

加氢裂化技术发展现状、优化及展望

张瑞峰 张振伟 张晋源 丁晓红 苟振清 山东天弘化学有限公司

【摘要】经过几年的发展，加氢裂化的生产技术已取得了很大的进展。加氢裂化是石油、煤炭、柴油等生产过程中的重要方式，具有生产流程灵活、裂解效率高等优点。由此，加氢技术在工业生产中地位日益突出。随着不同时期、不同地区和不同领域的应用，加氢裂化工艺发生了不同程度的改变。因此，对其在催化剂、操作优化等方面的技术进步进行了探讨，并对其发展趋势进行了探讨。

【关键词】加氢裂化技术；发展现状；优化及展望

【DOI】10.12316/j.issn.1674-0831.2023.06.020

引言

加氢裂化技术是目前国内石油工业发展的一项关键技术，也是目前国内仅有的一种能够实现低成本、高质量的化工原材料的方法。国内虽然率先取得了这项技术，但其处理水平与世界先进水平仍有一定差距。当前，我国石油行业对石油的需求量日益增长，对石油的品质提出了更高的要求。目前，加氢技术已成为解决国内石油短缺问题的关键技术。

一、加氢裂化工艺技术的概念

加氢裂化是一种在高温高压、高氢压及催化剂作用下，将重油转化为汽油、燃油、柴油等的一种工艺。加氢裂解料一般是从石油中提炼出的重质馏分油，其中包含了用溶剂脱沥青后的降压渣油。它的主要特征是具有较大的适应性，其产量可以通过多种工艺条件来进行调节，或者是以生产汽油为主导，或者是以低凝点燃油和低凝点的柴油作为燃料，或者作为润滑油的原材料。该工艺具有良好的品质（含硫，氧，氮等杂质含量低）。汽油一般需要经过催化转化，以生产高的辛烷。但由于其设备投入高、加工成本高，使用范围不如FCC，而FCC则主要用在含有大量含硫量、高芳香化合物的原材料中，例如FCC的重质馏分、页岩等。德国、英国于20世纪30年代采用二硫化钨-酸性白土作加氢催化。美国在50至60年代开始使用高反应催化剂，逐渐扩大了该技术的使用范围，并在国内建立了一个固定床加氢床和流化床反应器（参见固定床反应器和流化床）。后者已被大量地用于工业领域，涌现了大量的专利技术；而后者由于其生产成本低、生产设施少。中国自主研发的年产300kt的加氢裂解设备于1966年在大庆石化总厂投产。在此基础上，加氢制得的液态产物的产率超过98%，而且其品质比FCC要好得多。尽管加氢法具有诸多优势，但因其工作环境恶劣，需要大量的合金钢，由于其能耗大，且投入大，因此不能像FCC一样广泛使用。

二、加氢裂化工艺的分类

加氢裂解技术可按固定床、悬浮床和沸腾床三种类型进行划分。固定床加氢裂解技术的特点是一次加氢裂解，用于粗汽油、降压蜡油、去油等，一段加氢裂化过程中仅有一台反应室，在此过程中，可以将整个装置分成两个阶段，上部为精炼区，下部为热解区。第二种是两级加氢法，即两套装置各自装有不同的催化剂，前者是提纯原油品，后者则是对具有高活力的催化剂进行预加工。第二个装置用于进行加氢裂化，在反应较为积极的催化剂上进行，以确保中馏分和汽油的最高产量。悬浮床的加氢法是采用质量差的原料进行处理，过程中采用的是精细粉末和原料，然后将原料中的氢气混在一起，然后进行加氢和裂解。将催化剂置于液体中，并与其产生的产品一同排出。加氢裂化技术是利用液体的流速，使固体、气体和液体三种不同的床层，使氮气、原料油和催化剂发生充分的接触，从而实现加氢和裂解。

三、加氢裂化技术催化剂方面的技术进展

加氢裂化过程中，催化剂是最关键的环节。如何提高加氢催化活性，合理配置，提高反应效果，延长加氢裂化反应的周期，是当前油田开发中的一个重要课题。目前国内使用的大多是分子筛催化剂，而我们国家早在五十多年之前就已经在进行了。目前国内已拥有原料型、无定型等多种类型的催化剂，而国内抚顺石化所研制的筛型催化剂活性高、稳定性好，且与其他类型的催化剂相比，在产品的各项指标上均取得了显著提高，使加氢和裂解工艺的困难得到了改善，原油的液相回收得到了改善，同时也使轻油的品质和产品的纯度得到了改善。抚顺化学研究所研制的催化剂已在扬子石化公司成功地推广使用，收到了较好的经济效益。

