

SHIYOUHUAGONG ZHIYEJINENG PEIXUN JIAOCAI

石油化工职业技能培训教材



加氢裂化装置操作工

中国石油化工集团公司人事部 编
中国石油天然气集团公司人事服务中心

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

要 要 要 内

石油化工职业技能培训教材

加氢裂化装置操作工

中国石油化工集团公司人事部 编
中国石化天然气集团公司人事服务中心

中国石化出版社

ISBN 7-304-02512-2

001-01

内 容 提 要

《加氢裂化装置操作工》为《石油化工职业技能培训教材》系列之一,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》中对该工种初级工、中级工、高级工、技师、高级技师五个级别的专业理论知识和操作技能的要求。主要内容包括加氢裂化的工艺过程、加氢裂化催化剂以及加氢裂化的原料及产品分析,同时还重点介绍了加氢裂化装置的各个生产过程,从开工、停工、日常操作调整到装置故障处理,均有涉及。本书还包括了加氢裂化的分馏及脱硫操作、装置的自动控制与联锁系统、重点设备的介绍等,对加氢裂化的各个环节均有详细的介绍。

本书是加氢裂化装置操作人员进行职业技能培训的必备教材,也是专业技术人员必备的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

加氢裂化装置操作工/中国石油化工集团公司人事部,
中国石油天然气集团公司人事服务中心编. —北京:中国
石化出版社,2008
石油化工职业技能培训教材
ISBN 978-7-80229-616-9

I. 加… II. ①中…②中… III. 石油炼制-加氢裂化-
化工设备-操作-技术培训-教材 IV. TE966

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 080728 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 21.5 印张 526 千字

2008 年 9 月第 1 版 2008 年 9 月第 1 次印刷

定价:42.00 元

《石油化工职业技能培训教材》

开发工作领导小组

组 长：周 原

副组长：王天普

成 员：(按姓氏笔画顺序)

于洪涛	王子康	王玉霖	王妙云	王者顺	王 彪
付 建	向守源	孙伟君	何敏君	余小余	冷胜军
吴 耘	张 凯	张继田	李 刚	杨继钢	邹建华
陆伟群	周赢冠	苟连杰	赵日峰	唐成建	钱衡格
蒋 凡					

编审专家组

(按姓氏笔画顺序)

王 强	史瑞生	孙宝慈	李兆斌	李志英	岑奇顺
杨 徐	郑世桂	姜殿虹	唐 杰	黎宗坚	

编审委员会

主 任：王者顺

副主任：向守源 周志明

成 员：(按姓氏笔画顺序)

王力健	王凤维	叶方军	任 伟	刘文玉	刘忠华
刘保书	刘瑞善	朱长根	朱家成	江毅平	许 坚
余立辉	吴 云	张云燕	张月娥	张全胜	肖铁岩
陆正伟	罗锡庆	倪春志	贾铁成	高 原	崔 昶
曹宗祥	职丽枫	黄义贤	彭干明	谢 东	谢学民
韩 伟	雷建忠	谭忠阁	潘 慧	穆晓秋	

前言

为了进一步加强石油化工行业技能人才队伍建设,满足职业技能培训和鉴定的需要,中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心联合组织编写了《石油化工职业技能培训教材》。本套教材的编写依照劳动和社会保障部制定的石油化工生产人员《国家职业标准》及中国石油化工集团公司人事部编制的《石油化工职业技能培训考核大纲》,坚持以职业活动为导向,以职业技能为核心,以“实用、管用、够用”为编写原则,结合石油化工行业生产实际,以适应技术进步、技术创新、新工艺、新设备、新材料、新方法等要求,突出实用性、先进性、通用性,力求为石油化工行业生产人员职业技能培训提供一套高质量的教材。

根据国家职业分类和石油化工行业各工种的特点,本套教材采用共性知识集中编写、各工种特有知识单独分册编写的模式。全套教材共分为三个层次,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》各职业(工种)对初级、中级、高级、技师和高级技师各级别的要求。

第一层次《石油化工通用知识》为石油化工行业通用基础知识,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各职业(工种)共性知识的要求。主要内容包括:职业道德,相关法律法规知识,安全生产与环境保护,生产管理,质量管理,生产记录、公文和技术文件,制图与识图,计算机基础,职业培训与职业技能鉴定等方面的基本知识。

第二层次为专业基础知识,分为《炼油基础知识》和《化工化纤基础知识》两册。其中《炼油基础知识》涵盖燃料油生产工、润滑油(脂)生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识;《化工化纤基础知识》涵盖脂肪烃生产工、烃类衍生物生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识。

