

加氢裂化工艺与工程

(第二版)

方向晨 ◆ 主编



中国石化出版社

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

加氢裂化工艺与工程

(第二版)

方向晨 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书全面、系统地论述了加氢裂化的基本理论、工艺与工程及其发展趋势和中国在加氢裂化领域的发展历程和丰硕的学术成就。

全书共 17 章, 涵盖加氢裂化催化剂及化学反应, 催化剂的器外预硫化、再生及活性复活, 原料和产品, 工艺工程及操作参数对反应过程的影响, 反应动力学模型, 工艺流程、高压物性及流体力学特征, 主要工程设备及装置的自动化控制, 工业装置操作技术, 生产特种石油产品的加氢裂化技术, 技术经济及节能减排与安全环保等内容。

本书内容翔实, 理论与实际相结合, 其学术性与实用性都达到较高的水平, 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, 并可作为大专院校学生及研究生的专业参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

加氢裂化工艺与工程/方向晨主编. —2 版.
—北京: 中国石化出版社, 2016. 11
ISBN 978-7-5114-4318-2

I. ①加… II. ①方… III. ①加氢裂化-石油炼制
IV. ①TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 261057 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号
邮编: 100020 电话: (010) 59964500
发行部电话: (010) 59964526
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com
北京富泰印刷有限责任公司印刷
全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 80 印张 2034 千字
2017 年 1 月第 2 版 2017 年 1 月第 1 次印刷
定价: 360.00 元

《加氢裂化工艺与工程》编委会

主 编:方向晨

副 主 编:关明华 李立权

编 委:王子康 王继锋 卫建军 李鸿根 朱景利
郭 群 戴宝华 曾 松 曾榕辉 顾越峰

顾问委员会主任:胡永康

顾 问 委 员 会:韩崇仁 廖世刚 叶杏园 黎国磊 汤尔林

《加氢裂化工艺与工程》编辑部

主 任:黄志华

副 主 任:刘跃文 王 刚 赵予川

成 员:王丽君 高国玉 曲 涛 王瑾瑜 赵以新


序

近十多年来加氢裂化技术在继续得到发展提升的同时，应用也越来越广，全世界加氢裂化装置生产能力提高幅度超过了20%。我国加氢裂化装置总加工能力提高的更快，到2014年年底，共建设高压、中压加氢裂化装置43套，加工能力从2006年的18Mt/a增加到64Mt/a。未来的一段时期，加氢裂化技术及其应用仍会得到较快的发展，因为一是随着油品清洁化要求的提高，运输燃料要严格控制芳烃含量，而未来可供应的原油资源将趋向重质化，原料中的芳烃、特别是稠环芳烃将明显增加，与其他炼油工艺过程相比，加氢裂化是一个大幅度降低产品中芳烃含量的生产过程；二是随着炼油过程清洁化要求的提高，必须从源头上减少三废排放，加氢裂化是一种清洁的炼油工艺过程，三废排放少是其显著的特点；三是在一些油化结合的石油化工联合企业，加氢裂化是实现油化结合的重要装置，有了加氢裂化，乙烯、芳烃生产的原料调整就有了更大的灵活性。

为了让更多的从事加氢裂化技术开发、工程设计和生产运行的技术人员及操作人员更深入地了解并掌握加氢裂化的理论知识，更高水平地开展加氢裂化技术的研究开发和装置的工程设计，更高效地组织加氢裂化装置的日常运行与设备维护，很有必要汇集补充加氢裂化工艺、技术研究的新成果和工程设计的新经验，对《加氢裂化工艺与工程》专著进行新编和再版。

负责本专著撰写及主编的人员，是专门从事加氢裂化科研和设计的老、中青专家，具有较高的理论水平和丰富的实践经验。他们查阅了大量国内外文献，结合自己的科研与设计实践，进行了系统的编辑整理，形成了本书。该书非常全面和完整地对加氢裂化所涉及的催化剂及工艺过程，反应化学及动力学模型，高压物性及流体力学，原料和产品，工业装置操作技术及主要设备、技术经济、节能减排与安全环保等方面作了深入的论述。和第一版相比本次再版的专著不仅充分反映国外加氢裂化技术的成就和最新的信息，还着重论述了中国在加氢裂化领域的发展历程和丰硕的学术成就。

