

石油炼制工艺方法手册

[日]日本石油学会编

石油工业出版社





3039

200425343

石油炼制工艺方法手册

〔日〕日本石油学会编

石油化工科学研究院九室



00296403



石油工业出版社

内 容 提 要

本手册取材于日本石油学会汇编的《工艺方法手册》一书。书中广泛收集了世界上69个有关石油炼制的工艺过程，主要内容有：重整、异构化、烷基化、叠合、催化裂化、热加工、加氢处理、溶剂精制、造气、制氢、原油脱盐和石油化工基本原料（烯烃、芳烃、烷烃）等方面的工业化过程。本书扼要介绍了上述各个过程的发展、工艺流程、技术经济指标和现有工业装置等情况，大体上能反映国外七十年代石油炼制的工艺技术水平。

プロセスハンドブック

VOL.1 VOL.2

社団法人石油学会編

*

石油炼制工艺方法手册

〔日〕日本石油学会編

石油化工科学研究院九室译

*

石油工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

民族印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $15^{5/8}$ 字数430千字印数1—9,350

1979年7月北京第1版 1979年7月北京第1次印刷

书号15037·2013 定价1.90元

限国内发行

译者说明

为了贯彻华主席提出的“抓纲治国”的战略方针，响应“向科学技术现代化进军”的号召，我们遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”的教导，译了这本《石油炼制工艺方法手册》，供从事石油炼制和石油化工工作的同志参考。

本手册选译自日本石油学会汇编的《プロセスハンドブック》（工艺方法手册）一书。该书预计在日本分五册陆续出版，系普及性读物，书中广泛收集了世界上500多个有关炼油、石油化工以及三废处理等工业化过程，并扼要介绍了各个过程的发展、工艺流程、技术经济指标和现有工业装置等情况，大体上能反映国外七十年代石油炼制和石油化工的工艺技术水平。

本手册选译内容仅限于业已出版的第一分册（1973年）和第二分册（1976年）中有关石油炼制和石油化工原料的部分，共69个过程。

对于原书中基于日本角度的分析，以及存在的一些问题，我们在编译过程中作了一些删改和处理。为了便于读者查阅，将原书中所用的英制单位均换算成公制，并在书后附有工艺方法和所属公司的原名、译名对照表及索引。

由于我们水平有限，定有不妥之处，欢迎广大读者批评指正。

译者

一九七八年三月

目 录

第一部分 石油炼制

(一) 重整.....	1
超重整 (Ultraforming)	1
麦格纳重整 (Magnaforming)	6
法国石油研究院催化重整 (IFP)	13
铼重整 (Rheniforming)	23
强化重整 (Powerforming)	31
铂重整 (Platforming).....	39
(二) 异构化.....	48
黑索玛法加氢异构化 (Hysomer)	48
派耐克斯法戊烷-己烷异构化 (Penex).....	51
完全异构化 (TIP)	59
(三) 烷基化、叠合.....	63
埃索硫酸法烷基化 (ERE)	63
菲利普斯氢氟酸法烷基化 (Phillips)	70
环球氢氟酸法烷基化 (UOP)	75
环球叠合法生产汽油 (UOP)	83
(四) 催化裂化.....	89
超催化裂化 (Ultra Cat Cracking)	89
灵活裂化 (Flexicracking)	97
德士古流化催化裂化 (Texaco)	104
环球流化催化裂化 (UOP)	111
(五) 热加工	121
灵活焦化 (Flexicoking)	121
大陆延迟焦化和焦炭煨烧 (CONOCO)	128

