


院士论坛

迈向21世纪的技术的



侯芙生
(中国石油化工集团公司, 北京)

1 前言

1.1 石油能源对20世纪的发展作出了重大贡献

19世纪中叶石油资源的发现,开拓了能源利用的新时代。到20世纪中叶,石油在一次能源消费构成中超过了煤炭,成为世界能源供应的主力。极大地推动了交通运输和现代炼油化工等相关产业的发展,对促进世界经济繁荣和发展起到强大作用,对人类文明进步作出了贡献。

1.2 21世纪石油仍将是主要能源

1998年美国油气杂志估计世界石油探明储量为141.1 Gt,此外还有API<10的重质原油和超重原油储量分别为常规原油的20%和15%。1998年当年世界原油产量为3.315 Gt。

美国能源部预测世界石油需求量将从当前的3.5 Gt左右,增长到2020年的5.5 Gt,石油产量将增加到2020年的5.49 Gt,产需基本平衡。而国际原子能机构预测2040年石油供应量将比2000年的3.79 Gt增加50%以上,达到6.28 Gt。预测常规石油产量高峰在2030年,非常规石油产量高峰

[摘要] 21世纪石油仍将是主要能源,炼油技术将进一步发展。降低汽车排放污染的清洁汽油生产技术,低硫低芳清洁柴油生产技术,加氢法润滑油基础油生产技术,加氢裂化和催化裂化重质油转化技术,渣油加工和能量综合利用技术,炼油厂现代化信息技术和过程控制技术,将成为迈向21世纪有发展前途的炼油技术。

[关键词] 炼油技术;清洁燃料;重油转化;渣油加工;过程控制

将在2085年,综合石油产量高峰将出现在2060年,达到6.54 Gt。但石油在一次能源构成中的比例将从目前的40%下降到28%~30%。

综上所述,石油在下世纪仍将是重要的能源。

1.3 21世纪世界炼油能力将相应增加

1999年1月1日止,世界原油加工能力总计为4.015 Gt。21世纪中叶前石油需求继续增长,增长的石油将由炼油厂加工转化为运输燃料等油品,其需求量将以年均2%的速度增长,特别是亚太地区,需求量增长更大,因此21世纪石油加工能力将相应增长。

1.4 21世纪炼油技术将有更大发展

下世纪,炼油工业将受到严峻的挑战。世界各国将进一步严格控制汽车和内燃机的排放,需要更加洁净的燃料;由于石油资源不是取之不尽的,因此石油将主要用于转化为别的能源难以替代的轻质运输燃料;由于原油价格的变化不定,石油产品的全球化,市场的竞争将更加激烈。

面对严峻的挑战,世界炼油工业的出路,在于开发和应用新技术,这是21世纪炼油发展的根本战略措施。可以预示,21世纪世界炼油技术将会有更大的发展,其重点主要有清洁燃料生产技术、高档润滑油基础油生产技术、重质油(包括渣油)转化技术、改善炼厂环保的清洁工艺生产技术、能量综合利用技术和现代信息技术等。

现结合炼油工业发展重点,就进入21世纪有发展远景的技术提出进行探讨。

2 环境保护推动清洁汽油生产技术^[1]

1995年世界上有6.63亿辆汽车,预测到2015年将达到10.4亿辆。汽车排放污染日益严重,为

此世界各国都严格制订排放标准。美国现行轻型汽车 (LDV) 排放标准规定排放量 $E(\text{CO}) < 1.89 \text{ g/km}$, $E_{\text{烃}} < 0.14 \text{ g/km}$, $E(\text{NO}_x) < 0.22 \text{ g/km}$, 预计到 2004 年的标准排放量再降低一半。中国新的汽车排放标准规定 $E(\text{CO}) < 3.16 \text{ g/km}$, $E_{\text{烃}} + E(\text{NO}_x) < 1.3 \text{ g/km}$, 全国定于 2000 年 1 月 1 日起执行。到 2004 年规定 $E(\text{CO}) < 2.2 \text{ g/km}$, $E_{\text{烃}} + E(\text{NO}_x) < 0.5 \text{ g/km}$ 。要达到上述排放新标准, 必须同时采取改进汽车发动机系统, 采用电控喷嘴; 安装尾气三效催化转化器和提高汽油质量三项措施。

美国在采取上述措施后, 汽车排放可以达标, 但由于美国汽车保有量高达 1.9 亿辆, 全国仍有 41 个城市大气中 CO 含量超标, 覆盖美国 30% 居民的 9 个城市臭氧超标。因此于 1990 年政府通过清洁空气法修正案, 推出了新配方汽油, 规定汽油中芳烃和苯的最高体积分数, $\varphi_{\text{芳}} = 25\%$, $\varphi_{\text{苯}} = 1.0\%$, 氧含量 $w(\text{O}) \geq 2\%$, 蒸汽压 50~56kPa, 硫、烯烃、 t_{90} 不超过 1990 年平均值 [分别为: $w(\text{S}) = 339 \times 10^{-6}$, $\varphi_{\text{烯}}$ 为 9.7%~11.9%, t_{90} 为 165.6~160℃]。1998 年又提出了降低 VOC (有机挥发物)、 NO_x 和有毒物的新配方汽油复杂模型指标。中国环保局也于今年提出了严格控制汽油的质量标准, 要求 $\varphi_{\text{芳}} < 40\%$, $\varphi_{\text{烯}} < 35\%$, 硫含量, $w(\text{S}) < 0.08\%$, $\varphi_{\text{苯}} < 2.5\%$ 等。