《加氢裂化工艺与工程》是一本学术性与实用性并重的重要专著。相信第二版《加氢裂化工艺与工程》会同第一版一样受到读者们的欢迎。


2016.11.22

第二版前言

加氢裂化是现代炼油工业中主要的技术之一，它不仅是炼油工业生产轻质油品的重要手段，而且在充分利用石油资源、提高原油加工深度、增加轻质油品收率、生产清洁燃料和实现生产过程清洁化、提高炼化一体化效益等方面，已经成为石油化工企业的关键技术，发挥着其他技术不可替代的作用。

《加氢裂化工艺与工程》第一版于2004年发行，因其知识信息量大、理论性和实用性强而深受广大读者欢迎，至今已有十二个春秋。十几年来，为了满足日益严格的油品质量标准要求，充分发挥加氢裂化工艺在炼油生产过程中的作用，加氢裂化技术经过不断改进和完善，从工艺、催化剂到设备等各方面都已有了长足的进步。为了更好地反映这些新理论、新技术，充分体现国内外加氢裂化技术近些年在理论上、应用上及各方面的创新性，反映中国加氢裂化技术发展的现状和未来，本书在第一版的基础上进行了修订。这次修订，是对该书第一版的传承，在保持原有的技术风格和写作风格、充分体现学术水平和新颖性的同时，做到增新减旧。

加氢裂化的技术进步主要表现在：一是不断开发新催化剂，提高其活性、选择性和稳定性，降低装置操作压力和氢气消耗；二是完善已有工艺的同时，不断开发新工艺以满足工业生产的不同需要；三是改进反应器的内构件设计，适应反应器日趋大型化的需要，更好地发挥催化剂和反应器的潜在作用，确保装置长周期稳定运转。在本书第一章“绪论-加氢裂化技术发展及应用现状”一节，对国内外加氢裂化技术的工艺、催化剂、反应器和内构件及其他辅助技术作了较为全面系统的介绍。加氢裂化催化剂的器外预硫化技术开发，能提高催化剂活性金属组分的利用率，简化开工过程，节省装置开工时间，提高装置效益，满足炼化企业节能降耗和提高生产效率的需要；该技术的推广应用，适应了生产和安全环保的需要。本版较之第一版增加了“第四章-加氢裂化催化剂的器外预硫化、再生及活性复活”一章，对加氢裂化催化剂器外预硫化技术的特点、催化剂的反应性能及工业应用，催化剂的失活、器外再生及基本原理和再生方式的选择，加氢裂化催化剂的活性复活等进行了分类介绍。随着民众环保意识加强和国家环保法规的日趋严格，在开发应用清洁燃料生产技术的同时，提升装置的本质节能和环保技术，保证生产过程清洁、低碳、安全，是一个重要且永恒的课题。因此，增加了“第十七章-节能减排与安全环保”一章，从加氢装置的节能减排，安全性分析、本质安全分析、加氢裂化装置事故及事故分析，加氢裂化装置污染物分析、清洁生

产及泄漏检测与维修等方面进行较为深入的论述和实例分析。加氢裂化是调整产品结构的重要手段，也是生产符合 API 高档润滑油基础料及各类优质白油和环烷基油的关键技术。为此，本版将第一版的第十四章“加氢脱蜡技术”更名为“生产特种石油产品的加氢裂化技术”，在本版为第十五章。

《加氢裂化工艺与工程（第二版）》共分 17 章。第一章为绪论，由方向晨编写；第二章为加氢裂化过程的化学反应，由王继峰、杨占林、孙晓艳编写；第三章为加氢裂化催化剂，由尹泽群、王凤来、杨占林编写；第四章为加氢裂化催化剂的器外预硫化、再生及活性复活，由高玉兰编写；第五章为加氢裂化的原料和产品，由杜艳泽编写；第六章为加氢裂化工艺过程，由曾榕辉编写；第七章为操作参数对反应过程的影响，由黄新露编写；第八章为加氢裂化工艺流程，第九章为高压下加氢裂化物系的物理化学性质，均由李立权编写；第十章为加氢裂化反应动力学模型，由方向晨编写；第十一章为反应器的流体力学特征，由李立权编写；第十二章为加氢裂化设备，由陈崇刚、杨成炯、范立民编写；第十三章为加氢裂化装置的自动控制，由高福祥编写；第十四章为工业装置操作技术，由关明华编写；第十五章为生产特种石油产品的加氢裂化技术，由张英、刘平编写；第十六章为技术经济，由李亮生编写；第十七章为节能减排与安全环保，由李立权编写。

