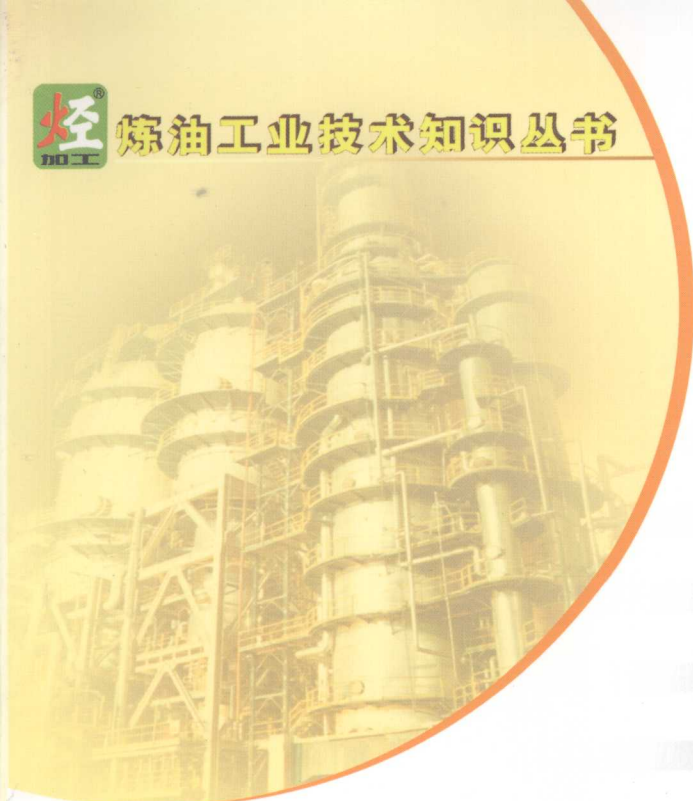




炼油工业技术知识丛书



◇ 方向晨 主 编

◇ 关明华 廖士纲 副主编

# 加 氢 裂 化

中国石化出版社

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

要 美 密 內

炼油工业技术知识丛书

# 加 氢 裂 化

方向晨 主 编

关明华 廖士纲 副主编

中國石油出版社 CIP 數據核字(2008)第 011846 号

中國石油出版社出版發行

地址：北京市东城区安定门内大街 28 号

郵政編碼：100011 電話：(010) 84531820

傳真：(010) 84538924

http://www.sinopec.com

E-mail: press@sinopec.com.cn

金華文化發展(北京)有限公司承印

廠址：北京朝陽區朝陽門內大街

印刷廠：北京朝陽區朝陽門內大街

中國石化出版社

定價：42.00 元

## 内 容 提 要

本书对加氢裂化工艺技术进行了全面论述,其中包括化学反应、催化剂、工艺过程、工业装置操作等,力求做到理论与实践相结合,重点介绍了工业装置操作技术、如何选择和使用催化剂以及当前国内外加氢裂化工艺和催化剂发展的最新成果等。

本书可作为炼油企业从事加氢裂化装置操作的技术人员、技术工人的岗位培训教材,也可供炼油企业工程技术人员、科研设计人员和生产管理人员阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

加氢裂化/方向晨主编.

—北京:中国石化出版社,2008

(炼油工业技术知识丛书)

ISBN 978-7-80229-486-8

I. 加… II. 方… III. 石油炼制-加氢裂化  
IV. TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 011846 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