为提高汽油质量达到新排放标准, 世界炼油业都采取了相应的技术进步措施, 加速炼油厂的改造。常规的措施就不一一评述, 现提出一批进入 21 世纪有发展前景的清洁汽油生产技术。

2.1 催化裂化轻汽油深度醚化技术^[2]

芬兰 Neste 公司在 Porvoo 炼油厂建设一套 FCC 轻汽油醚化装置, 采用 FCC 汽油分出的全部 C_5 、 C_6 馏分和一半的 C_7 馏分为原料。其中可与甲醇醚化的 C_5 、 C_6 、 C_7 活性烯烃总量, $\varphi_{\text{烯}}$ 为 27.7%, $\varphi_{\text{双烯}}$ 为 1%~3%, 经双烯选择性加氢后进行醚化, 烃类的总转化率为 16.5%, 约 60% 叔烯转化为醚, RON 可增加 2~3 个单位。该公司进一步研究, 将醚化后分离出的正构烯烃经骨架异构化循环醚化, 烃类总转化率可达 32%; 醚化和烷基化结合则总转化率可达 44.5%, 这样可最大限度降低 FCC 轻汽油中烯烃含量, 同时增加汽油中的氧含量和提高辛烷值。这一技术有发展远景, 特别对以催化裂化汽油为主组分的中国商品汽油更加

适用。

2.2 苯馏分加氢饱和技术^[3]

降低重整汽油中的苯含量有多种途径, 其中之一是把含苯馏分分离出来进行加氢饱和转化为环己烷。IFP 公司认为这是一项低成本的技术: 反应条件温和, 可采用非贵金属催化剂, 且由于环己烷的比重小于苯, 加氢后, 体积产率增加, $\varphi_{\text{苯}} < 0.1\%$ 。如果把苯饱和装置与异构化联合, 可以起到既降低苯含量, 又提高辛烷值的作用。

2.3 催化汽油催化蒸馏加氢脱硫技术^[4]

CDtech 公司开发的催化汽油两段催化蒸馏加氢脱硫技术, 构思新颖, 通过对催化汽油硫含量分布的研究, 发现轻馏分中硫含量较少, 重馏分中较高, 最后 10% 的馏分中的硫则占总量的三分之一, 据此开发出了新的二段脱硫技术。

CDHYDRO 技术, 催化汽油在第一段催化蒸馏塔内, 同时进行轻馏分的蒸馏和加氢脱硫, 把轻馏分中的硫醇和双烯在催化剂和临氢下进行硫醚化反应, 形成高沸点的烯类硫化物, 脱硫后的轻馏分可作汽油组分或 TAME 和烷基化原料。

CDHDS 技术, 催化蒸馏塔底重馏分进行第二段催化蒸馏, 也是加氢脱硫和蒸馏合在一个塔内完成, 脱硫率 $> 95\%$, 抗爆指数损失仅为 1 个单位。

2.4 正构烯烃骨架异构化技术 (skeletal isomerization)

重油催化裂化 C_4 馏分中正丁烯和异丁烯之比约为 2:1, MIO 技术中约为 1.5:1, 催化裂化 C_5 馏分中也存在大量正戊烯。采用骨架异构化技术可把正构烯烃转变为异构烯烃, 从而可大幅度增加 MTBE 和 TAME 的产量。骨架异构化是在酸性催化剂 (含卤素氧化铝和碳酸铝盐) 下, 正丁烯之间先行质子传递, 转化成异丁烯。IFP 的 ISO-4、ISO-5 技术, 采用含氟氧化铝催化剂, 在烯烃与水的分子比为 0.5~3 的条件下, 转化率 30%~40%, 异丁烯选择性 89%~93%。 C_5 烯烃骨架异构化与 TAME 结合, 可减少 C_5 烯烃 80%, 相当于使 FCC 汽油烯烃减少 30%, RON 提高 7 个单位。其他如德士古的 Isotex 技术采用镁碱沸石、Lynodell 公司的 Isomplus 技术采用分子筛催化剂等。

与骨架异构化相配套的技术, 还有丁烷脱氢为丁烯的技术。如 UOP 的 Oleflex, Phillips 的 Star 等。

2.5 C₅、C₆ 异构化技术

C₅、C₆ 异构化是成熟技术,但随着新配方汽油的实施,苯含量受到严格控制,该技术有新的发展。典型的技术如完全异构化(TIP),由异构化和分子筛吸附分离两部分组成。异构化在温度 230~280℃,压力 1.3~4.5 MPa,空速 0.85~2.6 h⁻¹,氢油分子比 1~4 下进行,用铂催化剂。直馏 C₅、C₆ 馏分,经异构化后 RON 可从 68 左右提高到 79,然后用分子筛吸附,将正构烃分离出来进行循环异构化,RON 可以提高到 88~89。

UOP 在异构化方面,已推出多代技术,如投资较低,基于 HS-10 分子筛催化剂的异构化,RON 可达 77~79;中等投资以金属氧化物 LPI-100 催化剂的 Par-isom 技术,RON 达 80~82;还有投资较高,用贵金属含氯氧化铝 1-8 催化剂的 Penex 技术,RON 可达 83~84。

2.6 固体酸烷基化技术^[5]

烷基化产品具有辛烷值高,敏感度小,蒸汽压低,是不含芳烃、硫和烯烃的饱和烃,是理想的高辛烷值清洁汽油组分;但是硫酸和氢氟酸法存在环境污染,使发展受到限制,因此无污染的固体酸烷基化工艺的开发受到重视。固体酸催化剂有杂多酸、沸石、离子交换树脂,无机氧化物上附载卤化物的固体酸等多种体系。采用固体酸催化剂,在烷基化过程中,产生的大分子聚合物易于聚结在催化剂表面,使催化剂失活,因而需要不断再生。