本版的特点是：系统性——对加氢裂化技术的国内外进展、催化剂及工艺过程，反应化学及动力学模型，高压物性及流体力学，原料和产品，工业装置操作技术及主要工程设备、技术经济及节能减排与安全环保等方面进行了全面的阐述；新颖性——尽可能从文献报道中提供较新的信息，并展示工艺、工程、催化剂、原料和产品的发展趋势；学术性——对于重要的理论，尽量结合实际深入浅出地论述，达到较高的水平；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有较大的实用价值。

我们希望本书的出版能为从事炼油及石化行业的人士、大专院校学生及研究生提供一本有价值的参考读物，也可以作为教学用的辅助教材，为推动加氢裂化技术的发展尽微薄之力。但由于多数撰写者都有繁忙的本职工作，时间有限，虽经多次审查、讨论和修改，仍难免有不妥和不足之处，敬请广大读者批评指正。中国石化洛阳工程公司和中国石化出版社的领导在本书的编写过程中给予了大力支持，谨在此致谢。

第一版前言

加氢裂化是重质馏分油深度加工的主要工艺之一，它不仅是炼油工业生产轻质油品的重要手段，而且也成为石油化工企业的关键技术，发挥着其他工艺不可代替的作用。

当前，我国加工的重质及含硫原油的比例不断增多，特别是生产环境友好的喷气燃料、柴油、润滑油等清洁油品的需求迅速增加，为此，加氢裂化技术在我国工业上得到广泛的应用和飞速发展，从事炼油及石化行业的人士迫切需要更多、更深入地了解 and 掌握加氢裂化技术理论和最新进展。

近代加氢裂化已走过了 40 年的发展历程，国内外积累和发表了大量的文献资料，但到目前为止，我国尚无一本较完整的加氢裂化技术专著。这一情况引起了石化行业领导的重视，在有关部门的倡导下，决定组织从事加氢技术的专家撰写《加氢裂化工艺与工程》专著。

我国的炼油工作者，早在 50 年代就涉及页岩油及煤焦油加氢裂化技术的开发，为发展近代加氢裂化技术积累了经验。进入 60 年代中期，我国开发成功了第一代加氢裂化技术，并实现了工业化，与国外同类技术基本同步。改革开放以来，在国内开发技术的同时，我国又从国外先后引进了几套加氢裂化装置，进一步促进了我国加氢裂化技术的发展，三十多年来，采用国内技术建成和投产了各类加氢裂化装置 32 套，处理能力达到 18.1Mt/a，同时培养和锻炼了一大批专业人才，从而使我国加氢裂化技术在科研、设计、生产等各方面达到了世界先进水平。这也为本专著的撰写和出版提供了坚实的基础和有利的条件。

本书的撰写，力争做到主题突出，内容新颖翔实，论述全面系统，学术性和实用性均达到较高水平，既要反映本专业在国内外的最新成就，更要充分体现我国炼油及石化行业科技人员在本专业领域的学术成就，为此，本书首次发表了一部分我国的最新技术成果。

在撰写过程中，经编委及作者的共同努力，在明确了内容安排、文章结构、各章重点及分工的具体要求之后，作者历时一年多对大量国内外文献资料进行了查阅和研究，在此基础上制定了详细的写作提纲，又历时两年半完成了全部书稿。由于《加氢裂化工艺与工程》所涉及的领域较宽，再加上时间紧迫，为了保证全书进度，本书的执行主编对专著的技术编辑工作做了分工，其中第一~六章，九、十三、十四章由廖士纲、赵琰、金国干负责，第七、八、十、十一、十二及第十五章则由宋文模、张治和负责。全书涵盖了以下内容：加氢裂化催化剂及化学反应、原料及产品、工艺过程及反应参数、反应动力学及数学模型、装置流程及主要设备、传质传热及流体力学、工业装置操作技术及自动控制、高压下物流性质、加氢

