



炼油装置操作指南丛书

加氢裂化装置

操作指南

李立权 编著

中国石化出版社

炼油装置操作指南丛书

加氢裂化装置操作指南

李立权 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书全面介绍了加氢裂化的基本知识,详述了加氢裂化工艺过程,对加氢裂化所涉及的实际问题进行了详细分析。全书涵盖加氢裂化的发展状况、原料和产品、催化剂和化学反应、工艺流程、操作调节、主要设备及防护、开停工操作、安全、事故分析与处理等内容。

本书理论与实际相结合,对生产装置操作、维护及事故处理有一定指导作用,可供炼油行业从事科研、教育、设计、生产及管理的人士阅读和参考,并可作为操作工人和技术人员的培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

加氢裂化装置操作指南/李立权编著.
—北京:中国石化出版社,2005
(炼油装置操作指南丛书)
ISBN 7-80164-760-2

I.加… II.李… III.石油炼制-加氢裂化-指南
IV.TE624.4-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 046384 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

河北天普润印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 23 印张 562 千字
2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月第 1 次印刷

定价:56.00 元

前 言

加氢裂化技术集炼油技术、高压技术和催化技术于一体，是重质馏分油深度加工的主要工艺之一。据美国《世界炼油》杂志报道，世界原油平均°API 将由 2000 年的 32.5 降低到 2010 年的 32.4 及 2015 年的 32.3，平均硫含量由 2000 年的 1.14% 提高到 2010 年的 1.19% 及 2015 年的 1.25%，一般的原油加工手段已难以适应这种变化；国民经济的发展和人员生活水平的不断提高，环保法规的日益严格，炼油企业产品结构调整、清洁化生产的同时生产环境友好产品，企业利润的最大化，炼化一体化，含硫原油加工等都加快了加氢裂化技术的进步和发展。据不完全统计，截至 2004 年底，中国石油及合资公司各企业在建、规划建设中的加氢裂化装置约 9 套，中国石化及合资公司约 15 套，中国海洋石油约 2 套，神华集团约 2 套。

加氢裂化装置处于高温、高压、临氢、易燃、易爆、有毒介质操作环境，操作复杂，危险因素多，其强放热效应可能使反应变得不可控制；工艺物流中的氢气具有强爆炸危险性和穿透性；脱硫反应产生的 H_2S 为有毒气体；高压串低压可能引起低压系统爆炸；高温高压设备设计、制造产生的问题，可能引起火灾或爆炸；管线、阀门、仪表的泄漏可能产生严重的后果；设计方案的不合理、生产管理中的问题均可能引发事故。

加氢裂化装置是炼油装置中爆炸和火灾危险性最高的甲类装置，为了装置能够安全、平稳、长周期地运转，所有管理人员和操作人员都应懂得加氢裂化技术现状、工艺过程化学反应原理、催化剂特性、操作参数的影响、开停工的步骤及注意事项，紧急停工及事故处理、主要设备特性、人身及设备保护的要求、安全规则及安全措施等。在加氢裂化技术快速发展的进程中，缺少一部将设计与生产相结合，从理论上说明设计意图，并将设计意图贯彻到生产中，全面提高设计、生产、管理水平的专著，使我国加氢裂化装置操作管理水平更进进一步。

《加氢裂化装置操作指南》为炼油装置操作指南丛书之一，内容包括：加氢技术发展简介、原料和产品、催化剂及化学反应原理、化学氢耗和反应热、操作参数的影响、开工准备、开工程序、正常操作程序、自动控制及安全联锁、工艺流程、正常停工、紧急停工及事故处理、催化剂硫化钝化与再生、中和清

洗、安全规则及安全措施等。

本书以典型的加氢裂化工艺流程为例，与各企业的加氢裂化工艺流程不一定完全对应，不能完全替代装置岗位操作法。各企业需依据本操作指南推荐的操作程序和有关规定，编制详细的操作规程。