目前开发较成熟的有 UOP 的 Alkylene 工艺,C₄ 原料需经预处理以脱除硫、氮、氧等杂质和选择性加氢脱除双烯。原料中 iC₄ 和丁烯分子比为 1.2~1.3,烷基化反应保持 iC₄ 和丁烯分子比 12~13,在常温下进行,催化剂从反应器连续排出到活化器通氢气再生,反应产物进入分馏塔,塔顶产物经膜分离,把丙烷和异丁烷分离,异丁烷进行循环反应,塔中部抽出正丁烷,底部为烷基化油。

Tops φ e 公司开发的固体酸烷基化工艺,所用催化剂是在载体上吸附的液体超强酸,采用固定床反应。

2.7 降低催化裂化汽油烯烃度技术^[6]

降低 FCC 汽油中的烯烃,满足汽油对环保的要求,Grace Davison 公司最近开发了一种 RFG 催化剂,有别于常规氢转移活性高的催化剂。它可降低 FCC 汽油中烯烃 8~12 个体积百分点(FIA 法测定),丙烯、丁烯和辛烷值不损失,而且具有较

好的焦炭选择性;这种新一代催化剂的开发,将受到生产以催化裂化汽油馏份为主组分的汽油的中国炼油厂的重视。

3 发展低硫低芳清洁柴油生产技术

1980—1995 年发展了严格的新配方汽油,而 1990—2010 年则是进入低硫,低芳烃柴油的时代。

1998 年《世界燃油规范》对两类柴油提出严格要求, $w(S) < 0.03\%$, $\varphi_{芳} < 25\%$,二环、三环及多环芳烃的体积分数 $< 5\%$,十六烷值 > 53 。这是因为柴油中的硫和芳烃会造成严重的排放污染。北欧国家,对城市用的柴油的指标控制更为严格,如瑞士 II 级柴油 $w(S) < 50 \times 10^{-6}$, $\varphi_{芳} < 10\%$,而 I 级则分别为 $< 10 \times 10^{-6}$ 和 5%。1998 年实际上大多数国家柴油中硫的质量分数已降到 0.05% 以下,但是要达到《世界燃油规范》的要求,还要采取相应的技术改造措施。

鉴于对柴油的严格要求,低硫低芳烃柴油生产技术的发展极为迫切。

3.1 中压加氢改质技术(MHUG)

中国的炼油厂建有大量的催化裂化装置,所生产的 LCO(粗柴油)组分占到全国成品柴油的 30%,但是 LCO 的 $\varphi_{芳}$ 在 50%~80% 之间,十六烷值仅 20~35。为此,中国开发了 MHUG 技术,将 LCO 在中等氢分压下,经加氢改质可以得到低硫、低芳烃和较高十六烷值的柴油组分。如以大庆原油 LCO 与 HAGO(重常压瓦斯油)1:1 混合,在总压 8 MPa,空速 1.0 h⁻¹ 条件下,用 RN-1/RT-5 催化剂,经加氢改质,可得到柴油 55.3%,硫的质量分数从原料的 800×10^{-6} 降到 3.6×10^{-6} , $\varphi_{芳}$ 从 37.6% 降到 14.1%,十六烷值指数从 40 提高到 50。此外还有 28.8% 富含芳潜的石脑油,15.1% 可供乙烯裂解作原料的尾油。

3.2 柴油深度脱芳技术

法国 IFP 对直馏瓦斯油(SRGO)和 LCO 的脱硫脱芳烃技术进行了较系统的研究,认为单独的 SRGO 可采用新一代的 CoMo 催化剂进行深度脱硫,可从现有的 $w(S) = 0.3\%$ 降到 $< 0.05\%$;而单独的 LCO 脱硫需提高氢分压,如两者混合脱硫,也可达到 $w(S) < 0.05\%$,但脱芳烃率 $< 10\%$ 。

当提高氢分压,SRGO 为 6.5 MPa,混合料 8.0 MPa,LCO 14.0 MPa,和降低空速,分别为基础的 1/2、1/4、1/8,此时脱芳烃率分别可达

65%、74.5%和 87.2%。

在较低氢分压下，对 LCO 进行深度脱硫脱芳，提出了两段加氢工艺，第一段于 6.5 MPa 氢分压下进行深度脱硫，用 NiMo 催化剂， $w(S)$ 可小于 50×10^{-6} ，第二段采用贵金属催化剂，在 6.5 MPa 氢分压，常规空速下深度脱芳烃，芳烃含量可降到 10% 以下。

4 发展润滑油加氢技术

4.1 润滑油基础油的发展趋势

由于内燃机油、齿轮油和传动液压油等大宗润滑油产品在使用中提出了低排放、低油耗、长周期、省燃料等新的要求，因而对基础油的质量提出 4 方面要求：优越的低温性能、高的氧化安定性、低挥发度、高粘度指数。为达到上述要求，润滑油基础油的发展趋势是从 API I 类常规精制基础油 [$w(S) \geq 300 \times 10^{-6}$ ， $\varphi_{\text{饱和烃}} \leq 90\%$ ，VI 为 80~120] 向 API II、III 类加氢基础油 [$w(S) \leq 300 \times 10^{-6}$ ， $\varphi_{\text{饱和烃}} \geq 90\%$ ，VI 为 80~120 或 >120] 过渡。

