

Lianyou Gongyi Jishu Wenxian Ji Zhuanli Fenxi

炼油工艺 技术文献及专利 分析

马艳萍 杨茹欣 谈敦礼 / 著



经济科学出版社
Economic Science Press

Lianyou Gongyi Jishu Wenxian Ji Zhuanli Fenxi

炼油工艺 技术文献及专利 分析

马艳萍 杨茹欣 谈敦礼 / 著



经济科学出版社
Economic Science Press

图书在版编目 (CIP) 数据

炼油工艺技术文献及专利分析 / 马艳萍, 杨茹欣,
谈敦礼著. —北京: 经济科学出版社, 2013. 10
ISBN 978 - 7 - 5141 - 3530 - 5

I. ①炼… II. ①马… III. ①石油炼制 - 生产工艺 -
专利文献 - 文献分析 IV. ①TE624

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 135134 号

责任编辑: 段 钢
责任校对: 隗立娜
版式设计: 齐 杰
责任印制: 邱 天

炼油工艺技术文献及专利分析

马艳萍 杨茹欣 谈敦礼 著

经济科学出版社出版、发行 新华书店经销

社址: 北京市海淀区阜成路甲 28 号 邮编: 100142

总编部电话: 010 - 88191217 发行部电话: 010 - 88191522

网址: [www. esp. com. cn](http://www.esp.com.cn)

电子邮件: [esp@ esp. com. cn](mailto:esp@esp.com.cn)

天猫网店: 经济科学出版社旗舰店

网址: [http: //jjkxcbs. tmall. com](http://jjkxcbs.tmall.com)

北京万友印刷有限公司印装

710 × 1000 16 开 14.75 印张 270000 字

2013 年 10 月第 1 版 2013 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 978 - 7 - 5141 - 3530 - 5 定价: 45.00 元

(图书出现印装问题, 本社负责调换。电话: 010 - 88191502)

(版权所有 翻印必究)

课题组成员

课题负责人：乔 永 王建明 张忠东 马艳萍

执 笔：常减压最新技术进展与专利分析（上篇）

马艳萍 杨茹欣

催化重整最新技术进展与专利分析（下篇）

马艳萍 谈敦礼

统 稿：李 玮

参加研究人员：按姓氏笔画为序

王景政 何 颖 朱 博 李 琰

李 耀 张 茵 张 伟 徐光华

韩 燕

前 言

目前，世界炼油格局加速调整，发展重心继续向东转移。我国炼油工业正由世界炼油大国向炼油强国转变。据《BP2011 世界能源统计》，2010 年全球炼油能力增加 3600 万吨/年，其中 90% 新增炼油能力来自中国。我国炼油能力仅次于美国位居世界第二。但是，我们也必须承认，在炼油技术水平上与发达国家相比还存在较大差距，例如，轻油收率上不去，能耗物耗高，油品质量还需提高等。尤其是我国石油资源短缺，进口石油大多是高硫、含硫、重质原油。2009 年，中国石油和中国石化两大集团公司加工原油 2.95 亿吨，其中高硫原油的比例高达 35%。这无疑对我国的炼油技术提出了更高的要求。

面对这些困难，我们只有把握世界炼油技术发展趋势，走技术创新之路，掌握核心技术，积极开发具有竞争力的新技术、新产品、新工艺，才能真正实现从世界炼油大国向炼油强国的转变。

信息社会，人们把对有效信息的获取视为竞争手段之一，并把它视为同能源、材料和人才同等重要的资源。专利文献作为记录专利信息的载体，记录着有关发明创造的丰富信息，反映了科技领域的发展水平和动态，是集技术、经济和法律信息于一体的综合性情报源，在研究与发展活动中起

着举足轻重的作用。

本书意在通过专利文献研究，揭示炼油技术中常减压、催化裂化、催化重整、延迟焦化、制氢及加氢技术的发展趋势及专利保护状况，为我国炼油技术领域的科技进步提供信息支撑和决策参考，同时也是对专利文献开展研究的一种具体实践。

