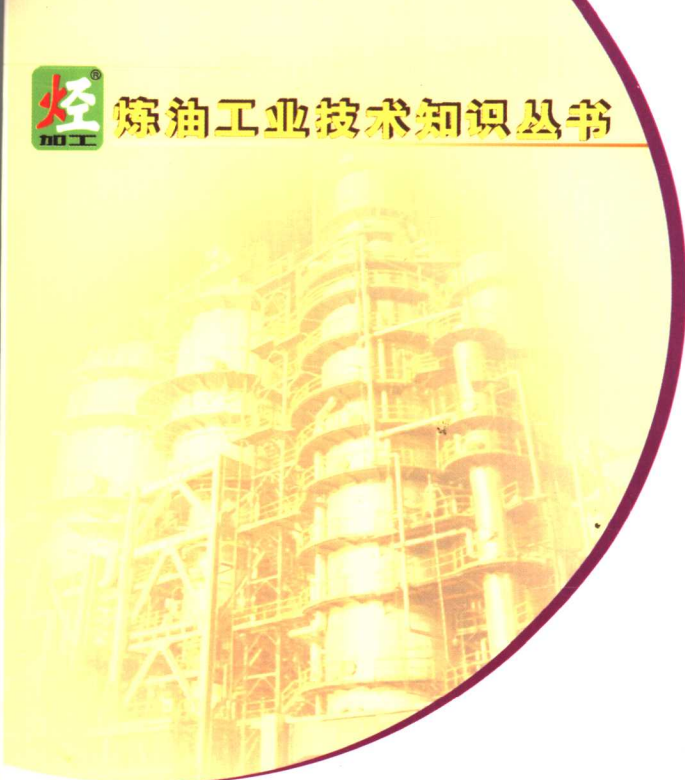




炼油工业技术知识丛书



◇ 方向晨 主 编

◇ 关明华 廖士纲 副主编

加 氢 精 制

中國石化出版社

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

炼油工业技术知识丛书

加 氢 精 制

方向晨 主 编
关明华 廖士纲 副主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书从生产实际出发,重点论述了加氢精制工艺过程、催化剂的性能及其选择、加氢装置操作技术,详细介绍了加氢精制中新的工艺过程,如二次加工汽油加氢、渣油加氢处理、特种油品的加氢精制等,简要介绍了加氢的发展历程、化学反应、催化理论及催化剂制造。

本书可作为炼油企业从事加氢精制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和生产管理人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

加氢精制/方向晨主编.
—北京:中国石化出版社,2006
(炼油工业技术知识丛书)
ISBN 7-80229-026-0

I.加… II.方… III.加氢精制
IV.TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 032955 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

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 16.75 印张 440 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月第 1 次印刷

定价:40.00 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

《加氢精制》编委会

主 编：方向晨

副 主 编：关明华 廖士纲

编写人员：王家寰 戴承远 胡长禄 廖士纲

周 勇

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

为了满足我国炼油事业快速发展的需求，中国石化出版社组织撰写炼油工业技术知识丛书，《加氢精制》是其中的一本。加氢技术是石油炼制技术的重要组成部分，它使用的原料广泛，从石脑油、中间馏分油，一直到渣油。加氢产品更是多种多样。

加氢技术在炼厂加工流程中的多数环节上使用，应用范围十分广泛，与诸如催化重整、催化裂化、焦化等主要加工手段紧密关联。特别是近十几年来，由于环境保护和清洁燃料对产品质量的要求不断提高，加氢技术更是得以快速发展，从事这一专业的人士也越来越多。为此，撰写和编辑出版一本加氢技术用书，是十分必要的。

本书的内容涵盖加氢精制技术的发展历程、化学反应、工艺过程、催化剂以及加氢装置的操作技术等内容。为了更有针对性地适应企业加氢精制装置管理和操作的技术人员及技术工人，按着控制篇幅的原则，将全书论述的重点放在加氢工艺过程、催化剂的性能及其选择和装置操作技术等部分，并用较多的篇幅介绍了加氢精制中新的工艺过程，如二次加工汽油加氢、渣油加氢处理、特种油品的加氢精制等内容，而对化学反应、催化理论及催化剂制造部分仅简要论述。

本书的作者是多年从事加氢技术研发和工业应用的

中、老年专业人士，他们在加氢技术的理论和实践方面有较深的造诣和丰富的经验，撰写的大部分内容是他们在长期工作实践中积累的专业知识结晶。因此，本书的出版能为炼油行业的工作者全面掌握和深化加氢专业知识有所裨益。希望此书的出版能为提高我国加氢事业的水平和推动加氢技术的发展做出贡献。

