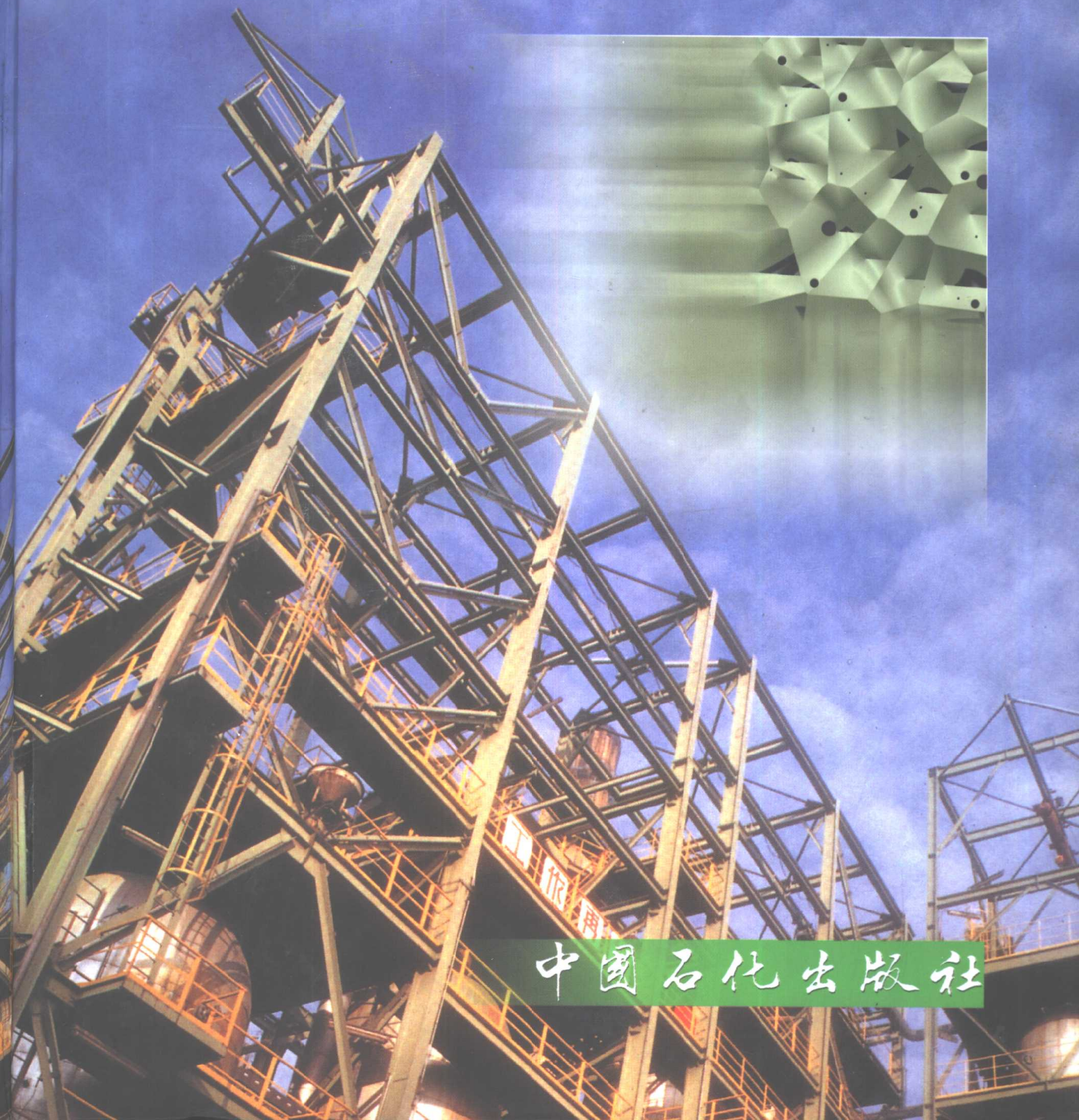


加氢裂化工艺与工程

韩崇仁 主编



中国石化出版社

7-20-1

加氢裂化工艺与工程

韩崇仁 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书由多位炼油技术专家查阅和研究了大量国内外加氢裂化文献资料后撰写而成,其中包括在国内首次发表的技术成果。全书涵盖加氢裂化催化剂及其化学反应,工艺过程及反应参数,装置流程及主要设备,反应动力学及数学模型,传质传热及流体力学,工业装置操作技术,高压下物流性质及技术经济等内容。