福斯特·惠勒延迟焦化 (FWC)	136
(六) 加氢处理	146
瓦斯油加氢精制 (GO-finishing)	146
减压瓦斯油加氢精制 (VGO Hydrotreating)	151
壳牌馏分油加氢脱硫 (Shell Hydrodesulfurization)	155
尤尼邦法常压渣油加氢脱硫 (RCD UNIBON)	160
海湾渣油加氢脱硫 (Gulf Residual HDS)	168
减压渣油加氢处理 (VRDS Hydrotreating)	176
渣油加氢精制 (RESID fining)	181
壳牌法煤油加氢改进烟点 (Shell)	185
埃克松加氢精制 (ERE Hydrofining)	188
法国石油研究院润滑油加氢处理 (IFP)	194
尤尼邦法加氢精制与加氢裂化 (HDC Unibon)	205
氢-油法渣油加氢脱硫与加氢裂化 (H-Oil)	215
联合加氢裂化 (Unicracking-JHC)	224
(七) 溶剂精制	229
福斯特·惠勒溶剂脱沥青 (FWC)	229
法国石油研究院溶剂脱沥青 (IFP)	237
稀冷脱蜡 (Dilchill)	246
甲基酮脱蜡	252
迪麦克斯法溶剂抽提脱金属 (Demex)	259
梅洛克斯法精制 (Merox)	268
(八) 造气和制氢	276
CRG 法造气	276
日挥低温水蒸汽转化造气 (JGC MRG)	284
福斯特·惠勒法水蒸汽转化制氢 (FWC)	294
壳牌气化、脱硫制氢 (Shell)	303
德士古重油部分氧化法制氢 (Texaco)	312
帝国化学公司水蒸汽转化法制氢 (ICI)	321
托普索水蒸汽转化制氢 (Topsøe)	331

(九) 原油脱盐	340
佩特莱科脱盐过程 (Petreco)	340

第二部分 石油化工基本原料

(一) 烯烃	345
埃索水蒸汽裂解制烯烃 (ERE)	345
三菱水蒸汽热裂解制烯烃 (MTC)	351
(二) 芳烃	360
环丁砜法抽提芳烃 (Sulfolane)	360
阿罗沙文法抽提芳烃 (Arosolvan)	367
狄思他比克斯法抽提蒸馏芳烃 (Distapex)	373
史铁克斯法抽提蒸馏苯乙烯 (Stex)	379
迪托尔-派洛托尔法催化脱烷基制苯 (Detol-Pyrotol)	386
三菱临氢热脱烷基制苯 (MHC)	394
二甲苯增产法 (Xylenes Plus)	400
塔托雷法生产苯和二甲苯 (Tatoray)	408
托尔德法生产苯和二甲苯 (Told)	416
爱索林法二甲苯临氢异构化 (Isolene)	424
三菱二甲苯异构化和分离 (MGC)	428
丸善二甲苯异构化和分离 (XIS)	437
帕梅克斯法二甲苯分离 (Pomex)	445
派来克斯法吸附分离对二甲苯 (Parex)	449
阿洛麦克斯法吸附分离对二甲苯 (Aromax)	456
阿尔卡尔法烃化制乙苯 (Alkar)	463
(三) 烷烃	469
纽来克斯法尿素络合分离正烷烃 (Nurex)	469
莫来克斯法吸附分离正烷烃 (Molex)	475
艾梭吸附法分离正烷烃 (IsoSiv)	482
帕科尔法正烷烃脱氢 (Pacol)	486
附录 I 工艺方法译名对照表及索引	491
附录 II 部分公司译名对照表	493

第一部分 石油炼制

(一) 重整

超重整(Ultraforming)

一、前言

印第安那美孚石油公司最早实现了在重整工业装置连续运转情况下进行重整催化剂的再生，这种方法被称为阿莫科超重整法（后被称为不停工再生法或循环再生法）。不仅其重整油收率和氢气收率比其它重整过程高，而且产品汽油辛烷值较高，操作条件的灵活性也比较大。近年来，其它重整过程也从半再生式向循环再生式发展。这些后起的不停工再生法，在研究工作和工业化方面都落后于阿莫科超重整法。

催化剂循环再生法中，除常用固定床反应器外，还有一备用反应器。常用反应器中的催化剂活性下降后，可马上切换到备用反应器。多年实践证明，经数百次再生，催化剂活性和选择性仍相当于初期活性。

初期的超重整采用氧化铝担体上载铂的催化剂，最近采用氧化铝担体上同时载有铂和其它金属元素的催化剂。由于双金属催化剂的问世，使重整反应可在更苛刻的条件下进行。超重整法独特的循环再生技术的实现，大大有利于生产无铅优质汽油。循环再生的超重整工业装置自1954年投产以来，到1975年全世界已有30多套，每年处理量总计2,080万吨。

二、工艺基础

催化重整反应的目的是把别种形态的烃转化成芳烃或异构烷烃，借以提高汽油的辛烷值，或生产作为石油化工原料的芳烃。在催化重整反应条件下，六员环及其衍生物经过脱氢反应，基本上全部变成芳烃。烷烃环化成五员环，再异构成六员环然后脱氢成为芳烃，烷烃向芳烃转化的过程较难。催化重整的条件也是引起烷烃加氢裂化的条件。烷烃加氢裂化抑制程度如何，会大大影响催化重整反应的结果。降低反应压力，提高反应温度，可减弱加氢裂化反应，并促进脱氢环化反应。即便如此，催化剂上也会出现明显的积炭。为了除去催化重整反应时催化剂上的积炭，在设计中可考虑以下两种方法。