第三层次为各工种专业理论知识和操作技能,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各工种操作技能和相关知识的要求,包括工艺原理、工艺操作、设备使用与维护、事故判断与处理等内容。

《加氢裂化装置操作工》为第三层次教材,主要内容包括加氢裂化的工艺过

程、催化剂、原料及产品分析、装置的各个生产过程、分馏及脱硫操作、装置的自动控制与联锁系统、重点设备等。

《加氢裂化装置操作工》由金陵石化负责组织编写，主编孙荣(金陵石化)，参加编写的人员有卫建军、王琪、邢献杰、项明龙、林建民、成凯华、周伟设(金陵石化)，时勇刚(上海石化)，马军(扬子石化)。朱雨薇(金陵石化)参与了全书的校对工作。本教材已经中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心组织的职业技能培训教材审定委员会审定通过，主审郑世桂，参加审定的人员有张德、关明华、应礼明、郭仕清、徐际斌、陈立义、平传宝，审定工作得到了抚顺石化研究院、扬子石化、上海石化的大力支持；中国石化出版社对教材的编写和出版工作给予了通力协作和配合，在此一并表示感谢。

由于石油化工职业技能培训教材涵盖的职业(工种)较多，同工种不同企业的生产装置之间也存在着差别，编写难度较大，加之编写时间紧迫，不足之处在所难免，敬请各使用单位及个人对教材提出宝贵意见和建议，以便教材修订时补充更正。

本教材由金陵石化负责组织编写，主编孙荣(金陵石化)，参加编写的人员有卫建军、王琪、邢献杰、项明龙、林建民、成凯华、周伟设(金陵石化)，时勇刚(上海石化)，马军(扬子石化)。朱雨薇(金陵石化)参与了全书的校对工作。本教材已经中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心组织的职业技能培训教材审定委员会审定通过，主审郑世桂，参加审定的人员有张德、关明华、应礼明、郭仕清、徐际斌、陈立义、平传宝，审定工作得到了抚顺石化研究院、扬子石化、上海石化的大力支持；中国石化出版社对教材的编写和出版工作给予了通力协作和配合，在此一并表示感谢。

由于石油化工职业技能培训教材涵盖的职业(工种)较多，同工种不同企业的生产装置之间也存在着差别，编写难度较大，加之编写时间紧迫，不足之处在所难免，敬请各使用单位及个人对教材提出宝贵意见和建议，以便教材修订时补充更正。

目 录

第1章 概 述

- 1.1 加氢裂化技术的发展历程 (1)
 - 1.1.1 加氢裂化装置的发展与作用 (1)
 - 1.1.2 加氢裂化装置的特点和发展现状 (6)
- 1.2 国内主要炼油化工企业加氢裂化典型装置简介 (10)
 - 1.2.1 高压加氢裂化装置的工艺流程 (10)
 - 1.2.2 中压加氢裂化典型装置的工艺流程 (14)

第2章 加氢裂化的工艺过程

- 2.1 加氢精制的化学反应 (16)
 - 2.1.1 脱硫反应 (16)
 - 2.1.2 脱氮反应 (17)
 - 2.1.3 脱氧反应 (18)
 - 2.1.4 烯烃和芳烃饱和 (19)
 - 2.1.5 脱金属反应 (19)
- 2.2 加氢裂化的化学反应 (19)
 - 2.2.1 烷烃及烯烃的加氢裂化反应 (21)
 - 2.2.2 环烷烃的加氢裂化反应 (21)
 - 2.2.3 芳烃的加氢裂化反应 (22)
 - 2.2.4 异构化反应 (23)
- 2.3 加氢裂化反应的热力学特点 (24)
 - 2.3.1 加氢脱硫反应热力学 (24)
 - 2.3.2 加氢脱氮反应热力学 (24)
 - 2.3.3 加氢脱芳反应热力学 (25)
 - 2.3.4 加氢裂化反应热力学 (25)
- 2.4 影响加氢裂化反应过程的主要因素 (25)
 - 2.4.1 概述 (25)
 - 2.4.2 反应温度 (26)
 - 2.4.3 反应压力和氢分压 (29)
 - 2.4.4 空速 (32)
 - 2.4.5 氢油比 (32)
 - 2.4.6 原料对加氢裂化反应过程的影响 (33)
- 2.5 加氢裂化反应部分典型工艺 (36)
 - 2.5.1 单段加氢裂化工艺流程及特点 (39)