这种发展趋向，在美国较为明显。在过去 10 年美国有 1.2 Mt/a 用溶剂法生产的基础油装置停工，到 1998 年末，美国 35% 的基础油将用加氢法生产。到 2000 年预计亚洲有 25%~30% 的基础油将用加氢法生产。这是因为常规法生产的 I 类基础油，虽然 VI 可达 80~120，但芳烃体积分数一般为 15%~30%，硫、氮质量分数分别为 0.02%~0.05% 和 $20 \sim 40 \times 10^{-6}$ ，而加氢法生产的基础油的 $\varphi_{\text{芳}} < 5\%$ ， $w(S) < 20 \times 10^{-6}$ ， $w(N) < 1 \times 10^{-6}$ ，因而具有较低的反应活性，可以保持润滑油较好的氧化安定性和热稳定性以及不易和添加剂发生反应等优点。因此加氢法基础油是进入 21 世纪发展的方向。

4.2 II、III 类基础油的生产技术

Mobil 公司的选择性催化脱蜡 (MSDW)，Chevron 公司的异构脱蜡 (IDW)，Exxon 公司的 Exxsyn 6 超高粘度指数加氢异构化技术等都是在近年发展较为先进的技术。

Chevron 公司加氢法生产 II 类基础油的典型流程由加氢裂化/加氢处理、异构脱蜡、加氢精制三部分组成，总压都在 14.5 MPa 左右，加氢处理的目的是把原料中低粘度指数组分转化或裂化为高粘度指数组分；异构脱蜡是通过催化异构来降低倾

点，如 nC_{20} 石蜡烃，粘度指数为 174，凝点为 37℃，异构化为 iC_{20} 烃，其粘度指数为 164，而凝点降为 -25℃，从而比溶剂法脱蜡把蜡分离掉或催化脱蜡把蜡裂解掉有更大的优越性，可以提高基础油的总收率；加氢精制主要解决全氢路线基础油，因部分加氢芳烃引起的光安定性问题，过去用碱金属催化剂需在高压 (14.5 MPa) 下加氢精制才有效，最近推出了新的贵金属精制催化剂，反而可在中压下进行，而且可与 IDW 反应器串联在一起，以节省投资。

据 Chevron 公司实验，用沙轻蜡油经加氢处理、异构脱蜡生产粘度指数为 100 的 150N 基础油时，其总收率可达 66%，而溶剂法为 53%，而催化脱蜡法为 42%。

用浅度糠醛精制的沙轻蜡油作原料，制取 100N、150N、300N 的基础油，其加氢处理、异构脱蜡和加氢精制均可在中压下进行，但是用 DAO 为原料，例如大庆 DAO 糠醛浅度精制油仍需在高压下进行。

5 发展深度加工技术

对运输燃料需求的增长是促使 21 世纪世界石油需求增长的主要原因，加上更为严格的环保要求和产品质量控制以及重质原油开采量的增长，因此发展重油深度加工，增加轻质油品仍将是 21 世纪炼油行业的重大发展战略。重油转化，其技术路线和工艺很多，但归纳起来总的还是脱炭和加氢两条途径。

5.1 流化催化裂化仍是重要的转化技术

流化催化裂化经几十年的发展，技术成熟，在 21 世纪仍将起到主力技术的作用。这是因为：

催化裂化能最大量生产高辛烷值汽油组分，且原料适应性广，转化深度大，装置相对简单，投资省，丙、丁烯轻烯烃可得到广泛利用。

5.1.1 重油催化裂化技术将不断进行技术改进

世界重油催化裂化发展迅速，到 1995 年总加工能力近 100 Mt/a^[7]，大多是过去 15 年内发展的，仅 1994—1995 年间就建成投产 18 Mt/a 能力。中国的重油催化裂化发展更为迅速，1998 年全国催化裂化装置共加工常压渣油 (AR) 10.25Mt，减压渣油 (VR) 10.15 Mt，两者合计共 20.4 Mt，占到催化裂化装置总进料的 38.9%，成为炼油工业中主要的渣油加工手段。

重油催化裂化在技术上的进步主要是应用高效雾化喷嘴,改善原料油喷射性能和分散性能;提升管出口封闭式快分,改善反应产物与催化剂的分离;混合温度控制技术(MTC),控制过度反应;高效汽提,降低待生催化剂上产物携带;内外取热设施移去再生器热量;不同的再生型式,提高再生效率以及富氧再生,弥补再生器烧焦能力的限制等技术。

在重油催化剂方面,通过基质改进,USY、REHY活性组分的改性等技术,可以生产抗重金属污染性能强、重油裂解能力强、焦炭选择性好、提高原料中残炭含量的“量体裁衣”催化剂新品种。也推动了重油催化裂化的发展。AR和VR的加氢预处理,为重油催化裂化进一步扩大了原料范围。预计重油催化裂化技术仍将继续不断地改进。

5.1.2 毫秒催化裂化(MSCC)技术^[8]

