



中国石油化工总公司
抚顺石油化工研究院

炼油化工 研究报告文集

上



编辑委员会成员名单

编 委 (按姓氏音序排列)

陈恕美	戴承远	丁 中
顾 群	郭恩铭	胡名一
鞠锡五	李家鹏	李克敏
卢 士	孟讯诘	苗天楫
钱鸿业	丘立智	王渤洋
王振志	辛亮明	

主 编	钱鸿业
副主编	郭恩铭

编辑部工作人员名单

何玉如	张子珏
孙承泽	郭恩铭

序 言

抚顺石油化工研究院是中国石油化工总公司的一个直属科研单位。前身是石油工业部抚顺石油炼制研究所，最初组建于1953年，以原抚顺矿务局研究所的人造石油部分为主体。1957年原抚顺石油三厂研究所并入，成立石油工业部抚顺研究所；1961年锦西煤炼油研究所又并来一部分，成立人造石油研究所。名称历经变迁，先后称作石油工业部抚顺页岩油研究所，抚顺油页岩研究所，石油工业部抚顺研究所，抚顺人造石油研究所，抚顺石油研究所和抚顺石油炼制研究所等，1984年1月改称今名。

我院承担的研究任务大致可分为两大阶段。五十年代初至六十年代初为第一阶段，从事人造石油科研工作，包括油页岩资源调查、干馏过程机理的研究及工业化试验、页岩油炼制、煤焦油炼制及有关分析测试和环境保护工作。六十年代初大庆油田开发后，我院科研任务向天然石油炼制转移。目前承担的主要专业有：原油加工流程（包括原油评价），临氢催化加工（包括加氢精制、加氢处理、加氢裂化、催化重整和临氢降凝），石油蜡类产品（包括制蜡工艺、蜡类产品的精制和特种蜡），炼油环保（包括三废治理和环境监测），油页岩（包括资源调查、页岩干馏和页岩油加工），石油化工，各种有关的分析及测试方法和科研装备研制。还承担一部分石油产品及其分析方法标准化和环境监测方法标准化的工作。

在石油工业部领导下，多年来我院在上述专业领域有较大的发展，并取得了一系列成果。特别是党的十一届三中全会以后，贯彻科研为国民经济建设服务的方针，多项成果得到了工业应用，为我国石油工业的发展做出了贡献。值此建国三十五年大庆之际，我们特从近几年来我院

的科研成果中选编一部分整理成这个研究报告文集,其中也包括少数1959年以来的重要成果。出版这个文集的目的是回顾近年的收获供后来者借鉴,并和兄弟单位交流经验,取得国内同行的指教。

为了便于读者了解我院的工作,在这个文集里选编了14篇回顾、进展与综述文章,对我院所从事的各个专业领域的工作分别作了回顾。这也是为了使我院的科技人员能从工作的进展认识到科学的继承性。

临氢催化加工是石油炼制的一个主要方面。我院继承了五十年代人造石油临氢催化加工的任务,至今仍是我院工作中的一个重要领域,文集中收集这方面的文章有30篇,基本反映了我院临氢催化加工催化剂和工艺研究的概况。

我院是国内承担石油蜡类产品研究的主要单位。六十年代初以来,为在工业上实现从天然石油生产一般蜡产品提供了设计依据,小批量生产了多种专用蜡,满足了军用和民用急需,有的还填补了国内的空白。文集中收集了这一专业的综述报告1篇,专题报告3篇。

炼油环保专业也是我院所承担的一项重要任务。我院是国内从事炼油环保科研工作的主要单位。从1956年以来进行了大量工作,为炼油厂三废、尤其是废水治理提供了设计依据。在这里虽然只收集了6篇专文,但从回顾文章可以见到一斑。

1959年12月我院曾出版过《人造石油科学研究报告集》,概括了五十年代我院在人造石油方面的科研成果。六十年代以来,这一专业一度停顿,近年来由于页岩油作为石油的辅助能源重新引起注意,1980年才又恢复工作。在这里只收集了4篇有关文章,介绍我国油页岩资源近况,讨论油页岩如何利用问题和抚顺式页岩干馏炉改进的方向等。

石油化工是我院新开辟的领域,时间较短,在本文集中只收集了1篇,介绍获得国家发明奖的成果。

为配合各个专业科研工作的开展,各种分析方法和测试是不可缺少的。我院在这方面作了大量工作,建立了多种分析方法,其中有些具有

首创性。在催化剂分析和性能测试方面进展也是很大的,文集中有关这方面的文章计20篇。另外还收集了两篇计算机程序编制,反映了计算机在我院应用的开端。

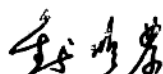
我院从事科研装备的研制是从1974年开始的。几年来取得了很大进展,有的成果已为国内许多科研单位所采用,有的还获得国家发明奖和科学大会奖。这里收集了4篇这方面的文章。

标准化工作已越来越受到重视,我院对承担的标准化任务作了大量工作。报告文集里有两篇专文对石油蜡类产品及其分析方法标准和环境监测方法标准的制订工作做了全面回顾和评述。

由于篇幅较大,本研究报告文集分上、下册出版。

最后应当指出,在我院的科学研究工作中,很大一部分得到了许多兄弟单位的无私援助,有些项目是和各有关炼油厂和兄弟科研单位合作或协作的,没有他们的帮助,我院的某些科研成果就难以获得或难以推广应用。因此,除在有关文章中已有所述及外,特在此一并致谢!

