

重油加工手册

1 9 8 5

当前石油工业一个十分严重的情况引起了人们的注意，那就是尽管重质原油的供应不断增加，它的炼制结构必须适应产品需求方式的变化。在这种概念下，石油工业通过在转化装置上的投资努力来解决这个问题，将比过去任何时候更有促进作用。

在可能解决的办法中，最有效的和主要的将是开发对一个具体的公司或是一个具体的国家所关心的技术，以将诸如减压渣油、从脱沥青法中生成的沥青和储量相当丰富的超重质原油等重质油转化成为有实用的轻油和中间馏份油。

基于这种情况，在日本通商产业省（MITI）自然资源和能源局（ANRE）的监督下，及时发表了这本《重油加工手册》将能很好的满足有关人员的需要，他们曾因缺乏这种材料而苦恼。对编辑部成员们的知识和努力是非常赞赏的。

非常高兴的是可以预期这本手册将成为那些对特定题目感兴趣的工程师、研究人员和大学生们的参考资料，并将帮助读者们去理解重油的加工技术。

在发行这本手册值得纪念的时刻，诚恳地感谢有关的研究单位和公司慷慨地提供了各种不同的资料。

1982年11月

HISAYASU TANAKA

（HISAYASU TANAKA 田中久安）

日本通产省自然资源和能源局 石油炼制部 部长。

重油加工研究所

编辑部成员:

柏原秀胜——千代田化学工程 and 建设有限公司

渡边清——出光兴产有限公司

岩井龙太郎——日本挥发油联合公司

次郎柳乐——丸善石油有限公司

片山勇九郎——应用能源研究所

吉村清春——渣油加工研究协会

《重油加工手册》 1982年11月发行

日本通产省自然资源和能源局监督

重油加工研究所汇编(由渣油加工研究协会转交)

THE CHEMICAL DAILY 有限公司出版。

目 录

重油改质为高价值产品..... 1

重油改质方法:

热裂化过程

减粘法 (VISBREAKING PROCESS).....16

尤利卡 (EUREKA) 法.....20

综合重残物转化为炼厂石油法 (CHERRY—P 法).....24

在减压下沥青焦化处理法 (ACTIV PROCESS).....28

延迟焦化法.....31

流化焦化法.....35

灵活焦化法.....39

神户钢铁、兴亚油、出光兴产三公司联合法 (KKIPROCESS).....43

焦炭流动床裂解法 (KK PROCESS).....47

改进的裂解反应器法 (ACR PROCESS).....51

渣油催化裂化过程:

重质油裂化法 (HOC PROCESS)..... 55

拔头原油转化法 (RCC PROCESS)..... 60

沥青残渣处理过程 (ART PROCESS)..... 64

重质油处理法 (ROT PROCESS)..... 68

水合硅酸铝 (ALLOPHANE) 催化裂化过程 (ACC PROCESS).....72

渣油加氢脱硫和加氢脱金属过程:

渣油加氢脱硫法 (RESIDUE HDS PROCESS).....76

减压渣油脱硫过程 (CHEVTON VRDS PROCESS)80

加氢脱金属过程 (HDM PROCESS).....85

渣油加氢裂化过程:

氢油法 (H—OIL PROCESS).....	88
鲁姆斯和城市服务公司精制法 (LC—FINING PROCESS)...	92
黑色油料转化过程 (RCD UNION<BOC>PROCESS).....	97
含沥青质的渣油裂化过程 (ABC PROCESS).....	100
奥拉勃法 (AURABON PROCESS).....	104
加拿大矿业和能量技术中心加氢裂化过程 (CANMET PROCESS).....	109
渣油加氢裂化法 (RESIDUE HYDROCRACKING PROCESS).....	113
用粉状催化剂加氢裂化过程 (HFC PROCESS).....	117

溶剂脱沥青过程:

渣油超临界萃取过程 (ROSE PROCESS).....	120
萃取脱金属法 (DEMEX PROCESS)...	124
作为预处理的溶剂脱沥青过程 (MDS PROCESS)...	128

渣油气化过程:

壳牌部份氧化过程 (SHELL GASIFICATION PROCESS)...	132
德士古部份氧化过程 (TEXACO GASIFICATION PROCESS).....	136
混合气化法 (HYBRID GASIFICATION PROCESS).....	139
总烃水蒸汽转化R过程 (THR—R PROCESS).....	144
重渣油气化和联合循环发电.....	147