2.5.2	单段串联加氢裂化工艺流程及特点	(40)
2.5.3	两段法加氢裂化工艺流程及特点	(43)
2.6	加氢裂化的氢耗	(43)
2.6.1	化学氢耗	(44)
2.6.2	溶解氢耗	(45)
2.6.3	泄漏氢耗	(48)
2.6.4	排放氢耗	(48)

第3章 催化剂

3.1	概述	(49)
3.1.1	催化剂和催化作用	(49)
3.1.2	加氢裂化催化剂特征和表征	(49)
3.1.3	加氢裂化催化剂的发展趋势	(50)
3.1.4	加氢裂化催化剂的典型制备方法	(51)
3.2	保护剂	(51)
3.2.1	原料油中颗粒物在生产中的危害及解决措施	(51)
3.2.2	原料油中含铁化合物的性质及影响	(52)
3.2.3	原料油中含钙化合物的性质及影响	(52)
3.2.4	加氢过程的结焦反应及其影响	(52)
3.3	加氢精制催化剂	(53)
3.3.1	加氢精制催化剂的作用	(53)
3.3.2	加氢精制催化剂的组成	(53)
3.3.3	加氢精制催化剂的性能特点	(54)
3.4	加氢裂化催化剂	(55)
3.4.1	加氢裂化催化剂的组成、作用	(55)
3.4.2	加氢裂化催化剂的分类及性能特点	(58)
3.5	加氢催化剂性能评价	(61)
3.5.1	国外典型加氢裂化催化剂性能评价	(62)
3.5.2	国内典型加氢裂化催化剂性能评价	(63)
3.6	加氢裂化催化剂的反应步骤	(64)
3.7	催化剂的失活与再生	(65)
3.7.1	催化剂的失活	(65)
3.7.2	催化剂的再生	(67)

第4章 原料、产品及辅助材料

4.1	概述	(69)
4.2	加氢裂化对原料的要求	(69)
4.2.1	原料油	(70)
4.2.2	补充氢	(76)
4.2.3	补充水	(76)

4.3	加氢裂化产品	(76)
4.3.1	概述	(76)
4.3.2	气体	(77)
4.3.3	轻馏分油	(79)
4.3.4	中馏分油	(80)
4.3.5	未转化油	(81)
4.4	加氢裂化辅助材料	(82)
4.4.1	脱硫剂	(82)
4.4.2	阻垢剂	(83)
4.4.3	缓蚀剂	(84)
4.4.4	钝化剂	(84)
4.4.5	硫化剂	(84)
4.4.6	航煤抗氧剂	(85)
第5章 开工及操作参数调整		
5.1	加氢裂化装置的开工准备	(86)
5.1.1	压力试验	(86)
5.1.2	管线的吹扫与清洗	(87)
5.1.3	公用系统投用及单机试运	(89)
5.1.4	加热炉烘干	(92)
5.1.5	氮气气密	(95)
5.1.6	检修后开工前检查内容	(98)
5.2	反应部分开工进油前准备	(101)
5.2.1	急冷氢试验	(101)
5.2.2	反应系统干燥	(102)
5.2.3	氢气气密	(104)
5.2.4	紧急泄压试验	(106)
5.3	水运与油运	(107)
5.3.1	水运	(107)
5.3.2	冷油运	(109)
5.3.3	热油运	(110)
5.4	催化剂的装填	(112)
5.4.1	概述	(112)
5.4.2	催化剂装填应具备的条件	(112)
5.4.3	催化剂的装填步骤	(115)
5.4.4	催化剂装填时的注意事项和安全措施	(117)
5.4.5	沟流产生的原因、危害及预防措施	(118)
5.4.6	简单的装填计算	(118)
5.5	催化剂干燥	(119)
5.5.1	催化剂干燥的目的	(119)