由于作者、编者的水平有限，书中肯定会存在疏漏，恳请读者不吝指教。

编者

2006年1月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 加氢精制技术发展历程	(4)
一、国外加氢精制技术发展概述	(4)
二、我国加氢精制技术发展概述	(6)
第二节 加氢精制技术的地位和作用	(14)
一、炼油技术整体水平的标志	(14)
二、加氢精制技术应用范围广泛	(15)
三、石油产品质量升级的保证	(15)
四、环保法规的实施	(16)
参考文献	(21)
第二章 加氢精制过程的化学反应	(24)
第一节 非烃类的加氢反应	(26)
一、加氢脱硫(HDS)	(27)
二、加氢脱氮(HDN)	(38)
三、加氢脱氧(HDO)	(45)
四、加氢脱金属(HDM)	(49)
第二节 烃类的加氢反应	(53)
一、芳烃加氢	(54)
二、烯烃加氢	(56)
三、其他反应	(58)
参考文献	(58)

第三章 馏分油加氢精制工艺	(59)
第一节 概述	(59)
一、馏分油加氢的地位和作用	(59)
二、清洁燃料的质量要求	(61)
三、燃油的质量标准	(65)
第二节 石脑油加氢精制	(77)
一、直馏石脑油加氢精制工艺	(77)
二、焦化石脑油加氢精制	(83)
三、催化裂化石脑油加氢精制	(93)
第三节 煤油馏分加氢精制	(121)
一、喷气燃料加氢脱硫技术	(122)
二、煤油预加氢技术	(127)
第四节 柴油馏分加氢精制	(129)
一、柴油馏分加氢脱硫	(129)
二、柴油馏分加氢脱硫和脱芳烃	(149)
三、国外柴油深度加氢技术	(157)
四、柴油深度加氢精制的负面效应	(164)
第五节 石蜡类产品及特种油加氢精制	(167)
一、石蜡加氢精制	(167)
二、微晶蜡加氢精制	(181)
三、凡士林的加氢精制	(189)
四、加氢法生产特种溶剂油	(196)
五、加氢法生产白油工艺	(202)
第六节 催化裂化原料的预加氢处理	(206)
一、各操作参数对催化裂化原料加氢处理的影响	(210)
二、FRIPP 加氢技术对典型催化裂化原料的 适应性	(214)
三、催化裂化原料加氢预处理对其产品分布和 产品性质的影响	(215)

第七节 馏分油加氢精制装置操作	(219)
一、开工准备及装填催化剂	(219)
二、催化剂的干燥与硫化	(224)
三、退硫化油引原料油	(231)
四、器外预硫化催化剂的开工	(231)
五、催化剂的再生	(235)
六、加氢装置安全操作	(244)
参考文献	(250)
第四章 渣油加氢处理	(255)
第一节 概述	(255)
一、渣油加氢发展背景	(255)
二、渣油加氢发展历史	(259)
第二节 渣油原料的特点	(260)
一、元素组成	(260)
二、金属元素含量	(263)
三、密度	(265)
四、粘度	(266)
五、残炭	(267)
六、分子量	(268)
七、四组分组成	(269)
八、六组分组成	(271)
九、八组分组成	(274)
十、结构参数	(274)
十一、主要原油渣油的性质	(275)
第三节 渣油加氢化学原理	(279)
一、渣油加氢化学反应	(279)
二、渣油加氢过程化学反应的相互影响	(290)
第四节 渣油加氢处理工艺	(294)
一、渣油加氢工艺分类	(294)

二、渣油固定床加氢技术特点及作用	(333)
三、渣油加氢系列催化剂及特点	(342)
四、渣油固定床加氢原则工艺流程简介	(347)
五、催化剂物化性质对渣油加氢过程的影响	(359)
六、渣油加氢原料性质的影响	(368)
七、工艺条件对渣油加氢过程的影响	(372)
八、渣油加氢催化剂级配装填技术	(378)
第五节 固定床渣油加氢装置操作	(382)
一、催化剂装填	(382)
二、装置吹扫和气密	(388)
三、催化剂干燥	(389)
四、催化剂的硫化	(392)
五、原料油切换和调整操作	(400)
六、计划(正常)停工及操作步骤	(402)
七、异常情况及时事故处理	(407)
八、长周期运行操作要点	(412)
参考文献	(416)
第五章 加氢精制催化剂	(424)
第一节 概述	(424)
第二节 催化剂分类	(424)
一、按有无载体对加氢催化剂分类	(425)
二、按催化剂的功能分类	(426)
三、按加工的馏分油类型分类	(426)
第三节 催化剂组成	(426)
一、载体	(427)
二、活性(金属)组分	(432)
三、助催化剂	(433)
四、杂质	(435)