中国石油化工总公司
抚顺石油化工研究院

总工程师、主编 

一九八四年九月

目 录

回顾、进展与综述

加氢精制催化剂及工艺研究的进展	(1)
加氢裂化科研的进展	(8)
重整催化剂和工艺研究的进展	(15)
γ - Al_2O_3 担体研制的回顾	(25)
加氢催化剂硅酸铝担体研究的进展	(33)
催化剂分子筛担体研究的回顾	(38)
石油蜡研究的进展	(45)
炼油废水治理技术研究的进展	(55)
催化剂测试技术的进展	(60)
油品组成分析的进展	(68)
油品安定性研究综述	(73)
石油化工科研装备研制概况	(79)
我国石油蜡类产品和试验方法标准的现状和发展	(82)
炼油工业环境监测与环境标准科研工作的回顾	(94)

临氢催化加工催化剂及工艺

催化重整装置开工工艺的研究	(99)
大庆二次热加工汽油催化重整的研究	(107)
催化重整增产芳烃的探讨	(119)
催化重整芳烃产率的估算	(131)
CB-5 (γ -133) 催化剂重整工艺的研究	(136)
铂铈重整催化剂的酸性对甲基环戊烷脱氢异构化反应的影响	(146)
铂-铈-钨重整催化剂的研制及其催化性能	(153)
轻质拔头油低温异构化生产高辛烷值汽油组分的研究	(167)
481 加氢精制催化剂的研制与工业应用	(178)
481-2 石蜡加氢精制催化剂的研制	(187)
481-3 加氢精制催化剂的研制和性能	(193)
馏分油催化脱蜡过程及其应用	(204)
4301 加氢裂化催化剂的研制及应用	(214)
4201 加氢裂化催化剂的研制及应用	(227)
重柴油中压加氢裂化	(240)
超稳Y沸石(USY)的研究	(258)
渣油沸腾床加氢的研究	(267)
三相沸腾床水力学条件和反应器结构的研究	(279)

重油固定床加氢反应器进料分配问题的研究.....	(288)
磷在4201型加氢裂化催化剂中的作用.....	(295)
硫对Pt-Re-Ti/ γ - Al_2O_3 催化剂芳构化反应的影响	(300)
Pt/ γ - Al_2O_3 和Pt-Re/ γ - Al_2O_3 中添加钛的作用——钛对环己烷脱氢选择性的 影响.....	(307)
镍铝尖晶石生成条件的考察.....	(313)

加氢精制催化剂及工艺研究的进展

李克敏

新中国成立后,我国加氢精制技术的发展大体经历了恢复、仿制和独立开发两个时期。从五十年代到六十年代初,基本属于第一时期。当时页岩油生产及页岩油加工对满足国内市场石油产品的供应曾起着重要作用。为进一步满足对石油产品日益增长的需要,国家一面大力勘探天然石油资源,一面积极发展页岩油和煤炼油技术。在这一历史条件下,我院开展了页岩油和煤焦油加氢催化剂和工艺的大量研究工作,对恢复和发展抚顺石油三厂高压加氢装置的生产,对合理加工页岩油和加氢技术的开发,做出了贡献。一些成果应用于生产,积累了丰富的经验并造就了一大批人材,成为临氢催化加工领域的技术骨干。

六十年代以来,我国相继发现和开发大庆、胜利油田,炼油工业基本全部转向加工天然油。这期间我院相应地开发了不同类型的加氢精制工艺和催化剂。包括催化重整预加氢,各种馏分油加氢精制以及石蜡加氢精制等。这些工艺已在许多炼油厂获得应用取得了很好的经济效益。

本文对近三十年我院在加氢精制催化剂和工艺研究方面的技术进展和成就,作一简单回顾和评述。

加氢精制催化剂

(一) 含炭担体催化剂

1. 二硫化钼-活性炭催化剂

建国初期,从页岩油生产轻质运输燃料处于重要的地位。石油三厂恢复生产后,第一批使用的高压加氢催化剂是以活性白土为担体的催化剂,页岩粗轻油需先经碱煮脱氮,这种预精制工艺不宜大规模发展。为此,利用石油三厂催化剂车间的装置,着手研制二硫化钼-活性炭催化剂⁽¹⁾。

该催化剂制备方法简便,即以商品条状活性炭为担体,以浸渍法负载10%左右二硫化钼而成。1953年在石油三厂进行工业放大生产(编号为3531)。这种催化剂用于页岩轻油高压(200公斤/厘米²)加氢精制,脱氮、脱硫活性稳定性很好。每立方米催化剂可处理7,000吨页岩油。生产汽油、煤油和柴油,运转周期达到一年左右。