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

\*

850 × 1168 毫米 32 开本 17.375 印张 460 千字

2008 年 3 月第 1 版 2008 年 3 月第 1 次印刷

定价:45.00 元

# 《炼油工业技术知识丛书》

## 编委会

主任：凌逸群

副主任：王子康

技术顾问：龙军 方向晨 李平

王强 王治卿

编委：（按姓氏笔画排序）

仇性启 华炜 吕亮功 吕家欢

孙兆林 宋天民 陈保东 郑世桂

赵培录 高步良 梁凤印 梁文杰

梁朝林 赖光愚 廖士纲

## 《加氢裂化》编委会

主编：方向晨

副主编：关明华 廖士纲

编写人员：童广明 彭全铸 刘守义

周长兴 张英

## 序

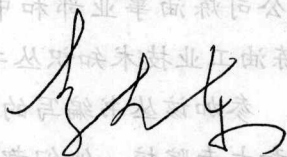
随着我国石油化学工业的不断发展，炼油技术也在不断进步，炼油企业管理水平不断提高。与之相应，炼油行业十分迫切需要既掌握炼油理论知识、又拥有丰富生产经验和较高技术管理水平技术人员与管理队伍。近些年来，在石化企业中，由于很多老职工和老技术人员相继退休，离开了工作岗位，取而代之的是一大批年轻职工和许多参加工作不久的技术和管理人员。他们走上炼油行业关键技术和管理岗位后，迫切需要补充炼油技术知识。

为了确保装置安稳长满优运转，提高炼油企业的国际竞争能力，提高职工队伍的整体素质，造就一大批懂管理、懂技术的人才，非常有必要在广大炼化企业职工中大力传播专业技术知识，推广科学技术，营造比学赶帮超的良好学习氛围。为了适应这一需要，中国石化股份公司炼油事业部和中国石化出版社及时组织编写了《炼油工业技术知识丛书》。

参加该丛书编写的作者来自于各炼化企业、科研院所和大专院校，他们都是石油化工领域的专家和长期工作在生产一线的技术骨干。在编写过程中，他们将自己的丰富学识与多年的生产实践经验相结合，并查阅大量文献资料，精心编写。可以说，这套丛书的每一分册都

是作者的智慧结晶。丛书按装置和专业设分册编写、出版，既考虑炼油厂装置的实际情况，也考虑炼油企业岗位不同工种的学习需要。在介绍基本理论、基本知识的基础上，紧密结合炼油企业生产和技术管理的实际，注重理论与实践相结合。在文字表述方面，力求通俗易懂，深入浅出。

纵观丛书，最大的特色是理论与实际相结合，且系统性强，基本上涵盖了炼油工业技术的基础知识。该丛书的出版发行，有利于普及炼油工业技术知识，有利于提高炼油企业职工素质，有利于总结生产经验，能更好地为炼油装置的安稳长满优运行服务。我相信，《炼油工业技术知识丛书》的出版，将为行业内人员提供一套比较完整的炼油技术知识参考书，在加强技术传播、促进技术交流、推广技术应用、指导生产实践等方面会起到积极的作用，得到广大炼油行业从业人员的热烈欢迎。



中国工程院院士

## 前 言

随着炼油及石化工业的迅猛发展，加氢裂化技术已成为原油加工过程的关键手段之一，所处地位愈加重要。自从我国在1966年自主开发的加氢裂化工业装置在大庆投产以来，经历了40多年，至今，我国加氢裂化无论是技术水平还是装置生产能力，都得到了飞速提升和增加。据2007年最新统计，我国已投产的加氢裂化装置多达27套，总加工能力高达31.81Mt/a，跃居世界第二位。这些装置只有一套使用进口催化剂，其他全部使用我国自主开发的技术。我国之所以能在加氢裂化这一领域重大技术研发上取得如此丰硕的成果，主要是源于在国家自主开发方针及组织协力攻关政策的推动下，由研发、设计、生产部门共同长期奋斗的结果。

随着加氢裂化技术的广泛应用，从事这一领域的科技人员及技术工人成倍增加，关注的人士也越来越多。大家都迫切需要一本能反映国内外加氢技术发展、能较好总结和论述我国加氢裂化技术水平及实践经验的专门技术著作问世。为此，中国石化出版社专门组织我国资深专家共同编写了《加氢裂化》这本书。

本书将理论与实践紧密结合，内容全面详实，重点突出，涵盖了工艺过程、化学反应、催化剂以及操作技术等专业知识，特别是在工艺技术应用、催化剂使用性能及合理选择、操作技术等方面进行了重点论述。同