1. 半再生式催化剂再生法。这是把所有反应器中的催化剂同时再生，因此再生时必须停产。考虑其经济性，催化剂再生周期应在六个月以上。

2. 循环式催化剂再生法。每个反应器中催化剂再生周期可缩短到几天，因此可降低反应压力，有利于选择地进行重整反应，不仅可提高汽油的收率，也可提高副产氢的收率。保证稳定地供给氢气。

三、催化剂

为满足特殊要求，如提高液化石油气收率或提高烷基化用异丁烷的收率，可采用一种基本催化剂或特种催化剂，也可同时使用两种催化剂。

最近的超重整设计，采用了双金属催化剂，可在很低的反应压力下完成催化重整反应。

适合采用循环再生式的条件是设备大、反应条件苛刻、进料烷烃含量高、汽油和氢的价格高而燃料气和液化石油气便宜。不具备这些条件时，应选用半再生式。生产高纯度苯、甲苯、二甲苯，条件极为苛刻时，也应选用循环再生式。循环再生式超重整的最大特点是在循环气体暂时中断，或原料预处理脱硫装置暂时出现故障时，也不必把全部设备停下来，催化剂再生后可恢复活性。因此，除定期检修外，无需中途停工。有的装置已连续运转了2~3年或

更长的时间。开工时也不需要外来氢气，用炼厂含氢燃料气即可。

四、过程说明

超重整的工艺流程见图1。石脑油原料与循环氢混合后经过加热炉，通过三个串连反应器完成重整反应，然后送入分离工序，分离出氢、气态烃和液体产品。备用反应器的切换操作，是按事先调节好的各反应器再生顺序的回路，通过电磁阀开关自动控制而迅速实现的。它不会因再生操作造成流程中断，以致发生产品辛烷值下降等事故。

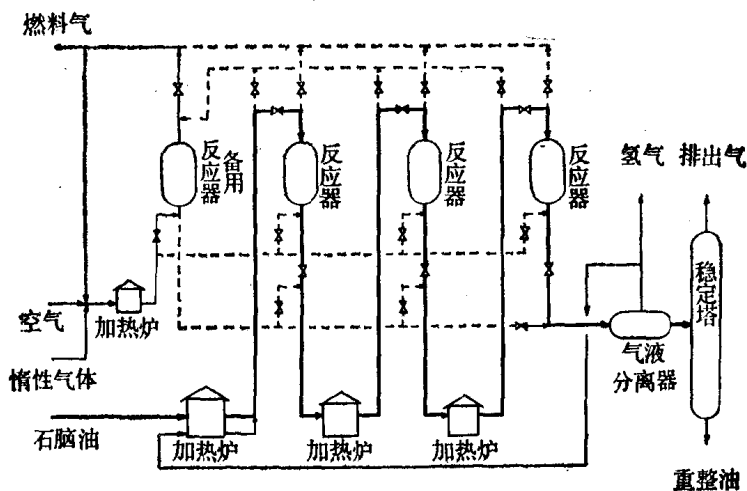


图1 超重整工艺流程

循环再生式超重整的操作条件，反应器入口压力在10公斤/厘米²以下，温度在550℃以下，循环气量350标米³/米³。两种石脑油的操作结果见表1。催化反应的工艺变数主要是压力、温度、氢气循环比和液时空速。通过这些变数的组合，以最低费用获得最大收率时，还要取决于催化剂和装置的类型。超重整法通过中型装置和很多工业装置的运转数据，做出了工艺变数最佳化模型，按某种特定的经济条件，用规定的原料，决定催化剂装量、再生次数等最佳操作条件，以及选择催化剂的再生方法。

表 1 操作结果

原 油 产 地	科 威 特		美 国 中 部	
原料油				
ASTM蒸馏, °C				
10%	89		104	
90%	128		152	
终馏点	147		181	
烷烃, % (体)	74.0		52	
环烷烃, % (体)	17.5		35	
芳烃, % (体)	8.5		13	
产品 (C ₆ +)				
辛烷值, 无铅	97	100	97	100
收率, % (体)	76.4	74.0	82.0	77.6
芳烃, % (体)	61.0	66.0	72.0	78.0
氢, 标米 ³ /米 ³	210	219	244	244