本书内容新颖翔实,理论与实际相结合,其学术性与实用性都达到较高水平,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/韩崇仁主编.
—北京:中国石化出版社,2001
ISBN 7-80164-064-0

I.加… II.韩… III.加氢裂化-化学反应工程
IV.TQ031.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 09680 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)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

中国石化出版社照排中心排版

北京市朝阳区小红门印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 59.5 印张 1514 千字 印 1—3000

2001 年 7 月第 1 版 2001 年 7 月第 1 次印刷

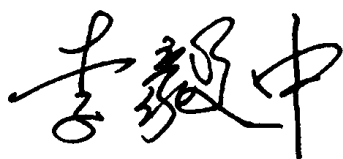
定价:200.00 元

总 序

为了系统地总结几十年来我国炼油技术取得的丰硕成果，进一步推动我国炼油技术的发展和 innovation，中国石化出版社组织二百多位专家、学者，撰写了一套炼油技术专著，与广大读者见面。专著主要有《常减压蒸馏工艺与工程》、《催化裂化工艺与工程》、《加氢裂化工艺与工程》、《催化重整工艺与工程》、《加氢处理工艺与工程》、《延迟焦化工艺与工程》、《气体综合利用工艺与工程》、《硫磺回收工艺与工程》、《石油沥青生产与应用》等。这套专著的出版，是一件值得庆贺的事情，它对于提高我国炼油行业人才素质，推动我国炼油技术的持续发展与进步，必将起到有益的作用。在此，我对专家们所做出的努力，对他们不辞辛苦、勤耕不辍的治学精神，表示由衷的感谢。

在石油化工一些重点领域，我国的石油炼制技术已经具有了自己的特色，有些已跨入世界先进水平行列，并在工业上得到了大量应用。把它们系统地总结提炼出来，是一项充满艰辛、充满挑战的工作。为此，专家们在这套专著的内容选择编排上，始终坚持先进、精炼、实用的要求，注重理论与实践相结合、科研与应用相结合、工艺与工程相结合、技术与经济相结合、国内与国外相结合，保证其具有较高的质量水准。在全体专家的共同努力和各方面的大力支持下，这套专著按照预定的设想得以顺利完成。

进入新世纪，中国石化的改革与发展取得了重大成果，中国石化股份公司已经成为一家国际上市公司。要实现把中国石化建设成为具有国际竞争力的一体化能源化工公司的目标，努力赶超国际先进水平，最重要的措施之一是大力推进科技进步和技术创新。这其中，及时地出版一些高质量的技术专著是十分必要的。我们期待着有更多、更好的石油化工技术专著问世。



二〇〇一年六月

序

由中国石油化工集团公司抚顺石油化工研究院院长韩崇仁主编，中国石化出版社出版的《加氢裂化工艺与工程》一书，是继《催化裂化工艺与工程》之后，又一本炼油技术的重要专著，具有相当参考价值，对促进我国炼油技术的发展将大有裨益。

进入新世纪，我国炼油及石化工业面临着新的巨大考验。这种考验主要来自国民经济高速增长对优质油品与化工原料的需求以及环境保护两方面的挑战。这种挑战促使炼油及石化企业更加积极地采用高、新技术对企业进行改造。因此，加氢裂化作为炼油工业的主体技术，进入 21 世纪将得到更大的发展，其原因如下：