脱蜡技术、技术经济等。本书的论述范围仅限于重质馏分油固定床加氢裂化技术，没有涉及沸腾床、悬浮床工艺以及渣油加氢转化工艺过程。

我们希望本书的出版能对从事炼油及石化行业的人士、大专院校学生及研究生提供一本有一定价值的参考读物，也可作为教学用的辅助教材，为推动加氢技术的发展尽微薄之力。由于作者、编者水平及能力有限，书中肯定存在疏漏、不妥和失误之处，恳请读者不吝指正。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 背景和发展历程	1
第二节 加氢裂化在炼油工业中的地位和作用	7
第三节 加氢裂化技术的新进展	13
第四节 工业应用现状和前景	17
参考文献	23
第二章 加氢裂化过程的化学反应	25
第一节 杂原子烃类的加氢反应	26
第二节 烃类的加氢反应	77
参考文献	124
第三章 加氢裂化催化剂	130
第一节 加氢裂化催化剂的设计	130
第二节 加氢裂化催化剂的制备	186
第三节 加氢裂化催化剂的性能及使用	208
第四节 与裂化催化剂配套的加氢处理催化剂	239
参考文献	274
第四章 加氢裂化催化剂的器外预硫化、再生及活性复活	287
第一节 加氢裂化催化剂的器外预硫化技术	287
第二节 加氢裂化催化剂的再生	309
第三节 加氢裂化催化剂的活性复活	329
参考文献	331
第五章 原料和产品	335
第一节 概述	335
第二节 加氢裂化原料	338
第三节 加氢裂化产品	363
第四节 重多环芳烃 (HPNA) 的生成和控制	420
参考文献	423
第六章 加氢裂化工艺	427
第一节 加氢裂化工艺过程	427

第二节	现代加氢裂化工艺过程新进展	452
第三节	中压加氢转化工艺	479
	参考文献	534
第七章	操作参数对反应过程的影响	538
第一节	概述	538
第二节	反应温度	539
第三节	空速	548
第四节	反应压力	551
第五节	氢油比	562
	参考文献	565
第八章	加氢裂化工艺流程	566
第一节	加氢裂化工艺流程概况	566
第二节	加氢裂化工艺流程的组成	584
第三节	加氢裂化工艺流程的种类	602
第四节	加氢裂化工艺流程的选择	609
	参考文献	617
第九章	高压下加氢裂化物系的物理化学性质	619
第一节	高压加氢裂化涉及的物系特点及对物理性质的影响	619
第二节	高压下氢、烃(油)物系的热力学和容量性质	653
第三节	传递性质	686
第四节	挥发性弱电解质水溶液 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 体系的性质和相平衡	699
	参考文献	712
第十章	加氢裂化反应动力学模型	716
第一节	加氢裂化反应的动力学特征	716
第二节	馏分油的加氢精制动力学研究	733
第三节	加氢裂化反应动力学模型	751
第四节	影响加氢裂化反应动力学的其他因素	782
	参考文献	802
第十一章	反应器的流体力学特征	814
第一节	反应器内的流体流动状态	814
第二节	流体分布对反应器性能的影响	822
第三节	催化剂润湿对反应的影响	840
第四节	反应器的床层压力降	846
	参考文献	864
第十二章	加氢裂化设备	870
第一节	工艺设备	870
第二节	加氢加热炉	893
第三节	加氢设备的主要损伤形式与选材	894