五、对安全的考虑

不中断操作进行催化剂再生时, 必须严密注意高温、高压状态下烃和含氧气体的处理。安全是设计、运转中首先要考虑的问题。采用自动阀程序控制和联锁装置防止再生催化剂用的空气与系统内流体混合。通过这种系统, 可顺利、安全地进行迅速再生。

投入运转的反应器, 通过完全自动操作, 五分钟内便可切换到备用反应器, 再生操作也全部自动化。为了确保安全, 进入催化剂再生装置的空气量是自动调节的, 使再生气中氧的浓度低于爆炸极限。由于采取了这些措施, 超重整至今未出现过重大事故。切换反应器用的电动阀一般只需加油和上紧垫片的维修。为避免法兰接缝泄漏, 采用焊接型阀。

六、特点

1. 循环再生式最大的特点是催化剂经常再生, 催化剂保持了最高的活性和选择性, 操作条件可更苛刻, 并可用质量差的石脑油原料, 例如烷烃含量高的原料, 其汽油收率和氢收率都比半再生式高。由于增加备用反应器而使投资增加, 完全可以通过提高重整油和氢

气的收率得以弥补。

2. 开工率可达98%，有的装置已连续运转2~3年。氢产量不变，可保证向外供应氢气。

3. 能在苛刻条件下连续运转，产品辛烷值稳定。用本法生产苯、甲苯、二甲苯时，重整油中芳烃产率比半再生法高。尤其是以生产C₈芳烃，即混合二甲苯最为合适，可不用环丁砜抽提，只用分馏便可回收纯度95%以上的混合二甲苯。生产苯、甲苯、二甲苯时，根据条件有时可能省掉甲苯抽提工序。

4. 循环再生式还有一个引人注目的优点，即在运转中发生事故时，例如循环氢的供给暂时中断或石脑油预处理不正常，致使催化剂活性发生严重问题时，也无需停掉全部设备，只要把催化剂通过再生工序再生后，便可迅速恢复正常运转。

5. 催化剂第一次装量比半再生法少得多，可降低一次投资的这部分费用。

七、经济性

超重整法典型的经济指标见表2。

表2 阿莫科超重整法经济指标

(以1973年1月美国墨西哥海岸价格为基准)

投资, 万日元/米 ³	56~66
电力, 千瓦·时/米 ³	30
燃料, 10 ⁶ 千卡/米 ³	0.34
冷却水, 米 ³ /米 ³	2.5

八、工业装置现状

超重整法的工业装置现状见表3。

1954年第一套工业装置投产以来，用本法陆续在生产研究法辛烷值100以上的产品。例如，有8套装置生产研究法辛烷值为101~103的无铅汽油。根据需要也可生产辛烷值109~113（不加铅）的汽油。也有几套超重整装置用来生产芳烃。到目前为止，已签合同炼厂的超重整装置在产品汽油辛烷值水平、设计处理量时的收率以

表 3 阿莫科超重整法工业装置现状

(截至1973年6月1日)

	循环再生式		半再生式	
	套	万吨/年	套	万吨/年
阿莫科炼厂	15	1,274	4	100
已签合同炼厂	14*	965	3	50
合计	29	2,239	7	150

*包括日本石油化学公司浮岛工厂1套, 85万吨/年(研究法辛烷值101)。

及催化剂寿命这几方面都是很好的。有几套装置为弥补其炼厂中总产品辛烷值的不足, 在设计处理量的情况下, 可按照比设计辛烷值高的条件运转。

九、结论

在近代炼厂中印第安那美孚石油公司的超重整技术是大量生产芳烃和无铅汽油, 防止公害的重要工艺。

麦格纳重整(Magnaforming)

一、前言

麦格纳重整是恩格哈德矿物和化学公司与大西洋里奇菲尔德公司共同研究, 采用铂-铼催化剂进行石脑油催化重整的工艺过程, 已广泛用来提高汽油辛烷值和生产芳烃。

类似的过程有铂重整、铼重整。

最早的麦格纳重整于1967年建在大西洋里奇菲尔德公司的费城炼厂, 运转结果超过了最初的预想。其后, 对工艺本身又做了改进, 同时所用催化剂从最初含铂0.35%的RD-150改成了铂-铼催化剂E-501以至E-601。对麦格纳重整法的评价一直很好。现在, 世界各国总计有40套装置在建设和运转之中。日本投产的一套装置已连续运转3年, 催化剂还没有再生, 汽油辛烷值平均96, 催化剂最终寿命估计可达10年以上。