由于作者水平有限，书中难免有疏漏或错误之处，恳请读者批评指正。

作者

2013 年 7 月

目 录

上篇 常减压最新技术进展与专利分析

第一章 常减压技术进展	3
一、概述	3
二、常减压技术进展	4
(一) 常减压蒸馏技术进展	4
(二) 常减压设备的改进	5
(三) 原油电脱盐技术	5
(四) 减压深拔	7
(五) 防腐技术	8
(六) 先进控制	10
(七) 节能降耗	10
第二章 常减压技术文献及专利分析	12
一、文献检索分析	12
(一) 检索条件及结果	12
(二) 宏观分析	13
(三) 专利文献分析	15
(四) 期刊文献分析	17
(五) 文献来源单位统计	18

目 录

二、专利技术分析	19
(一) 技术分布	19
(二) 著名炼油公司专利申请量	20
(三) 热点技术专利分析	23
三、近年专利技术新动向	73
四、近年失效专利统计	74
五、国内主要常减压装置	92
六、文献调研及专利分析结论	97
(一) 国内外文献总量对比结论	97
(二) 国内外技术专利对比结论	98
七、建议	100

下篇 催化重整最新技术进展与专利分析

第三章 催化重整概述	107
一、催化重整基本定义	107
二、催化重整原料	108
三、主要的催化重整反应	109
第四章 催化重整工艺技术进展	111
一、催化重整工艺及其催化剂	111
(一) 催化重整工艺	111
(二) 催化重整催化剂	113
二、催化重整装置与产能	118
(一) 世界重整装置产能变化趋势分析	118
(二) 日本重整装置产能	124
(三) 中国台湾重整装置产能	125
(四) 中国催化重整装置及其加工能力	126
第五章 石脑油催化重整文献技术分析	133
一、催化重整类 CA 文献检索分析	133

(一) 催化重整类文献的总趋势状况	133
(二) 国内催化重整类专利文献的趋势特点	135
二、催化重整专利文献中催化剂申请的基本情况	141
(一) 国外催化重整催化剂专利的申请	141
(二) 日本催化重整催化剂专利的申请	142
(三) 中国催化重整催化剂专利的申请	142
三、催化重整类主要期刊文献的热度分析	143
四、失效专利分析	144
(一) 国内催化重整类失效专利分析	144
(二) 国外催化重整类失效专利分析	144
第六章 重点(公司)专利技术分析	152
一、日本重点公司专利技术	152
(一) 株式会社日本能源	152
(二) Cosmo 石油株式会社	154
(三) 新日本石油株式会社	155
二、美国重点公司专利技术	155
(一) UOP 公司	155
(二) 雪佛龙 (Chevron) 公司	178
(三) ExxonMobil 公司	190
三、催化重整领域国外重要专利	195
四、中国重点公司专利技术分析	200
(一) 中国石油化工股份有限公司	200
(二) 中国石油天然气股份有限公司	208
五、石脑油脱硫领域国内外的的重要专利	208
(一) 石脑油脱硫领域专利申请基本情况	208
(二) 主要专利技术分析	210
六、近期催化重整领域内 PCT 专利	222
参考文献	226

上 篇

常减压最新技术进展与专利分析

第一章 常减压技术进展

一、概 述

原油必须经过各种物理及化学加工过程，才能转变为石油产品并得到有效利用。原油蒸馏是石油加工中必不可少的第一道工序，故通常称原油蒸馏为一次加工，其他加工工序则称为二次加工。原油的一次加工能力即原油蒸馏装置的处理能力，常被视为一个国家炼油工业发展水平的标志。

据美国《油气杂志》统计，截至 2009 年年底，全球 661 座炼厂的炼油能力已达 43.61 亿吨/年，比 2008 年骤增 8099 万吨，同比增长 1.9%，增幅超过过去 3 年增量的总和，创 4 年来增长新纪录。2009 年世界新增炼油能力主要来自亚洲、北美和中东地区。其中，亚洲新增 5448.5 万吨，同比增长 4.8%，占世界新增炼油能力的 67.3%；北美地区炼厂扩建使其新增炼油能力 1968.2 万吨，同比增长 1.9%；中东地区新增炼油能力 1045.7 万吨，同比增长 3.0%。