UOP公司开发的毫秒催化裂化(MSCC)技术是近年来突破了提升管反应而形成一种具有新思路的催化裂化技术,在MSCC的反应系统中,催化剂从再生立管自上而下流到反应区域,进料喷嘴和催化剂流动按垂直方向设置,进料垂直喷向催化剂,两者在反应区短时接触后立即进行快速分离。1993年进行150 kt/a的MSCC示范试验,1994年在2.8 Mt/a III型催化裂化装置改造中,采用了MSCC技术。MSCC的特点是在毫秒范畴内超短时间接触,把二次反应降到最小,从而提高轻质油收率,汽油收率比常规催化提高2~3个体积百分点,干气减少1~2个体积百分点;该技术可于较低再生温度和高剂油比下操作,减少催化剂上的炭沉积,降低炭差,可以增加渣油的掺炼量;MSCC反应系统设备简单,可以节约投资等,同时由于反应器小,油剂接触快,催化剂采用下流式,催化剂循环建立快,开停工简单方便。

5.1.3 催化裂化家族技术

中国在开发催化裂化家族技术方面,处于世界前沿,催化裂解(DCC)、最大生产异构烯烃(MIO)等技术相继工业化,并得到推广发展,这是因为对催化裂化反应、再生两器流化技术掌握较深;从理论上掌握了“量体裁衣”开发新催化剂的方法,可以按需设计新催化剂;家族技术可以用AR或VR作原料,和重油深度加工密切结合;产品轻烯烃是高辛烷值组分的原料或是重要有机化工的原料,实现炼油和化工相结合。

最近开发的重油接触裂解(HCC heavy-oil contact cracking)和催化裂解工艺CPP(catalytic pyrolysis process),是在基于两器流化的基础上,朝乙烯生产方向发展,走出新的发展步伐。

5.2 加氢裂化技术

世界加氢裂化能力发展很快,从1990年底130 Mt/a发展到1998年来的200 Mt/a,占世界原油总加工能力的5.0%,8年增加54%。中国的加氢裂化发展也很快,全国截止1998年末达到13.68 Mt/a,占全国原油蒸馏能力的5.6%。加氢裂化作为炼油过程中的主体技术,进入21世纪将会有更大发展,这是因为:加氢裂化可以最大量生产优质中间馏分油(喷气燃料和低凝柴油等),是调整油品结构的重要手段;加氢裂化可以最大量生产富含芳潜的重石脑油,作为催化重整进料,进一步生产高辛烷值汽油组分或为聚酯等化纤提供BTX芳烃;加氢裂化采取一次通过操作,可最大量生产尾油,BMCI值低,为蒸汽裂解制乙烯的优质原料;加氢裂化可直接加工含硫VGO,无需预处理;加氢裂化可以提高润滑油的基础油质量,生产符合API II、III类基础油;渣油加氢裂化是转化高硫、高金属渣油的最有效手段,和RFCC等工艺结合,可以最大量地生产轻质产品。

加氢裂化具有上述诸多灵活性,因此无论是单纯的炼油厂,或是和化工相结合的炼油厂都需要加氢裂化,因此,前景广阔,预示着进入21世纪加氢裂化要加快发展。

5.2.1 发展加氢裂化催化剂

加氢裂化技术经过几十年的发展、完善,工艺成熟;但是加氢裂化催化剂,更新换代很快,向高活性、低反应温度、长周期、低氢耗、高空速等方向发展。如UOP公司含分子筛的HC-34催化剂和HC-24比,反应起始温度低6℃,氢耗减少15%,周期延长6个月,能力提高10%;而HC-43比起HC-33,反应起始温度低4℃,喷气燃料收率提高2.6个百分点。新开发的HCP精制段催化剂,为直径1.1 mm的圆柱体,比四叶草形的HCK要小,而比表面及孔径增大;孔结构获得改善,密相装填时,其脱氮活性比HCK要高出25%。

5.2.2 中压加氢裂化^[9]

MAKFining工艺是近年来世界上备受世人关注的中压加氢裂化技术,MAKFining技术是由

Mobil、Akzo Nobel/Nippon Ketjen、M. W. Kellogg 和 Fina Research 四家公司联盟推出成套中压加氢裂化技术的简称。这个联盟倚仗这四个公司在加氢工艺、加氢催化剂和成果转化等方面的经验和优势, 进行开发各种独立的和组合的加氢技术, 基本上都在中等压力下进行。

MAKFining 工艺有较大灵活性, 可以最大量提高中间馏分油(喷气燃料, 柴油)的收率; 生产满足环保要求的清洁柴油; 采用灵活多样的原料方案, 从 AGO、VGO、LCO、CGO 到 DAO 等; 可采取组合工艺, 设计生产最需要的目的产品等等。

5.2.2.1 MAKFining CFI, 是改进柴油冷流动性的加氢工艺, 采用具有脱硫和脱蜡双功能催化剂, 将直馏 AGO 在中等压力下改质为低硫低凝点柴油, 如北海 HAGO 中, 硫、氮的质量分数分别为 0.36% 和 187×10^{-6} , 倾点 30°C , 浊点 30°C , t_{90} 为 446°C , 经 CFI 加氢改质后, $w(\text{S}) < 10 \times 10^{-6}$, $w(\text{N}) < 40 \times 10^{-6}$, 倾点 -36°C , 浊点 -27°C , CI (十六烷值指数) 48。产品除柴油外, 还有芳烃收率指数 (N+2A) 为 68 的石脑油。

由于 CFI 工艺可使油品中硫的质量分数降到 30×10^{-6} 以下, 因此可以与 MAKFining HDAr 脱芳烃工艺组合, 进一步生产低硫低芳烃柴油。