5.5.2	干燥步骤	(119)
5.6	催化剂硫化	(120)
5.6.1	硫化的目的和反应机理	(120)
5.6.2	硫化剂的种类和使用条件注意事项	(120)
5.6.3	硫化前的准备工作	(122)
5.6.4	湿法硫化步骤	(123)
5.6.5	干法硫化步骤	(124)
5.6.6	上硫率的计算(举例说明)	(127)
5.6.7	器外预硫化技术介绍	(130)
5.7	催化剂的钝化及切换进料	(130)
5.7.1	低氮油开工	(130)
5.7.2	催化剂的钝化	(134)
5.7.3	切换反应进料及调整操作	(135)
5.8	正常操作参数调节	(141)
5.8.1	反应操作参数调节	(141)
5.8.2	分馏操作参数调节	(142)
5.8.3	脱硫操作参数调节	(143)
第6章 正常停工		
6.1	正常停工程序	(145)
6.1.1	停工前准备工作	(145)
6.1.2	反应停工程序	(145)
6.1.3	分馏部分	(146)
6.1.4	脱硫部分	(149)
6.2	停工吹扫	(149)
6.2.1	吹扫的目的	(149)
6.2.2	吹扫步骤	(150)
6.2.3	塔、容器的蒸洗	(155)
6.2.4	扫线和塔、容器的蒸洗要求与注意事项	(156)
6.2.5	管线吹扫和塔、容器蒸洗的合格标准	(157)
6.3	催化剂卸剂作业安全规则	(157)
6.4	中和清洗	(158)
6.4.1	准备工作	(158)
6.4.2	中和清洗液的配制	(158)
6.4.3	中和清洗操作步骤	(159)
6.4.4	应达到的标准	(159)
6.5	防硫化亚铁自燃	(160)
6.5.1	硫化亚铁自燃的原因	(160)
6.5.2	钝化机理	(160)
6.5.3	钝化的注意事项	(160)

6.6	停工过程的监控	(160)
第7章 紧急停工及事故处理		
7.1	紧急停工操作	(162)
7.1.1	紧急停工系统启动的条件	(162)
7.1.2	关闭紧急放空阀的条件	(163)
7.1.3	紧急降压后的停工程序及注意事项	(163)
7.2	事故处理	(164)
7.2.1	事故处理的原则	(164)
7.2.2	事故处理的注意事项	(165)
7.2.3	工艺事故处理	(166)
7.2.4	动力事故处理	(170)
7.2.5	加氢装置的泄漏、着火事故处理	(175)
7.3	加氢裂化典型事故案例分析	(177)
第8章 分馏及脱硫		
8.1	分馏及脱硫原理	(184)
8.1.1	蒸馏过程	(184)
8.1.2	脱硫过程	(185)
8.1.3	醇胺性质	(185)
8.1.4	脱硫部分操作因素分析	(185)
8.2	分馏脱硫流程	(187)
8.2.1	流程总则	(187)
8.2.2	主汽提塔的基本流程	(188)
8.2.3	脱丁烷塔流程	(190)
8.2.4	脱戊烷塔流程	(190)
8.3	分馏及脱硫部分的基本操作	(192)
8.3.1	分馏脱硫概述	(192)
8.3.2	分馏流程简述	(192)
8.3.3	分馏脱硫操作要点	(193)
第9章 自动控制及安全联锁		
9.1	概述	(205)
9.2	自动控制	(205)
9.2.1	压力监测与控制	(206)
9.2.2	温度监测与控制	(209)
9.2.3	流量监测与控制	(213)
9.2.4	液位监测与控制	(217)
9.3	安全及安全联锁系统	(219)
9.3.1	安全联锁设置的重要性和原则	(219)

9.3.2	主要工艺 ESD/SIS 子系统	(220)
9.3.3	主要设备 ESD/SIS 子系统	(221)
9.3.4	安全检测仪表	(224)

第 10 章 设 备

10.1	加热炉	(226)
10.1.1	加热炉的作用及特点	(226)
10.1.2	加热炉的开工操作	(226)
10.1.3	加热炉的停工操作	(229)
10.1.4	加热炉的正常调节	(230)
10.1.5	空气预热系统操作	(232)
10.1.6	加热炉异常现象分析及处理	(233)
10.1.7	加热炉检修的主要内容及注意事项	(233)
10.2	加氢裂化反应器	(234)
10.2.1	加氢裂化反应器发展概况	(234)
10.2.2	加氢反应器的结构及材质	(236)
10.2.3	反应器内构件的形式及安装技术要求	(238)
10.2.4	停工过程对反应器的保护措施	(239)
10.3	高压换热器及空冷器	(243)
10.3.1	高压换热器的结构及特点	(243)
10.3.2	高压空冷器的结构及特点	(245)
10.4	塔及容器类	(246)
10.4.1	板式塔的结构及特点	(247)
10.4.2	填料塔的结构及特点	(251)
10.4.3	高压分离器的结构及特点	(252)
10.5	加氢裂化高压工艺管道	(254)
10.5.1	高压阀门	(254)
10.5.2	高压管道及管道配件	(255)
10.6	压缩机	(256)
10.6.1	概述	(256)
10.6.2	往复式压缩机的结构和使用	(257)
10.6.3	离心式压缩机的结构和使用	(268)
10.6.4	汽轮机的结构和调速系统	(273)
10.7	泵	(284)
10.7.1	泵的作用及特点	(284)
10.7.2	高压泵开、停的注意事项	(286)
10.7.3	高压离心泵异常现象的判断及处理	(289)
10.7.4	高压往复泵的操作	(291)
10.7.5	高压往复泵异常现象及处理	(292)

