

加氢处理工艺与工程

李大东 主编



中國石化出版社

加氢处理工艺与工程

李大东 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书主要论述国内石油馏分加氢处理技术的工业实践和研究开发成果,并系统地总结了世界范围内加氢技术的重要知识和信息。内容包括加氢反应过程的化学、热力学、动力学、催化材料、催化剂、加氢处理工艺过程、装置设备、生产操作、环保及安全等方面。是一部内容比较完整,实用性较强,反映了当代加氢技术最新成就和发展趋势,并具有较高理论水平和技术专著。

本书可供炼油/石化行业从事科研、设计、生产和管理的广大工程技术人员及高等院校有关专业师生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

加氢处理工艺与工程/李大东主编.
—北京:中国石化出版社,2004
ISBN 7-80164-665-7

I. 加… II. 李… III. 催化加氢 IV. TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 128349 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

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 89.5 印张 2288 千字

2004 年 12 月第 1 版 2004 年 12 月第 1 次印刷

定价:325.00 元

序

石油是全球最重要的能源，是战略性物资，也是石化工业最重要的原料，是实现一个国家现代化和城市化必不可少的资源。燃料油品是炼油加工最重要的产品，也是交通运输的最主要动力。目前，全世界炼油厂每年的原油加工能力已超过40亿吨，是最大的加工行业；我国炼油厂每年的原油加工能力已达到3亿吨，居世界第二位。据预测，至少在21世纪前50年，石油仍将是世界的主要能源之一。全球的炼油/石化工业仍将处于不断发展的态势。随着可持续发展要求越来越高，人们期望炼油工业进行清洁生产，生产环境友好产品。催化加氢是当代最重要的原油加工技术之一，也是最重要的清洁生产工艺之一，它可加工从气体直至渣油的任何原料。在全世界炼油工业中加氢装置的加工能力约占原油蒸馏能力的50%以上，远高于其他任何一种原油加工装置的能力。另外，加氢是生产清洁运输燃料、环境友好油品的最重要手段，是精制油品或油料、提高其使用或加工性能的主要方法，是油化结合、生产化工原料的重要技术，是将渣油和重质原油转化为高价值产品的有效途径。21世纪，随着高硫高酸原油生产比例越来越大，高低硫原油价差越来越大，国内外炼油工业面临加工含硫原油、重质、劣质原油，以及生产清洁运输燃料的形势十分严峻，迎接这一严峻挑战的重要措施之一，就是继续大力发展和广泛应用加氢技术。为适应这一形势的需要，促进国内炼油/石化工业的发展，组织国内有关专家精心编写出版《加氢处理工艺与工程》技术专著是很必要、很适时的。

该专著以国内加氢处理技术的工业实践和研究开发成果为基础，系统地总结了世界范围内催化加氢技术的重要知识和信息，内容相当广泛。它不仅涉及催化理论、催化材料等一些应用基础理论问题，也详细地论述了催化加氢处理的工艺、工程以及生产操作方面的问题，还提供了许多重要的参考文献，基本上实现了编委会期望该专著应达到的目标，即实用性、完整性、先进性，具有较高的学术水平和实践性。相信该专著的出版对加氢科学技术的发展，以及国内更广泛地应用加氢技术会有一些的推动作用。

王基铭

二〇〇四年十二月

《加氢处理工艺与工程》

编 委 会

主 编 李大东

副主编 刘家明 姚国欣 卢人严 郭志雄

编 委 (按姓氏笔画排列)