- 加氢裂化是大量生产优质中间馏分油(喷气燃料和柴油等)和调整油品结构的重要手段。而且，它还是唯一能在轻质化同时，直接制取低硫、低芳烃清洁燃料的重要手段。

- 加氢裂化不需要原料预处理，可以直接加工含硫高的 VGO。

- 加氢裂化可以最大量生产芳烃潜含量高的优质重整原料，以进一步制取 BTX 轻质芳烃或高辛烷值组分。

- 加氢裂化尾油既可以作为制取乙烯的优质进料，又可以作为低硫的催化裂化原料。当采用不同催化剂匹配及组合时，它又是生产符合 API 高档润滑油基础料的关键技术。

- 对二次转化油品，如催化裂化柴油、焦化柴油可以通过芳烃开环及深度脱硫脱芳等加氢改质技术制取清洁柴油产品。

正是上述原因，我国炼油企业在进入 21 世纪时，加氢裂化技术将得以更快的发展。我国在 50 年代就开始了加氢裂化技术的探索，1966 年第一套加氢裂化工业装置投产成功，加氢裂化技术的科研工作一直在不间断地进行。特别是进入 80 年代以后，我国加氢裂化技术得到了快速发展，催化剂方面不仅形成了多品种和系列化，而且在不断地更新和换代。研究和开发的多种工艺过程，也已基本上能满足不同炼油厂及石化企业的需要。实现了大型加氢裂化成套装置的设计、安装及主要设备的制造能力。到目前为止，我国加氢裂化能力已达到 18.1Mt/a (包括 5.2Mt/a 渣油加氢裂化)，占全国原油蒸馏能力的 6.9%，已超过世界平均水平。今后随着符合环保要求的清洁燃料生产的扩大，加氢改质的能

力也将会有较大幅度增加。面临这种形势，炼油行业十分迫切地需要更加深入和多方面掌握加氢裂化的理论知识和技术成果。因此《加氢裂化工艺与工程》专著的出版是非常必要和及时的。它为从事石油炼制及石油化工生产、科研、设计、教学以及管理的广大专业人士提供了一本重要参考读物。

负责本专著撰写及主编的人士，都是长期在研究、设计和生产部门从事加氢技术研究开发的老年和中、青年专家。他们都具有较高的学术水平和丰富的实践经验，这是写好这本著作的重要前提。全书相当全面和完整地，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，工业装置操作技术及主要工程设备等方面，都做了深入的论述。可以看出，作者在大量国内外文献调查、研究上下了较大功夫。更值得一提的是专著除了充分反映了国外加氢技术的技术成就和最新信息外，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，其中有相当多的技术成果是在本书中首次发表，很好地体现了本书的中国特色。由于加氢裂化工艺的特点，实际上本书有相当大的篇幅论述了重质馏分油的加氢处理技术，其基本原理同样适用于炼油工业中的其他油品加氢过程。可以认为，《加氢裂化工艺与工程》是一本学术性和实用性并重的重要专著。本书的作者能历时三年多的时间勤耕不辍，专心致志地从事并完成了这本专著，可以说是十分难能可贵的。希望在炼油及石化行业各个领域从事技术工作的科技人员，能写出更多更好的技术专著，共同为发展我国炼油及石化事业做出新的贡献！

侯美生

二〇〇一年三月

《加氢裂化工艺与工程》编委会

主 编:韩崇仁

执行主编:廖士纲 赵 琰 宋文模 金国干 张治和

编 委:孙忠诚 王世钧 张新志 师洪俊 金国干

宋文模 胡永康 姚国欣 廖士纲 赵 琰

张治和

《加氢裂化工艺与工程》编辑部

主 任:赵 怡

副 主 任:李秉枢

成 员:黄志华 侯玉铎 王仙体 兰 权 文 彬

《加氢裂化工艺与工程》撰稿人(按姓氏笔画顺序)

文 彬 方向晨 关明华 刘天增 刘守义 宋文模

张治和 杜道基 杨成炯 陈崇刚 金国干 周懋忠

姚国欣 赵 琰 陶宗乾 彭全铸 童广明 韩崇仁

廖士纲 谭汉森 黎国磊

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，而且也已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

前言

第一章 绪论	韩崇仁 姚国欣 (1)
第一节 背景和发展历程	(1)
第二节 技术特点和开发现状	(7)
第三节 重大技术突破	(14)
第四节 工业应用	(19)
第五节 发展前景	(22)
参考文献	(27)
第二章 加氢裂化过程的化学反应	谭汉森 (30)
第一节 杂原子烃类的加氢反应	(31)
第二节 烃类的加氢反应	(81)
参考文献	(128)
第三章 加氢裂化催化剂	赵琰 童广明 关明华 (132)
第一节 概述	(132)
第二节 加氢裂化催化剂的设计	(150)
第三节 与裂化催化剂配套的加氢处理催化剂	(222)
第四节 加氢裂化催化剂的制备	(259)
第五节 不同类型加氢裂化催化剂的主要性能及用途	(279)
参考文献	(300)
第四章 加氢裂化的原料和产品	陶宗乾 (309)
第一节 概述	(309)
第二节 加氢裂化过程对原料的要求	(313)
第三节 加氢裂化产品	(325)
第四节 重多环芳烃[HPNA]的生成和控制 ^[1]	(385)
参考文献	(388)
第五章 加氢裂化工艺过程	廖士纲 韩崇仁 (391)
第一节 概述	(391)
第二节 现代加氢裂化工艺过程	(401)
第三节 中压加氢转化工艺过程	(423)
参考文献	(434)