第四节	转动机械	925
参考文献		970
第十三章	加氢裂化装置的自动控制	972
第一节	概述	972
第二节	加氢裂化过程的温度控制与监视	974
第三节	加氢裂化装置压力控制与监视	984
第四节	加氢裂化装置流量控制与监视	990
第五节	加氢裂化装置液位控制	997
第六节	加氢裂化装置的安全及安全仪表系统	1003
第七节	加氢裂化装置的先进过程控制 (APC)	1009
参考文献		1018
第十四章	工业装置运行操作技术	1019
第一节	工业装置催化剂装填	1019
第二节	工业装置开工	1026
第三节	工业装置正常停工	1043
第四节	工业装置安全管理和事故处理	1045
第五节	工业装置催化剂撇头和卸出	1060
第十五章	生产特种石油产品的加氢裂化技术	1064
第一节	概述	1064
第二节	生产 API I / II 类润滑油基础油的催化脱蜡技术	1083
第三节	生产 API II / III 类及以上标准润滑油基础油的异构脱蜡技术	1102
第四节	生产优质白油、轻质白油及环烷基油的加氢技术	1132
参考文献		1159
第十六章	技术经济	1164
第一节	装置的建设费用	1164
第二节	装置的操作费用	1169
第三节	影响装置经济效益的主要因素	1172
第四节	装置的技术经济分析	1175
参考文献		1179
第十七章	节能减排与安全环保	1180
第一节	节能减排	1181
第二节	安全	1217
第三节	环境保护	1250
参考文献		1259

第一章 绪 论

现代炼油技术中“加氢裂化”的定义是指通过加氢反应将原料油分子变小从而得到产品的那些加氢工艺。其中包括：各种馏分油的加氢裂化和加氢改质，渣油加氢裂化，减压蜡油加氢改质生产润滑油基础油料和其他加氢工艺（催化脱蜡、异构脱蜡生产低凝点柴油，催化脱蜡、异构脱蜡生产润滑油基础油）。通常所说的“常规（高压）加氢裂化是指反应压力在 12.0MPa 以上的加氢裂化工艺”；“缓和或中压加氢裂化是指反应压力在 12.0MPa 以下的加氢裂化工艺”^[1]。

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和生产高辛烷值汽油，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 BMDI 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。加氢裂化已成为 21 世纪石油化工企业的“龙头”工艺之一和油-化结合的核心。

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”^[2]，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）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 活性白土为催化剂的加氢裂化，在压力 22MPa、温度 400~420℃、空速 0.64h⁻¹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^[3]。

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^[4]。

一、国外加氢裂化技术的发展背景和历程

20世纪50年代中期,美国对汽油的需求量逐年增长,对柴油和燃料油的需求量逐年下降,产品结构不能适应需求结构的变化。虽然,当时通过热裂化、催化裂化、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提高辛烷值的要求。随着汽车发动机压缩比提高,需要异构烷烃和芳烃含量高的汽油,以避免汽车出现爆震现象。因此,需要一种新的加工技术,把重质油品转化为轻质油品。许多石油公司根据催化裂化催化剂的开发经验和德国煤与煤焦油高压催化加氢生产汽油、柴油的经验,通过试验研究,发现了一些特殊的不可逆反应过程,并研究出能使单体烃按需要进行反应并支配整个混合物转化的固定床加氢裂化工艺和催化剂。1959年美国Chevron公司(加利福尼亚研究公司)首先宣布开发了Isocracking加氢裂化技术。在宣布以前,一套年加工48kt原料油(1000bbl/d)的工业试验装置已经在加州Mobil石油公司的Richmond炼油厂运转。在Chevron公司宣布以后不久,1960年UOP公司宣布开发了Lomax加氢裂化技术,Union公司宣布开发了Unicracking加氢裂化技术。1961年11月UOP公司的Lomax加氢裂化技术与Chevron公司的Isocracking加氢裂化技术合并,称为Isomax加氢裂化(加氢裂化催化剂仍由两公司分别供应)^[5]。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Akzo Nobel、Criterion、Haldor Topsoe、United Catalysts等主要的催化剂生产和供应商。50多年来加氢裂化技术的发展历程,可以归结如下^[6]:

20世纪60年代初期,加氢裂化技术主要用于把焦化瓦斯油、催化循环油和直馏瓦斯油转化为汽油。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高,直接用作汽油调和组分;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)和以减压瓦斯油为原料生产汽油和重整料的炼油厂,另一方面也用在以减压瓦斯油为原料主要生产中间馏分油、加氢裂化装置能力大的炼油厂。

