		0.35
平均孔半径，Å		38.0

2. 铂铈催化剂具有较高的容许积炭能力，因而即使在较苛刻的操作条件下，其运转周期亦较长。

3. 铂铈催化剂再生性能良好。铂催化剂每再生一次活性下降约10~15%，而铂铈催化剂经多次再生活性降低甚小。这是由于铂铈催化剂在再生后还进行了氯化更新，使活性得到更完全的恢复，因此催化剂的使用时间较长。

4. 由于铂铈催化剂活性高对各种杂质的敏感性也大，因此对环境控制要求比较严格。原料油经精制后，各项杂质指标要求如下：

杂 质	铂 催 化 剂	铂 铈 催 化 剂
砷, ppb	<1	<1
铅, ppb	<20	<20
铜, ppb	<15	<25
氮, ppm	<2	<1
硫, ppm	<10	<1
水, ppm	<30	<5

为了提高环境控制水平，铂铈重整采取以下措施：

(1) 为了提高原料油精制深度和适应低压操作的需要，采用新的铂钴镍催化剂在低压（15公斤/厘米²）下进行预加氢精制。

(2) 由于对原料油中水含量要求苛刻（<5 ppm），用一般的汽提方法不能达到要求，因此采用蒸馏脱水的方法。在装置开工时，要用分子筛干燥器脱除系统中气体和油中的水分，保持系统干燥。

5. 为了抑制催化剂的裂解初活性，防止床层超温，在开工期间要对铂铈催化剂进行适当的预硫化。

6. 铂铈重整采用较低压力（14~18公斤/厘米²）下操作，有利于脱氢和脱氢环化反应，使芳烃转化率提高，氢气产率增加。由于采用低压操作，为了维持一定的氢油比，氢气循环压缩机的台数要适当增多；同时必须解决临氢系统压降增加的问题。

二、铂铈重整的优越性

铂铈重整工业装置已运转两年多, 催化剂经两次再生后, 分别用氯气和四氯化碳进行氯化更新, 催化剂活性仍与新催化剂相似, 催化剂使用时间已达38.4米³油/公斤催化剂。表2列出了铂

表2 铂铈重整与铂重整的对比

催 化 剂	新 铂 (3651)	新铂铈① (3741)	再生铂铈 (用Cl ₂ 氯化更新)	再生铂铈② (用CCl ₄ 氯化更新)
催化剂使用期限, 米 ³ 油/公斤催化剂 操作条件:	1.67	1.7	20.828	
第一反应器入口温度/温降, °C	493/64.5	485/74	485/80	485/81
第二反应器入口温度/温降, °C	490/38.5	485/32	485/37.5	485/38
第三反应器入口温度/温降, °C	487/10	485/11	485/14.5	485/14
第四反应器入口温度/温降, °C	484/3.5	485/6	485/10	485/10
总温降, °C	116.5	123	142	143
反应压力 (第一反应器入口), 公斤/厘米 ²	30	18.1	18.0	18.0
空速(体), 时 ⁻¹	4.71	2.06	2.06	2.06
气油比(体)	1091	1310	960	1010
重整进料量, 吨/时	14.35	10.3	10.3	10.3
脱戊烷油收率, %(重)	89.6	84.7	86.7	84.7
脱戊烷油芳烃含量, %(重)	38.3	52.5	51.34	51.4
其中:				
苯	7.1	8.76	7.72	8.91
甲 苯	16.0	18.75	18.8	
二甲苯	12.2	17.66	17.9	
C ₉ 芳烃	3.0	7.33	6.92	
重整芳烃产率, %(重)	34.3	44.5	44.56	43.5
其中:				
苯	6.36	7.43	6.72	7.54
甲 苯	14.34	15.89	16.31	
二甲苯	10.9	14.96	15.53	
C ₉ 芳烃	2.68	6.22	6.0	
重整芳烃转化率, %(重)	84.7	106	108.2	107.8
氢产率, %(重)	2.03	2.81		
原料芳烃潜含量, %(重)	40.5	41.8	41.19	40.4

①系用大庆直馏汽油的标定数据。

②系装置运转记录整理数据。

重整与铂铈重整的对比数据。

从表2数据可以看出：铂铈重整的芳烃产率、氢产率比铂重整有显著提高，重整芳烃转化率增加了20%以上，在100~110%之间，轻质芳烃实际收率由铂重整的28.5%提高到36%以上，氢产率也有一定的提高，充分显示了铂铈重整的优越性，它是增产芳烃的一条有效途径。

三、存在问题

1. 催化剂的热稳定性尚不够好，高温下反应的优越性未能充分体现出来，苯的转化率较低，这对于提高苯的产率不利，有待进一步改进催化剂性能。

2. 有关催化剂在运转条件下的水氯平衡问题，尚需进一步研究，以便充分发挥催化剂的高活性。