方怡中 仇恩沧 石亚华 石玉林 刘士武

朱昌莹 孙丽丽 赵 怡 聂 红 黄大智

康小洪 谭经品

《加氢处理工艺与工程》撰稿人

第一章 姚国欣

第二章 李大东

第三章

第一节 谭经品 朱芳明
刘志坚 文建军

第二节 石亚华

第三节 聂红 王奎

第四节 王锦业

第五节 石亚华

第六节 毛以朝

第四章

第一节 郭志雄

第二、三节 石玉林 黄大智

第五章

第一节 齐艳华

第二节 王为华 卜锦海 叶向东

第三节 崔民利 张迎恺

第六章 黄大智 卢人严

第一节 卢人严 杨连栋

第二节 李明丰 胡云剑

第三节 高晓冬 卢人严

第四节 熊震霖 卢人严

第五节 卢人严 刘广元

第七章

第一节 朱昌莹

第二节 刘士武 陈伟业 陈艳冰

第八章 方怡中

第一节 方怡中

第二节 方怡中 戴文松 马婧

李文辉 王青川

第七节 康小洪

第八节 杨清河 康小洪

第九节 谭经品 肖俊平

第十节 康小洪

第十一、十二节 姚国欣

第十三节 左东华 聂红

第十四节 石亚华 卢人严

第四、五节 朱昌莹

第六节 朱敬镐 孙丽丽

第四节 李文辉 高一菱 张迎恺

陆文高 庄尔福

第五节 仇恩沧

第六节 郭庆洲

第七节 康小洪

第八节 王鲁强 康小洪

第九节 胡志海

第十节 戴立顺

第三节 刘士武 邹启光 陈伟业

第三节 王崇谦

第四节 方怡中

前 言

加氢处理是现代炼油工业中最重要的技术之一。据统计,在2004年初,世界各国炼油厂加氢处理装置的加工能力占其原油加工能力的比例已达49.2%,比催化裂化(占17.5%)、催化重整(占13.7%)、加氢裂化(占5.6%)、焦化(占5.1%)的加工能力都大得多。在世界炼油工业发达的国家,加氢处理装置加工能力占原油加工能力的比例更大,例如,在美国占72.7%,在日本占92.2%。预计在今后3~5年间,将是世界各国加氢技术发展和工业应用增长最快的时期,主要原因是发达国家清洁燃料生产要向超清洁燃料转变,同时要进一步提高环保水平,而发展中国家要加快清洁燃料生产并逐步与国际接轨。

我国早在20世纪50年代初就开始加氢处理技术的研发工作,并在页岩油加工过程中得到应用。在以后的各个时期国内加氢处理技术的开发和工业应用都得到了较快的发展。到目前为止,我国已经拥有自主知识产权的成套加氢处理技术,包括各种直馏/二次加工轻重馏分油的加氢处理、润滑油料的加氢处理(裂化)——催化脱蜡/异构脱蜡、石蜡/微晶蜡/凡士林的加氢处理、渣油加氢处理等的工艺、催化剂和工程技术,其中大多数都已经工业应用。国内加氢处理技术的研发工作已基本上与世界发达国家保持同步。

经过50多年的发展和工业应用,国内外在加氢处理技术开发和工业应用方面都积累了丰富的知识和经验。为适应21世纪国内炼油/石化工业的发展形势,满足广大工程技术人员的需求,有必要将这些知识和信息进行一次较全面的整理和总结,因此在集团公司领导的倡导下,中国石化出版社决定组织专家撰写并出版《加氢处理工艺与工程》专著。

编著本书的基本目标是,希望它能成为一部高水平的技术专著,在一定程度上也有工具书和手册的功能,在内容上要具有如下特点。

(1) 实用性——对炼油/石化行业从事科研、设计、生产和管理的广大人员及高等院校有关专业师生应有较大的实用价值;要向读者提供有关加氢方面的工业数据,科学、实用、先进的计算方法和研究方法,同时还要提供相关问题的重要文献。