时，对国内外加氢裂化技术的最新进展及时披露。

可以预期，当多年从事加氢技术工作的人士浏览本书时，不仅可以随时查阅需要的相关论述和各种数据，为您所从事的专业工作辅佐助力。同时，您也许会惊喜地发现，书中论述的技术成就也有您做出的努力和贡献。

对于初次涉及这一领域的工程技术人员，您将从书中得到比较丰富的技术知识，它将成为您在今后加氢技术工作中的财富，为提升您的工作业绩添砖加瓦。作为本书的编者和作者，我们将为此感到欣慰和鼓舞。

恳切希望同行在阅读本书有所收获时，不吝指教本书在编写中存在的不足、疏漏和失误。

方向晨

二〇〇八年一月



# 目 录

( 00 )	.....	二
( 20 )	.....	三
( 40 )	.....	二
( 60 )	.....	一
( 80 )	.....	二
( 80 )	.....	三
<b>第一章 绪论</b>	.....	( 1 )
<b>第一节 背景和发展历程</b>	.....	( 2 )
一、国外的背景和发展历程	.....	( 3 )
二、国内的背景和发展历程	.....	( 9 )
<b>第二节 在炼油工业中的地位 and 作用</b>	.....	( 12 )
一、满足深度加工的需要	.....	( 13 )
二、满足加工含硫原油的需要	.....	( 15 )
三、满足生产清洁燃料的需要	.....	( 17 )
四、满足生产Ⅱ/Ⅲ类润滑油基础油的需要	.....	( 19 )
五、满足生产石油化工优质原料的需要	.....	( 21 )
<b>第三节 重大技术进展</b>	.....	( 24 )
一、催化剂	.....	( 24 )
二、工艺	.....	( 29 )
三、反应器和内构件	.....	( 41 )
<b>第四节 工业应用现状和前景</b>	.....	( 43 )
一、国外的现状和前景	.....	( 43 )
二、国内的现状和前景	.....	( 51 )
<b>参考文献</b>	.....	( 56 )
<b>第二章 加氢裂化中的化学反应</b>	.....	( 60 )
<b>第一节 正碳离子机理</b>	.....	( 60 )
一、在双功能催化剂上的反应历程	.....	( 60 )

二、正碳离子的生成与反应 .....	( 60 )
三、加氢功能和酸性功能匹配对反应的影响 .....	( 63 )
第二节 烷烃、烯烃的反应 .....	( 64 )
一、 $\beta$ 断裂 .....	( 65 )
二、异构化反应 .....	( 65 )
第三节 环烷烃和芳烃的反应 .....	( 68 )
一、单环化合物 .....	( 69 )
二、多环化合物 .....	( 74 )
第四节 非烃类的反应 .....	( 84 )
一、加氢脱硫反应 .....	( 84 )
二、加氢脱氮反应 .....	( 90 )
三、加氢脱金属反应 .....	( 96 )
四、其他反应 .....	( 100 )
参考文献 .....	( 104 )
<b>第三章 加氢裂化工艺过程</b> .....	( 106 )
第一节 加氢裂化的原料油 .....	( 106 )
一、减压馏分油(VGO)的性质 .....	( 106 )
二、焦化蜡油(CGO)的性质 .....	( 108 )
三、催化柴油和回炼油的性质 .....	( 108 )
四、脱沥青油(DAO)的性质 .....	( 109 )
五、加氢裂化对进料的要求 .....	( 109 )
第二节 加氢裂化的产品 .....	( 118 )
一、气体产品 .....	( 119 )
二、轻质产品 .....	( 120 )
三、中间馏分油 .....	( 123 )
四、加氢裂化尾油 .....	( 126 )
第三节 加氢裂化的工艺流程 .....	( 133 )
一、两段加氢裂化 .....	( 133 )