10.7.6 液力透平	(293)
10.8 加氢裂化设备的腐蚀与防护	(294)
10.8.1 概述	(294)
10.8.2 加氢设备常见腐蚀形式及防护	(294)
10.9 过滤器	(300)
10.9.1 加氢装置原料过滤器概述	(300)
10.9.2 操作方法	(301)

第 11 章 加氢裂化装置的生产技术管理

11.1 装置的生产运行评价	(302)
11.1.1 装置的加工能力、加工负荷和加工损失	(302)
11.1.2 装置的用能分析及能耗计算	(303)
11.1.3 主要节能技术措施	(303)
11.1.4 加氢裂化装置能耗计算	(307)
11.1.5 装置的产品收率及分析	(308)
11.1.6 装置的产品质量分析及产品合格率	(308)
11.2 装置标定	(309)
11.2.1 标定方案的编写	(309)
11.2.2 标定数据采集	(310)
11.2.3 标定核算	(310)
11.2.4 标定报告的撰写	(311)
11.2.5 标定报告范例	(311)
11.3 班组经济核算与装置生产优化	(324)
11.3.1 班组经济核算	(324)
11.3.2 生产分析和优化操作	(325)
参考文献	(327)

第 1 章 概 述

在现代炼油工业中，由于原油品质不断劣质化、重质化以及环保要求不断提高，加氢技术已经发展为最重要的炼油工艺之一。加氢技术包括加氢处理和加氢裂化两大类技术。一般来说，加氢处理是指在反应过程中有 $\leq 10\%$ 的原料油分子变小的加氢技术，即我们通常所说的加氢精制和加氢处理，它包括催化重整的加氢预处理，汽油、煤油、柴油的加氢脱硫，中馏分油芳烃加氢，其他馏分油加氢处理，催化原料油加氢处理，常(减)渣加氢处理，润滑油加氢补充精制，石蜡和凡士林加氢处理等。加氢裂化是指通过加氢反应使原料中有 10% 以上的分子变小的那些加氢工艺，其中包括馏分油加氢改质、渣油加氢改质、减压蜡油加氢裂化。在炼油厂通常将通过加氢反应而使原料油有 $10\% \sim 20\%$ 分子变小的加氢工艺称为加氢改质， $20\% \sim 50\%$ 分子变小的称为缓和加氢裂化，而有 50% 以上分子变小的称为加氢裂化。炼厂所说的“高压加氢裂化”一般是指反应压力在 10.0MPa 以上的加氢裂化工艺；“缓和-中压加氢裂化”一般是指反应压力在 10.0MPa 以下的加氢裂化工艺。

1.1 加氢裂化技术的发展历程

现代加氢裂化是源于第二次世界大战以前德国出现的“煤和煤焦油的高压加氢技术”。以煤为原料的高压加氢，工艺流程由三段组成，第一段是煤糊的悬浮床液相加氢(反应压力为 70MPa)，把煤糊转化为汽油、中油和重油；第二段是气相加氢，脱除油中的硫、氮化合物；第三段是加氢裂化，是以硫化钨-HF活化的白土为催化剂，在压力 22MPa 、温度 $400 \sim 420^\circ\text{C}$ 、空速 0.64h^{-1} 的条件下，把精制后的中油转化为汽油和柴油，1937年首次工业应用；后来又研究开发了硫化钨-硫化镍-氧化铝催化剂，在压力 30MPa 、温度 $360 \sim 440^\circ\text{C}$ 、空速 0.42h^{-1} 的条件下，把精制后的中油转化为汽油和柴油，1942年首次工业应用。虽然在第二次世界大战结束以前，这项技术在工业上得到了较多的应用，但由于反应压力高、空速低、消耗氢气多，在第二次世界大战以后并没有继续应用，特别是石油的大量发现和开采和石油炼制技术的迅速发展，也限制了这项技术的应用。尽管如此，其工艺、催化剂和高压设备制造技术都为现代加氢技术特别是加氢裂化技术的发明和应用奠定了基础。

1.1.1 加氢裂化装置的发展与作用

加氢裂化装置在催化剂存在的条件下通过加氢反应，能够将原料中的氮、硫、氧等杂质脱除，同时通过加氢反应还能使烯烃、芳烃饱和，大分子烃类断链、异构化等，将原料转变成所需产品，所以加氢裂化是加工劣质原料的重要手段。