2. 铁-半焦和氧化钼-半焦催化剂

五十年代在发展页岩油加工的同时,我国也确定发展煤炼油工业。为配合烟煤焦油悬浮液相加氢,开展了铁-半焦和氧化钼-半焦两种粉状催化剂的研究。当时用次甲基蓝和蔡加氢评选催化剂活性。考察了硫酸亚铁溶液浓度和铁的价态与催化剂活性的关系,以及催化剂中含铁量及其含炭担体的类型对催化剂活性的影响。制备出活性与德国劳易那厂生产的10927催化剂水平相当的铁-半焦催化剂⁽²⁾。

氧化钼-半焦催化剂,系用山西朔县烟煤的温格勒炉粉尘为担体,载入1%左右的氧化钼

而制成。这种催化剂的活性超过10927 催化剂水平⁽²⁾，而且制备方法简单，但成本较高。当时曾打算为大同煤炼油厂投产初期使用。

(二) γ -氧化铝担体催化剂

六十年代初，大庆油田和胜利油田相继开发，为了适应轻馏分油中、低压加氢精制，相继研制成功钼酸钴⁽³⁾、钼酸镍（18号）⁽⁴⁾和钨-镍-铝催化剂⁽⁵⁾。这三种催化剂均以三氧化铝为担体⁽⁶⁾。对担体的制备路线经过一系列研究后选用并掌握了硝酸法制备 γ - Al_2O_3 的技术。

1. 钼酸钴催化剂

通过金属含量、原子比和制备流程的考察，选用两段浸渍流程，将钼-钴氧化物担载在 γ -氧化铝担体上，制成总氧化物含量为15%左右的钼酸钴催化剂（ $\phi 4 \times 4$ 錠片），其活性达到当时国外同类催化剂水平⁽³⁾。1964年在石油三厂工业放大（编号为3641），曾广泛应用于铂重整进料的预精制。

2. 钼酸镍催化剂

钼酸镍催化剂的总金属氧化物含量，催化剂形状，都与钼酸钴催化剂相同，两种催化剂的差异，在于以镍代替钴。催化剂的脱氮活性比钼酸钴强⁽⁴⁾。

3. 钨-镍-铝催化剂

为从富芳烃原料加氢试制大比重航空燃料，研制了钨-镍-铝催化剂。总金属氧化物含量为30%左右。也是采用浸渍法将金属担载在 γ -氧化铝担体上（ $\phi 6 \times 5$ 錠片）。用苯和高温焦油评定初期活性和寿命，连续运转2000小时，结果说明催化剂的活性稳定性良好，脱氮和脱硫性能与捷克工业催化剂相同，芳烃加氢性能略低一些⁽⁵⁾（由于国家派人出国学习并掌握经典催化剂的制备技术，所以钨-镍-铝和钼-镍-铝均未进行工业放大）。

(三) 高铝（氧化铝90%）硅铝担体催化剂

随着我国含硫原油产量不断增长，这种原油生产的二次加工油品也相应增多，这种油品含硫、含氮量高，安定性差。当时前述两种国产加氢精制催化剂已难以满足这类油品加氢精制工艺的需要。与此同时，含硫渣油的加工也引起了注意。我院相继开展了几种用途不同的新一代加氢精制催化剂的研究。代表性的催化剂有71号⁽⁷⁾33号⁽⁸⁾、481^(9, 10)、481-2⁽¹¹⁾、481-3^(12, 13)和481-4等六种类型。71号和33号催化剂用于渣油和原油加氢脱硫；481催化剂用于轻馏分油加氢精制，以脱氮为主要目的；481-2催化剂用于石蜡等产品加氢精制；481-3催化剂用于煤油深度加氢脱硫；481-4催化剂用于轻馏分油低压加氢脱氮。这些催化剂都是采用连续成胶法制得的高铝硅铝为担体的催化剂。

1. 71号催化剂

71号催化剂是针对渣油加氢脱硫，以高铝硅铝为担体，以钼镍为加氢金属组分，总金属氧化物含量为15—20%。这种催化剂性能良好，以孤岛原油为原料，在氢分压80公斤/厘米²、反应温度395°C、空速1.0时⁻¹、氢/油1000（体）的工艺条件下，脱硫率保持在74%以上，连续运转了2,500小时。停运后拆筒检查，催化剂床层没有结焦，废催化剂积炭为12.2%，催化剂上金属沉积量极少，钒0.059%（重），铁0.18%（重），镍、铜痕迹。1971年9月，该催化剂在石油三厂配合下曾进行了半工业化放大。

2. 33号催化剂

33号催化剂为71号催化剂的改进型。用钴代替镍，从而提高了加氢脱硫活性。在氢分压60公斤/厘米²、反应温度395°C、空速1.0时⁻¹、氢/油1000（体）的工艺条件下，33号催化

剂的脱硫率比71号催化剂高5%左右,运转1800多小时,脱硫率一直保持在75%以上。在脱硫率77.5% (重)条件下,进行了物料平衡试验,液收97.1% (重),化学耗氢量0.64% (重),气体产率0.49% (重)。