第六章 操作参数对反应过程的影响	廖士纲 刘守义 (437)
第一节 概述	(437)
第二节 反应温度及空间速度	(438)
第三节 反应压力及氢油比	(447)
参考文献	(458)
第七章 加氢裂化工艺流程	宋文模 (459)
第一节 加氢裂化工艺流程的概况	(459)
第二节 加氢裂化工艺流程的组成	(467)
第三节 加氢裂化工艺流程的种类	(474)
第四节 加氢裂化工艺流程的选择	(485)
参考文献	(492)
第八章 高压下加氢裂化物系的物理化学性质	刘天增 (493)
第一节 高压加氢裂化涉及的物系特点及其对物理性质的影响	(493)
第二节 高压下氢、烃(油)物系的热力学和容量性质	(518)
第三节 传递性质	(549)
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	(560)
参考文献	(574)
第九章 加氢裂化反应动力学模型	方向晨 (577)
第一节 加氢裂化反应的动力学特征	(577)
第二节 馏分油的加氢精制动力学研究	(593)
第三节 加氢裂化反应动力学模型	(608)
第四节 影响加氢裂化反应动力学的其他因素	(639)
参考文献	(657)
第十章 反应器的流体力学特征	张治和 (665)
第一节 反应器内的流体流动状态	(665)
第二节 流体分布对反应器性能的影响	(670)
第三节 催化剂润湿对反应的影响	(682)
第四节 反应器的床层压力降	(687)
符号说明	(701)
参考文献	(703)
第十一章 加氢裂化设备	黎国磊 杜道基 陈崇刚 杨成炯 (706)
第一节 工艺设备	(706)
第二节 加氢加热炉	(723)
第三节 加氢设备的主要损伤形式与选材	(725)
第四节 转动机械	(749)
参考文献	(795)
第十二章 加氢裂化装置的自动控制	周懋忠 (796)
第一节 概述	(796)
第二节 加氢裂化过程的温度控制与监视	(798)
第三节 加氢裂化装置压力控制与监视	(803)

第四节	加氢裂化装置流量控制与监视	·····	(808)
第五节	加氢裂化装置液位控制	·····	(812)
第六节	加氢裂化装置的安全及安全联锁系统	·····	(815)
第七节	加氢裂化装置的先进过程控制(APC)	·····	(819)
	参考文献	·····	(826)
第十三章	工业装置操作技术	····· 彭全铸 金国干	(827)
第一节	正常开、停工和紧急停工	·····	(827)
第二节	催化剂的再生	·····	(836)
第三节	催化剂的卸出	·····	(847)
第四节	催化剂的器外预硫化	·····	(849)
	参考文献	·····	(856)
第十四章	加氢脱蜡技术	····· 姚国欣	(857)
第一节	概述	·····	(857)
第二节	生产低凝点柴油的催化脱蜡技术	·····	(861)
第三节	生产低凝点柴油的异构脱蜡技术	·····	(875)
第四节	生产第Ⅰ/Ⅱ类润滑油基础油的催化脱蜡技术	·····	(879)
第五节	生产第Ⅱ/Ⅲ类润滑油基础油的异构脱蜡技术	·····	(889)
	参考文献	·····	(903)
第十五章	技术经济	····· 文彬	(906)
第一节	装置的建设费用	·····	(906)
第二节	装置的操作费用	·····	(913)
第三节	装置的产品价值	·····	(921)
第四节	不同工艺条件的技术经济分析	·····	(925)
第五节	加氢裂化过程的经济最优化	·····	(930)
	参考文献	·····	(933)

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使原料油中有 10% 和 10% 以上的分子变小的那些加氢工艺。其中包括：馏分油加氢改质，渣油加氢改质，减压瓦斯油(VGO)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 10.0MPa 以上的加氢裂化工艺；“缓和-中压加氢裂化”是指反应压力在 10.0MPa 以下的加氢裂化工艺^[1]。