随着世界原油品质的变化及我国进口石油更多的趋向于高硫、劣质，作为二次加工装置的加氢裂化装置成为加工高硫原料的最重要的手段之一。加氢裂化装置通过高压加氢，可以将高硫的蜡油直接转变成清洁的燃料，可以直接生产出符合目前世界环保要求的清洁燃料产品，同时也可以提供洁净的化工原料及润滑油基础料。该类装置能够直接生产最优质的喷气燃料，其生产的柴油十六烷值高达 60 以上，生产的未转化油的BNCI值小于 15 。加氢裂化工艺逐渐成为生产适应环保要求的优质产品的主要手段。

综上所述,生产化工、化纤原料、多产中间馏分产品、含硫原料的加工、燃料的清洁化构成了促进加氢裂化工艺发展的主要原因。

目前,我国的加氢裂化装置主要是以生产成品燃料油及化工原料为主要目的。在纯炼油型企业中直接生产燃料油,主要目的产品以中油(喷气燃料+柴油)为主,亦有以生产润滑油基础油的以及部分作重整料的石脑油,另外副产少部分的液态烃、干气,其未转化油有时亦作为一种中间产品作为催化裂化的原料或润滑油基础油料。所以一般这种装置均为未转化油全循环或未转化油部分循环生产,很少采用一次通过方案。在化工型石化公司中,加氢裂化装置更多的是以生产石脑油为主,同时将未转化油直接作为乙烯料。

在 20 世纪 80 年代前,由于加氢裂化装置主要是生产石脑油作为裂解料,所以也采用未转化油全循环方案操作。但随着乙烯技术的发展,在裂解原料中可以直接采用 BMCI 值小于 30 的原料,由于加氢裂化未转化油的 BMCI 值远低于这一指标,所以当今在化工型企业中加氢裂化装置大部分采用了部分未转化油循环或一次通过方案。根据这种对口需求,国内开发了反应压力低于 13.0MPa 的加氢裂化装置,这种加氢裂化装置由反应过程本身决定其主要生产化工原料,或者是在特定的原料状况下生产产品,而不像高压加氢裂化装置那样其原料适应范围广、产品质量标准高。

我国的大型加氢裂化装置是在 20 世纪 80 年代开始建成投产的,其原料基本上是以减二线、减三线为主,可掺炼一部分焦化蜡油或掺炼催化循环油等,在中压加氢裂化装置上,则根据产品的需要采用减顶油及常三线油为原料。

1. 近代加氢裂化技术的发展与作用

从 20 世纪 50 年代中期开始,美国对汽油的需求量大幅增长,同时对汽油的结构也提出了更高的要求。通过催化裂化等二次加工装置生产的汽油已不能满足提高辛烷值及降低油品中杂质的要求。在这种情况下,当时的一些大的石油公司根据催化裂化催化剂开发的经验及德国煤焦油加氢生产油品的经验,开发出了馏分油加氢裂化技术。美国 Chevron 公司于 1959 年开发了 Isocracking 技术,1960 年 UOP 公司开发了 Lomax 技术,Union 公司开发了 Unicracking 技术并很快建成了工业装置。后来,相继有海湾研究开发公司的 H-G、壳牌国际石油集团的 Shell、法国石油研究院的 IFP、德国巴斯夫公司的 DHC、英国石油公司的 BP 等加氢裂化技术开发成功。从此,加氢裂化技术得到了快速的发展。

60 年代初期,加氢裂化技术主要用于把 CGO、LCO 和 AGO 转化为汽油。因为当时催化裂化的转化率低,有些原料转化不了,所以加氢裂化主要用于转化在催化裂化装置中难以裂化的油料,以增产汽油。这时的加氢裂化装置都采用两段工艺,首先在第一段用加氢处理催化剂对原料油进行精制,脱除硫、氮等杂质,然后进入第二段,用选择性裂化催化剂进行裂化生产汽油,得到的加氢裂化轻汽油辛烷值相对较高,直接用作汽油调合组分;含环烷烃的重汽油进行催化重整,可以得到高收率的高辛烷值汽油和氢气。这种两段加氢裂化工艺目前仍在应用,一方面用在催化循环油多、汽油需求量大(如美国)和以 VGO 为原料生产汽油和重整料的炼油厂,另一方面也用在以 VGO 为原料主要生产馏分油、加氢裂化装置能力大的炼油厂。

随着催化裂化技术的发展,催化裂化能够生产最大量高辛烷值汽油,同时由于油品市场喷气燃料和柴油需求量迅速增加,特别是进入 20 世纪 70 年代以后,活性高、选择性强、稳定性好、能转化较重原料油的新催化剂趋于成熟,在加氢裂化工艺方面出现了以生产馏分油为主的单段流程和既能生产馏分油又能生产石脑油灵活性较大的单段串联流程,炼油厂