本书编写过程中，得到了炼油企业界的许多同仁、洛阳石化工程公司同事及中国石化出版社的支持和帮助，在此一并表示感谢！

编者

目 录

第一章 概述.....	(1)
1.1 加氢技术的定义、任务和发展	(1)
1.2 加氢技术分类	(2)
1.3 高压定义	(3)
1.4 三大加氢过程	(4)
1.5 加氢裂化技术发展的历史机遇	(15)
参考文献.....	(17)
第二章 进料及产品.....	(19)
2.1 概述	(19)
2.2 原料油	(20)
2.3 补充氢	(31)
2.4 补充水	(32)
2.5 低分子烃	(32)
2.6 轻馏分油	(33)
2.7 中馏分油	(35)
2.8 润滑油基础油	(37)
2.9 未转化油作乙烯料	(38)
参考文献.....	(42)
第三章 催化剂	(44)
3.1 保护剂	(44)
3.2 加氢精制剂	(48)
3.3 加氢裂化剂	(51)
3.4 加氢裂化催化剂的分类	(57)
参考文献.....	(59)
第四章 氢耗.....	(60)
4.1 化学氢耗	(60)
4.2 溶解氢耗	(65)
4.3 泄漏氢耗	(68)
4.4 排放氢耗	(69)

第五章 操作参数及影响因素	(70)
5.1 反应温度	(70)
5.2 反应压力	(78)
5.3 空间速度	(87)
5.4 氢油体积比(气油体积比)	(90)
参考文献	(92)
第六章 工艺流程	(95)
6.1 概述	(95)
6.2 工艺流程的类型	(95)
6.3 影响工艺流程的因素	(102)
6.4 工艺流程组成	(105)
6.5 工艺流程方案	(112)
参考文献	(125)
第七章 检查、吹扫、液压试验、单机试运、烘炉	(126)
7.1 概述	(126)
7.2 压力试验	(132)
7.3 吹扫、冲洗	(135)
7.4 单机、单泵试运	(138)
7.5 水联运	(140)
7.6 加热炉烘干	(141)
参考文献	(144)
第八章 气密、干燥、油运	(146)
8.1 N ₂ 气密	(146)
8.2 高压部分进油前的开工准备	(149)
8.3 油运	(157)
参考文献	(160)
第九章 反应器内填充物装卸	(161)
9.1 反应器内填充物装填概述	(161)
9.2 填充物装填	(163)
9.3 填充物卸出	(171)
参考文献	(176)

第十章 催化剂硫化、活化和还原	(177)
10.1 概述	(177)
10.2 催化剂硫化条件	(178)
10.3 催化剂干燥	(182)
10.4 催化剂硫化	(183)
10.5 催化剂活化	(186)
10.6 催化剂还原	(189)
参考文献	(189)
第十一章 催化剂钝化及切换进料	(190)
11.1 催化剂钝化	(190)
11.2 切换进料	(196)
参考文献	(202)
第十二章 设计和操作参数与正常操作	(203)
12.1 概述	(203)
12.2 典型工艺设计参数和操作参数	(204)
12.3 典型设备设计参数和操作参数	(208)
12.4 正常操作调节	(212)
参考文献	(218)
第十三章 正常停工	(219)
13.1 停工前准备工作及检查	(219)
13.2 正常停工程序	(221)
13.3 停工后检查	(233)
参考文献	(239)
第十四章 自动控制及安全联锁	(240)
14.1 概述	(240)
14.2 压力控制、压差测量和控制	(241)
14.3 温度控制	(245)
14.4 流量控制	(247)
14.5 液位控制	(250)
14.6 安全联锁	(252)
参考文献	(256)

.....

第十五章 紧急停工及事故处理	(257)
15.1 概述	(257)
15.2 生产操作故障	(258)
15.3 设备故障	(263)
15.4 公用工程故障	(272)
15.5 紧急停工事故实例	(277)
参考文献	(278)
第十六章 催化剂失活和再生	(279)
16.1 概述	(279)
16.2 催化剂失活	(280)
16.3 催化剂再生	(288)
参考文献	(307)
第十七章 中和清洗	(309)
17.1 概述	(309)
17.2 中和清洗的目的和原理	(312)
17.3 中和清洗的范围	(312)
17.4 中和清洗液配制	(313)
17.5 中和清洗前的准备工作	(314)
17.6 中和清洗注意事项	(316)
参考文献	(319)
第十八章 设备损伤及防护	(320)
18.1 概述	(320)
18.2 设备损伤及防护	(324)
参考文献	(333)
第十九章 安全	(335)
19.1 加氢裂化装置事故分析	(335)
19.2 国内外加氢裂化装置安全设计进展	(336)
19.3 加氢裂化装置安全设计	(337)
19.4 加氢裂化装置开工安全事项	(339)
19.5 加氢裂化装置正常生产安全事项	(341)
19.6 加氢裂化装置停工安全事项	(342)
19.7 加氢裂化装置安全性分析	(343)
参考文献	(357)