其它过程:

飞马馏份油脱腊过程 (MDDNW PROCESS).....	154
迪纳裂化法 (DYNACRACKING).....	157
沥青残渣的燃烧.....	161

附录:

日本能源情况.....	169
渣油加工研究协会 (RAROP) 的展望.....	196
发给许可证者和提供方法者一览表.....	200

重油改质为高价值产品

由于在过去的4~5年中主要在石油的市场上，能量供求结构上的急剧变化，新的重油改质技术的开发和为石油炼制厂有效引用的提高重渣质量的方法成为比以往更现实和急迫的课题。

特别是第一和第二石油危机使能量消费的国家有了一个明确的认识：石油是可以耗尽的。

为了要适应形势，能量消费国家提出，应受到最优先考虑的事是开发和引用这种代用能源，像天然气、煤炭、油页岩、油沙、核动力以及其它可再生能源的技术方针。

引用天然气、煤和其它代用的能源在能源密集工业中特别活跃，像钢铁和水泥的生产。与此同时，努力节约能量也快速的提倡了起来。

结果，在大多数的石油炼制厂中原油的处理量目前是停滞的。这样的趋势大概在未来还会继续一段时间。

然而在这种情况下，石油产品的需求方式是在快速的变化：现在迫切需要改质重油，以便有效地和经济地获得轻质的产品。

这意味着在石油炼制厂里工艺要求从原来量的路线——目的在于增加原油处理量——转变到质的路线，其目标是重油改质成为轻馏份。

预期把现有的炼厂顺利地转变为重油改质型，将依照下列的步骤：

- 1、引用一种温和的裂化方法，把现有的设施改造为转化型；
- 2、一种能直接将渣油改质过程的应用；
- 3、一种能使液态产物达到最高产量的裂化过程的应用。

从根本上说，重油改质过程有两个目的。其一是通过渣油加工除去其中的硫、金属、沥青质和其它杂质预处理，这样可为进一步改质和转化提供一个新原料的来源。

第二个目的是把处理过的重油改质和转化为高质量的轻质产品。

展望未来产品需求上的趋势，以分成短期的、中期的和长期的观点，可以考虑一些重油改质方法的组合，兹分述如下：

1. 在短期观点基础上方法的组合

当以短期观点考虑时，一个主要的问题是加工原油量减少了，由于萧条，石油产品的需求量减少了，主要是重质的燃料油。当前日本全国重质燃料的需求量大约平均在37%左右，从短期的观点来说，预测这种需求量还将下降到32~35%之间。

在目前的情况下建设重油转化过程新装置，对于炼油厂来说，将是困难的，因为需要巨大的投资。由于炼油量减少，有效地利用现有装置过剩的生产能力将是短期内重油改质的主要依靠。

实际上，使用比较温和的转化型过程，改造现有的过剩设施和采用改换催化剂来改造现用的方法成为转化型的方法，在大多数的情况下将不需要或只需要添加少量的投资是可以比较容易实现的。

1-1. 改造转化型常压渣油加氢脱硫法

加氢是现有常压渣油加氢脱硫（A R H D S）法的主要目标，此法着重限制裂化反应，以使氢耗量减到最低的程度。由于这样的目标和近来重质燃料油的需求量的下降，在日本A R H D S装置的开工率急剧下降。

在常压渣油脱硫过程中，加氢减粘的效果近来在美国引起了密切的注意。在运转中所实现的不仅是脱硫反应作为目标，而且结合了一定程度的转化作用，这种方法正在顺序的基础上，作为一种对渣油的预处理方法而应用着。

为了这个原故，在短期内，可以相信在日本最有利的途径是改造

现有的A R H D S装置来提高渣油质量，将它的原来开工率低的A R H D S装置改造成转化型的方法。

然而在现有的A R H D S装置中，常压渣油的转化率大约为5~10%（体积），据说采用一种新的高温转化催化剂和/或应用一种高温操作对策，有可能提高常压渣油的转化率达到30~50%（开工初期/开工末期）。

另外，增加作为进一步常规催化剂加工所需原料的重馏份收率是值得注意的，即使在现有的A R H D S装置上，减压瓦斯油馏份大约是343℃以上脱硫渣油的10%（体积），予期用转化型A R H D S装置将能有更大的效果。