第四节 催化剂性质	(436)
一、化学组成	(436)
二、物化性质	(436)
三、催化剂性能及评价	(457)
第五节 催化剂制造技术	(467)
一、载体的制备方法	(467)
二、载体(催化剂)成型技术	(485)
三、工业催化剂制备	(490)
四、催化剂的包装与验收	(496)
第六节 加氢精制催化剂类别及工业应用概况	(497)
一、加氢精制催化剂类别及工业应用概况	(498)
二、FRIPP加氢精制(处理)催化剂简介	(501)
三、RIPP加氢精制(处理)催化剂简介	(507)
四、国外加氢精制、加氢处理催化剂简介	(508)
参考文献	(518)

第一章 绪 论

中华人民共和国成立之后，中国的炼油工业获得了极大的发展^[1]，尤其是改革开放以来，我国国民经济一直快速发展，对能源的需求量快速增长，作为重要能源之一的石油需求量也在逐年增加。2003年我国原油消费量约250Mt，已跃升为世界第二大石油消费国，预计到2010年将超过400Mt。为了满足国民经济快速发展的需要，除了有限的国产原油之外，进口原油逐年增长。据统计，2003年进口原油91.0Mt，2004年进口原油增加到120.0Mt，增幅近32%。世界原油的开采已有近百年的历史，总的趋势是原油质量逐年变差。据统计，世界原油平均含硫量已从2000年之前的0.9%上升到2000年之后的1.6%；原油平均相对密度也逐渐升高，已从2000年之前的851.4kg/m³上升到2000年之后的863.3kg/m³。由于进口原油大多是质量较差的含硫原油，国产原油质量也日趋劣化，因此，数量巨大、质量低劣的含硫油加工技术已构成了我国石油炼制的突出矛盾。

与此同时，我国庞大的消费市场对轻质油品及中间馏分油的需求量逐年增加，尤其是近几年快速发展的农业、汽车工业和航空运输业，对各种燃料油的消费量增加很快。

20世纪90年代，环保问题越来越受到世界各国的重视，发达国家先后推出了高质量的清洁燃料标准，并分阶段逐年提高。表1-1和表1-2分别列出世界燃油规范、欧盟及我国的汽油和柴油标准的主要指标。

近几年，我国的汽油和柴油质量标准也在不断升级，并逐步向国际先进标准靠拢。国家从2003年开始已将车用轻柴油的硫含量限定为不大于500 $\mu\text{g/g}$ ，从2005年7月1日执行车用无铅汽油硫含量不大于500 $\mu\text{g/g}$ 的标准。对照国外清洁燃料质量标准，

表 1-1 世界燃料规范/欧盟及我国的汽油标准主要指标

项 目	世界燃料规范				欧 盟				中国车用无铅汽油 (GB 17930-1999)		
	I类	II类	III类	IV类	欧 I EN228-93	欧 II EN228-98	欧 III EN228-99	欧 IV 2005	2000	2003. 01.01	2005. 07.01
硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	> 1000	200	30	5~10	1000	500	150	50	1000	800	500
苯含量/ $\%(\text{v/v})$	> 5.0	2.5	1.0	1.0	5	5	1	1	2.5	2.5	2.5
芳烃含量/ $\%(\text{v/v})$	> 50	40	35	35	无规定	无规定	42	35	40	40	40
烯烃/ $\%(\text{v/v})$	>	20	10	—	无规定	无规定	18	18	35	35	35

表 1-2 我国轻柴油(新标准)与世界燃料规格及欧盟的柴油标准

类 别	世界燃料规范				欧 盟			
	I类	II类	III类	IV类	I类 EN590-93	II类 EN590-98	III类 EN590-99	IV类
密度(15℃)/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	860	850	840	840	2000	500	350	50
硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	> 5000	300	30	10	49	49	51	51
十六烷值	< 48	53	55	55	370	370	360	360
95%馏出温度/℃	> 370	355	340	340	无规定	无规定	11	11
总芳烃含量/ $\%$	≤ —	25	15	15	—	—	—	—
多环芳烃含量/ $\%$	≤ —	5	2	2	—	—	—	—
中国车用柴油(GB/T 19147-2003)								
类 别	10号	5号	0号	-10号	-20号	-35号	-50号	
密度(20℃)/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	820~860							
硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	500							
十六烷值	49				46			
95%馏出温度/℃	365				800~840			