二、单段加氢裂化 .....	(134)
三、一段串联加氢裂化 .....	(134)
四、加氢裂化工艺过程的新进展 .....	(136)
第四节 中压加氢裂化及相关的加氢转化过程 .....	(155)
一、缓和加氢裂化(MHC) .....	(155)
二、中压加氢裂化(MPHC) .....	(157)
三、中压加氢改质(MHUG) .....	(159)
四、柴油的十六烷值改进技术(MCI) .....	(161)
五、加氢改质异构降凝(FHI)技术 .....	(164)
第五节 工艺参数的影响 .....	(168)
一、原料油 .....	(168)
二、氢气(补充氢) .....	(171)
三、操作压力 .....	(171)
四、氢油体积比 .....	(174)
五、体积空速 .....	(175)
六、反应温度 .....	(175)
参考文献 .....	(178)

#### 第四章 加氢裂化及其配套催化剂 .....

第一节 加氢裂化催化剂的组成 .....	(180)
一、基本组成 .....	(180)
二、载体 .....	(183)
三、加氢金属 .....	(210)
第二节 不同组分催化剂的特性 .....	(213)
一、贵金属与非贵金属 .....	(213)
二、催化剂中用的助剂 .....	(217)
三、无定形载体和含分子筛载体的特性 .....	(221)
第三节 加氢裂化催化剂的制备及表征 .....	(226)
一、加氢裂化催化剂基本制备流程 .....	(226)

二、催化剂性能表征及对反应的影响	(234)
(第四节 加氢裂化的配套催化剂	(244)
一、精制催化剂	(244)
二、后处理催化剂	(260)
(第五节 催化剂的发展趋势	(261)
一、新催化材料的开发是关键	(261)
二、新制备途径	(265)
(参考文献	(266)
<b>第五章 加氢裂化装置的操作技术</b>	(269)
(第一节 加氢裂化装置的开工	(270)
一、开工前的准备	(270)
二、加氢裂化装置的开工	(285)
(第二节 加氢裂化装置的正常操作	(301)
一、反应压力	(301)
二、反应温度	(304)
三、循环氢流率和补充氢	(306)
四、反应器平均反应温度与相关工艺参数的关系	(306)
(第三节 加氢裂化装置的正常停工	(314)
一、停工前的准备	(314)
二、正常停工	(314)
(第四节 催化剂的再生与卸出	(316)
一、催化剂的失活与再生	(316)
二、催化剂的卸出	(323)
三、催化剂的器外再生	(329)
(第五节 催化剂的器外硫化	(335)
一、器外硫化的优点	(335)
二、器外硫化的方法	(336)
三、器外硫化催化剂的开工	(340)

(第六节 安全操作与紧急情况处理 .....	(344)
(一、安全操作 .....	(344)
(二、紧急故障处理 .....	(346)
(参考文献 .....	(349)
<b>第六章 催化剂的选择 .....</b>	<b>(350)</b>
(第一节 催化剂的分类 .....	(350)
(一、按催化剂组分分类 .....	(350)
(二、按工艺过程及反应条件分类 .....	(351)
(三、按主要目的产品分类 .....	(351)
(第二节 根据不同目的产品选择催化剂 .....	(353)
(一、多产石脑油和催化重整原料 .....	(353)
(二、多产中间馏分油兼产部分石脑油 .....	(355)
三、最大限度生产中间馏分油产品 .....	(358)
四、生产裂解制乙烯原料 .....	(361)
五、生产润滑油基础油料 .....	(363)
(第三节 根据流程和反应条件选用催化剂 .....	(367)
一、高压加氢裂化催化剂 .....	(367)
二、中压加氢裂化催化剂 .....	(372)
(第四节 工业催化剂 .....	(376)
一、加氢裂化催化剂 .....	(376)
二、配套催化剂 .....	(419)
三、新研发的催化剂 .....	(426)
(参考文献 .....	(434)
<b>第七章 择形裂化和择形异构化 .....</b>	<b>(435)</b>
(第一节 概述 .....	(435)
一、定义和分类 .....	(435)
二、背景和发展历程 .....	(440)