1) 与减粘过程相组合：

这种过程的组合方式如图1所示，A R H D S装置被改造为转化型过程来增加生产中间馏份和渣油转化所增收的减压瓦斯油一起用作流化催化裂化(FCC)装置的可靠原料。

减粘(TCR)是一种中等程度热裂化过程。其最初的目标是生产最少量的有一定粘度和倾点的重质燃料油，达到从减压渣油中回收最多量的馏份产物。生成的未处理的汽油和轻馏份一起投入FCC装置进行稳定和催化裂化。在欧洲，这种减粘瓦斯油的处理已经一直在大多数的FCC装置上沿用。FCC装置可以从汽油的操作方式变换成中间馏份操作方式，只要调节基本的参数，像反应温度、停留时间和催化剂活性等等。

一般，减粘装置可以转化约50%的减压渣油成为馏份产物，这表明它是一种深度的加工。

考虑到未转化的渣油的存储稳定性，可以把FCC装置来的循环

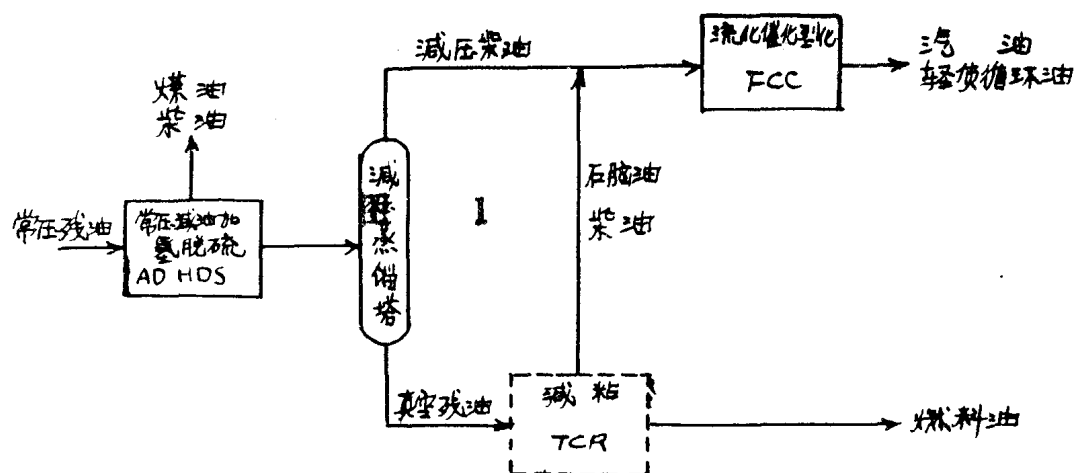


图 1

油作为稀释油。像这样的减粘操作需要将现有的常压和减压蒸馏装置翻新就可以使用，但需要少量的额外投资。

2) 与催化脱蜡过程相组合

在如图 2 所示的这种过程组合中，轻减压瓦斯油馏份用催化脱蜡 (CDW) 法加工，与修改成为转化型 ARHDS 装置一起，间接地导致增加轻质馏份的产量。这种方法的直接目标是选择性地使原料中的石蜡分子裂化，并将倾点降低到大约 -10 到 -15°C 。在原料