5.2.2.2 MAKFining MIDW, 是异构脱蜡工艺, 采用双功能贵金属分子筛催化剂, 通过石蜡烃异构化和选择性加氢裂化降低含蜡油的倾点, 可最大量获取低硫和高十六烷值指数柴油。如用米纳斯 LVGO 为原料, $t_{90} = 421^{\circ}\text{C}$, 倾点为 32°C , 硫的质量分数为 0.8%, 经 MIDW 可得到收率为 95% 的 $t_{90} = 408^{\circ}\text{C}$, 倾点为 -7°C , CI 值为 63, 硫的质量分数为 0.02% 的优质中间馏分油, 如用老的 MD-DW 技术, 采用 ZSM-5 择型分子筛催化剂, 其中的馏分油收率仅为 55%, 硫的质量分数为 0.12%, CI 值 52, 可以说 MIDW 比起 MDDW 有较大优越性。

5.2.2.3 MAKFining MPHIC, 是中压加氢裂化工艺, 采用脱氮活性很高的 KF-843 催化剂作为预精制, 采用 KC-2300 (柴油型) 或 KC-2600 (喷气燃料+柴油型) 分子筛加氢裂化催化剂, 经 MPHIC 获得高收率的中间馏分油。

MPHIC 的操作条件为: 氢分压 $5.0 \sim 14.0$ MPa、LHSV $0.3 \sim 1.0 \text{ h}^{-1}$ 、平均反应温度 $340 \sim 425^{\circ}\text{C}$ 、氢油体积比为 $350 \sim 1400$ 、转化率可在

20%~70% 之间变化。

日本 KPI 公司千叶炼油厂一套 1.75 Mt/a MPHIC 装置, 用中东 VGO 为原料 [密度 $0.90 \sim 0.94$, $w(\text{S})$ 为 1.8%~2.8%], KF843/KC2600 催化剂, 于 5.5 MPa 压力下, 转化率 35%~45%, 柴油的 CI 值为 48, 催化剂失活速度 $1.2 \sim 1.3^{\circ}\text{C}/\text{月}$, 运转周期达 2 年。

Mobil 公司新加坡炼油厂的一套 1.45 Mt/a MPHIC 和 MIDW 组合工艺装置, 采用 KF843/KC2300 为催化剂, 中东 VGO 为原料, 在 9.0 MPa 压力下, 转化率为 50%~70%, 催化剂失活速度 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{月}$, 稳定性好, 未转化油则进入 MIDW 进行异构脱蜡, 转化率约 50%, VGO 通过 MPHIC/MIDW 组合工艺, 其单程总转化率可达到 90%。

由上看出, 中等压力下的系列加氢裂化技术, 在 21 世纪将有较大发展前景。

6 发展多种途径的渣油加工技术

由于运输燃料需求增长, 重油需求下降, 世界渣油加工能力迅速增长, 1995 年末世界渣油加工总能力达到 $615 \text{ Mt/a}^{[7]}$, 3 年内渣油加工能力增长约 70%。见下表 1。

表 1 世界渣油加工能力

Table 1 World Residue Refining Capacity

项 目	能力 (Mt/a)
热加工	406.25
热裂化/减粘	198.45
焦化	188.15
脱沥青	19.65
氢加工	119.6
固定床	102.05
膨胀床	17.1
悬浮床	0.45
渣油催化裂化	91.5

中国渣油加工能力发展也很快, 到 1998 年末, 热加工能力达到 36.3 Mt/a , 其中焦化、减粘和脱沥青分别为 18.5、8.72 和 9.08 Mt/a ; 渣油加氢裂化 2.84 Mt/a , 特别是重油催化裂化能力增长最快, 1998 年末全国按原设计和经改造的重油催化裂化能力约为 42 Mt/a 。

渣油加工发展了多种途径的加工技术,含硫低,重金属含量低等石蜡基原油如大庆原油可以直接将AR作RFCC的进料。对含硫高的中东原油可提出三条较典型有发展前途的渣油加工途径:

①焦化与循环流化床(CFB)系统;②溶剂脱沥青与整体气化联合循环(IGCC)系统;③渣油加氢处理与RFCC。

6.1 焦化与CFB渣油加工技术

延迟焦化,可将渣油全部转化,因此作为渣油加工主要手段,一直在继续发展。焦化路线的主要问题是含硫油焦的出路,油焦和CFB结合技术,可直接将含硫油焦作循环流化床锅炉的燃料;CFB燃烧效率高,装置相对较简单,可根据油焦的硫含量,按比例加入石灰以控制 SO_2 的排放,解决环境污染。镇海石化公司1999年建成投产了一套CFB锅炉。

6.2 脱沥青与IGCC渣油加工技术

渣油脱沥青(SDA)工艺是成熟的炼油技术,脱沥青可降低渣油中的金属含量和残炭,可作为加氢裂化或重油催化裂化的原料,关键要解决硬沥青的出路。

由于整体气化联合循环(IGCC)技术日趋成熟,SDA/IGCC渣油加工技术将成为下世纪一条重要的渣油加工途径。IGCC可采用沥青作原料,经气化制造合成气,供燃气轮机作燃料发电;排出的高温烟气,一般含氧15%,可供工艺加热炉燃烧用空气,或进入余热锅炉发生蒸汽、供热或发电。IGCC具有供热灵活性大、原料适应性强(从渣油到沥青)、效率高等特点。德士古的EI Dorado炼油厂、壳牌的Pernis炼油厂、意大利的SARAS炼油厂、Exxon的德州炼油厂、日本石油的横滨炼油厂等相继建设沥青(或油焦)/IGCC联合装置,有的已建成,有的近年内建成。据壳牌公司报导^[10],一套采用沥青为燃料的IGCC,沥青气化热效率为80.5%,联合热电站能量转换效率为47.5%,总效率高达38%,而用沥青/重油的常规锅炉电站,其能量转换为32%。可以预见,IGCC的发展,将推动脱沥青、焦化等渣油加工的发展。同时,沥青、重油到油焦的气化技术也有新的发展,例如,鲁奇公司的“多用途气化技术”(MPG—multi-purpose gasification)可用固、液、气多种原料进行气化,可以和脱沥青装置IGCC进行热电联产。