不难看出，我国的石油产品质量差距还很大，未来的发展空间还很广阔，尤其是我国环保法规的普及实施，无疑将大大加快石油产品质量升级的步伐。清洁燃料的推广和普及已提到议事日程，加氢技术已成为生产清洁燃料的重要技术。此外，依赖石油加工过程提供原料的石油化工行业的发展也很快，产量逐年增加，2002年用于化工轻油已达21.0Mt，比1998年增加4.50Mt，而且质量要求也在不断提高。

综上所述，解决上述诸多矛盾的最佳选择是发展包括加氢精制在内的加氢技术。因此，加速发展加氢精制技术已是加快和协调国民经济发展的当务之急。

加氢(也称作氢化)是指在催化剂存在下，某种化学物质与氢的加和反应即称之为加氢反应。

加氢技术，主要是指在炼厂加工过程中以石油馏分油为原料的加氢反应，其又可分为加氢精制和加氢裂化两个领域。

“加氢裂化”的概念是指通过加氢反应，使原料油中大于或等于10%以上的分子变小的一些加氢过程，如典型的高压加氢裂化、缓和加氢裂化及中压加氢改质等均属此列，此内容另有专著论述；而“加氢精制”过程则是指在保持原料油分子骨架结构不发生变化或变化很小的情况下，将杂质脱除，以达到改善油品质量为目的的加氢反应，即“在有催化剂和氢气存在下，将石油馏分中含有硫、氮、氧及金属的非烃类组分加氢脱除以及烯烃、芳烃发生加氢饱和反应”。加氢精制技术是目前改善和提高石油产品质量的主要手段之一。

加氢处理技术属于加氢精制范畴，它所指的是对于某些反应仍以加氢精制为主、允许有轻度裂解、可为下游工艺过程提供优质进料为主的反应，虽然也可以广义地称之为加氢精制，但为了与定义的加氢精制有所区别，将此过程通称为“加氢处理”，也可以把加氢处理理解为稍微有些加氢裂化的加氢精制过程。例如：为加氢裂化(HC)和催化裂化(FCC)等工艺过程提供优质进料的减压馏分油(通常称为减压蜡油或减压瓦斯油——VGO)加氢；可为

重油催化裂化(RFCC)提供优质进料,使重油全部轻质化的渣油加氢脱硫工艺等。

加氢精制/加氢处理技术,对于生产符合国家标准的优质汽油、煤油、柴油、润滑油、特种石油产品,提升各种油品质量,为下游工艺过程如催化重整、加氢裂化和催化裂化等提供优质进料都是主要的技术措施。它是提供和生产无污染、高品质清洁燃料的主要工艺,又是本世纪公认的环境友好技术^[2]。加氢精制技术已构成现代石油炼制技术重要加工单元过程。纵观国内外现代化的炼油厂和石化联合企业,几乎无一例外地选用加氢精制(处理)工艺作为提升石油产品质量的主要技术措施,显然它已是当今加速国民经济发展所迫切需要的技术支撑和必然选择。

经过半个多世纪的研究开发与工业实践,证明加氢精制和加氢处理技术与炼油过程前期常用的酸碱洗涤法及白土吸附法相比,具有产品质量好、收率高、操作灵活、污染少)等优点,是当今有效地提高各种油品或半成品质量的最灵活的工艺技术。

本书涉及的主要内容,包括了在石油加工过程中轻质馏分油的加氢精制、重质馏分油及重油(渣油)加氢处理以及各工艺过程使用的专用催化剂知识等。

第一节 加氢精制技术发展历程

一、国外加氢精制技术发展概述

加氢技术最早起源于德国。20世纪的30~40年代,德国首次成功地实现了“煤的三段加氢”工业化,目的是将固体燃料转化为液体马达燃料。之后,在英国、法国和朝鲜也有实施。由于该项技术复杂、投资大、生产成本高,故发展缓慢,无竞争力。“煤加氢制取液体燃料”的成功意义,在于它证明了“将低氢碳比的固体燃料在高压下添加氢,使其转化为高氢碳比的液体燃料是可行的”。

加氢技术在石油炼制过程中的工业应用最早始于美国。1949