新建的加氢裂化装置多数都转向以加工 VGO 生产喷气燃料和柴油为主要目的。到 1975 年,新建的加氢裂化装置 60% 的加工能力用于生产喷气燃料和柴油,而且逐年增加。1980 年以后,加氢裂化技术发展的趋势,除了多生产中馏分油以外,就是把加氢裂化未转化富含烷烃的未转化油用作催化裂化料或生产乙烯的裂解料或生产高黏度指数润滑油的基础油料。1990 年以后,新建的加氢裂化装置 90% 的加工能力用于主要生产馏分油,有采用单段流程和单段串联流程的装置,也有采用两段流程的大型装置。

加氢裂化催化剂的发展是加氢裂化技术发展的核心,由于催化剂的发展,使得其工艺愈加成熟。从加氢催化剂的发展来看,其催化剂主要是无定型和沸石型两类,随着技术的进一步提高,目前世界上许多大公司已可以根据客户对产品的要求来设计催化剂,以最大限度满足客户的需求。在全世界范围来看,国外催化剂的发展以 UOP(Unocal)和 Chevron 两大公司为代表,在全世界已投产的装置中,也是以这两家的专利为主,其余只占很少的份额。这两家公司的催化剂将在第三章介绍。

(1) UOP(Unocal)公司

1964 年在 UOP(Unocal)公司洛杉矶炼油厂投产的 Unicracking 加氢裂化装置是采用 Unocal 加氢裂化技术的第一套工业装置,加工能力是 800kt/a(16000 桶/日),采用两段流程,第二段用加氢裂化催化剂 HC-11(钯-Y 型分子筛),以 LVGO 和 LCO 为原料,生产汽油。其主要特点是:原料油先进行加氢预处理,特别是加氢脱氮,以保护分子筛催化剂的活性,然后进入第二段进行加氢裂化。近 40 年来,UOP(Unocal)加氢裂化催化剂的发展历程,实际上就是一分子筛加氢裂化催化剂的发展史。到目前为止,UOP(Unocal)开发的加氢裂化催化剂,可分为生产最大量汽油(石脑油)和部分喷气燃料的贵金属分子筛加氢裂化催化剂、非贵金属分子筛加氢裂化催化剂等。

UOP 公司的 Lomax 加氢裂化技术是世界上首先工业应用的加氢裂化技术。采用这种技术的第一套工业装置 1961 年 8 月在美国鲍威林石油公司的加州洛杉矶炼油厂投产,加工能力为 110kt/a(2200 桶/日),采用两段流程,以 AGO 为原料,生产汽油。UOP 加氢裂化技术的开发是从无定形加氢裂化催化剂开始的,进入 70 年代以后,开始开发分子筛加氢裂化催化剂。从 90 年代初开始,UOP 与 Unocal 合作开发加氢裂化催化剂,1995 年 UOP 兼并 Unocal 的加氢技术部,从此 Unocal 的加氢裂化技术知识产权都归 UOP 所有,但 Unicracking 技术名称和催化剂代号仍继续沿用。经过近 40 年的开发,其催化剂已形成以生产中馏分油为主的非金属无定形加氢裂化催化剂和分子筛加氢裂化催化剂两个主要系列。

(2) Chevron(含 Gulf)公司

Chevron 公司的 Isocracking 加氢裂化技术是仅次于 UOP 在工业上应用最早的加氢裂化技术。采用这种技术的第一套工业装置于 1962 年 1 月在俄亥俄州托利多炼油厂投产,加工能力 375kt/a(7500 桶/日),采用两段流程,以 AGO、LCO 和 CGO 为原料,生产汽油(石脑油)。Chevron 公司加氢裂化技术的开发也是从无定形加氢裂化催化剂开始的,70 年代以后开始开发分子筛加氢裂化催化剂。近 40 年的开发,已经形成了生产最大量中馏分油的非贵金属无定形催化剂和非贵金属分子筛催化剂等。

除了 Unocal、UOP 和 Chevron 公司外,还有 IFP 以及只开发和供应加氢裂化催化剂的 Criterion 催化剂公司和 Akzo 公司等,但这些公司开发的技术和供应的催化剂,在加氢裂化技术的发展进程中和在国际市场上均未占居主导地位。