第一章 概 述

1.1 加氢技术的定义、任务和发展

加氢技术是指原料在氢压和催化剂条件下,通过加氢反应和(或)加氢裂化反应达到产品要求的一类工艺技术总称^[5,12]。它的特点:一是必须有催化剂,因此,以氢作为稀释剂用于生产乙烯、丙烯的加氢裂解不属于此列^[13,14];二是必须以加氢反应为主,故以脱氢反应为主的催化重整亦不归属加氢技术。

一般来说,反应温度在 600℃ 以上所进行的过程称为裂解;应用温度在 600℃ 以下所进行的过程则称为裂化。由于石油炼制工业中加氢过程的最高反应温度约 500℃,所以人们以加氢裂化相称,而石油化学工业反应温度一般 800~900℃,人们称为加氢裂解^[14]。

加氢技术的主要任务是改变原料化学组成、脱除杂质、改善产品质量、油(馏分油、渣油及页岩油)及煤的轻质化。

18 世纪 70 年代, Berthelot 用新生态氢气在高氢压、260℃ 下转化烟煤为可馏出油品,突破了煤和石油的天然界限。

1910~1913 年, Bergius 在 Berthelot 工作的基础上,在高氢压及高温下,用分子氢转化石油重油或煤为氢饱和的气体和馏分油,实现用高压加氢解决煤炭或石油氢含量的不足。

1924 年巴地茹苯胺和碱制造公司发明:抗硫催化剂,将加工流程划分为液相加氢及气相加氢两大阶段,打开了加氢过程工业化的大门。

1926 年,德国为了从本国煤中稳定地获取液体燃料,实现了煤糊悬浮床液相加氢的工业化,生产汽油、中馏分油和重油;1931 年,以硫化钨为催化剂的气相加氢工业化,脱除了中馏分油中的硫、氮化合物;1937 年,以硫化钨-HF 活化白土为催化剂,在压力 22 MPa、温度 400~420℃、空速 0.64h⁻¹条件下,将精制后的中馏分油转化为汽油和柴油的加氢裂化技术的工业化,构成了完整的老式三段加氢技术;1942 年,采用硫化钨-硫化镍-氧化铝催化剂的加氢裂化技术的工业化,完善了三段加氢技术的第三段,并在德国得到广泛的利用。仅第二次世界大战期间,在德国本土及捷克建设了 12 个加氢工厂,年生产能力 4.0Mt·a⁻¹,生产的大量航空燃料,成为希特勒侵略战争的重要物资。

这一时期的加氢称为古典加氢^[2,5]。

第二次世界大战后,由于中东原油的大量开采,新的更为经济的、采用高效分子筛催化剂的流化催化裂化技术的应用以及经济效益因素等原因,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,导致了煤及焦油加氢过程发展的停止。但是,在为了满足市场对高辛烷值汽油需求的情况下,催化重整得到极大发展,副产出大量氢气,为加氢技术工业应用的发展提供了新的机会。这一时期的新建装置主要为煤油、柴油二次加工的汽油、柴油、石蜡、润滑油基础油、催化裂化原料油的加氢处理或加氢精制等。

20 世纪 70 年代后期,优质喷气燃料和柴油的需求量逐年增加,而催化裂化产品质量

差、数量少，促进了加氢裂化在生产中间馏分油的同时兼顾生产汽油，所加工的原料也逐渐以减压馏分油为主。

到 20 世纪 80 年代，加氢裂化技术发展的趋势，除生产中间馏分油外，就是把富含烷烃的加氢裂化未转化油作催化裂化原料、生产乙烯的裂解原料或生产高粘度指数的润滑油基础油。

但是，在美国由于火车用蒸汽机由柴油机替代，天然气的广泛应用以及海上运输战争物资的大量减少，导致重质油过剩。加之发展催化裂化带来的劣质循环油，要求发展一种技术来转化这些大量的重的劣质油为市场急需的轻油，近代加氢裂化技术应运而生^[2,6]。

1959 年加利福尼亚研究公司(CRC)宣布发明异构裂化(ISOCRACKING)技术，并在加州美孚石油公司的里奇蒙炼油厂建立了 $0.048\text{Mt}\cdot\text{a}^{-1}$ 的两段工业试验装置^[5]。