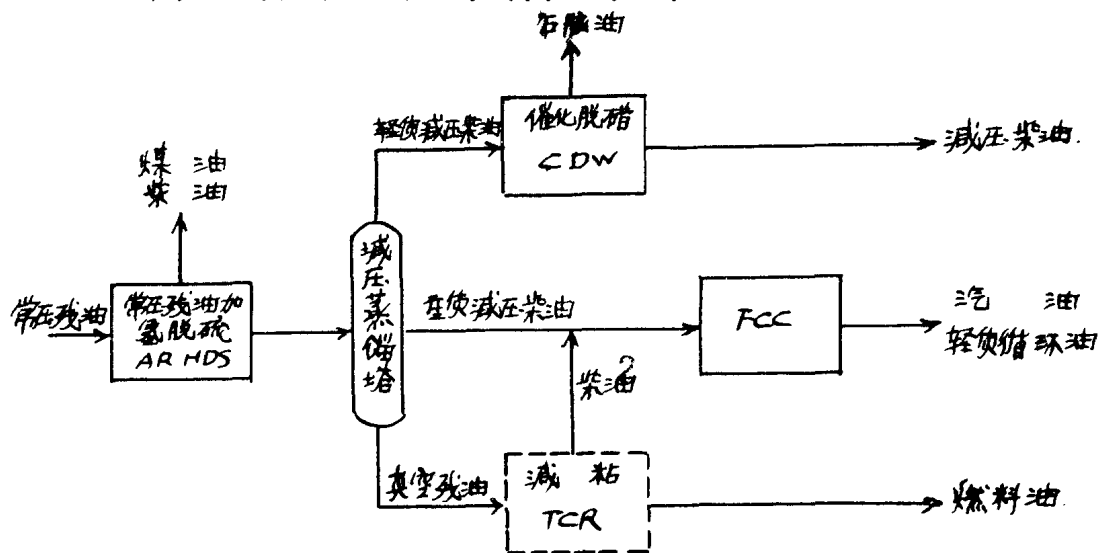


图 2

中，非石蜡分子通过这个反应过程而保持基本上不变。当从重油改质立场看，优点是节约掺入轻质燃料油来调节其倾点的中间馏份同时氢耗低还连带着生产石脑油。虽然重减压瓦斯油的脱腊是可能的，但是从产品的使用和经济立场上看，加工直馏瓦斯油和轻瓦斯油被认为是有利的。催化脱腊装置的操作条件与直馏瓦斯油脱硫相似。因此，现有瓦斯油脱硫装置只要稍微改造一下，是很容易转化成为催化脱腊装置的。虽然在这种组合的过程中用于 FCC 装置将是重质减压瓦斯油为原料，而对汽油和中间馏份的产率模式不会有很大的影响。因此，最好是用减粘法（TCR）来热裂化减压渣油，保证热裂化的瓦斯油作为 FCC 装置的原料。这种过程组合的主要特点就是在渣油脱硫之后，在进一步转化过程中生产增加量的轻质产品而不需要耗用氢气。

1—2、应付在非直接脱硫型炼制厂中的局面

虽然，从长期的观点上看，在脱硫和转化的立场基础上，间接脱硫型炼厂不拥有渣油加工装置，对减压渣油使用直接改质法是完全必要的。在短期的观点上，一种增加转化生产能力的补充新方法是有效的翻新和改造现有的设施。

主要的方法是温和的加氢裂化、催化脱腊和减粘，它们的基本目的是得到中间馏份产品。

1.) 温和的加氢裂化过程的改造

这种过程组合在图 3 中表示，其目的是用改造了的现有减压瓦斯油脱硫（VGO HDS）装置和温和的加氢裂化（HCR）法来实现适度的加氢裂化，并同时进行脱硫以增加中间馏份的生产量。