二、过程的基本概念

为了发展麦格纳重整，首先用纯化合物及其混合物对催化重整反应中的基本反应机理进行了广泛的、深入的研究，而后把这些反应模型编成计算程序，对多种原料油进行了设计和工艺最佳化方面的研究。并把这些结果通过连接于计算机的中型装置证明最佳条件。

表 1 列出了催化重整中四个主要的反应，为使产品汽油辛烷值和收率最高，在这些反应中，必须促进以实线表示的反应，尽量抑制虚线表示的反应。

表 1 催化重整过程主要化学反应

烷烃 \rightleftharpoons 环烷烃 + H_2	(a)
环烷烃 \rightleftharpoons 芳烃 + $3H_2$	(b)
烷烃 + $H_2 \rightarrow$ 低级烷烃	(c)
环烷烃 + $H_2 \rightarrow$ 低级烷烃	(d)

第 1 反应器中，环烷烃脱氢反应 (b) 进行很快，导致温度迅速下降，所以，即使反应器里的空速很大，环烷烃和芳烃仍近于平衡。随着环烷烃向烷烃转化 (d)，造成重整油收率下降，故第 1 反应器内催化剂装量要尽量少，最好在高空速下运转。

此外，反应器入口温度低，可使环烷烃的加氢裂化减弱，使之向芳烃转化。而且操作温度低时，催化剂活性下降的速度减慢，可降低氢油比。因此，抑制环烷烃的加氢裂化是脱氢反应中的重要因素。环烷烃的选择性转化在第 2 反应器中继续进行，由加热炉补充吸热反应消耗的热量，以促进环烷烃的转化。

最后的反应器中，因原料油中的环烷烃基本上都变成了芳烃，最好以促进烷烃异构化和脱氢环化（芳构化）反应为主，即随着环烷烃浓度下降，在烷烃和环烷烃的平衡中，能使更多的烷烃向环烷烃转化，进而有利于芳构化。促进这些反应的条件有：

1. 提高反应温度；
2. 降低空速；

3. 降低氢分压;

4. 降低硫含量。

当然, 反应温度的升高是有利于芳构化, 但对催化剂的寿命则不利。为弥补这一点, 应增大最后反应器的循环气流量。

表 2 列出了麦格纳重整法的设计和操作条件的基本概念。下面就有关体现这种概念所设计的重整装置加以说明。

表 2 高收率和长周期的条件

项 目	高收率	长周期	项 目	高收率	长周期
前段反应器			后段反应器		
空速	高	高	空速	低	低
氢、油分子比	低	一	氢、油分子比	高	高
操作温度	一	低	操作温度	高	一
			操作压力	低	一
			硫含量	低	一

三、过程特点

1. 工艺设计和操作条件: 图 1 是麦格纳重整法的一般工艺流程图。前段二个反应器中装较少的催化剂, 如前所述, 用少量的催化剂完成初期的吸热反应, 由加热炉补充必要的热量, 在第 2 反应器中结束吸热反应。操作温度取决于原料油 (大约 470°C), 在整个

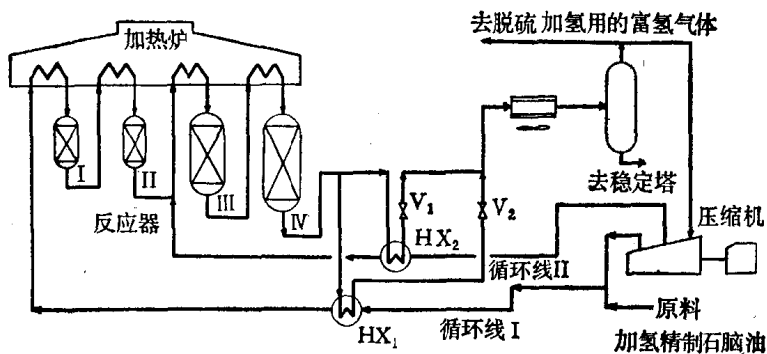


图 1 麦格纳重整法工艺流程

周期中保持不变。后段第3、4反应器中装较多的催化剂，在更高的温度（520℃）下操作。为弥补由于循环过程和积炭所引起的催化剂活性的下降，要慢慢地提高操作温度。为促进环烷烃的脱氢反应，前段反应器中循环气的流量尽量减少，而在后段则应增大，以便防止高温下积炭，从而延长催化剂的寿命。如图所示，循环压缩机设两个出口，基本上不增加总投资和动力消耗即可实现技术改造。