1960 年环球油品公司(UOP)宣布发明最大轻油加氢裂化(LOMAX HYDROCRACKING)技术，并于 1961 年美国鲍威林石油公司的加州洛杉矶炼油厂建成了 $0.11\text{Mt}\cdot\text{a}^{-1}$ 的两段工业装置^[5]。

20 世纪 60 年代是加氢裂化工艺过程得到较大发展的时期，多采用两段工艺流程、贵金属无定型硅铝或非贵金属晶型硅铝载体催化剂，在较高压力下操作，以生产美国急需的汽油，并满足车用汽油提高辛烷值的要求^[2,6]。

我国^[2]1951 年恢复建设石油三厂，用加氢裂化生产汽油和灯油。相继开发建立了煤焦油悬浮床反应器液相加氢裂化及煤焦油、页岩油气相预加氢及加氢裂化；1959 年采用悬浮床反应器加工 $> 325^\circ\text{C}$ 煤焦油。

表 1-1 煤焦油加氢工业数据^[2]

催化剂	MoO ₃ /半焦		催化剂	MoO ₃ /半焦	
	高压	中压		930~990	1000
反应条件			氢油体积比/ $v\cdot v^{-1}$		
压力/MPa	20	7	催化剂加入量/%	0.5	
温度/ $^\circ\text{C}$	480~486	440~460	反应器入口固体/%	9.0	
空速/ h^{-1}	0.8	0.59	沥青转化率/%	84	55.9
循环氢纯度/%	70	68~70	重油转化率/%	58	36.6

在“飞机、炸弹加坦克”(喷气燃料、重石脑油加低凝柴油)任务的指导下，1966 年在大庆炼油厂建成投产 $0.4\text{Mt}\cdot\text{a}^{-1}$ 的加氢裂化装置，是世界上少数几个依靠自身力量开发加氢裂化技术，建设加氢裂化装置的国家之一^[2]。

到目前为止，新兴加氢裂化技术仍在不断出现，据不完全统计，截止到 2000 年，UOP 公司的 Unicracking 技术被 142 套装置使用，总加工能力 $145\text{Mt}\cdot\text{a}^{-1}$ ；Chevron 公司的 Isocracking 技术被 50 多套装置使用，总加工能力 $37.5\text{Mt}\cdot\text{a}^{-1}$ ；IFP 的加氢裂化技术被 40 多套装置使用，总加工能力 $50\text{Mt}\cdot\text{a}^{-1}$ ；Shell 的加氢裂化技术被 20 套装置和 12 套改造装置使用^[38]。

1.2 加氢技术分类

为了便于比较、评价和统一，很多组织、个人都试图对加氢技术进行分类，典型的几种分类方法为^[2]：

(1) 20 世纪 60 年代 API 组织对多个炼油厂调查后，将加氢过程划分为：

① 加氢处理(记为 HT - Hydrotreating)烃类在氢压和催化剂存在下，原料油的分子量不降

低、原料油分子重排程度很少的加氢过程；

② 加氢精制(记为 HF - Hydrorefining) 烃类在氢压和催化剂存在下, $\leq 10\%$ 的原料油转化为产品分子小于原料分子的加氢过程；

③ 加氢裂化(记为 HC - Hydrocracking) 烃类在氢压和催化剂存在下, $\geq 50\%$ 的原料油转化为产品分子小于原料分子的加氢过程。

④ 此分类方法存在的问题: 加氢处理和加氢精制之间没有明确的分界线; 大于 10% 而小于 50% 的原料油转化为产品分子小于原料分子的加氢过程没有明确的定义; 由于多数加氢过程运转初期和运转末期转化率不同, 目前的分类没有规定运转状态。

(2) 有人在 Oil and Gas Journal(简写 OGJ) 进行过以“原料油特性 - 过程的苛刻程度”规定的统一命名^[2], 方法是:

① 原料油特性以 50% 沸点小于或大于 260℃ 作为基点划分: D—馏分油、R—渣油, 50% 沸点 < 260℃、H—50% 沸点 > 260℃;

② 过程的苛刻程度的主要指标是转化率: 0 ~ 100%。虽然, 可用压力、温度、催化剂等来表示, 但这些项目会随着技术的发展而变化。如:

HD - 85: 指原料油为 50% 沸点 > 260℃ 馏分油, 转化率 85% 的加氢裂化。

LD - 8: 指原料油为 50% 沸点 < 260℃ 馏分油, 转化率 8% 的加氢精制。

此分类方法存在的问题: 同一套加氢装置可加工不同的原料, 在原料变化时, 此分类也需调整, 因此, 一套装置可能会产生多个名称。

(3) IFP 的命名^[1]