20 世纪 70 年代末和 80 年代初,在国际市场重燃料油需求量减少、中馏分油特别是柴

油馏分需求量增加的情况下,许多外国大公司先后推出了缓和加氢裂化技术(Mild hydrocracking)。一开始主要是利用原有 VGO 加氢脱硫(日本称为间接脱硫)装置,进行简单改造,更换催化剂,在操作压力不变的情况下,进行低转化率加氢裂化,以增产柴油。当时,这项技术受到了日本、西欧等国家的普遍关注和重视。因为这些国家的炼油厂多为浅度加工型,且中馏分油特别是柴油馏分的需求量远大于汽油,因而一批 VGO 加氢脱硫装置都先后改造为缓和加氢裂化装置。由于缓和加氢裂化装置受到原有设备的限制,操作压力一般在 5.6 ~ 7.0MPa 之间,产品质量改进受到限制,喷气燃料烟点及柴油的十六烷指数都不高。

此后, Mobil 石油公司推出了中压加氢裂化(Moderate Pressure Hydrocracking)技术。这项技术在压力 7.0 ~ 10.5MPa、温度 343 ~ 427℃ 的条件下单段单程操作。于 1983 年首次工业应用,现共有 3 套工业装置,其中第二套装置是在新加坡裕廊炼油厂新建的,加工能力 1.45Mt/a,1990 年投产,高分操作压力 9.1MPa,以含硫 VGO 为原料,转化率 50% ~ 60%,生产轻馏分油,未转化油通过异构脱蜡生产低凝点柴油。Mobil 曾用中压加氢裂化技术进行 LCO 的中压加氢改质试验,得到了一组转化率 40% 和 62% 的试验数据,但至今未见工业装置的报道。最近, Chevron 公司宣称,开发了一种利用单段部分转化技术进行 LCO 加氢改质的新工艺,氢气消耗量很少,中馏分油收率很高,第一套工业装置在 2000 年内运转。Mobil - Akzo - Kellog 公司也宣称,开发了一种利用单段串联加氢裂化工艺进行选择部分加氢裂化,反应苛刻度低,不出现产生石脑油和气体的过度裂化与脱烷基反应,优点是柴油收率高,氢耗少,密度有所下降,十六烷值提高幅度大。

20 世纪 70 年代以来,在国际市场柴油需求量大幅度增加的情况下, Mobil 石油公司在 60 年代末发现合成中孔沸石 ZSM - 5 的基础上,利用其对正构烷烃的择形裂化作用,开发了中馏分油催化脱蜡(临氢降凝)技术(MDDW),在 1974 年第一代催化剂首次工业应用的基础上,又有两个换代催化剂实现工业应用。与此同时, Mobil 又推出了催化脱蜡生产润滑油基础油的技术(MLDW),到 1996 年已有四代催化剂实现了工业应用。在催化脱蜡(临氢降凝)生产低凝点柴油(MDDW)技术工业化以后,对 ZSM - 5 催化剂进行改性,开发了一种双功能贵金属催化剂,通过异构脱蜡(MIDW),从中馏分油生产低凝点柴油获得成功,1990 年第一套工业装置建成投产。在此基础上, Mobil 公司又开发了一种异构脱蜡生产润滑油基础油(MSDW)技术,利用一种载有贵金属、比 ZSM - 5 择形性更好的合成沸石新催化剂,既进行正构烷烃的异构化反应,又进行选择裂化反应,能够得到黏度指数大幅度提高的 II / III 类润滑油基础油,第一代催化剂 1997 年工业应用,第二代催化剂 1999 年工业应用。Chevron 公司为了实现润滑油产品升级换代的需要,率先开发了生产 II / III 类润滑油基础油的异构脱蜡技术,关键技术是以中孔沸石 SAPO 为载体的贵金属催化剂,第一代催化剂 1993 年工业应用,第二代催化剂 1996 年工业应用,第三代催化剂 1999 年工业应用。其余像 Akzo Nobel 公司的 KF 系列及 Shell 公司的 I 系列、Criterion 公司的 DN 系列就不做详细介绍了。

2. 我国加氢裂化技术的发展

我国加氢裂化技术的研究开发工作始于 20 世纪 50 年代初,1951 年恢复建设石油三厂并研制出硫化钨 - 白土 3511 和 3521 催化剂,以酸碱精制页岩轻柴油为原料,通过加氢裂化生产了车用汽油和灯用煤油,试制成功了航空汽油,并解决了我国加氢裂化工业装置初次开工的技术关键问题。

1962 年我国大庆油田投产以后,石油三厂用硫化钨 - 白土 3622 催化剂,以大庆含蜡重柴油为原料,生产了车用汽油和灯用煤油,这些以天然酸铝为载体的催化剂耐氮性能差,运