(2) 完整性——内容以加氢处理技术为主,同时涉及重要的相关方面,包括加氢反应过程的化学、热力学、动力学、催化剂、催化材料、加氢工艺过程、

装置设备、生产操作、安全、环保等方面。

(3) 先进性——要充分反映当前国内外最新科学技术成就以及发展趋向。

(4) 较高的学术水平——对于重要的理论，要尽量结合实际深入浅出地论述，达到较高的水平。

为达到上述目标，本专著在内容选择上以国内加氢处理技术的工业实践和研究成果为基础，同时也系统地总结了世界范围内有关催化加氢技术的重要知识和信息。

参加本专著总体策划、内容设计、拟定提纲、撰写、审查和编辑加工的有中国石化石油化工科学研究院、中国石化工程建设公司、中国石化长岭炼化公司、中国石化广州石化总厂以及中国石化出版社的数十位专家学者。其中李大东负责领导全书的编著及终稿审定；刘家明负责领导第四、五、八章的编著及文稿审查；姚国欣、卢人严、黄大智负责具体组织全书编著工作的进行、起草编写提纲、审改文稿；郭志雄负责组织第四、五、八章的编著工作及文稿审查；石亚华、谭经品负责组织第三章的编著工作；刘士武负责组织第七章的编著工作；赵怡负责组织本专著的编辑加工、出版。

本书在编写出版过程中，得到中国石化股份公司科技开发部、中国石化石油化工科学研究院、中国石化工程建设公司、中国石化长岭炼化公司、中国石化广州石化总厂及中国石化出版社等有关部门和单位的大力支持和帮助，在此一并表示衷心感谢。

由于《加氢处理工艺与工程》涉及的技术领域较宽，理论和应用的内容很多，虽然经过多次修改，但由于多数作者都在一线工作，时间有限、水平有限，因此疏漏、错误和不妥之处在所难免，敬请广大读者赐教。

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 加氢技术在炼油工业中的地位和作用	(1)
一、油品需求结构向轻质化转变, 深度加工需要同步发展加氢技术	(1)
二、炼厂加工含硫原油和重质原油的比例逐年增大, 不大量采用加氢技术已经 无法满足生产需要	(3)
三、清洁燃料和Ⅱ/Ⅲ类润滑油基础油的推广应用, 使加氢技术的发展和在 炼厂的应用进入一个新阶段	(4)
四、加氢技术发展和工业应用增长速度会越来越快	(4)
第二节 馏分油加氢处理技术	(6)
一、开发背景和发展历程	(7)
二、重要技术进展	(12)
三、工业应用现状和前景	(20)
第三节 馏分油加氢裂化技术	(25)
一、背景和发展历程	(26)
二、重要技术进展	(30)
三、工业应用现状和前景	(37)
第四节 馏分油加氢脱蜡技术	(40)
一、背景和发展历程	(40)
二、重要技术进展	(45)
三、工业应用的现状和前景	(57)
第五节 渣油加氢技术	(62)
一、背景和发展历程	(63)
二、重要技术进展	(68)
三、工业应用现状	(77)
四、技术开发和工业应用发展预测	(83)
第二章 加氢反应过程的化学	(87)
第一节 石油中的非烃类化合物类型及分布	(87)
一、硫化物	(87)
二、氮化物	(89)
三、氧化物	(91)

四、金属组分	(92)
第二节 加氢处理反应过程的化学	(93)
一、加氢脱硫	(93)
二、加氢脱氮	(101)
三、加氢脱氧	(112)
四、芳烃加氢饱和	(119)
五、烯烃加氢	(129)
六、渣油加氢处理	(130)
第三节 加氢裂化反应过程的化学	(159)
一、烷烃及烯烃的反应	(160)
二、环烷烃的反应	(160)
三、芳烃的反应	(161)
四、馏分油加氢裂化反应动力学	(163)
第三章 加氢催化剂	(170)
第一节 加氢处理催化剂载体	(170)
一、载体的作用、分类及选择	(170)
二、以 Al_2O_3 为主要成分的载体	(181)
三、其他载体	(199)
第二节 馏分油加氢处理催化剂	(238)
一、馏分油加氢处理的化学反应对催化剂性能的要求	(238)
二、馏分油加氢处理催化剂的性质与反应活性的关系	(252)
三、工业加氢处理催化剂	(277)
四、加氢处理催化剂的发展与未来	(292)
第三节 芳烃饱和催化剂	(300)
一、柴油加氢精制过程中芳烃的变化及对油品性质的影响	(301)
二、油品中芳烃加氢的动力学和热力学	(303)
三、芳烃加氢催化剂	(304)
第四节 双烯(炔)烃选择性加氢催化剂	(317)
一、反应热力学和动力学分析	(318)
二、双烯(炔)烃选择性加氢催化剂的组成和性质	(324)
三、工业催化剂及其使用性能	(329)
四、选择性加氢催化剂的发展趋势	(340)
第五节 渣油加氢催化剂	(343)
一、固定床渣油加氢反应对催化剂性能的要求	(343)