① 加氢精制: 石油馏分中存在的硫化物、氮化物、氧化物和有机金属化合物分子的氢解和不饱和的烯烃或芳烃分子的加氢反应。在处理过程中, 待处理原料的平均分子量及烃类分子的骨架结构只有极小的变化, 所使用的催化剂为单功能催化剂。

② 加氢转化: 或多或少显著地改变烃类分子结构为目的的操作, 所使用的催化剂为双功能催化剂。

(4) OGJ 的最新命名^[3]

随着时代的变化和技术的进步, 分类的定义也在产生变化。1995 年以前, OGJ 在当年的“全球炼油调查”采用的分类说明中, 加氢裂化指 $\geq 50\%$ 的原料油转化为产品分子小于原料分子的加氢过程; 1999 年, OGJ 当年的“全球炼油调查”采用的分类说明中, 加氢裂化指 $\geq 10\%$ 的原料油转化为产品分子小于原料分子的加氢过程。此方法, 也是国内外目前通用的分类方法。

1.3 高压定义

不同的工艺过程有不同的数值, 即使同一工艺过程随着时间和技术的进步也有不同的数值。如:

(1) 40 年代煤和焦油的加氢过程, 常用压力为 32MPa, 也有的高达 70MPa, 60 年代重油加氢裂化使用的压力为 12 ~ 20MPa^[2]。

(2) 同一工艺过程中, 不同的专业对压力的定义也不同。

① 机械专业对压缩机的规定为^[4]: 0.2MPa < 排气压力 \leq 1.0MPa 定为低压, 1.0MPa < 排气压力 \leq 10.0MPa 定为中压, 10.0MPa < 排气压力 \leq 100.0MPa 定为高压, 排气压力 > 100.0MPa 则为超高压;

② 管道专业将：压力 $\leq 1.6\text{MPa}$ 定为低压， $1.6\text{MPa} < \text{排气压力} \leq 10.0\text{MPa}$ 定为中压， $10.0\text{MPa} < \text{排气压力} \leq 85.0\text{MPa}$ 定为高压，排气压力 $> 85.0\text{MPa}$ 则为超高压管道^[31]；

③ 热工专业将 1.0MPa 蒸汽定为低压蒸汽，将 3.5MPa 蒸汽定为中压蒸汽。

(3) 同一专业内部对压力的定义也不同^[11]。

① 物性计算中将处于饱和压力或不过分高于大气压的情况，称为低压；高于饱和压力或过分高于大气压的情况，且须进行压力校正时的压力就称为高压；

② 气液相平衡计算时低压 $< 0.2\text{MPa}$ ，中低压 $1.5 \sim 2.0\text{MPa}$ ， 5.5MPa 就已经是高压。

(4) 近年，OGJ 在统计加氢裂化装置数据时，把高压和中压界限定为 10MPa ，反应压力 $\geq 10\text{MPa}$ 为高压，反应压力 $< 10\text{MPa}$ 为中压^[3]。

(5) 国外几家公司对加氢裂化压力的划分见表 1-2。

表 1-2 加氢裂化压力的划分^[2-3,33,34]

条 件	IFP		UOP		MAKFing		OGJ
	氢分压/MPa	转化率/%	氢分压/MPa	转化率/%	总压/MPa	转化率/%	总压/MPa
高 压	> 9.5	50 ~ 100	> 10.3	> 50	10.3 ~ 20.6	70 ~ 100	> 10
中 压	5.5 ~ 9.5	40 ~ 70	7 ~ 10.3	40 ~ 50	6.9 ~ 10.3	20 ~ 70	< 10
缓 和	2 ~ 5.8	20 ~ 40	3.5 ~ 7	20 ~ 40			< 10

1.4 三大加氢过程

1.4.1 加氢处理^[1.2,5-7,15,34]

1) 石脑油加氢处理/石脑油预加氢处理

主要是降低硫、氮、氧等杂质和饱和烯烃，改进安定性，满足催化重整原料的要求和生产溶剂油。石脑油加氢处理/石脑油预加氢处理典型操作条件见表 1-3。

表 1-3 石脑油加氢处理/石脑油预加氢处理典型操作条件

条 件	直馏石脑油	直馏石脑油 + 30% 减粘石脑油	热裂化 + 催化裂化石脑油
氢分压/MPa	35 ~ 200℃ 0.5 ~ 1.3	35 ~ 200℃ ≥ 0.5	35 ~ 200℃ ≥ 1.5
反应温度/℃	300 ~ 380	300 ~ 380	300 ~ 380
空速/h ⁻¹	3 ~ 10	2 ~ 8	2 ~ 4
氢油体积比	40 ~ 300	100 ~ 300	200 ~ 350