现代“加氢裂化”技术渊源于第二次世界大战以前在德国出现的“煤和煤焦油的高压加氢技术”。以煤为原料的高压加氢，其工艺流程由三段组成：第一段是煤糊的悬浮床液相加氢，以铁-半焦为催化剂(代号为 10927)，在压力 70MPa、温度 470 ~ 475℃、空速 0.70h⁻¹的条件下(或在压力 20 ~ 22MPa、温度 < 430℃、空速 0.31h⁻¹的条件下)进行加氢反应，把煤糊转化为汽油、中油和重油，1926 年首次工业应用；第二段是气相加氢，以纯硫化钨为催化剂(代号为 5058)，脱除中油中的硫、氮化合物，1931 年首次工业应用；第三段是加氢裂化，以硫化钨-HF 活化的白土为催化剂(代号为 6434)，在压力 22MPa、温度 400 ~ 420℃、空速 0.64h⁻¹的条件下，把精制后的中油转化为汽油和柴油，1937 年首次工业应用；后来又研究开发了硫化钨-硫化镍-氧化铝催化剂(代号为 8376)，在压力 30MPa、温度 360 ~ 440℃、空速 0.42h⁻¹的条件下，把精制后的中油转化为汽油和柴油，1942 年首次工业应用。虽然在第二次世界大战结束以前，这项技术在工业上得到了比较多的应用，但由于反应压力高、空速低、消耗氢气多，在第二次世界大战以后并没有继续应用，特别是石油的大量发现和开采，石油炼制技术的迅速发展，也限制了这项技术的应用。尽管如此，其工艺、催化剂和高压设备制造技术都为现代加氢技术特别是加氢裂化技术的发明和应用奠定了基础。

第一节 背景和发展历程

一、中国加氢裂化技术的发展背景和历程

我国加氢裂化技术的研究开发工作始于 50 年代初，抚顺石油三厂研制出硫化钨-白土 3511 和 3521 催化剂，以酸碱精制页岩轻柴油为原料，通过加氢裂化生产了车用汽油和灯用煤油，试制成功了航空汽油，并解决了我国加氢裂化工业装置初次开工的技术关键问题。后以俄罗斯库页岛原油和中亚原油的煤油馏分为原料，成功地生产了一批航空汽油和喷气燃料组分。与此同时，石油三厂与中国科学院大连化学物理研究所合作，开发了氧化钨-半焦催化剂(3592)，先后进行了低温煤焦油的高压和中压加氢裂化工业试生产。这些研究开发和工业生产工作的开展，为我国现代加氢裂化技术的发展奠定了基础^[2]。

1962 年我国大庆油田投产以后，石油三厂用 3622(硫化钨-白土)催化剂，以大庆含蜡重柴油为原料，生产了车用汽油和灯用煤油，这些以天然硅酸铝为载体的催化剂耐氮性能差，运转周期短；接着石油三厂又与中国科学院大连化学物理研究所合作，开发与生产了氧化钨-氧化镍-氧化硅-氧化铝 3652 催化剂，为我国第一代无定形催化剂，1966 年正式应用于大庆石油化工总厂 400kt/a 加氢裂化装置上。该装置是我国自行开发、设计和建造的第一套现

代单段加氢裂化工业装置,其工艺简单,能耗低,主要用于生产喷气燃料和柴油,同时尾油尚可充分利用,标志着我国是世界上最早掌握单段加氢裂化技术,用无定形催化剂生产石脑油、喷气燃料和柴油的国家^[2-4]。

70年代初,石油三厂开发了生产润滑油基础油的催化脱蜡技术。用新开发的加氢精制催化剂 3714、3715 和催化脱蜡催化剂 3722,以大庆减二、三线 VGO 为原料,在工业装置上生产出了轻质润滑油基础油。接着又开发了催化脱蜡新催化剂 3731,1973 年在工业装置上成功地生产了轻中质润滑油基础油,调制了汽油机油、柴油机油等 10 多种润滑油产品,并实现了长周期运转。在此基础上,经过多年的反复试验,成功合成了 β 沸石及 3762、3812 晶型加氢裂化和 3792 催化脱蜡新催化剂,同样以大庆减二、三线 VGO 为原料,在工业装置上得到的润滑油基础油凝点在 -5°C 以下,凝点降低幅度达 50°C 以上;而以加氢裂化尾油为原料,用 3792 催化剂进行催化脱蜡,得到的润滑油基础油凝点在 -20°C 左右,液收可达 90%^[2,5]。这些情况表明,我国是世界上最早掌握生产润滑油基础油的催化脱蜡技术并实现工业化的国家。