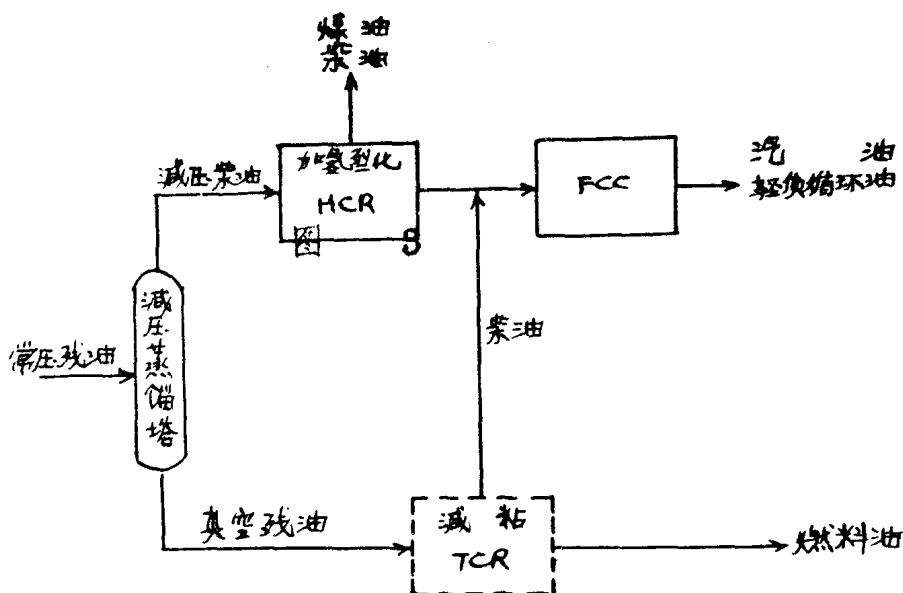


图 3

目前在美国，主要的加氢裂化装置的操作压力是在 $150 \sim 170 \text{ kg/cm}^2$ (表压) 的条件下操作的，它们的单程转化率达 60% 以上。与此有关的，过去对改造 VGO HDS 装置成为转化型的方法注意得很少，由于它的操作压力低，大约是 $60 \sim 70 \text{ kg/cm}^2$ 和低的转化率。然而，快速的进展将使中间馏份的产率增加，并使氢耗减到最小量。同样，同时快速的进展，将使其用途多样化，像未裂化的脱硫产品作为 FCC 装置的原料，当使用一种无定形的催化剂时，转化率大约 30% ，而主要的产物是瓦斯油，然而，在任何程度上它并不帮助产生煤油。需要特别研究的关键是转化率、产品的质量 and 氢气的消耗，因为它们相互影响的。

虽然，由于现有的减压瓦斯油脱硫装置改造之后，由于催化剂的需要量增加了，降低操作能力将会是必然的，但这将不会有什么问题，因为目前在炼制的开工率停滞，在装置上会有过剩的生产能力。根据短期的观点，增加中间馏份的生产，主要是瓦斯油，将是这种方法所期望的主要目的。

如有必要，减压渣油可以在减粘装置（TCR）中加工来增加用于FCC装置的原料，并将符合产品汽油规格的允许范围内的热裂化馏份都投入FCC装置。在欧洲，很多的炼油厂已经使用这种办法了。

这种过程组合的目的是投资和氢耗减到最少限度，并达到所需的转化率。

2.) 与催化脱腊过程相结合

这种过程组合如图4所示，是最大程度的利用现有设备的过剩能

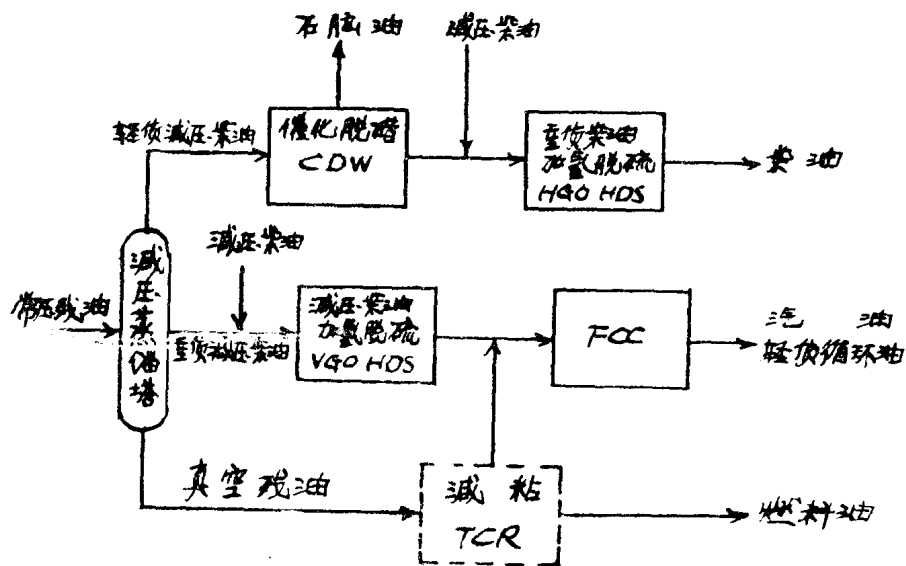


图 4

力来达到增加轻质馏份的生产。通过改造现有瓦斯油脱硫（GO HDS）和拔头/减压蒸馏装置并应用催化脱腊和减粘（TCR）过程，节省了用于调节倾点和粘度的掺合瓦斯油馏份，结果中间馏份的生产增加了。

脱腊油的脱硫可以在用轻质减压瓦斯油馏份作为原料的现有的瓦斯油脱硫装置中加氢处理。从总的经济立场上来看，不论脱硫是在催

化脱腊装置之前或之后，将不会有很大的差别。这种方法若没有催化脱腊装置则与常规的脱硫方法一样。在脱硫过程之后的加氢脱硫装置中，氢的耗量将增加用来饱和脱腊油中的烯烃。然而，这种情况将得到某种程度上的补偿，因为石蜡分子裂化的结果，加氢处理的量减少了。