2) 煤油加氢处理

(1) 灯用煤油加氢处理/芳烃饱和

主要是降低硫含量、脱除臭味，饱和部分芳烃以改善其燃烧性能，增加无烟火焰高度，减少灯芯上的积炭量。灯用煤油加氢处理/芳烃饱和典型操作条件见表 1-4。

表 1-4 灯用煤油加氢处理/芳烃饱和典型操作条件

氢分压/MPa	1.5 ~ 3.5	氢油体积比	50 ~ 150
反应温度/℃	280 ~ 360	氢耗/%	0.09 ~ 0.18
空速/h ⁻¹	3 ~ 5		

(2) 喷气燃料加氢处理/芳烃饱和

主要是降低硫、氮含量,以减少对设备元件的腐蚀和改善储存安全性,降低芳烃含量,以减少火焰辐射,从而减轻对机械零件的损害。操作条件见表 1-5。

喷气燃料加氢处理的反应条件取决于对芳烃饱和的程度。中压加氢裂化产生的不合格喷气燃料加氢处理时,一般采用骨架镍催化剂或贵金属催化剂。

表 1-5 喷气燃料加氢处理/芳烃饱和典型操作条件

氢分压/MPa	0.5~3.5	空速/h ⁻¹	1~5
反应温度/℃	180~280	氢油体积比	150~500

(3) 无味煤油加氢处理/芳烃饱和

主要是降低硫含量、氮含量、脱除臭味,饱和芳烃(一般要求芳烃含量<1%),产品的主要用途:家用杀虫剂。此过程的操作条件见表 1-6。

表 1-6 无味煤油加氢处理/芳烃饱和典型操作条件

氢分压/MPa	10~12	空速/h ⁻¹	0.5
反应温度/℃	280~360	氢油体积比	350~500

3) 润滑油加氢脱酸

当润滑油馏分酸值较高时,为了减轻糠醛精制装置腐蚀并提供优质糠醛精制原料,各线润滑油馏分均可加氢脱酸,降低酸值,减小色度。操作条件见表 1-7。

表 1-7 润滑油加氢脱酸典型操作条件

氢分压/MPa	2.5~3.0	空速/h ⁻¹	0.75~1.25
反应温度/℃	260~320	氢油体积比	350~500

4) 选择性加氢

(1) C₄ 选择性加氢

蒸汽裂解、催化裂化等装置产生的 C₄ 组分中含有 1,3-丁二烯、乙烯基乙炔等双烯烃、炔烃组分,用于生产高纯度的 HDPE、LLDPE 共聚单体 1-丁烯时,须将丁二烯及炔烃选择性脱除,否则达不到共聚单体的质量要求;用于生产烷基化原料时,须将丁二烯选择性脱除,减少酸耗,提高烷基化油的辛烷值,增加丁烷产率。C₄ 选择性加氢典型操作条件见表 1-8。

表 1-8 C₄ 选择性加氢典型操作条件

反应压力/MPa	1.4~2.0	空速/h ⁻¹	3~6
反应温度/℃	50~90	氢烃摩尔比	2.5~5

(2) C₅ 选择性加氢

催化裂化等装置产生的 C₅ 组分,双烯烃容易在醚化催化剂上聚合,并形成胶质,堵塞催化剂孔道,降低催化剂寿命,使产品呈黄色,并有气味,须将丁二烯选择性脱除。见表 1-9。

表 1-9 C₅ 选择性加氢典型操作条件

反应压力/MPa	1.4~2.0	空速/h ⁻¹	1~3
反应温度/℃	100~130	氢烃摩尔比	1~5

(3) 重整抽余油选择性加氢

选择性脱除重整抽余油中的烯烃和芳烃，可生产符合医药、化工、橡胶工业及食品等行业广泛使用的溶剂油。典型操作条件见表 1-10。

表 1-10 重整抽余油选择性加氢典型操作条件

反应压力/MPa	0.05 ~ 2.0	空速/h ⁻¹	1 ~ 4
反应温度/℃	160 ~ 200	氢油体积比	200 ~ 350

(4) 裂解汽油选择性加氢/裂解汽油两段选择性加氢

蒸汽裂解、催化裂解等装置产生的裂解汽油经一段选择性加氢，脱除双烯烃和烷基芳烃，可得到安定性良好的高辛烷值汽油。经两段选择性加氢，脱除单烯烃及硫、氮、氧等杂质后，可作为芳烃原料。见表 1-11。