1. 炼油新一代加氢裂化预处理催化剂

为了使加氢气厂的工艺水平得到更好的改善，开发了ICR-513新一代加氢法前处理的新一代催化剂。此种

触媒为原来的ICR-157、178、179；通过对511、512的深入分析，开发了一种具有高芳烃饱和度和深度脱硫脱氮前法的新型催化剂。此种催化剂可提高加氢脱氮除磷的效果，增强苯酚的环境保护和使用性能，使其充分发挥作用。利用加氢裂解法对原油进行了加氢和脱氮，并对其进行了研究。ICR-513型催化剂使高浓度芳烃的饱和度及较高的脱氮除氧能力得到改善，同时还能确保采用最佳的孔隙结构及高效的脱氢脱硝反应。促进精制工艺生产出高干化点的原料油。ICR-513在593℃下的加氢脱氮能力较其他竞争型催化剂高出10%，脱氮效率达到98.9%，芳烃转化77%，优于其他同类产品70%。利用ICR-513活性催化剂进行了深入的探索，能够满足高苛刻加氢制氢裂化装置的加氢裂解和加氢前处理的要求；使催化剂的特性更加最佳。

2.高活性、高抗氮加氢裂化催化剂

在常规催化剂的使用中，HC-14作为催化剂的主要用途，以满足高运行条件下对催化特性的严格需求，得到了广泛的使用。HC-24是伴随科技进步而发展起来的。经过研究和改良，HC-24的表面积提高了15%，对HC-14的催化性能有了更大的提高。HC-24活性高、抗氮性高等加氢裂化反应的特点、启动时间和加氢工艺条件下的加氢反应速度和加氢工艺条件的改善。通过提高HC-24的活化特性，可以使其在石脑油、喷气燃料和柴油等多种工况下，进行加氢制油的产品性能研究。通过对重瓦斯油和FCC循环油混炼的工艺进行了研究，使HC-14的转化率提高了65%，同时也使床温下降，从而大大提高了投产时间。由于它具有良好的抗氮化性能，提高了产物的活动性，而且不会失去对产物的选择性和唯一性。依然用作单独的催化剂，表现出更好的特性。HC-24是一种具有较细的圆筒状结构的催化剂，其压力下的堆体密度在0.697左右，可提高操作效率和耐氮量，提高操作性能和稳定性。

四、加氢裂化技术运行方面的技术进展

1.中间馏分油技术优化

中国石化企业在进行加氢裂解工艺方面进行了大量的探索，为满足原油多产中间馏分技术的需要，研制出了PHC-03加氢。利用PHC-03催化剂的脱氧脱除性能，保证了最后的加氢裂化产物中的含氮量低于10ppm。采用金属成分的高效负荷技术，可用于局部或全周期的加氢裂化，如串联、单段双系、尾油等。对中间馏分油型的加氢制油进行了全面试验。在原来的加氢气裂化工艺中，以油的回收效率为基准，使液态的回收率

提高了98%。并且提高了原油的品质，确保了原油的含油潜力低于40%，原油的零温度高于0，尾油的BMCI为3.0~10.0。与现有的加氢工艺比较，可以使转化率增加，同时使煤油、柴油的综合回收率达到3%~4%。并针对柴油凝点、尾油BMCI进行了性能的优选，为炼油公司的最佳工艺选择。

2.加氢裂化装置长周期运行技术进展

在加氢裂化设备长期使用过程中，原料性质、氢分压和循环氢的组成，操作的稳定性受气温等因素的制约。采用加氢油长期操作工艺，优化反应压力，优化反应温度，优化循环氢流量，提高加氢油的长期操作稳定性。通过对VGO进行加氢制油工艺的优化，整个工艺将采用高压工艺，其中高压工艺可达87%。这主要是因为加氢气和裂化时，压力较大，使物料的处理更加灵活。为提高加氢裂化的长期使用效率，优化超低硫、低芳香的洁净燃油，使反应设备的压力达到15MPa，提高了工艺压力的控制性，使其在14~16.3 MPa之间波动。加氢催化裂解工艺中，反应时间的长短对产物的稳定性和反应器的脱氮量都有直接的影响；与主要的产品指标有关的变项。通过对反应温度的优选，可以确保催化的氢气性能。在加氢活性下降的情况下，采用提高进料温度和提高进料温度的方法来提高加氢反应的能力。如果在10ppm以上的炼油氮分中，则可以将反应釜进口的温度提高1~3℃来实现。在长时间的催化裂解过程中，反应压力、进料流速和体积空速是固定的；通过调节催化裂化装置的反应釜内的温度，提高了装置的单通道转化率。通过对裂解过程中的温度进行调控，可以保持单一流程的转换速率，降低因温度变化引起的应急释放。通过对氢气流量的最佳调节和氢气的补充，可以促进催化剂得到保护，有效地将热从炉内排出，从而达到对进料的氢油比例的要求。通过对加氢过程中的加氢，使其满足特定的设定要求，可以有效地降低原料的用量，确保长期工作的平稳，同时也能防止因氢分压太小而引起的催化失效。通过对氢气的最佳调节和氢气用量的合理调控，可以延长催化装置和加氢装置的工作时间，提高其使用年限，保持高的氢油比例。对回收氢进行了优选，使用了纯氢，氢气的纯度达到99%以上，循环氢流量在95V%以内，导入时，再导入的氢气的纯质量不小于85%，补液中CO+CO₂的浓度不大于30ppm。