二、固定床渣油加氢催化剂的特性	(351)
三、渣油沸腾床(膨胀床)加氢催化剂	(366)
四、渣油悬浮床(浆液床)加氢催化剂	(367)
五、渣油加氢处理催化剂的发展趋势	(368)
第六节 加氢裂化催化剂	(370)
一、加氢裂化催化剂的基本组成和性质	(371)
二、加氢裂化催化剂的制备	(380)
三、工业加氢裂化催化剂	(385)
第七节 择形催化脱蜡催化剂	(390)
一、择形催化裂化脱蜡催化剂	(390)
二、择形催化异构脱蜡催化剂	(408)
第八节 加氢过程辅助催化剂	(436)
一、加氢保护剂	(436)
二、活性支撑剂	(449)
第九节 加氢处理催化剂的工业生产	(451)
一、催化剂生产的主要方法	(452)
二、催化剂的成型技术	(469)
三、工业加氢处理催化剂生产方法实例	(475)
第十节 催化剂的活化及再生	(478)
一、催化剂的活化	(478)
二、催化剂的再生	(492)
第十一节 废加氢催化剂的处理和利用	(511)
一、废加氢催化剂的危害性和相关的管理法规	(511)
二、非贵金属废加氢催化剂的填埋处理	(513)
三、非贵金属废加氢催化剂的金属回收	(514)
四、非贵金属废加氢催化剂的复活和再用	(516)
五、利用非贵金属废加氢催化剂作原料生产其他产品	(518)
六、贵金属废加氢催化剂的贵金属回收	(519)
第十二节 固定床加氢反应器的催化剂装卸技术	(522)
一、催化剂装填技术	(523)
二、催化剂卸出技术	(527)
第十三节 加氢处理催化剂的结构及活性相模型	(530)
一、负载型催化剂的表面物种和表面结构	(531)
二、负载型催化剂中金属组分的作用	(537)

三、加氢处理催化剂活性相模型	(543)
四、加氢处理催化剂中存在不同类型的活性中心	(547)
五、催化剂结构与反应活性的关联	(547)
第十四节 催化剂的表征及测试	(562)
第四章 加氢过程的工艺因素	(566)
第一节 加氢装置的工艺流程	(566)
一、加氢过程在炼油厂总工艺流程的位置	(566)
二、催化加氢装置的工艺流程	(569)
三、全氢型润滑油生产流程的串联组合和加氢装置的联合	(597)
第二节 加氢装置开工、停工和催化剂再生操作	(601)
一、前期准备工作	(601)
二、催化剂装填及预硫化	(605)
三、切换原料和初活钝化	(618)
四、停工及重新开工	(619)
五、加氢催化剂器内氧化再生	(620)
第三节 加氢过程的主要影响因素	(626)
一、原料油及其影响	(626)
二、氢气及其影响	(637)
三、反应器温度	(641)
四、冷氢的控制	(648)
五、进料量和空速	(648)
六、加氢转化率	(650)
七、氢分压和压降	(651)
八、氢油比	(657)
九、气相环境的影响	(658)
十、冷凝水的注入	(661)
第四节 热平衡	(665)
一、反应热计算	(666)
二、反应热的排除	(670)
第五节 氢耗量	(676)
一、耗氢的分类及影响耗氢的因素	(676)
二、耗氢量的计算	(678)
第六节 高压下氢/油气液平衡计算	(679)
一、Chao-Seader 法计算高压气-液平衡	(681)