表 1-11 裂解汽油选择性加氢/裂解汽油两段选择性加氢典型操作条件

条件	一段	二段	条件	一段	二段
氢分压/MPa	1.3 ~ 2.7	1.3 ~ 2.7	空速/h ⁻¹	2 ~ 4	1.5 ~ 3
反应温度/℃	80 ~ 180	300 ~ 370	氢油体积比	150 ~ 300	300 ~ 400

(5) 催化裂化(焦化)汽油选择性加氢/催化裂化(焦化)汽油两段选择性加氢

世界上大多数国家的车用汽油主要由催化裂化汽油组成，降低催化裂化汽油含硫量是降低成品汽油含硫量的关键。催化裂化汽油含硫量是催化裂化原料油中含硫量和硫类型的函数。

一般催化裂化汽油硫的分布：轻汽油(C₅ ~ 120℃)占催化汽油的 60%，含硫量占催化汽油含硫量的 15%；中汽油(120 ~ 175℃)占催化裂化汽油的 25%，含硫量占催化裂化汽油含硫量的 25%；重汽油(175 ~ 220℃)占催化裂化汽油的 15%，含硫量占催化裂化汽油含硫量的 60%。针对催化裂化汽油硫的分布情况，开发了降低硫含量的同时，减少氢耗和稀烃饱和，使汽油辛烷值的损失降到最低的一段和两段选择性加氢工艺，该工艺同样适用于焦化汽油选择性加氢。典型操作条件见表 1-12。

表 1-12 催化裂化(焦化)汽油选择性加氢/催化裂化(焦化)汽油两段选择性加氢典型操作条件

条 件	一段	二段	条 件	一段	二段
氢分压/MPa	0.028 ~ 5.35	0.52 ~ 1.8	空速/h ⁻¹	1 ~ 4	0.5 ~ 3
反应温度/℃	132 ~ 388	300 ~ 427	氢油体积比	150 ~ 356	300 ~ 400

1.4.2 加氢精制^[1,2,5-7,34-35]

1) 柴油加氢精制

柴油加氢精制的目的是生产优质柴油或优质柴油的调合组分。典型操作条件见表 1-3。

(1) 直馏柴油加氢精制

直馏柴油加氢精制条件比较缓和，一般只是为了脱硫、脱色和解决储存安定性问题。

表 1-13 直馏柴油加氢精制典型操作条件

氢分压/MPa	≤ 4.0	氢油体积比	300 ~ 500
反应温度/℃	250 ~ 360	氢耗/%	0.2 ~ 0.5
空速/h ⁻¹	1 ~ 5		

(2) 柴油深度脱硫/两段深度脱硫

近年来,日益严格的环境保护要求生产硫含量 $\leq 500\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的低硫柴油,及硫含量 $\leq 350\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (如: $350\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 的超低硫柴油。目前工业生产只能采用加氢脱硫,其余的脱硫技术尚处于研究阶段。见表 1-14、表 1-15。

表 1-14 不同硫含量条件下的加氢反应温度和催化剂活性的关系^[20]

柴油加氢脱硫后的硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	催化剂活性一定时的反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应温度一定时的催化剂活性
500	基准	100
350	基准 + 7.2	130
200	基准 + 18.9	200
50	基准 + 47.2	525

表 1-15 柴油深度脱硫/两段深度脱硫典型操作条件^[20]

	一段加氢		两段加氢	
	一段加氢	两段加氢	一段加氢	两段加氢
氢分压/MPa	2.0~6.3	2.0~6.3	空速/ h^{-1}	0.5~2.5
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	310~350	340~360	氢油体积比	710~980
				300~500

(3) 生产清洁柴油加氢精制

21 世纪的柴油规格要求降低硫含量、密度、95% 点,提高十六烷值,限制稠环芳烃含量。由于不同国家、不同地区的要求不同,各国公司分别开发了自己的技术,派生了生产低硫/超低硫高十六烷值柴油技术、生产高十六烷值低密度柴油技术及生产高十六烷值低芳烃柴油技术。典型操作条件见表 1-16。