继大庆油田投产以后,胜利、辽河等大型油田又相继建成投产。但由于国产原油轻油馏分含量较低,仅有 30%,因此要得到较多的运输燃料等轻质油品,就必须大力发展 VGO 及重油加工技术。进入 80 年代以后,根据我国国民经济快速发展、石油产品特别是中馏分油(喷气燃料和柴油)需求大幅度增长的需要,我国炼油工业在大力发展催化裂化技术的同时,也加快了加氢裂化技术开发的步伐。从 80 年代初开始,抚顺石油化工研究院(FRIPP)首先研制成功超稳 Y 沸石,继而开发了中油型 3824 与轻油型 3825 以及用于缓和加氢裂化的 3882 三种晶型催化剂。3824 催化剂 1986 年首次在荆门炼油厂的中压加氢裂化装置上应用,1990 年用于茂名石化公司炼油厂的加氢裂化装置,3882 催化剂 1989 年首次在我国齐鲁石化公司炼油厂的缓和加氢裂化装置上应用,3825 催化剂于 1991 年在上海石化公司首次应用,后又用于多套装置^[6-8]。1985 年以后,石油化工科学研究院(RIPP)开发了中压加氢改质技术,1992 年首次使用 RIPP RT-5 催化剂的中压加氢改质技术在大庆石油化工总厂进行工业运转^[9,10]。与此同时,金陵石化公司炼油厂和 FRIPP 研究开发了催化脱蜡(临氢降凝)生产低凝点柴油的催化剂 NDZ-1 和 FDW-1,先后于 1986 年和 1988 年用于齐鲁石化公司炼油厂的工业装置并替代了进口催化剂^[11]。

进入 90 年代,FRIPP 加快了新功能及升级换代加氢裂化催化剂的开发速度。首先在 3824 催化剂的基础上,开发了换代产品 3903 催化剂,1993 年首次用于金陵石化公司的加氢裂化装置,其活性明显高于 3824,在其他反应条件相同的情况下,反应温度降低 13°C ,产品性质和分布与 3824 相近^[6,12,13]。接着在 3825 催化剂的基础上,开发了换代产品 3905 催化剂,1997 年首次用于扬子石化公司的加氢裂化装置,不但耐氮性能有所提高,活性也更高一些,反应温度降低了 $3\sim 4^{\circ}\text{C}$ ^[14]。与此同时,FRIPP 还开发了 5 种新催化剂:一种是以生产中馏分油为主的非贵金属分子筛新催化剂 3976,不仅活性高、选择性好,还有较高的耐氮性能,1998 年首次用于辽阳化纤公司的加氢裂化装置^[6];另一种是能灵活生产最大量喷气燃料和柴油的非贵金属分子筛新催化剂 3974,1999 年首次用于镇海炼化公司的加氢裂化装置,中馏分油平均收率在 65%左右^[6];第三种是单段串联加氢裂化装置需用的加氢精制 3936 催化剂,先后用于茂名石化公司、镇海炼化公司的加氢裂化装置和燕山石化公司的中压加氢裂化装置,实际使用结果表明,各项指标均达到了较高的水平^[14,15];第四种是单段加氢裂化无定形 3973 新催化剂,在生产大量中馏分油的同时,能生产部分高芳潜的重整原

料油和低 BMEI 值的裂解原料油(加氢裂化尾油)或高粘度指数的润滑油基础油料, 1997 年首次用于抚顺石化公司石油三厂的加氢裂化装置^[6]; 第五种是单段加氢裂化新催化剂 FRC-2, 耐氮性能强, 选择性好, 能生产大量中馏分油, 联产部分重整料和裂解料, 1998 年首次用于齐鲁石化公司炼油厂的加氢裂化装置^[6]。为了增加柴油产量和提高柴油质量, FRIPP 专门开发了一种劣质柴油提高十六烷值加氢改质技术, 以催化柴油为原料, 用专门开发的 3963 催化剂, 通过一段加氢改质, 柴油十六烷值提高 10 个单位以上, 硫含量降至 500 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以下, 柴油收率高达 95% 以上, 1998 年首次用于吉林化学工业公司炼油厂的 200kt/a 工业装置, 目前已投产 3 套, 近期还将有几套采用这项技术的工业装置投产^[16~18]。