重质减压瓦斯油在现有的 VGO HDS 装置中进行加氢处理，并将其作为 FCC 的原料。同样，当减压渣油在减粘装置中进行热裂化时，如有必要将得到的裂化瓦斯油在现有的 GO HDS 装置或现有的 VGO HDS 装置中进行加氢处理，并作为原料投入 FCC 装置。

用了这种过程组合，可以期望有更多的轻质产物增加，而不需要安装新的装置或对现有的炼制流程有很大的变动。

2、从中等期限来看过程的组合

在中期内对重质原油依赖性的增加，和对轻质产物增长的需求量还将继续，而重质燃料油需求量的比例将下降到低于 30%。为此，将现有设施改造到可以应付这种局面自然是有一定限度的，而使用新的渣油改质方法将成必要的了。在间接脱硫型的炼油厂里从获取更多的重质馏份和降低产品硫含量的立场上看，这一点可能变得特别重要。

同时，注意到对轻质产物的需求方式的变化。为适应灵活性，在下游采用转化过程是需要的，中心点将是加氢裂化法和 FCC 的组合。

2-1、减压渣油加氢处理过程的应用

这种如图 5 所示的过程组合的目的是要达到一个规定的轻质产物转化水平，并且使总液态产物收率包括重燃料油在内达到最大限度。

在减压渣油加氢脱硫 (VR HDS) 装置中。用于 FCC 装置的原料是保证同时脱了硫的，由于这套装置是一个温和的转化型装置，裂

化油的相当一部份是减压瓦斯油馏份。由于减压渣油的性质，特别是它的金属和沥青质的含量，将根据催化剂的性能而有很大影响，因此自然要优先安排温和性质的原油进行加工，像科威特原油和阿拉伯轻质原油。

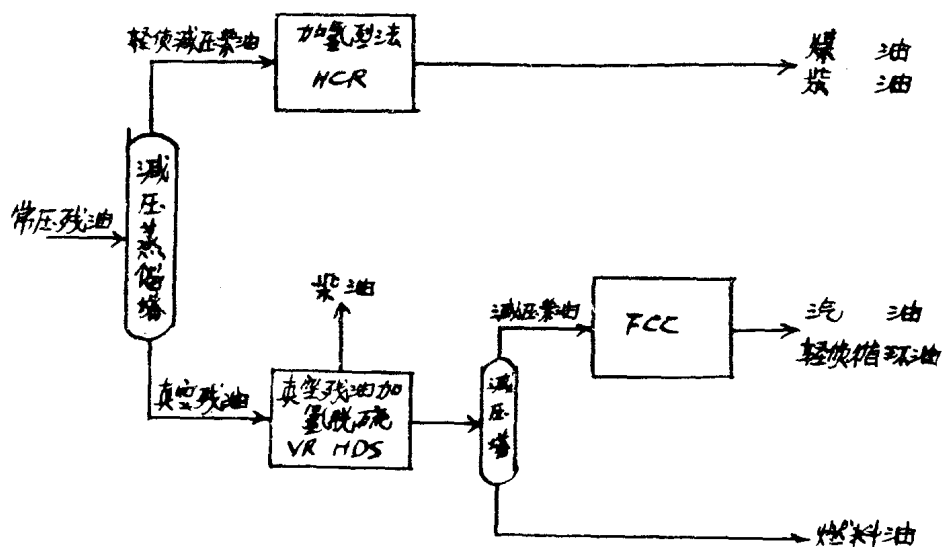


图 5

当从中等期限来看，虽然需求方式将转向较轻的产物，主要包括汽油和中间馏份。在生产轻质产品中的重要问题将是煤油馏份的生产。当用重质馏份加氢裂化生产煤油馏份时，将需要大量的氢，由于在原料中氢碳含量之比很低，因而研究是很重要的，因为和能量效率有关。

加氢裂化（HCR）法具有最高的效率，因为它可以产生最多量的煤油馏份。煤油和瓦斯油馏份的生产模式是很容易变化的因为在操作的模式中有灵活性。从增加能量效率的立场看，就是说，使氢耗达到最低量，其关键在于原料的选择，把轻质减压瓦斯油投到加氢裂化装置中。必须尽可能地优先安排石蜡基原油。