3. 481催化剂

481催化剂为 $\phi 2\sim 3$ 毫米的球状颗粒,是以高铝(90%)硅铝担体采用成球制备技术,钼镍加氢金属组分采用一段浸渍法,总金属氧化物含量为15%左右。1978年,在沈阳化工一厂进行工业化生产。1979年,茂名石油工业公司炼油厂工业加氢装置首次采用,后来相继在南京、上海、镇海和胜利等炼油厂推广应用。

4 481-2催化剂

481-2催化剂是专为石蜡加氢精制而研制的。对于石蜡加氢精制,我院曾用多种国产和国外加氢精制催化剂进行活性评比,发现大孔容的107-4催化剂(钼镍高铝硅铝)活性较好。因此以481催化剂的制备工艺为基础,采用加磷措施,制得类似107-4大孔容高金属含量的催化剂,获得了预期的效果。

481-2催化剂1981年在沈阳化工一厂进行工业放大,催化剂孔容为0.6毫升/克左右,钼-镍总金属氧化物含量为20%左右,球的颗粒度为 $\phi 2\sim 3$ 毫米。1983年11月在燕山东方红炼油厂首次使用。根据原料蜡性质不同可以生产食品级石蜡和精白蜡。石油一厂和荆门炼油厂等也即将采用。

5. 481-3催化剂

481-3催化剂是为煤油深度加氢脱硫而研制的,担体也是用481催化剂球状高铝硅铝,但为强化加氢脱硫性能,缩小了催化剂的颗粒度,并添加了少量钴金属组分。

481-3催化剂1983年已在沈阳化工一厂工业放大,活性等各项指标达到国外同类型催化剂水平。南京烷基苯厂同意在工业装置上应用。该催化剂也适合用于催化重整原料预加氢等。

6. 481-4 催化剂

目前二次加工汽、柴油的加氢精制正在向低压(<40 公斤/厘米²)方向发展,同时又要要求加氢精制催化剂具有更高的脱氮活性,为此开展了第三代加氢精制催化剂的研究。近来已在实验室完成研究工作。这种多组分481-4催化剂的脱氮活性较481高20%以上。用大庆催化轻柴油在35公斤/厘米²氢压下,进行了1840多小时长期运转,加氢脱氮活性基本稳定,不久将可应用于生产。

加氢精制工艺

(一)页岩油加氢精制

五十年代我国天然石油产量很低,页岩油生产占有相当重要的地位。我院配合石油三厂的恢复和生产,用研制成功的二硫化钼-活性炭催化剂,在小型加氢装置上,对页岩粗柴油、冷/中榨油、焦化粗柴油和页岩气体汽油等进行了加氢精制试验,以制取优质汽、煤、柴油产品或提供加氢裂化原料,为石油三厂工业装置恢复生产提供了依据。

另外,还用二硫化钼-活性炭催化剂,以及实验室试制的钼酸钴催化剂,比较系统地进行了页岩干馏瓦斯回收的轻质油和页岩轻油混合油加氢精制工艺的研究⁽⁵⁾,提出制取合格的钼重整原料、车用汽油和试产T-2煤油的方案和加氢精制的工艺条件、液收、氢耗等全套数

据。并作为当时兴建石油二厂加氢装置初步设计的依据。

(二) 煤焦油加氢精制

配合大同煤炼油厂的设计, 我院进行了烟煤焦油三段高压加氢工艺的研究^[16, 17, 18], 以山西朔县烟煤和抚顺古城子烟煤鲁奇炉低温干馏 $>325^{\circ}\text{C}$ 馏分焦油为原料, 经过液相加氢转化, 预饱和加氢和加氢裂化, 制取航空汽油、航空煤油、车用汽油、柴油等, 并回收轻质酚、低级芳烃, 提出了整套设计数据。后来由于天然石油的开发, 大同煤炼油厂的建设计划没有继续进行。

(三) 天然石油加氢精制

六十年代以后, 随着大庆油田和胜利油田的相继发现和开发, 我院加氢精制催化剂和工艺的研究, 由页岩油、煤焦油加工转向以加工天然石油为主。由于炼油加工深度的提高和对产品质量的要求越来越高, 加氢精制装置的建设也逐步增多。

1. 重整原料油预加氢

1962年, 我国自行研究、设计建设的第一套汽油铂重整原料预精制部分, 采用了我院推荐的国产钨酸钴催化剂和工艺方法^[20], 并为以后新建重整装置所陆续采用。

七十年代初, 我院开展宽馏分汽油多金属催化重整研究。首先对大庆直馏 $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ 宽馏分汽油进行低压(氢压12公斤/厘米²)加氢精制试验, 详细对比了钨酸钴和钨酸镍催化剂的性能^[22], 发现后者性能较好。用钨酸镍催化剂在氢分压12公斤/厘米、空速4.0时⁻¹、反应温度 $320\sim 380^{\circ}\text{C}$ 、氢/油90(体)的工艺条件下, 可以获得硫、氮含量均 $<1.0\text{ppm}$, 溴价 <1.0 克溴/100克油, 砷 $<2.0\text{ppb}$ 的生成油。并经1000小时长期运转活性稳定。从此以后, 工业上铂重整原料油预精制催化剂, 逐步由钨酸镍取代钨酸钴。