进入 90 年代以后, RIPP 针对新疆克拉玛依环烷基稠油生产润滑油基础油的问题, 开展了催化脱蜡技术的研究开发工作。采用专门开发的新催化剂 RDW-1 和原有的加氢脱酸催化剂 CH-4 以及加氢精制催化剂 RN-1, 1995 年在生产能力为 50kt/a 的催化脱蜡工业装置上生产出合格的 32 号、46 号冷冻机油和 45 号变压器油^[19]。FRIPP 针对我国东北和西北地区对低凝点柴油迅速增长的需要, 专门开发了劣质柴油加氢精制-催化脱蜡(临氢降凝)串联生产低凝点柴油的技术, 采用 3926 加氢精制催化剂和 FDW-1 临氢降凝催化剂的第一套 300kt/a 工业装置自 1998 年在哈尔滨炼油厂顺利投产后又有 2 套装置投产^[20,21]。

随着我国炼油厂高、中压加氢裂化工业装置的逐年增加, 催化剂用量迅速增多, 催化剂再生技术也随之问世。金陵石化公司炼油厂采用自行开发的再生新工艺和流程, 1990 年初成功地进行了加氢裂化催化剂的器内再生工作。山东淄博邦达恒基化工有限公司采用自行开发的连续式器外再生技术, 1996 年以来, 对齐鲁石化公司的加氢裂化催化剂及茂名石化公司、金陵石化公司、石家庄炼油厂等所用的加氢裂化和加氢精制催化剂进行器外再生, 理化性质和活性评价以及工业应用的结果表明, 再生催化剂的性能达到了较好水平。目前这套器外再生装置的生产能力为 1000 ~ 1500t/a^[22~24]。

在我国加氢裂化工艺和催化剂的研究开发工作与工业应用取得很大进展的同时, 我国第一台锻焊结构的热壁加氢裂化反应塔(内径 1.8m、切线长度 22m、筒体壁厚 150mm、总重 220t)于 1989 年试制成功并用于抚顺石化公司石油三厂的加氢裂化装置。目前我国已设计制造了内径 4.2m 和重约 1000t 的大型加氢裂化反应器。与此同时, 我国还开发了 3Cr-1Mo-0.25V 新钢材, 用这种新钢材制造的工业加氢裂化反应器即将问世^[22,25]。

二、国外加氢裂化技术的发展背景和历程

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(1000 桶/日)的工业试验装置已经在加州美孚石油公司的里奇蒙炼油厂运转。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。后来, 相继有海湾研究开发公司的 H-G, 壳牌国际石油集团的 Shell, 法国石油研究院的 IFP, 德国

巴斯夫公司的 DHC, 英国石油公司的 BP 等加氢裂化技术开发成功。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)^[26]。各大公司开发的加氢裂化技术, 催化剂有所不同, 工艺流程都类似。40 年来加氢裂化技术的发展历程, 可以归结如下^[27]:

60 年代初期, 加氢裂化技术主要用于把 CGO、LCO 和 AGO 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, 直接用作汽油调合组分; 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 VGO 为原料生产汽油和重整料的炼油厂, 另一方面也用在以 VGO 为原料主要生产馏分油、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)的进展, 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 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 VGO 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催化裂化料或生产乙烯的裂解料或生产高粘度指数润滑油的基础油料。90 年代以来, 新建的加氢裂化装置 90% 的加工能力用于主要生产馏分油, 有采用单段流程和单段串联流程的装置, 也有采用两段流程的大型装置^[27]。

60 年代初期工业化的 Isocracking 和 Lomax 两段加氢裂化装置, 第二段加氢裂化催化剂都是用 Ni-SiO₂-Al₂O₃。当时, 这是借鉴催化裂化用的合成硅酸铝催化剂和煤与煤焦油气相加氢用的金属硫化物催化剂, 把硅酸铝的裂化活性和金属硫化物的加氢活性结合起来构成加氢裂化催化剂的一项重大成果。但是, 实际使用结果表明, 这种催化剂不仅要求原料油深度脱硫脱氮, 而且活性不高, 达不到预期效果, 特别是在原料油趋重的情况下更是如此。就在 Mobil 石油公司首次把合成分子筛催化剂用于催化裂化装置的同时, Union 公司的 Rowland Hansford 也在进行以分子筛为载体的加氢裂化催化剂的研发工作, 并于 1964 年首先用在 Unicracking 加氢裂化装置上。实践证明, 这种分子筛加氢裂化催化剂与无定形加氢裂化催化剂相比, 不仅活性高得多, 而且选择性也好得多。虽然这种分子筛加氢裂化催化剂不是现代加氢裂化最早使用的催化剂, 但它奠定了加氢裂化催化剂发展的基础, 也代表了加氢裂化催化剂的发展方向。