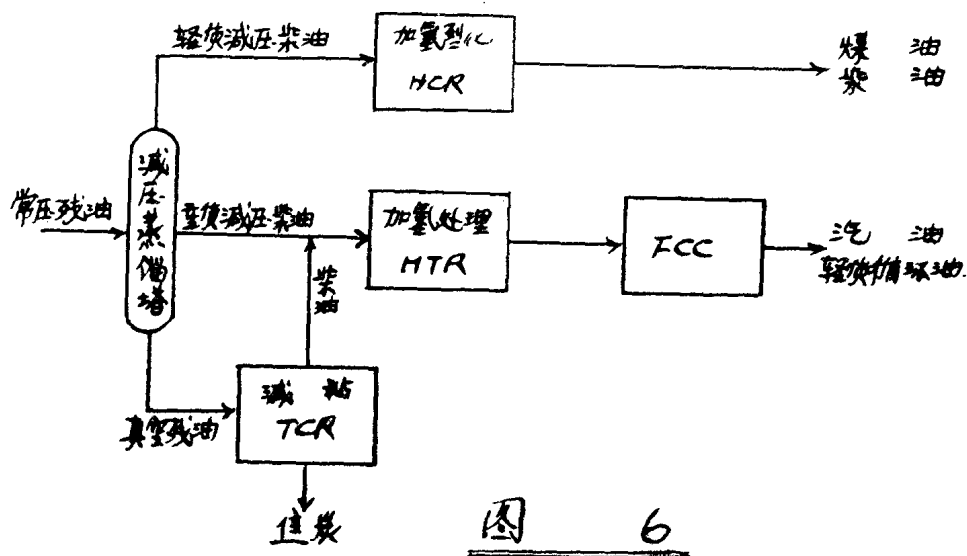
重质减压瓦斯油和减压渣油都在减压渣油脱硫装置中加工，将加

氢处理过的减压瓦斯油馏份投入 F C C 装置进一步转化。

2-2、焦化法的应用

这种过程的组合如图 6 所示。从经济立场上看它具有很大的优点，因为与直接渣油加氢处理法相比，它不需要催化剂的消耗。在原料中大部份的金属和其它杂质都集中到产品焦炭中，这样就可以舍弃掉。

当焦化过程 (T C R) 用于含大量金属和其它杂质的重质渣油加工的地方特别有效。这种方法在美国对渣油加工是非常普遍的方法。实际上，没有采用原料的预加氢处理的事例。问题是能否长期的保证



焦炭产品有一个稳定的市场。同样，当从增加生产馏份效果的立场上看，这种方法具有极大的可能性，可以比其它的预处理法容易得到更多数量的馏份。焦炭的收率按康拉逊残炭值计算，在延迟焦化过程中为 1.6 倍，在流化焦化过程中为 1.3 倍。

以总体基础上看，在加氢裂化装置中，由轻质减压瓦斯油的转化来生产煤油和柴油。在 F C C 装置中，由加氢处理的减压瓦斯油和焦化瓦斯油的转化来生产汽油和中间馏份。加氢处理重质减压瓦斯油和

焦化瓦斯油可以在比较温和的反应条件下进行，可以容易地使用通常的 VGO HDS 装置来加工。

这种过程组合的一个特点是可以得到最高量的轻质油产品而没有重质燃料油产品。投资也比较低。如果焦炭市场稳定，从经济立场上说它将是有益的。

2-3、溶剂脱沥青过程的应用

溶剂脱沥青作为一种把在减压渣油中的金属和沥青质加以脱除的方法引起了注意。在脱过沥青的油中含有相当少的金属和沥青质。

溶剂脱沥青 (SDA) 法的特点在以中东原料的情况下，脱沥青油收率可以高达 70%，金属和沥青质都浓缩到沥青里去了，这与焦化法的现象相同。从经济的立场上看，最好采用超临界溶剂分离。因为用通常的路线，对溶剂回收时的蒸发和冷凝需要大量的水蒸汽和燃料作为公用工程。未来，期望能开发一种气体萃取过程来改善脱金属和脱沥青的选择性，同时改进能量效率。