2. 馏分油加氢精制

六十年代初, 根据阿尔巴尼亚炼油厂炼制高硫重质原油的要求, 选用国产钨酸钴催化剂, 在总压60公斤/厘米²下对直馏汽、煤、柴油及焦化汽、柴油进行加氢精制, 提出了生产重整原料、航空煤油、柴油或催化裂化原料等加工方案及设计数据。

七十年代初与北京石油设计院合作, 为胜利炼厂提供了焦化汽、柴油加氢精制方案^[27]。

1975年根据河南洛阳和浙江镇海炼油厂建厂需要, 提供了胜利直馏专用柴油、直馏灯油、催化裂化柴油、焦化汽、柴油的加氢工艺条件。

1974年与茂名石油工业公司科研所合作, 为该厂处理各种柴油加氢精制提供开工(包括催化剂预硫化等)和运转工艺条件。推荐用481催化剂, 具体的工艺条件如下^[29]:

原料油品种	氢分压, 公斤/厘米 ²	反应温度, $^{\circ}\text{C}$	空速, 时 ⁻¹	氢/油(体)
胜利催化裂化柴油	60	340	2.0	300
胜利直柴、焦柴和 热裂化柴油	60	350	2.0	300
胜利催化裂化柴油, 伊拉克直馏柴油	60	330	2.0	300
伊拉克直馏柴油	60	330	2.0	300

在长期工业使用中, 证实481催化剂适用于重质燃料、煤油、灯油及二次加工柴油的加氢精制, 催化剂性能良好, 都能得到合格的优质产品^[32]。

481催化剂的再生, 根据试验室氮气和蒸汽再生试验对比结果, 以氮气再生为好。但

限于茂名炼油厂的实际情况,只得采用水蒸汽再生,催化剂脱碱氮活性的复活率仍达93%左右^[33]。

1978年曾用481催化剂对胜利直馏柴油、几种催化裂化柴油、催化柴油进行过中压和低压加氢精制系统试验。说明胜利直馏柴油(或煤、灯油)只需要在低温低压浅度加氢精制(脱酸、脱硫醇),任丘和胜利等催化裂化柴油,在氢分压25公斤/厘米²,反应温度320~340°C,空速2.0时⁻¹,都可制得一年贮存安定性良好的柴油。但胜利催化柴油加氢精制,氢分压必须在60公斤/厘米²左右,空速2.0时⁻¹,反应温度不得低于360°C^[32、33、34]。

应当指出,馏分油、特别是二次加工油品,加氢精制脱硫、脱氮,主要目的在于改善油品的安定性。因此,建立一种有效的快速评定加氢柴油安定性的方法十分必要。目前这种方法已经确立,借此可以更有效地优选催化剂和工艺条件。另外,加氢柴油还可以通过调合某些直馏柴油或添加剂来改善安定性^[35],这比单纯用加氢的办法解决安定性有时更经济。

3. 石蜡加氢精制

1965~1968年,我院曾与石油一厂合作进行大庆蜡加氢精制试验,发现大孔容、高金属含量107-4催化剂活性较好。

七十年代,采用新研制成功的大孔容、高金属含量的481-2催化剂,根据石油一厂、茂名石油工业公司炼油厂、东方红炼油厂、荆门炼油厂和石油七厂等单位提出的要求,分别对大庆蜡、华北蜡和南阳蜡进行了系统的加氢精制试验,取得了工艺条件、蜡收率、氢耗量和催化剂寿命等全套数据,为各单位装置设计和投产提供了依据。以上蜡料在氢分压50~60公斤/厘米²、反应温度260~270°C,空速0.5~1.0时⁻¹、氢/蜡200~300(体)的条件下,都可以制取合格食品工业用蜡。1983年11月第一套工业装置在东方红炼油厂正式投产,已正常运转半年,用华北一大庆混合蜡料,在总压50公斤/厘米²、反应温度270°C、空速0.7时⁻¹、氢/蜡500(体)工艺条件下,可以生产SY1857-80规格的食品蜡。

另外根据石油一厂的要求,进行了大庆半炼蜡加氢精制试验,用481-2催化剂在上述工艺条件下,也可以制取食品包装蜡。

4. 凡士林加氢精制

根据南京长江石油化工厂生产发展的需要,我院用小颗粒481-2催化剂,进行了凡士林加氢精制试验,取得了全套数据,为工业装置设计提供依据。1982年在100升中型加氢装置进行放大试验,取得了合格成品凡士林5吨。

5. 白油加氢精制

为了适应民用产品的要求,1979年我院开展白油加氢精制的研究,以脱蜡的加氢裂化尾油(润滑油基础油)为原料,脱除其中稠环芳烃、硫化物和氮化物,取得了良好的结果。采用南京化学工业公司生产的Ni-Al₂O₃催化剂,在氢分压50公斤/厘米²、反应温度170~250°C、空速0.1~0.4时⁻¹、氢/油500(体)的工艺条件下,可以制取各种规格的工艺白油和特种用途的白油。

加氢精制法制取白油的工艺比磺化法工艺产品收率高、质量好、污染小,并且具有明显的经济效益。该工艺已于1983年分别在沈阳有机化工二厂和抚顺化工十厂投产。填补了我国白油加氢精制工艺的空白。