1964 年在 Unocal 公司洛杉矶炼油厂投产的 Unicracking 加氢裂化装置是采用 Unocal 加氢裂化技术的第一套工业装置, 加工能力是 800kt/a (16000 桶/日), 采用两段流程, 第二段用加氢裂化催化剂 HC-11 (钶-Y 型分子筛), 以 LVGO 和 LCO 为原料, 生产汽油。其主要特点是, 原料油先进行加氢预处理, 特别是加氢脱氮(以保护分子筛催化剂的活性), 然后进入第二段进行加氢裂化^[28]。近 40 年来, Unocal 加氢裂化催化剂的发展历程, 实际上就是一部分子筛加氢裂化催化剂的发展史。到目前为止, Unocal 开发的加氢裂化催化剂, 可以分为如下

5 个系列^[29~38]：

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，用于两段装置，也可用于单段串联装置。早期的是 HC-11、HC-18；第三代是 HC-28，1987 年工业应用，HC-28 比 HC-18 的活性高，反应温度低 10~15℃；第四代是 HC-35，1996 年工业应用，HC-35 与 HC-28 的活性相近，但选择性高一些，喷气燃料收率高 4%。

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，用于两段装置，也可用于单段串联装置。第一代是 HC-14；第二代是 HC-24，1992 年工业应用，HC-24 比 HC-14 的活性高，反应温度低 5.6~11.2℃；第三代是 HC-34，尚未见工业应用报道，中试结果表明，HC-34 比 HC-24 活性高，反应温度低 6.7℃。

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，用于单段串联装置，也可用于两段装置。第一代是 HC-16；第二代是 HC-26，1990 年工业应用，HC-26 比 HC-16 的活性高，反应温度低 17~19.5℃；第三代是 HC-33，1994 年工业应用；第四代是 HC-43，尚未见工业应用报道。

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。第一代是 HC-22，80 年代中期工业应用；第二代是 DHC-32，1993 年工业应用；第三代是 DHC-39，1996 年工业应用；第四代是 DHC-41，尚未见工业应用报道。

第 V 系列是与分子筛加氢裂化催化剂配套的加氢预处理催化剂。从 50 年代中期至今已开发到第 8 代。早期开发和工业应用的有 N-2、HC-A、HC-B、HC-D、HC-F；第六代是 HC-K/H，80 年代初期首次工业应用，如以第一代 N-2 相对脱氮活性为 100，则 HC-K/H 相对脱氮活性为 650；第七代是 HC-P/R，90 年代中期首次工业应用，相对脱氮活性为 750；第八代是 HC-T，刚刚在工业上应用。

UOP 公司的加氢裂化技术是世界上首先工业应用的加氢裂化技术。采用这种技术(Lomax)的第一套工业装置 1961 年 8 月在美国鲍威林石油公司的加州洛杉矶炼油厂投产，加工能力为 110kt/a (2200 桶/日)，采用两段流程，以 AGO 为原料，生产汽油。UOP 加氢裂化技术的开发是从无定形加氢裂化催化剂开始的，进入 70 年代以后，开始开发分子筛加氢裂化催化剂。从 90 年代初开始，UOP 与 Unocal 合作开发加氢裂化催化剂，1995 年 UOP 兼并 Unocal 的加氢技术部，从此 Unocal 的加氢裂化技术知识产权都归 UOP 所有，但 Unicracking 技术名称和催化剂代号仍继续沿用。经过近 40 年的开发，其催化剂已形成两个主要系列^[30,32,39~41]：

第 I 系列是以生产中馏分油为主的非贵金属无定形加氢裂化催化剂，主要用于单段装置，也可用于两段装置。第一代是 DHC-2，第二代是 DHC-6，第三代是 DHC-8，1983 年工业应用。

第 II 系列是以生产中馏分油为主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，也可用于两段装置。第一代是 DHC-100，80 年代中期工业应用；第二代是 DHC-200，1990 年工业应用。

除此之外，UOP 还开发了生产最大量汽油(石脑油)的加氢裂化催化剂 HC-8，后来又开发了替代 HC-8 的 HC-100 催化剂，1980 年工业应用，还有生产液化气的 HC-101 催化剂等。UOP 与 Unocal 合作开发的加氢裂化催化剂有 DHC-32、DHC-39 和 DHC-41 三种。

Chevron 公司的加氢裂化技术是仅次于 UOP 在工业上应用最早的加氢裂化技术。采用这