1、) 减粘过程的应用

这种过程组合的目的在图 7 中表明，是要得到全部都是液态的产物。

减压渣油是在溶剂脱沥青 (SDA) 装置中加工，选择使用 C₄/C₅ 重质溶剂，将脱沥青油萃取并分离出来。沥青在减粘装置中热裂化来调节其粘度。

脱沥青油与减压瓦斯油拼合在一起在一个温和的加氢裂化装置中加工来增加轻质馏份并减少其硫含量到作为 FCC 装置的原料可接受的程度。从这个装置来的没有转化的重质馏份投入 FCC 装置。

这种过程组合是在设想煤油需求量低的情况下开发的，因此目的

是通过简化流程改善能量效率。

2.) 与部份氧化法相组合

在这种过程组合中，如图 8 所示，氢气是在一个部分氧化 (POX) 装置中用沥青生产的。因为沥青的利用是使用 SDA 法的关键，这种过程组合是最有效的办法之一。另外，将生产氢气的原料由轻质馏份

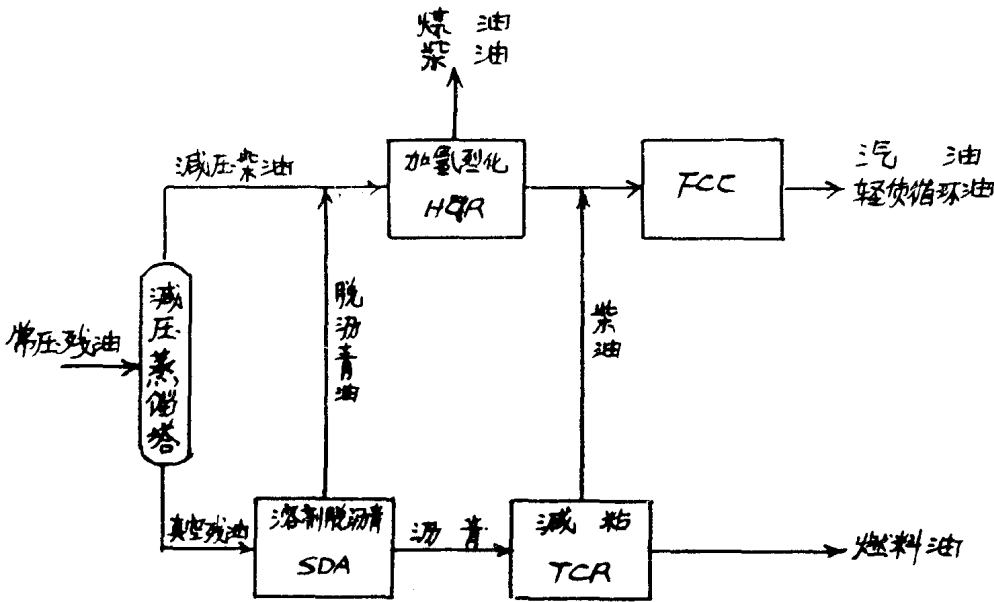


图 7

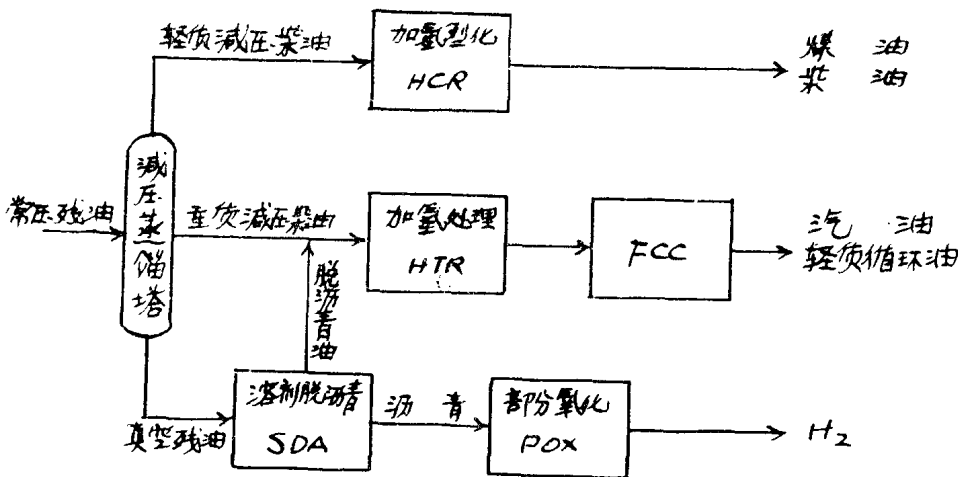


图 8