(447)	第二节 择形裂化	(447)
(448)	一、反应机理	(448)
(452)	二、工艺流程和特点	(452)
(461)	三、催化剂	(461)
(467)	四、操作技术	(467)
(474)	五、工业应用现状和前景	(474)
(496)	第三节 择形异构化	(496)
(497)	一、反应机理	(497)
(500)	二、工艺流程、特点和操作条件	(500)
(509)	三、催化剂	(509)
(518)	四、操作技术及要求	(518)
(522)	五、工业应用现状和前景	(522)
(539)	参考文献	(539)
(328)	品气由谷酸同中气生类期大最	三
(391)	林取部心部种聚气生	四
(393)	林由由基由部气生	五
(397)	林分册田数科杀速安味部部部部	节二第
(397)	林分册田数科杀速安味部部部部	一
(375)	林分册田数科杀速安味部部部部	二
(378)	林分册田数科杀速安味部部部部	节四第
(379)	林分册田数科杀速安味部部部部	一
(419)	林分册田数科杀速安味部部部部	二
(459)	林分册田数科杀速安味部部部部	三
(484)	林分册田数科杀速安味部部部部	参考文献
(434)	林分册田数科杀速安味部部部部	第七节 择形异构化和择形裂化
(432)	林分册田数科杀速安味部部部部	第一节
(432)	林分册田数科杀速安味部部部部	一
(440)	林分册田数科杀速安味部部部部	二

# 第一章 绪 论

现代炼油技术中，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，包括馏分油加氢裂化(含加氢裂化生产润滑油料)、渣油加氢裂化和馏分油加氢脱蜡(择形裂化和择形异构化)。通常所说的“高压加氢裂化”是指反应压力在10.0MPa以上的加氢裂化工艺，“缓和与中压加氢裂化”是指反应压力在10.0MPa以下的加氢裂化工艺。

加氢裂化可以加工的原料范围宽，包括直馏汽油、柴油、减压蜡油、常压渣油、减压渣油以及其他二次加工过程得到的原料，如催化柴油、催化澄清油、焦化柴油、焦化蜡油和脱沥青油等；加氢裂化生产的产品品种多且质量好，通常可直接生产液化气、汽油、煤油、喷气燃料、柴油等清洁燃料和轻石脑油、重石脑油、尾油等优质石油化工原料。轻石脑油既可直接用于调合生产高辛烷值汽油，也可用于生产化工溶剂油，并可用作制氢和蒸汽裂解制乙烯原料。重石脑油芳烃潜含量高，硫、氮含量低，是催化重整生产高辛烷值汽油或轻芳烃的优质进料。尾油BMCi值低，是生产乙烯或高黏度指数润滑油基础油的优质原料。而且，加氢裂化技术还具有生产方案灵活和液体产品收率高等特点。因此，随着近年来实现生产过程清洁化、生产清洁燃料、加工含硫原油、增加轻质油收率、提高炼化一体化生产效益等形势的发展，加氢裂化技术受到越来越多的关注。加氢裂化催化剂更新换代、新工艺的开发和装置建设的步伐不断加快，装置投资和生产成本降低，用能水平提高，应用领域拓宽，在生产超清洁柴油组分的同时，能为催化裂化装置提供低硫、容易裂化的原料，也能为择形裂化/择形异构化生产API II/III类润滑油基础油提供低杂质含量、高黏度指数的原料油。业内专家认为，加氢裂化已成