参 考 文 献

1. 页岩粗轻油高压预饱和加氢精制催化剂的制备, 本院内部资料, 1953
2. 高压液相加氢催化剂(10927)之研究, 本院内部资料, 1961
3. 钼酸钴催化剂制备的研究, 本院内部资料, 1963
4. 18号催化剂, 本院内部资料, 1966
5. 钨—镍—铝催化剂制造的研究, 本院内部资料, 1964
6. 8376催化剂担体 Al_2O_3 制造的研究, 石油炼制科学报告选集(第一集), 1965
7. 渣油和原油加氢脱硫催化剂—71号催化剂的研究, 本院内部资料, 1972
8. 33号催化剂用于孤岛原油固定床加氢脱硫试验简报, 本院内部资料, 1973
9. 481加氢精制催化剂研究总结报告, 本院内部资料, 1975
10. 481加氢精制催化剂工业放大总结, 本院内部资料, 1978
11. 481-2催化剂的研究, 本院内部资料, 1978
12. 煤油深度加氢精制催化剂的研究, 本院内部资料, 1982
13. 481-3煤油深度加氢精制催化剂工业放大试验总结, 本院内部资料, 1983
14. 加氢脱氮新催化剂的研究, 本院内部资料, 1984
15. 页岩瓦斯轻质油中压加氢精制总结报告, 本院内部资料, 1957
16. 大同低温煤焦油三段高压加氢生产流程试验, 本院内部资料, 1960
17. 古城子煤焦油中压预加氢试制航空煤油的研究, 本院内部资料, 1956
18. 古城子低温焦油 $>325^{\circ}C$ 液相加氢研究初步总结, 本院内部资料, 1955
19. 阿尔巴尼亚直馏汽、煤、柴及二次加工汽、柴油加氢精制, 本院内部资料, 1969
20. 铂重整加氢精制, 本院内部资料, 1963
21. 大庆二次加工重整原料加氢精制, 本院内部资料, 1966
22. 大庆直馏 $80\sim 180^{\circ}C$ 宽馏分汽油加氢精制, 本院内部资料, 1973
23. 大庆延迟焦化柴油用自制钼酸钴加氢精制, 本院内部资料, 1964
24. 胜利焦化汽油、柴油用钼酸镍催化剂加氢精制工艺条件试验, 本院内部资料, 1974
25. 石油二厂焦化汽柴油用意大利钼酸钴催化剂加氢精制, 本院内部资料, 1966
26. 大庆焦化汽柴油加氢精制, 本院内部资料, 1970
27. 胜利焦化汽柴油加氢精制, 本院内部资料, 1968
28. 胜利直馏及二次加工油品加氢精制试验, 本院内部资料, 1975
29. 481催化剂对柴油加氢精制报告, 本院内部资料, 1975
30. 481加氢精制催化剂工业使用试验总结报告, 本院内部资料, 1980
31. 481加氢精制催化剂的再生, 本院内部资料, 1980
32. 胜利催化柴油不同加氢精制深度产品性质, 本院内部资料, 1978
33. 胜利催化柴油低压加氢精制试验报告, 本院内部资料, 1978
34. 用481催化剂加氢精制改进二次加工柴油安定性, 本院内部资料
35. 加氢柴油贮存安定性快速评定方法的研究, 本院内部资料, 1984
36. 蜡加氢精制, 本院内部资料, 1979
37. 茂名炼厂石蜡加氢精制, 本院内部资料, 1979
38. 东方红炼油厂三种蜡加氢精制, 本院内部资料, 1982

39. 任丘蜡加氢精制制取食品蜡探索试验, 本院内部资料, 1977
40. 任丘蜡加氢精制试探性阶段总结, 本院内部资料, 1977
41. 华北蜡加氢精制, 本院内部资料, 1979
42. 南阳蜡加氢精制, 本院内部资料, 1983
43. 大连石油七厂三种蜡料加氢精制, 本院内部资料, 1982
44. 半炼蜡加氢精制试验, 本院内部资料, 1983
45. 大庆蜡料加氢精制制取食品工业用蜡, 本院内部资料, 1975
46. 凡士林加氢精制中型放大试验报告, 本院内部资料, 1982
47. 加氢法制取工艺白油及食品药用级白油的研究, 本院内部资料, 1982

加氢裂化科研的进展

丘立智

概 述

加氢裂化最早在德国实现工业化，用于从煤焦油制取液体燃料。第二次世界大战后，美国人把这种技术移植到天然石油二次加工。催化重整的出现，副产氢气刺激了加氢工艺的发展，六十年代初发展很快，主要用于生产汽油。七十年代，由于催化裂化分子筛催化剂和提升管新技术的出现，相对地减慢了加氢裂化的发展。近年来由于含硫原油加工量增大，中间馏分油需要量增加，加氢裂化的发展速度又有加快的趋势。