随着催化裂化技术(提升管技术和分子筛催化剂)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中馏分油为主的单段流程和既能生产中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减压瓦斯油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。80年代以来,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尾油用作生产乙烯的裂解原料或生产高黏度指数润滑油的基础油料。90年代新建的加氢裂化装置,90%的加工能力用于主要生产中间馏分油,单段、单段串联和两段工艺都有应用。进入21世纪以来,为了适应清洁燃料生产及其升级换代的需要,出现了部分转化加氢裂化等一批新工艺,在生产石脑油、喷气燃料和清洁柴油的同时,未转化的尾油用作催化裂化原料,直接生产清洁汽油组分,这也是21世纪加氢裂

化工艺的发展方向之一^[7]。

催化剂的发展是加氢裂化技术进步的核心，多种形式新工艺的开发进一步提高了加氢裂化技术的水平。根据裂化组分不同，加氢裂化催化剂通常可分为无定形和分子筛型两大类。无定形催化剂工业应用历史悠久并且至今仍在市场上占有一定份额，但目前和将来加氢裂化催化剂的主要发展方向则是开发各种类型的含分子筛催化剂。由于技术的不断发展和完善，目前世界上许多大公司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。

具有代表性的 UOP (Unocal) 和 Chevron 两大公司催化剂的发展概况简述如下。

1. UOP (含 Unocal) 公司

Unocal 公司是分子筛型加氢裂化催化剂的开拓者和奠基者。1964 年，该公司开发的贵金属分子筛型催化剂首次用于洛杉矶炼油厂的 800kt/a (1600bbl/d) Unicracking 两段加氢裂化工业装置。1995 年，UOP 公司兼并 Unocal 公司的加氢技术部，从此，Unocal 的加氢裂化技术知识产权归 UOP 所有。经过 50 多年的发展，UOP (含 Unocal) 公司所开发催化剂之间的性能关系和工业应用时间分别如图 1-1-1 和图 1-1-2 所示^[8-11]。