近年来，我国炼厂规模不断扩大，除中国石化、中国石油已分别成为世界第三和第八大炼油公司外，其旗下的一些炼厂规模也已跻身世界级规模之列。截至 2009 年年底，中国原油一次加工能力达 4.77 亿吨，居世界第二。目前我国已形成 18 个千万吨级炼油基地，国内炼油能力 1000 万吨/年以上的炼油厂原油一次加工能力已接近全国总加工能力的一半。在这 18 个千万吨级炼油基地中，大连石化和镇海炼化两家炼油企业炼油能力达到 2000 万吨/年。另有一批千万吨级炼油基地正在加紧建设或筹划。快速增长的炼油能力为中国能源供应、

工业化建设提供了重要保障。

近年来,常减压蒸馏装置数目不断减少、装置能力不断扩大,这种趋势在日本、加拿大、西欧等国也都有相同表现。2009 年全球净增加 5 座新炼油厂,10 年以来,全球关闭了超过 100 座炼油厂,大多为小型低效炼油厂。

目前,常减压蒸馏运行中存在的问题依然受到广泛重视,新的实用技术和高效设备依然得到不断的开发和应用。技术进展大多是在工艺加工流程、设备结构及优化操作等方面,从而在满足生产方案、产品质量的前提下获得高拔出率、低能耗的效果。

二、常减压技术进展

(一) 常减压蒸馏技术进展

常减压装置是常压蒸馏和减压蒸馏两个装置的总称,主要由原油脱盐、脱水、常压蒸馏和减压蒸馏三个单元组成。从油田送往炼油厂的原油往往含有盐(主要是氧化物)和水(溶于油或呈乳化状态)的成分,这些成分可导致设备的腐蚀,在设备内壁结垢和影响成品油的组成,因此需要在原油加工前脱除。

蒸馏是最常用的分离技术,蒸馏过程需要消耗大量的能量,通常占装置操作费用的 50% 以上。现代蒸馏技术的主要原理长期以来没有变化,全世界众多科研人员对蒸馏技术作了大量研究,但在工业蒸馏方面并没有取得重大进展,研究工作主要集中在局部改进。

强化原油常压蒸馏及减压蒸馏过程在国外已经工业化。通过强化蒸馏技术提高馏分油收率,无需增加设备投资,工艺操作条件也基本不变,活化剂可从炼油副产品中就地取材,廉价易得,经济效益显著,对设备、产品及环保均无不良影响。该技术具有工业化的应用价值,值得在国内炼厂常减压装置中进行试验和推广,是一项适合我国国情的重油加工技术。

俄罗斯里纳斯蒸馏技术(Linas-Tekhno 公司的新薄膜蒸馏技术)

解决了普通薄膜蒸馏的主要难题，里纳斯公司将其称为 21 世纪的蒸馏技术，认为是真正的蒸馏技术突破，并且认为里纳斯技术将会改变炼油和化学工业的面貌，小巧的里纳斯蒸馏塔将在若干年后取代庞大的传统蒸馏塔。

（二）常减压设备的改进

近年来，常减压蒸馏在塔器内部构件、抽真空设备等方面取得了新的进展。其中，塔器内部构件的主要开发方向是首先实现汽液成分混合，然后用辅助设施实现汽液相分离。

国外 Sulzer 公司、Jaeger 公司、Koch-Glitsch 工程公司、Norton 和 Nutter 工程公司、UOP 等公司开发了多种新型塔盘，但是其推广应用不够普遍。国内塔盘新品种也不断产生，并已逐步取代传统浮阀塔盘。

汽液分布器领域有清华大学开发的双切向环流式进气初始分布器、天津大学设计的带导流器和捕液吸能器的双切向环流式进气分布器以及辐射式进气初始分布器等，有的已经申请了专利，具有自主知识产权。