表 1-16 生产清洁柴油加氢精制典型操作条件

条 件	一段加氢	两段加氢	
		一段加氢	两段加氢
氢分压/MPa	10.5~13.3	3.5~5.6	5.3~13.2
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	260~413	350~380	300~380
空速/ h^{-1}	1~2	1~3	1~3
氢油体积比/ $v\cdot v^{-1}$	400~500	300~400	400~600

(4) 催化柴油加氢精制

由于催化柴油含有相当数量的硫、氮等杂质和一定数量的烯烃和芳烃,硫、氮等杂质影响柴油安定性、色度,燃烧时发动机排气高含 SO_x 、 NO_x 、颗粒物,烯烃、芳烃等不饱和烃含量高,影响柴油安定性、十六烷值,燃烧时发动机冷启动性差、气缸爆震、产生颗粒物,需要较为苛刻的反应条件以改善油品的安定性和满足环保的要求。典型操作条件见表 1-17。

表 1-17 催化裂化柴油加氢精制典型操作条件

氢分压/MPa	3.9~7.9	氢油体积比	300~500
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	300~360	氢耗/%	0.5~1.2
空速/ h^{-1}	1~3		

(5) 焦化、热裂化柴油加氢精制

焦化、热裂化柴油含有相当数量的硫、氮,溴价、实际胶质均明显高于催化裂化柴油。

其氮化合物,如二甲基吡啶及烷基胺类等碱氮化合物会使油品的颜色和安定性变坏,实际胶质含量高,影响柴油安定性,燃烧时发动机气缸结垢,需要较为苛刻的反应条件以改善油品的安定性和满足环保的要求。见表 1-18。

表 1-18 焦化、热裂化柴油加氢精制典型操作条件

氢分压/MPa	3.9~7.9	氢油体积比	300~800
反应温度/℃	320~380	氢耗/%	0.7~1.0
空速/h ⁻¹	1~2		

2) 石油蜡加氢精制

石油蜡加氢精制的目的是生产符合国标 GB 及国际标准:美国食品及医药管理局 FDA、德国药典 DAB、英国药典 BP 及法国 CODEX 的石油蜡产品。

(1) 石蜡加氢精制

在不改变石蜡质量的主要指标(含油量、熔点、针入度、馏分、粘度等)情况下,降低稠环芳烃、着色物质和不稳定物质的含量,脱除硫、氧、氮等杂质,以改善颜色、气味和安定性,生产食品级、全精炼及半精炼等各种石蜡产品。操作条件见表 1-19。

产品适用于制造蜡烛及蜡制品;一般电讯器材及轻、化工原料;包装食品,诸如包奶酪及用于奢侈品(口香糖等);生产清洁剂和防护制品、化妆品和医药制品。

表 1-19 石蜡加氢精制典型操作条件

氢分压/MPa	4.0~7.0	氢油体积比	300~800
反应温度/℃	230~370	氢耗/%	0.7~1.0
空速/h ⁻¹	1~2		

(2) 微晶蜡加氢精制装置/微晶蜡一段串联加氢精制

微晶蜡是重质润滑油生产过程中脱沥青油经溶剂脱蜡后得到的固体产物,由于含有较多高度分枝的异构烷烃,结晶被抑制,导致成为微晶结构,熔点 60~100℃,分子量 400~800,硫、氮、氧、金属、胶质等杂质含量高,需要较为苛刻的操作条件。见表 1-20。

产品适用于防潮、防腐、粘结、上光、钝感、铸模、绝缘、橡胶、医药、化妆、食品及食品包装等。

表 1-20 微晶蜡加氢精制装置/微晶蜡一段串联加氢精制典型操作条件

条 件	微晶蜡加氢精制	微晶蜡一段串联加氢精制	
		一反	两反
氢分压/MPa	6.0~12	6.0~6.5	6.0~6.5
反应温度/℃	300~350	300~320	260~280
空速/h ⁻¹	0.5~0.7	0.5	0.5
氢油体积比	300~1000	300~450	300~450

(3) 凡士林加氢精制装置/凡士林一段串联加氢精制

凡士林是渣油蜡膏与润滑油基础油调合,再经深度精制而成的一类烃类脂。凡士林加氢的目的是脱除硫、氧、氮、胶质等杂质,饱和烯烃和芳烃(特别是降低稠环芳烃)。

在医药工业上,主要用来调制外敷药膏;在食品工业上,用于食品机械的防锈和作润滑剂、