总结这种设计带来的实际效果是：

(1) 因针对前段和后段不同的重整反应而选定不同的设计和操作条件，故催化剂失活均匀，寿命显著延长。

(2) 在低压操作的条件下，催化剂仍有足够长的再生周期，故汽油辛烷值和收率都高。因为能很好地补充第4反应器中吸收的热量，所以富含烷烃的原料油也能得到高的液收率。

(3) 前段反应器的入口温度低，循环气中的氢油比虽小，催化剂也不易失活。后段反应器中温度高，但因循环氢的比例大，可防止催化剂失活。压缩机气体出口采用了分路的方法，与过去的单路循环气流程设计相比，总投资和操作费几乎不变。

2. 重整用的催化剂：麦格纳重整催化剂，最初（1967年）使用氧化铝载铂的催化剂（RD-150C），后来使用铂-铈双金属催化剂E-501，现在使用改进担体后的E-601。比较这些催化剂性能和寿命的实验结果见图2。该实验是用美国中部原油，在中型装置上进行的。为了在短时间内进行寿命比较，采用了苛刻的条件，在低压、低氢油比和一定的空速下生产研究法无铅辛烷值为100的重整油，得出了重整油中C₅和H₂以及反应温度与时间的关系。由图2看出，E-501和E-601铂-铈催化剂最初收率差不多，时间延长后基本上不下降。后段催化剂因积炭而很快失活，铂-铈催化剂允许积炭12~20%，此时重整油C₅收率降低2%（体），而铂催化剂积炭达10~15%时，收率便降低2~4%（体）。由此可以说明，E-601催化剂与RD-150C催化剂相比，即使在较低的反应压力（增加液收率）和较低的氢油比（减少投资和操作费）条件下运转时仍能大大延长操作周期。

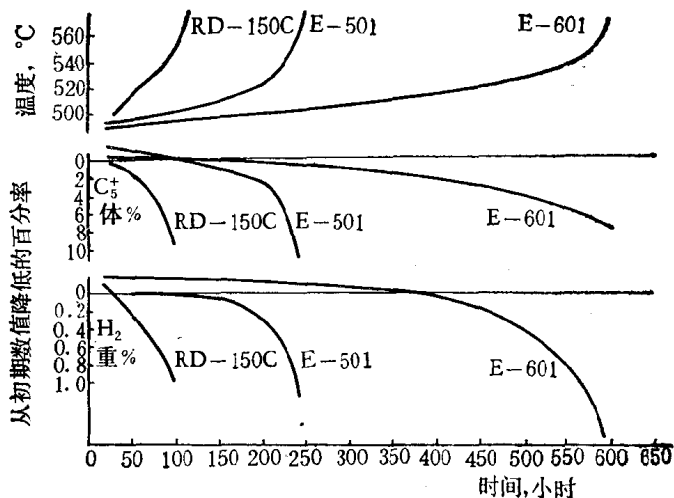


图 2 比较催化剂寿命的加速试验结果

现在正在运转中的麦格纳工业装置中用的仍是原先装的催化剂。在日本，麦格纳重整装置投产了3年还没有再生过一次，在平均辛烷值96的条件下操作正常。

除麦格纳重整装置外，其它催化重整装置也广泛使用E-601催化剂。包括日本在内，现在世界上约有150套装置采用E-601催化剂。运转结果证明，它的再生周期比其它催化剂大大延长，并提高了液收率和产品辛烷值。

四、过程说明

1. 原料：所用原料是加氢精制直馏石脑油、裂化石脑油、焦化石脑油、加氢裂化石脑油等。麦格纳重整装置（以及采用E-601催化剂的其它重整装置）即便使用重质石脑油，影响也不大。

2. 工艺流程：麦格纳重整按照要求可设计成半再生式或半循环式。半循环式虽然可以连续供给氢气，但从投资、操作的难易、安定性等方面考虑还是半再生式更经济。如果把催化剂再生周期很长这一点考虑进去，那么附加半循环式或连续再生式等复杂系统，几乎没有什么好处了。