新一代液环和干式真空泵可以使动力消耗降低 1/3 以上。尽管液环真空泵将继续在某些领域获得应用，但是干式真空泵是未来的发展方向。

（三）原油电脱盐技术

1. 原油电脱盐技术进展

原油常减压蒸馏是炼油厂原油加工的第一道工序，而电脱盐脱水（简称“电脱盐”）则是常减压蒸馏的第一个环节（典型流程见图 1-1）。随着原油脱盐、脱水、脱金属技术的日趋成熟，原油电脱盐已不仅仅是一种单纯的防腐手段，最主要的是其已成为原料加工必需的处理措施，是炼油厂降低能耗、减轻设备结垢和腐蚀、防止催化剂中毒、减少催化剂消耗以及改善产品质量的重要工艺过程。

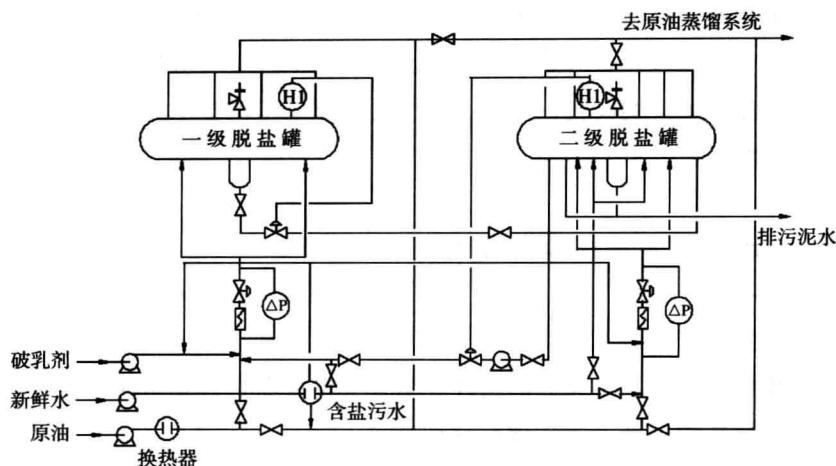


图 1-1 二级电脱盐脱水典型工艺流程

近 20 年来，国内外电脱盐技术有了迅速发展，美国的 NATCO 公司的电动脱盐工艺、Howe-Baker 公司和 Petrolite 公司的高速原油电脱盐技术都很好地解决了各种原油的深度脱盐问题，世界上采用该技术的电脱盐装置有 100 多套。特别值得关注的是 Petrolite 公司的 Bilectric 高速电脱盐技术，这一技术在电脱盐的理念上有许多重大的突破和创新。

近几年来，原油脉冲电脱盐技术、超声波脱盐技术以及高速电脱盐技术发展很快，并且已经实现了工业化，正处于工业应用不断完善时期。除此之外，还有强化电脱盐、直流电精制技术、高效电脱盐成套技术、重质原油脱盐技术、加氢除杂质和盐类、催化脱盐、乳化液微波分离技术、细菌脱硫脱盐等电脱盐技术。

2. 破乳剂研究进展

破乳剂是一种表面活性物质，具有很强的活性，能使原油乳化液界面膜强度减弱或破裂使水珠相撞，接触并合，从原油中沉降下来。原油破乳剂对原油的预处理具有举足轻重的作用。目前，国内外对原油破乳剂的研究非常活跃，破乳剂是 19 世纪 20 年代发展起来的，在 40 ~ 70 年代发展到一个新阶段，期间申请了大量专利。近来，国外

探索新的破乳剂具有低温破乳、快速破乳以及适应性强等特点。

目前原油破乳剂多为表面活性剂，其分子中既有亲油基又有亲水基，当把它加入到原油乳状液中时，破乳剂分子总是倾向于到达油水界面，分子的极性部分具有亲水性而浸入水中，非极性的憎水部分浸入油中，破乳剂的破乳效果主要取决于分子亲水亲油部分的性质和分配。