五、加氢裂化优化

在加氢裂化生产中，一般都需要清楚地知道其本身的特性，以便对其进行更好的优化，从而达到所设定的

质量标准。在试验中,其相应的工艺参数和试验中所需的工作间隔比较烦琐,而且在实践中也会产生多个不同的点位。因此,加氢裂化生产流程优化,包括最佳工艺点数的选取,都是必须考虑的问题。在现有的加氢裂化技术发展中,由于其所建立的数学模型中存在着大量的数据,这些都不能满足人类的想象,这就给我们在进行功能表达的时候带来了困难。因此,必须根据上述问题,选取合适的催化条件,将降压蜡标准原料油作为加氢裂化的基准原料,进行优选,寻找最优方案。

1.复合工艺优化操作区间的确立

加氢裂化生产流程因应市场需求而发生变动,因此对某些特定的特性的要求并非单一,而是要结合各市场的具体情况和下游情况,深入地进行研究,同时还对每种蒸馏产物的特性进行了分析。要做到这一点,必须综合考虑多种因素的综合评价和学习的方法。比如,在试验中,我们假定了馏分油的有关特性,包括飞机燃油的结冰温度在 -52°C 以上,喷射燃油在 $22\sim 25\text{mm}$ 之间,在中油收率在83%以上,柴油收率在25%以上。根据它们的数据要求和特性,单独画出它们,并对各种不同的特性进行限制。

有关相应的处理作业被放置于假设由喷气燃料冰点、喷气燃料烟点、中油的选择、和柴油机产率确定的过程运行区域,该过程运行范围是 $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3, \Omega_4$ 。在最优的情况下,它的最优要求是有限制的,OH是可以实现的。对组合工艺的最优问题进行了研究,可以看出,在生产作业中,生产工序的作业间隔具有很强的随机性,而且对全部的资料进行了分析,使得生产的作业区域呈现出一种非常不合常理的状态。在合成过程运行段内,其所构成的限制是四种不同的石油属性,它们可以把各种限制因素结合起来,从而构成一个实际的过程作业范围。通过对组合工序运行区间的解析,可以看出,该模型并非具有典型的数学凸性,因此,在实际生产中,不能采用较常规的方法进行数值模拟。

2.复合工艺操作区间上的转化率优化分析

目前,对合成工艺运行段进行最佳转化分析时,必须对运行区间内的区域进行分析,以实现最终的最大产量。这种方法可以在已完成的限制下,使其在转换期间的转化率可以到达最小。根据以上资料,必须对生产过程的指标和限制进行剖析,并将合成过程的运行段和转化速率的等位线分开,并对转化速率等势线进行了进一步的研究。通过对各作业段进行分析,找出各工序之间的差异,得出在加氢裂化生产的最佳运行阶段,其转化

速率与加工能力、温度等因素有关。在运行的全流程中,通过以上几种工艺的选择,可以保证工艺的转化率随温度的升高和工艺的减少而提高。同时,方程也会发生变化,表现为一种非线性的生长,逐步地改变它的前进方向,从右下方到左上方,逐步地在生产工序中实现预期的生产间隔,并使之与生产工序分离,从而实现对生产工序的转化效率的进一步优化。

六、对加氢裂化工艺技术的展望

从加氢制氢技术的发展前景出发,指出了该技术的发展方向:第一,由于原料的重质和轻质油品的净化,使其技术水平得到了提高,在石油行业中的作用日益突出;第二,从基础科学的角度出发,通过仿真和其他的设计手段,加深对催化裂解的反应机制的理解,从而为今后的发展加氢裂化技术的发展奠定了坚实的理论依据;第三,在催化剂上,要针对不同的材料特性和需要,选用合适的组分,使其达到一定的性能指标;第四,在生产过程中,由于当前处理的原材料质量下降,今后很久的加氢裂制技术将会成为未来发展的主要方向;第五,在产品上,目前的加氢技术中,以高质量的飞机燃油和汽车用的轻质油为主,而其另一项工作就是按有关技术要求来加工出石油的馏分,而随着燃料质量的提升,对加氢和裂化技术也随之提升。

七、结束语

总而言之,加氢裂解技术是当前石油生产研究中的一项前沿技术,可以将重质原油转化为轻质油。根据国内国情,不断加强加氢和裂解技术,生产出符合不同客户要求的轻质油,为国家 and 公司创造了较好的社会和经济效益;大力推进加氢裂解技术和技术的发展。

参考文献:

- [1]程薇,摘译.加氢裂化技术短期和长期展望[J].石油炼制与化工,2022(6):1.
- [2]王震,窦福勇,杨虎,等.一种石油加氢裂化装置,CN114181732A[P]. 2022.
- [3]汪文波.加氢裂化技术的改造及发展趋势分析[J].石化技术,2018,25(1):1.