6.3 渣油加氢裂化技术

从多种渣油加氢技术看,固定床渣油加氢发展最快,约占世界渣油加氢总能力的85.3%;沸腾床技术如H-Oil和Lc-finishing虽然技术成熟,但工艺操作条件较苛刻,工程复杂,投资较高,所以发展较慢;而悬浮床工艺,如VCC、Canmet等基本上只有示范装置。

固定床加氢最新的技术成就是脱金属催化剂进行在线置换,延长了装置的运转周期,提高了催化剂的利用率,将促进渣油加氢的进一步发展。已经开发的催化剂自动置换技术有Chevron的OCR在线置换技术,IFP的Hyvahl技术和Shell的Hycon移动床技术等。Chevron OCR技术,已在日本室兰、爱知和水岛等炼油厂应用,OCR采用上流式反应器,其特点是:进料自下而上流动,床层催化剂可略微膨胀,防止结块、堵塞,压力降小;脱金属催化剂可以在不停止操作的条件下,卸出和加入,催化剂无失活期;物料分布均匀,每周卸催化剂一次约占器内催化剂的2%;提高脱金属能力,允许进料中Ni、V总质量分数可高达 250×10^{-6} 。

7 发展信息技术,提高炼油厂控制管理水平

信息技术包括通信技术,计算机技术和生产过程控制技术。通信技术和计算机技术结合,可扩大信息范围,使信息具备高度的共享性;计算机技术和控制技术相结合,可极大地改变传统的生产组织形式,提高生产率。世界炼油工业在全球信息化技术迅速发展的浪潮中,加速了信息技术的发展。炼油工业信息技术的发展主要是信息管理和过程控制的结合。将炼油过程中连续加工复杂物流发生的大量信息,通过计算机进行控制管理,从而实现炼油企业的更加现代化。

7.1 控制技术

炼油生产过程采用DCS计算机系统取代传统的常规仪表是20世纪后期计算机应用的重大成就。DCS融合了计算机技术、控制技术、通信技术和图像显示技术的以微处理机为核心的控制系统,对生产过程实行集中管理和分散控制,提高操作水平,提高产品质量,提高目的产品收率,提高经济效益。

现代炼油企业进入到信息时代,操作水平要求更高,信息量越来越大,传统的DCS也不能满足

信息技术发展的需要了，因此在过程控制方面，当前已经出现了新的发展趋势。

7.1.1 传统的 DCS 向开放的 DCS 发展

开放的 DCS 采用通用设备、Windows NT 操作平台，国际标准网络，提高了控制站计算机性能，提高了通信网络的传递速率，如 100Mbps 的 FDDI 网，采用多媒体技术，公用数据库安全共享，再加上配置过程优化和先进控制软件，增加了综合管理功能。美国 Honeywell 的 TPS，日本横河的 Centum-cs，Fisher 的 Delta V 等系统都是开放型的 DCS。

7.1.2 向工业 PC 机和现场总线控制系统 (FCS) 发展

据专家估计，21 世纪大部分的常规 DCS 将转移到现场智能仪表和基于 PC 机的系统，即由多段高速或低速现场总线，各类智能仪表，包括温度、压力、流量、仪表和执行机构等，工业 PC 机，组态软件，监控软件和网络软件等组成的现场总线控制系统 (FCS)。

7.2 发展现代化信息管理

炼油和石油化工等流程型工业，随着现代信息技术的发展也开始朝计算机集成制造系统 CIMS 发展。该系统将生产过程的物料流和各种信息流的处理，集成为一个大的信息管理系统。在生产过程中通过先进控制，在线实时优化控制，实现生产过程的最优化。在管理方面，将生产、财务、销售等生产经营管理中的大量信息，通过计算机进行采集、加工、分析和集成处理。依据生产过程和经营管理中经集成处理的信息意见，如原油供应、产品方案、品种结构和产品销售等进行高层决策，以符合市场需求。

实现 CIMS 系统，需要多种技术支持，包括计算机技术、人工智能技术、最优化技术、先进控制技术、生产自动化技术、传感技术、网络通信技术等，这些技术近年来取得了重大突破，如：

- 计算机硬件进入 90 年代，实现高速、大容量、多功能、小型化、微型化。出现了高性能中档服务器 (Server)。而客户 (client) 的 PC 机终端，则每年要更新几代；

- 优秀的计算机操作系统，如 Unix、Windows NT 等，可支持数十个客户；

- 高速网络技术，传统的 FDDI 网，传输速率 100Mbps，而异步传输模式 ATM 则是未来发展方

向，其传输容量从 25M bps 到 51.2Gbps，可进行多媒体传输；

- 各种关系数据库的开发，如分布式数据库、对象数据库、多媒体数据库到数据仓库等，其性能越来越好，功能越来越强，并朝着开放平台发展；

- 通信技术，ISDN 综合业务数字网是各国都在竞相发展的技术，具有适合多媒体通信，接入 Internet 网，使用 64Kbps 交换信道，费用低等优点，还有 X.25 网 (公用分组网)，帧中继 (FR) 等数据通信网等；