国内外科研工作者在进行化学破乳剂研究的同时，也力图开辟非化学破乳剂的领地，现在研究的新型非化学破乳剂和破乳方法主要有：生物破乳剂、微胶囊破乳剂、声化学破乳、微波辐射破乳、超声波原油脱水等，除以上方法外，还有电泳法破乳、振动破乳、电磁场在破乳中的作用、电声波在破乳中的应用和膜分离技术破乳等。

（四）减压深拔

加工重质、劣质原油是降低原油采购成本的有效措施。减压深拔技术是在常规减压的基础上，采用模型将原油切割成非常窄的馏分，然后按照各切割点的要求将窄馏分进行合成，根据合成后的模拟油品性质配以适当填料，从减压炉及减压塔底注入蒸汽，即通过软硬件结合达到“减压深拔”油品技术要求。减压深拔技术的核心是对减压炉管内介质流速、汽化点、油膜温度、炉管管壁温度、注汽量等的计算和选取，以防止炉管内结焦，保证四年以上的生产周期和安全生产。随着原油加工技术的日益发展，以及国内外原油日益变重的趋势，原油减压深拔加工节能技术已成为石油炼制企业挖潜增效、提升原油一次加工能力的效益增长点。

减压深拔一般指减压蜡油切割点大于 560℃ 的减压操作。国外标准设计一般是将减压蜡油的切割点定在 565℃，有些装置甚至已达到 600℃ 以上。深拔的程度因油而定，对于较轻的原油，减压蜡油切割点可达 607 ~ 635℃，对于重质原油或沥青含量高的原油，深拔到 566 ~ 593℃ 都很困难，因为大多数沥青质原油在 521 ~ 621℃ 范围内多环芳烃和金属化合物的含量高，深拔操作易使康氏残炭值和金属含量指标显著增高。与国外相比，国内减压拔出率存在一定的差距。国内减压蜡

油的切割点大多在 540°C 以下，一般约 520°C 。

目前国内还未形成自己的一套完善的深拔技术，但各大工程公司都在积极尝试减压深拔设计。目前国外运用较好的减压深拔技术有 KBC 和壳牌 (Shell) 两家公司。

(五) 防腐技术

1. 原油中硫化物的腐蚀机理及危害

原油中 90% 的硫都集中在占原油 40% ~ 60% 的常压重油中。腐蚀主要有：

(1) $\text{HCl-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 腐蚀。这是低温轻油部位的腐蚀，在有水存在的条件下，一些无机盐例如氯化镁 (MgCl_2)，氯化钠 (NaCl) 和氯化钙 (CaCl_2)，另外还有少量的硫酸盐，造成的腐蚀。

(2) 湿硫化氢腐蚀。在炼制含硫原油过程中，原油中的硫化物转化为对设备具有侵蚀性的 H_2S ， H_2S 主要来自原油中有机硫化物受热分解产生，当 H_2S 与液相水或含水物流共存时，就形成湿 H_2S 腐蚀环境。

(3) 环烷酸腐蚀。环烷酸腐蚀的介质主要来源于原油中的环烷酸。环烷酸是一种有机酸，主要存在于常低重油、柴油、蜡油中，并且原油的酸值越高，环烷酸量越大。它具有酸的通性，在高温时它能与金属铁直接作用而发生腐蚀，生成环烷酸铁。

(4) 高温硫腐蚀。高温硫的腐蚀主要发生于减压塔下部、常压塔底、转油线、加热炉管、重油管线、重油机泵的叶轮等部位。

(5) 低温烟气的露点腐蚀。常减压装置加热炉烟气余热回收系统的低温露点存在着腐蚀。烟气余热回收系统的腐蚀介质主要来源于燃料 (燃料气和燃料油) 中的硫，且燃料中的硫含量越高，腐蚀越严重。

2. 防腐技术

(1) “一脱三注”。

低温 $\text{HCl-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 腐蚀的预防首先是工艺防腐，即 “一脱三