二、状态方程法计算气-液平衡	(684)
三、高压氢/油气液相平衡的手算方法	(687)
四、计算示例	(696)
五、应用 ASPEN PLUS 和 PROII 进行气、液相平衡模拟计算	(699)
第五章 加氢工程和设备	(724)
第一节 加氢处理反应动力学模型及其应用	(724)
一、馏分油加氢脱硫(HDS)反应动力学模型	(724)
二、馏分油加氢脱氮(HDN)反应动力学模型	(742)
三、馏分油加氢脱芳(HDA)反应动力学模型	(748)
四、馏分油加氢脱色反应动力学模型	(753)
五、催化剂失活和再生反应动力学模型	(755)
六、加氢处理工艺过程关联式	(759)
七、馏分油详细组成的表征方法	(760)
八、加氢反应动力学研究的应用	(761)
第二节 加氢装置的主要控制	(769)
一、简述	(769)
二、加氢装置的控制方案	(769)
三、加氢装置主要安全连锁控制	(782)
四、加氢装置的安全监控	(786)
五、加氢处理及加氢裂化装置的先进控制	(787)
六、常用国内外规范	(791)
第三节 加氢反应器	(793)
一、固定床反应器	(793)
二、沸腾床反应器	(804)
三、渣油加氢中的其他类型反应器	(804)
第四节 其他设备	(806)
一、加热炉	(806)
二、高压换热器	(811)
三、高压空冷器	(819)
四、高压分离器	(823)
五、压缩机和泵	(824)
六、高压管道	(841)
第五节 加氢装置设备的腐蚀与选材	(857)
一、高温氢腐蚀	(857)

二、氢脆	(872)
三、硫化氢腐蚀	(876)
四、湿硫化氢腐蚀	(877)
第六章 加氢处理工艺过程	(887)
第一节 轻烃馏分的加氢处理	(887)
一、烷基化原料的选择性加氢处理	(888)
二、炼厂干气加氢处理作制氢原料	(906)
第二节 汽油馏分加氢处理	(917)
一、催化裂化汽油馏分的加氢处理	(918)
二、重整原料的加氢精制	(937)
三、裂解汽油加氢	(940)
四、焦化汽油加氢	(946)
五、汽油加氢脱苯	(950)
第三节 煤、柴油馏分加氢处理	(954)
一、煤油馏分加氢处理	(955)
二、柴油馏分加氢处理	(962)
第四节 重馏分油加氢处理	(992)
一、FCC 原料油加氢处理的作用	(993)
二、工艺过程及影响因素	(999)
三、FCC 重馏分原料油加氢处理技术及其工业应用	(1009)
第五节 润滑油加氢处理	(1016)
一、概述	(1016)
二、润滑油加氢补充精制	(1022)
三、缓和加氢预处理	(1033)
四、润滑油加氢处理工艺	(1037)
第六节 白油、蜡加氢精制	(1048)
一、白油加氢精制	(1048)
二、蜡加氢精制	(1053)
第七节 催化脱蜡	(1059)
一、化学原理	(1061)
二、催化脱蜡工艺和催化剂	(1063)
三、工业技术及应用	(1070)
四、催化脱蜡与其他工艺的组合	(1075)
五、催化脱蜡技术的前景	(1078)