我国加氢裂化的发展道路也大致和国外一样。建国初期，党和人民政府立即在抚顺将原敌伪遗留的加氢装置修复，应用于页岩油加氢裂化。五十年代主要发展人造石油，六十年代初大庆油田开发后，我国加氢裂化也向天然石油转移。六十年代中期，我国自行研究、设计建设了第一套大庆重馏分油加氢裂化装置，近年来又引进了四套大型加氢裂化装置，总加工能力将达500万吨/年以上。

三十余年来，为配合我国加氢裂化技术的发展，我院在这一领域进行了一系列研究工作。研究手段和方法已初具现代规模。对一些催化剂的表面积、孔隙度、孔径分布和吸附性能等表面性质进行了研究，对催化剂的表面特性有了较深入的了解。对催化剂的物相结构的研究，应用了X光射线、电子显微镜、差热、及能谱等近代工具和方法。催化作用过程的研究，采用了微型反应色谱。基于上述基础工作，我院曾先后研制出一批当时具有较高水平的催化剂，为我国加氢裂化技术的发展做出了贡献。特别是最近，在短短三年内，研制成功4201和4301两种现代加氢裂化催化剂，已经工业放大，达到了国外同类催化剂水平。在应用上已掌握了一段串联加氢工艺技术，尤其是中压加氢裂化技术，为今后在我国能较普遍地发展加氢裂化创造了条件。

加氢裂化催化剂

（一）气相加氢裂化催化剂

1. 页岩轻油气相加氢裂化催化剂

五十年代初，为配合抚顺人造石油厂（石油三厂）开工生产，研制了页岩轻柴油气相加氢裂化硫化钼-白土（1：9）催化剂，处理经碱煮精制后的页岩一号轻油（氮含量0.03%，硫含量0.4%），在总压200公斤/厘米²及380~460°C条件下，加氢裂化生产汽油和灯油，解决了我国加氢裂化工业装置初次开工的技术关键问题。但催化剂寿命较短，仅三个月左右。

由于页岩轻油碱煮精制造成设备严重腐蚀,改用酸碱精制页岩一号轻油进行气相加氢裂化。但这种油含氮高达0.2%,因而又研制了一种含硫化钼较多的硫化钼-白土(1:3)催化剂。但这种催化剂抗氮性差,运转周期只有40天左右。后来硫化钼-活性炭催化剂研制成功,页岩轻油的加工转向以加氢精制为主。

2. 烟煤焦油气相加氢裂化催化剂

低温煤焦油液相加氢生成油 $<325^{\circ}\text{C}$ 馏分经过预饱和和加氢,第三段再进行气相加氢裂化。我院研制了硫化钼-白土-F催化剂。活性相当于捷克的6434催化剂。

(二)液相加氢裂化催化剂

1. 烟煤焦油液相加氢裂化催化剂

五十年代中期,我国烟煤低温干馏工业有较大发展,低温焦油产量有较大增长。1955年起,我院进行了低温焦油 $>325^{\circ}\text{C}$ 馏分高压液相加氢裂化的研究。研究了一种铁-半焦催化剂,供悬浮床液相加氢用。后来结合大同煤炼油厂催化剂生产的实际,又研制一种氧化铝-温克勒炉半焦催化剂,活性显著提高,在同样的沥青转化率,催化剂用量大大减少。1958年为开展重质酚加氢转化研究,研制成选择性较好的Mo-Ni-Cu-SiO₂-Al₂O₃催化剂。

2. 天然石油渣油沸腾床加氢裂化催化剂

1964年起,为配合高硫原油渣油沸腾床液相加氢裂化工艺的研究,先后研制了三种沸腾床催化剂:642号、71号及33号。642催化剂是含Al₂O₃90%左右的Mo-Ni小球催化剂,适于带内、外循环的沸腾床工艺。随着工艺向无循环和加氢脱硫发展的需要,发展了71号Mo-Ni-Al微球催化剂,和加氢脱硫活性更好的Mo-Co-Al 33号微球催化剂。这三种催化剂分别对胜利减压渣油沸腾床加氢裂化及孤岛原油沸腾床加氢脱硫,都取得较好结果。

(三)重馏分油加氢裂化催化剂

重馏分油固定床加氢裂化催化剂是双功能催化剂,其酸性裂解功能和加氢功能必须根据原料性质和目的产品要求作适当的调配。我院研制的重馏分油加氢裂化催化剂,最初是用小球催化裂化催化剂作担体浸Ni制成,作为大庆320~480 $^{\circ}\text{C}$ 馏分经预精制脱氮后的第二段加氢裂化催化剂。这种催化剂以生产汽油为主。按我国国情,为从重馏分油多生产中间馏分油,六十年代初,曾研制成Mo-Ni-Al-F加氢裂化催化剂,用上述大庆重馏分油在中压下两段加氢裂化,获得较好的活性和选择性⁽¹⁾,但长期运转酸性逐渐下降。后从研究担体着手,控制担体硅-铝比例来调节适当的酸性,同时调节金属组分,于六十年代中期,研制成107加氢裂化催化剂。该催化剂用于上述大庆直馏重油一段加氢裂化⁽²⁾,显示出一定的优越性,得到各有关方面的肯定与支持。但后来由于其它原因,这种催化剂没有在工业上应用。