- 传输介质，从电话线 (传输速率 2.4~9.6 Kbps) 到双绞线 UTP 可支持 ATM 网络，而光缆则具有容量大、通信距离长、可靠性高、抗干扰能力强等优点，发展很快，还有微波无线通信传输和卫星网等；

把上述现代计算机技术、网络技术、通信技术、传输介质联成网络，再加上人工智能技术、最优化技术、先进控制技术、生产和办公自动化技术等就可构筑成一个炼油企业的计算机集成制造系统 CIMS。实现 21 世纪炼油企业的网络化、系统化、智能化和信息化。

8 加快发展炼油技术，迎接 21 世纪对中国炼油工业的挑战

中国炼油工业经半个世纪的发展，达到了相当规模，1998 年底全国原油加工能力达到 244.55 Mt/a。结合原油性质，中国炼油工业走深度加工的方针，开发和采用一系列重油转化技术。

1998 年末全国重油转化能力 134.3 Mt/a，达到原油一次加工能力的 54.9%。其中：催化裂化 84.29 Mt/a (包括催化裂解 1.67 Mt/a)，延迟焦化 18.53 Mt/a，减粘裂化 8.72 Mt/a (包括尤里卡 1 Mt/a)，加氢裂化 13.68 Mt/a，溶剂脱沥青 9.08 Mt/a。特别是催化裂化能力的发展尤为迅速，1998 年底占到原油总加工能力的 34.4%，其中约有一半的能力为重油催化裂化。中国炼油工业的发展，大大加快了石油化学工业的发展，1998 年底，中国乙烯生产能力达到 4.22 Mt/a。

科学技术进步对中国炼油工业的发展，起到重要作用。几十年来。在炼油科研开发方面，取得了一大批重大科技成果，特别是改革开放以来，在许多重大技术领域，如重油催化裂化技术，催化裂化家族技术、馏分油和渣油加氢裂化技术、中压加氢

裂化技术、催化重整技术、异构化和歧化等芳烃转化技术、液化气综合利用技术、润滑油和石蜡生产技术等方面都取得了显著的成就，为中国炼油工业的发展，提供了技术支撑。

中国炼油工业在进入 21 世纪前夕，面临比以往任何时候更为严峻的形势：汽油、柴油等运输燃料的质量和符合环保要求的清洁燃料比有较大差距；国内原油资源满足不了经济增长的需求，还需进口相当数量的原油，特别是沿海炼油厂要加工中东含硫原油，缺少必要的加工手段；中国炼油厂在生产汽油、柴油的产品结构上，根据市场需求变化，及时调整的灵活性不大，经常造成市场供需矛盾；随着国内油品市场的开放和即将加入 WTO，市场竞争进一步加剧；中国炼油厂人员多，劳动生产率低，装置和企业规模小，原油加工成本高等等。

面临严峻的形势，根本出路在于大力发展炼油新技术，加大炼油企业创新力度，加大炼油科技的开发、转化和推广力度。这是中国炼油工业进入 21 世纪持续健康发展的巨大推动力。

参考文献

- [1] 侯芙生. 采取有效技术对策降低汽车排放污染[J]. 石油炼制和化工, 1999, 7: 1~6
- [2] Jakkula J J, Järvelin H, Kivi J. The production of TAME and heavier ethers to achieve higher oxygen and lower olefin content in motor gasoline, Topic 10. 14th WPC, Stavanger, 1994
- [3] Minkkinen A, Dupraz C. Advances in the reformulated gasoline process China. 面向 21 世纪石油炼制技术交流大会, 南京, 1999
- [4] Rock K L, Foley R, Putman H M. Improvements in FCC gasoline desulfurization via catalytic distillation. NPRA AM-98-37, San Francisco, 1998
- [5] Sheckler J C, Schmidt R J. Motor fuel alkylation advances beyond liquid acid catalysis. NPRA AM-97-47, San Antonio, 1997
- [6] Matt R W, Roberie T, Zhao X. Suppress FCC gasoline olefinicity while managing light olefins production. NPRA AM-98-11, San Francisco, 1998
- [7] Dockenson R L, Schulman B L, Biasca F E, et al. The bottom-of-the barrel—real options to avoid fuel oil. NPRA AM-96-57, San Antonio, 1996
- [8] Schnaith M W, True D R, Bartholic D B, et al. Operability and reliability of MSCC and RCC units. NPRA AM-98-40, San Francisco 1998
- [9] Buyan F. Meeting the Challenge: MAKFining distillation technologies to upgrade HAGO to high quality diesel, H-2. Akzo Nobel Catalysts Symposium, Noordwijk, The Netherlands, 1998
- [10] Drs. Gerardus J. Van Luijk, Antonius P. M. van den Brule. Synergistic opportunities for refining/petrochemical plant integration—power, syngas, residue gasification, R. F. P4. 15th WPC, Beijing, 1997

The Petroleum Refining Technologies Forward to 21st Century

Hou Fusheng

(China Petrochemical Corporation, Beijing 100029, China)

[Abstract] Petroleum will still be the major energy resources in the 21st century. Petroleum refining technologies will develop further. The refining technologies with broad prospects in 21st century would be the technology for production of the clean gasoline to reducing automotive emission, the technology for production of the low sulfur and low aromatic diesel, the technology for production of hydroprocessing lubricating base oils, the technology for conversion of heavy oils with hydrocracking and catalytic cracking, the technology for energy comprehensive utilization integrated with the residue processing, the information and process control technologies for modernization of refineries, etc.

[Key words] refining technology; clean fuel; heavy oil conversion; residue processing; process control