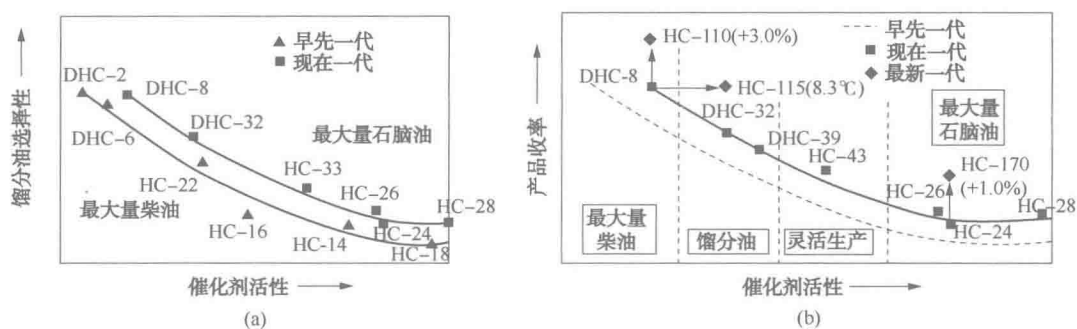


图 1-1-1 UOP (Unocal) 公司加氢裂化催化剂性能关系

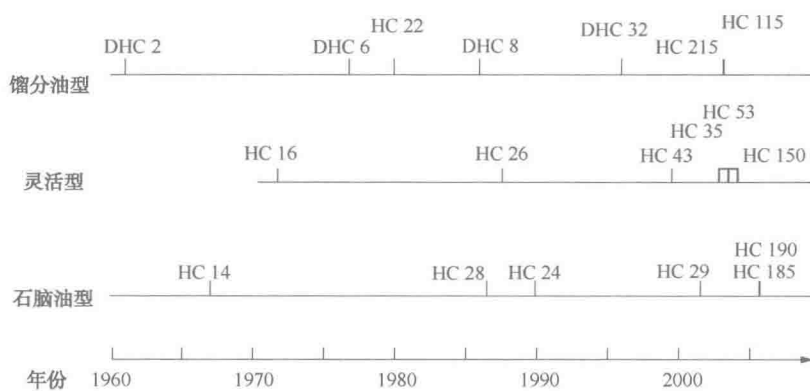


图 1-1-2 UOP 公司部分加氢裂化催化剂工业应用时间

按组成划分，这些催化剂可分为以下三类：

(1) 贵金属分子筛型催化剂

包括生产最大量石脑油和部分喷气燃料的 HC-11、HC-18、HC-28 和 HC-35，可用于两段装置，也可用于单段串联装置。

(2) 非贵金属分子筛型催化剂

第 I 系列是生产最大量石脑油和部分喷气燃料的 HC-14、HC-24、HC-34、HC-29、

HC-170、HC-185 和 HC-190, 主要用于单段串联装置; 生产最大量石脑油的 HC-8 和 HC-100, 主要用于两段装置, 也可用于单段串联装置。

第 II 系列是灵活生产石脑油、喷气燃料和柴油的 HC-16、HC-26、HC-33、HC-43、HC-150, 主要用于单段串联装置, 也可用于两段装置。

第 III 系列是生产最大量中馏分油和少量石脑油的 HC-22、DHC-32、DHC-39、DHC-41、HC-115、HC-215, 以及生产最大量柴油的 HC-110, 主要用于单段串联装置。

第 IV 系列是以生产中馏分油为主的 DHC-100、DHC-200, 主要用于单段串联装置, 也可用于两段装置。

(3) 非贵金属无定形催化剂

包括以生产中馏分油为主的 DHC-2、DHC-6、DHC-8 和 DHC-20。主要用于单段装置, 也可用于两段装置。

上述催化剂中, HC-110、HC-150、HC-170、HC-115、HC-215、HC-29、HC-190、HC185 都是近几年问世的新催化剂。UOP(含 Unocal)公司的非贵金属分子筛催化剂, 不仅品种多, 而且能适应加工不同原料油生产不同产品的需要。近期开发的生产最大量柴油的非贵金属分子筛催化剂 HC-110, 其活性、选择性和稳定性都优于其最好的无定形催化剂 DHC-8。

2. Chevron 公司

Chevron 公司的 Isocracking 技术最早于 1959 年在美国 Richmond 炼油厂建立了 48kt/a 的两段工业试验装置, 1962 年在美国托利多炼油厂建成投产第一套工业装置, 加工能力 375kt/a(7500bbl/d)。以 AGO、LCO 和 CGO 为原料, 采用两段流程, 生产汽油(石脑油)。Chevron 公司最初开发无定形催化剂, 20 世纪 70 年代以后开始开发分子筛型催化剂。1985 年兼并 Gulf 公司, Gulf 公司的加氢裂化专利技术归 Chevron 公司所有。Chevron 公司开发的催化剂性能关系如图 1-1-3 所示^[12]。

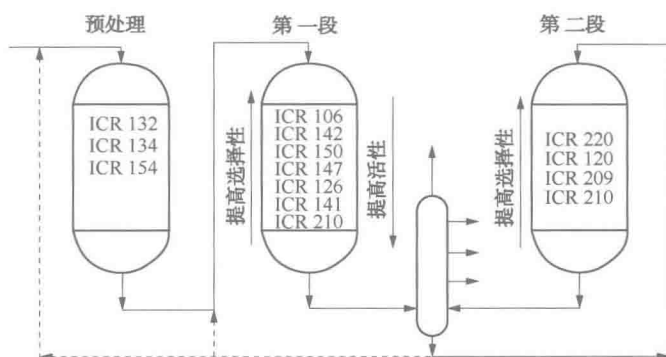


图 1-1-3 Chevron 公司加氢裂化催化剂性能关系

这些催化剂主要分为三大类:

(1) 非贵金属无定形催化剂

包括生产最大量中馏分油特别是柴油的 ICR-102、ICR-106、ICR-120 和 ICR-150, 既可用于单段装置, 也可用于两段装置。

(2) 非贵金属分子筛型催化剂

第 I 系列是生产最大量石脑油和部分喷气燃料的 ICR-204、ICR-208、ICR-210、ICR-230 ICR-160, 主要用于两段装置, 也可用于单段装置。