第八节 异构脱蜡	(1079)
一、异构脱蜡的作用和地位	(1079)
二、异构脱蜡的化学原理	(1081)
三、影响因素	(1081)
四、异构脱蜡工业技术及应用	(1085)
第九节 加氢裂化	(1092)
一、化学原理	(1094)
二、加氢裂化工艺过程及影响因素	(1095)
三、加氢裂化工业技术及应用	(1107)
第十节 渣油加氢	(1133)
一、渣油原料特点及渣油加氢主要反应	(1134)
二、渣油加氢过程的工艺类型	(1138)
三、渣油加氢操作主要影响因素	(1144)
四、工业渣油加氢技术	(1149)
五、渣油加氢与其他工艺组合应用技术	(1167)
第七章 加氢过程的能耗、环境保护、安全和卫生	(1179)
第一节 催化加氢过程的能耗	(1179)
一、概述	(1179)
二、催化加氢过程的能耗	(1180)
三、影响能耗的主要因素	(1182)
第二节 加氢装置的环境保护	(1187)
一、加氢处理在炼油清洁生产中的作用	(1187)
二、加氢装置的污染物及排放	(1188)
三、与加氢装置相关的污染治理技术	(1191)
第三节 安全和卫生	(1212)
一、加氢工艺过程的危险性	(1212)
二、事故防范	(1229)
第八章 制氢	(1245)
第一节 炼油厂对氢气的需求及氢气来源	(1245)
一、氢气在炼油厂生产中的地位和作用	(1245)
二、氢气来源分析和炼油厂氢气平衡	(1246)
三、制氢工艺及选择	(1248)
四、国内外制氢技术的发展、工业应用现状及发展动向	(1251)
第二节 轻烃蒸汽转化制氢	(1257)
一、原料及预处理	(1257)
二、烃-蒸汽转化	(1279)
三、CO 变换	(1327)
四、脱碳	(1342)

五、甲烷化	(1349)
六、PSA 净化工艺	(1351)
七、转化炉	(1364)
八、能量利用	(1372)
第三节 渣油部分氧化制氢	(1376)
一、部分氧化法制氢的特点和在炼厂的应用	(1376)
二、渣油部分氧化制氢的工艺过程	(1377)
三、渣油造气工艺	(1380)
四、粗合成气洗涤和炭黑回收	(1383)
五、酸性气脱除	(1384)
六、气化和联合循环一体化的特点和在炼厂的应用	(1386)
七、IGCC 典型工业装置实例	(1388)
第四节 低浓度氢气的回收利用	(1391)
一、炼厂低浓度氢气的资源和回收利用现状	(1391)
二、深冷分离氢气提浓技术	(1392)
三、膜分离氢气提浓技术	(1393)
四、PSA 氢气提浓技术	(1399)
五、膜分离、变压吸附与深冷分离氢气提浓工艺的技术经济比较	(1401)
六、三种氢提浓工艺与制氢装置的优化组合	(1405)

contents

Chapter 1 Introduction

- § 1.1 Role of hydroprocessing in oil refining
 - Trends of product structure toward light
 - More heavy and sour crude oil processed
 - More clean fuel and high quality base oil needed
 - Application of hydroprocessing continuously expanded
- § 1.2 Distillate hydrotreating technology
 - Background and historical evolution
 - Important advances in technology
 - Actualities and perspective
- § 1.3 Distillate hydrocracking technology
 - Background and historical evolution
 - Important advances in technology
 - Actualities and perspective
- § 1.4 Distillate hydrodewaxing technology
 - Background and historical evolution
 - Important advances in technology
 - Actualities and perspective
- § 1.5 Residue hydroprocessing technology
 - Background and historical evolution
 - Important advances in technology
 - Actualities of application
 - Technology development and perspective on commercialization

Chapter 2 Chemistry in hydroprocessing

- § 2.1 Types and distribution of heteroatom containing compounds in petroleum
 - Sulfur containing compounds
 - Nitrogen containing compounds
 - Oxygen containing compounds
 - Metal containing compounds
- § 2.2 Chemistry in hydrotreating
 - Hydrodesulfurization
 - Hydrodenitrogenation
 - Hydrodeoxygenation
 - Aromatics saturation
 - Olefin hydrogenation