为 21 世纪石油化工企业油、化、纤结合的核心工艺之一。

本世纪前五年，世界炼油企业原油一次加工能力仅增加 1.05%，而主要二次加工能力均有明显增长，其中蜡油转化装置加工能力增长幅度最大的是加氢裂化，达到 17.20%，占到世界原油总蒸馏能力的 5.72%。这期间，主要国家加氢裂化能力均有明显增长，如美国增长了 1.13%、日本提高了 9.0%、德国提高了 55.81% 等。我国 2000 年至 2004 年，原油一次加工能力增长 13.72%，加氢裂化总能力增长 41.76%。2004 ~ 2006 年的三年里，我国加氢裂化装置(包括加氢改质，未包括择形裂化和择形异构化)从 20 套增至 27 套，总加工能力从 22.71Mt/a 增至 31.81Mt/a，增长率超过 40%。目前，我国加氢裂化总能力占原油一次加工能力的比例已超过世界平均水平，但是和美国、加拿大、德国等国家相比尚有一定差距<sup>[1,2]</sup>。

## 第一节 背景和发展历程

现代加氢裂化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液化技术”，这种被称为古典加氢的技术采用三段工艺流程。第一段是煤糊的悬浮床高压(反应压力 70MPa)液相加氢，生产汽油、中间馏分油和重油，1926 年实现工业化；第二段是以硫化钨为催化剂的气相加氢，脱除中间馏分油的硫、氮化合物，1931 年首次工业应用；第三段是以硫化钨 - HF 活化白土为催化剂的加氢裂化，在压力 22MPa、温度 400 ~ 420℃、空速 0.64 h<sup>-1</sup>的条件下，将精制后的中间馏分油转化为汽油和柴油，1937 年工业应用。1942 年，采用硫化钨 - 硫化镍 - 氧化铝催化剂的加氢裂化技术实现工业化，完善了老式三段加氢技术的第三段，并在德国得到广泛应用。

第二次世界大战后，中东原油产量提高，采用高效分子筛的流化催化裂化技术得到发展，为转化重减压馏分油(HVGO)生产汽油提供了更经济的手段，使得人们对反应压力高、空速低、消耗氢气多的煤及焦油高压加氢生产液体燃料失去了兴趣，老式加



氢技术的发展几近停止。尽管如此，在加氢工艺与工程设计、催化剂配方设计和高压设备制造技术等方面，古典加氢都为现代加氢裂化技术的开发和应用奠定了基础。

### 一、国外的背景和发展历程

20世纪50年代中期，美国对汽油的需求量大幅增长，对柴油和燃料油的需求量下降，产品结构不能适应市场需求的变化。热裂化、催化裂化和延迟焦化等二次加工技术可以增加汽油产量，但汽油质量不能满足车用汽油高辛烷值的要求。因此，需要一种新的加工技术，把重质油品转化为轻质油品。在这种情况下，许多石油公司根据催化裂化催化剂的开发经验和德国煤焦油高压加氢生产汽柴油的经验，研究开发出馏分油固定床加氢裂化技术。1959年美国Chevron公司首先公布了Isocracking技术，1960年UOP公司公布了Lomax技术，接着Unocal公司宣布开发了Unicracking技术。随后，美国Gulf公司、荷英Shell公司、法国IFP、德国BASF公司和英国BP公司等相继宣布开发成功自己的加氢裂化技术。经过数十年的市场竞争和企业之间的联合、兼并、重组，目前国外主要有UOP、Chevron、IFP、Shell等公司拥有并对外转让成套专利技术；另外，还有Albemarle、Criterion、Haldor Topsoe、United Catalysts等主要的催化剂生产和供应商。

60年代初期，加氢裂化技术主要用于把AGO、CGO和LCO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。这时的加氢裂化装置都采用两段工艺，第一段用加氢处理催化剂对原料油进行脱硫、脱氮，然后进入第二段进行加氢裂化生产汽油。得到的轻汽油辛烷值高，直接用作汽油调合组分；芳烃潜含量高的重汽油进行催化重整，得到高收率的高辛烷值汽油和氢气。这种两段工艺和生产方案至今仍为美国一些炼油厂加氢裂化装置所采用。

60年代后期到70年代，催化裂化技术特别是提升管技术和分子筛催化剂的进展，使得催化裂化能够生产最大量高辛烷值汽