第Ⅱ系列是生产最大量中馏分油的 ICR-126、ICR-136、ICR-142、ICR-162、ICR-240, 主要用于单段装置。

第Ⅲ系列是灵活生产石脑油、喷气燃料和柴油的 ICR-117、ICR-139/141、ICR-147, 主要用于单段装置。

(3) 贵金属分子筛型催化剂

包括生产最大量石脑油和喷气燃料的 ICR-207、ICR-209、ICR-211, 最新一代能生产最大量喷气燃料的 ICR-220, 主要用于两段加氢裂化装置。

其中, ICR-160、ICR-162、ICR-220 和 ICR-240 都是近几年问世的新催化剂; ICR-240 还用于生产最大量润滑油基础油料, 其性能比同类催化剂都好。

20 世纪 70 年代末和 80 年代初, 国际市场重燃料油需求量减少, 中间馏分油特别是柴油需求量增加, 重油加氢脱硫(VGO-HDS)装置开工负荷不足, 人们开始寻求将在中压下操作的 VGO-HDS 装置改造成为生产部分优质柴油的工艺技术。经过几年的开发, UOP、IFP、Chevron、Shell、Akzo、Lummus 和 Linde 等国外公司先后推出了缓和加氢裂化技术, 对原有 VGO-HDS 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。由于受到原有设备的限制, 缓和加氢裂化装置操作压力一般在 5.6~7.0MPa, 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。

Mobil 石油公司随后推出了中压加氢裂化技术, 这是在压力 7.0~10.5MPa、温度 343~427℃ 的条件下以生产优质燃料产品为主, 转化率较高(>40%)的加氢裂化过程, 并于 1983 年首次工业应用。由于近年来车用柴油的需求增长快于汽油, 进行催化裂化轻循环油(LCO)改质生产柴油组分成为当前重要的发展方向。UOP 公司还开发了一种新的 LCO 改质技术, 采用 HC-190 加氢裂化催化剂, 使双环和多环芳烃开环裂解为单环芳烃, 并同时生产超低硫汽油、柴油组分^[13]。

20 世纪 70 年代, 针对国际市场对低凝点柴油的需求, Mobil 石油公司在合成 ZSM-5 择形沸石的基础上, 开发了馏分油择形裂化(Mobil Distillate Dewaxing, MDDW)技术, 1974 年第一代催化剂工业化, 之后又有两个换代催化剂实现工业应用。与此同时, Mobil 又推出择形裂化生产润滑油基础油(Mobil Lube Dewaxing, MLDW)技术, 到 1996 年已有四代催化剂实现工业应用。Mobil 对 ZSM-5 分子筛进行改性的基础上, 开发了一种双功能贵金属催化剂以及从馏分油生产低凝点柴油的择形异构化(Mobil Isodewaxing, MIDW)技术, 1990 年建成投产第一套工业装置。在此基础上, Mobil 公司又开发了一种贵金属的合成沸石新催化剂以及择形异构化生产润滑油基础油技术(Mobil Selective Dewaxing, MSDW), 生产高黏度指数的 API II/Ⅲ类润滑油基础油, 第一代和第二代催化剂先后于 1997 年和 1999 年实现工业应用。

Chevron 公司为了满足润滑油产品升级换代的需求, 率先开发并工业化生产 II/Ⅲ类润滑油基础油的择形异构化技术, 采用以中孔分子筛 SAPO-11 为载体的贵金属催化剂, 第一代至第四代催化剂相继于 1993 年、1996 年、1999 年和 2004 年实现工业应用。

到目前为止, 加氢裂化催化剂, 可以分为如下 5 个系列^[14-25]: 第 I 系列是生产最大量汽油(石脑油)和部分喷气燃料的贵金属分子筛加氢裂化催化剂; 第 II 系列是生产最大量汽油(石脑油)和部分喷气燃料的非贵金属分子筛加氢裂化催化剂; 第 III 系列是灵活生产汽油(石脑油)、喷气燃料和柴油的非贵金属分子筛加氢裂化催化剂。上述三个系列催化剂既可用于一段串联装置, 也可用于两段装置。第 IV 系列是生产最大量中馏分油和少量汽油(石脑油)的非贵金属分子筛加氢裂化催化剂, 主要用于单段串联装置。第 V 系列是与分子筛加氢