1969年起,按照石油部科研规划要求,开始进行一段中压加氢裂化催化剂的研究。合成了含稀土-Y型分子筛的H06型催化剂(W-Mo-Ni-Y型分子筛),可以在80公斤/厘米²氢分压下长期运转。但起始反应温度较高,催化剂可利用的有效温度范围较小。1980年起,结合一段串联流程加氢裂化的特点,开始研制具有良好的抗氮稳定性的裂化催化剂。据文献报道,超稳Y沸石作为裂化组分符合这种性能的要求。经过近三年的努力,研制成功了4201(中油型)及4301(汽油型)两种抗氮性能较好、活性较佳的加氢裂化催化剂,并于1982年在抚顺石油三厂工业放大试生产成功。催化剂活性及稳定性均达到国外同类催化剂水平。4201催化剂可用于从含氮较低的直馏分油到大庆焦化蜡油与直馏蜡油1:1的调合油及含硫、氮较高的孤岛蜡油等在150~170公斤/厘米²级高压一段串联加氢裂化,制取石脑油、航空煤油、及柴油等优质产品。这两种催化剂也可用于轻蜡油中压(80公斤/厘米²)一段串联加氢裂

化,制取石脑油、1号航空煤油及0号柴油等。这一科研成果,已分别用于荆门炼油厂加氢装置的技术改造和盘锦炼油厂加工高升稠油新建装置的设计。

(四) 催化剂反应性能的考察⁽³⁾

用大庆重馏分油考察了几种类型加氢裂化催化剂的反应过程。认为裂化活性决定于催化剂的酸性,选择性则决定于加脱氢活性/酸性活性。酸性增强,催化作用也强,而原料异构化被抑制;相反,酸性很弱,或加氢性能很强,则裂化被抑制,原料烷烃直接异构化增强。加氢活性/酸性活性越低,则轻质产品的异构烷/正构烷越高。压力对不同类型催化剂的催化活性有不同的影响:加氢活性强于酸性,压力起抑制作用;加氢活性弱于酸性,压力则起促进作用;加氢活性与酸性活性相当时,压力影响介于以上二者之间,有一最适宜压力范围,如:07、WS₂催化剂在150公斤/厘米²压力下的裂化活性最高。

加氢裂化工艺

(一) 渣油加氢裂化

1. 煤焦油高压液相加氢裂化⁽⁴⁾

五十年代中期,为发展我国人造石油工业,国家决定发展烟煤低温干馏工业。我院从1955年起,进行了低温焦油重馏分($>325^{\circ}\text{C}$)高压悬浮床液相加氢的研究。

首先进行的是抚顺古城子烟煤低温焦油 $>325^{\circ}\text{C}$ 馏分加氢裂化。原料占全馏分焦油的55%左右,沥青质含量为8~11%,含固体物质1.4%,氮含量为1.1%左右。试验是在3.5升及45升小型、中型高压加氢装置上进行。大多数试验是在反应温度 460°C 下进行。氢油体积比为1,000~1,500,空间速度为1.0~1.5时⁻¹,催化剂为铁-半焦,用量为原料油的1.5%(重)左右。在200公斤/厘米²总压下,考察了主要参数对过程的影响,得到了较完整的试验结果。以本试验结果为依据而设计的石油三厂工业装置,从1955年7月起连续生产,经6,000小时共处理原料油44,000吨,证明反应过程顺利无阻。液相加氢生成油 $<325^{\circ}\text{C}$ 馏分再经预饱和加氢及裂解加氢,即可获得各种合格燃料。

为了减少氢耗量,增加轻质酚收率,曾将古城子烟煤低温焦油全馏分进行中压加氢裂化试验,液体收率90%(重),氢耗量1.2%(重),获取轻质酚16.6%(重),其230~350 $^{\circ}\text{C}$ 馏分可作0号柴油。

1956年,石油工业部决定在山西省大同建立规模宏大的煤炼油厂,由捷克斯大林加氢工厂技术人员指导设计。用大同烟煤经鲁奇炉低温干馏的低温焦油为原料,采取经典式三段加氢工艺制取航空汽油、航空煤油、车用汽油、及柴油等优质燃料,以及轻质酚、轻芳烃等化学品。我院在抚顺古城子烟煤低温焦油高压液相加氢试验结果的基础上,配合大同煤炼油厂设计,进行了大同低温煤焦油三段高压加氢试验,取得了生产流程设计数据^(5, 6)。

为简化流程和提高反应容积利用率,多产轻质酚,进行了两段加氢流程改进试验。即将中馏分油中的重质酚抽出,混入液相加氢原料中进行加氢裂化,可多产轻质酚;同时中油馏分脱酚后,减少了预饱和加氢进料的酸性氧化物含量,使预饱和加氢的空速由原来的0.67增加到1.0时⁻¹,仍可获得合格的航空煤油, $<230^{\circ}\text{C}$ 的轻质酚增加到15.4%(重),增产了127%,纯氢耗量亦降至5.43%(重,对进料),收到显著效益。由于大庆油田的开发,大同煤炼油厂停建,对流程的改进工作也没有再继续下去。

2. 沸腾床加氢裂化⁽⁷⁾