

国外馏分油加氢裂化技术新进展*

吴惊涛¹, 石友良²

(1. 中国石化扬子石化公司芳烃厂, 江苏 南京 210048; 2. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘 要: 回顾总结了近年来国外加氢裂化技术的新进展, 主要介绍了 CLG 公司、UOP 公司、Criterion 催化剂公司、Haldor Topsoe 公司、Albemarle 公司和 Axens 公司加氢裂化催化剂及加氢裂化工艺技术的发展现状。

关键词: 馏分油; 加氢裂化技术; 国外进展

中图分类号: TE 624.4*32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-0460 (2008) 02-0161-05

自 1959 年 Chevron 公司 Isocracking 加氢裂化技术首次在美国加州里奇蒙炼油厂工业应用以来, 加氢裂化技术得到飞速发展。尤其是近年来环保法规日益严格和马达燃料规格指标越来越苛刻, 使加氢裂化技术在世界范围内备受关注并得到日益广泛的应用。据美国《油气杂志》报道, 从 2002 年 1 月至 2007 年 1 月, 世界原油加工能力提高了 4.94%, 而加氢裂化装置加工能力却提高了 8.96%。世界主要国家加氢裂化装置总加工能力已达 250 Mt/a 以上。

近 20 年来, 世界上有多家石油公司和科研单位长期致力于加氢裂化技术的开发。在催化剂方面, 其一是努力提高加氢裂化预处理催化剂的加氢脱氮性能, 以适应加工重质高氮原料和延长装置运行周期的要求; 其二是针对特定加工原料和目的产品要求, 不断提高加氢裂化催化剂的活性、选择性和稳定性, 改善加氢裂化装置的运行获利能力。在工艺方面, 为了适应加氢裂化原料油重质化劣质化和产品质量要求日益严格的变化, 开发了具有各自特点的加氢裂化新工艺技术, 尤其是在组合工艺技术方面得到了明显提高, 并可以根据特定用户需要对加工流程进行“量体裁衣”设计。

本文回顾总结了近些年来国外加氢裂化技术的新进展, 重点介绍了 CLG 公司、UOP 公司、

Criterion 催化剂公司、Haldor Topsoe 公司、Albemarle 公司和 Axens 公司开发的加氢裂化新的催化剂和工艺技术。

1 国外加氢裂化技术的新进展

1.1 CLG 公司加氢裂化技术

CLG 公司是由 Chevron 公司和 ABB Lummus Global 公司合并资源共同组建的一家技术公司, 其全称为 Chevron Lummus Global LLC。Chevron 是世界上第一家进行现代馏分油加氢裂化技术开发和工业应用的公司。采用 Chevron 加氢裂化技术设计建造的加氢裂化装置超过了 100 套。CLG 公司负责经营 Chevron 能源技术公司开发的 ICR 系列加氢裂化催化剂和工艺技术。

在工艺技术方面, CLG 公司在其原有的单段一次通过 (SSOT)、单段循环 (SSREC) 和两段 (ISR) 加氢裂化工艺技术的基础上, 近年来又推出了优化部分转化 (Optimized Partial Conversion)、分步进料 (Split-Feed Injection)、反序串联两段 (Reverse Stage 和 SSRS)、ISOFLEX 等加氢裂化新工艺。新开发的反序串联两段 (SSRS) 加氢裂化工艺技术将首次在我国大连西太平洋石化公司工业应用。

在催化剂开发方面, CLG 公司推出的新一代催化剂提高了活性、选择性和运行周期。CLG 公

* 收稿日期: 2008-01-22 修订日期: 2008-02-21

作者简介: 吴惊涛 (1964-), 男, 高级工程师, 1986 年毕业于石油大学 (华东) 石油加工专业, 获中国石化科技进步一等奖 1 项, 现从事炼油化工技术工作。电话: 025-57783993。

司加氢裂化催化剂主要牌号、性能特点及用途列于表1。

表1 CLG公司加氢裂化催化剂主要牌号、性能特点及用途
Table 1 The main trademarks, properties and applications of CLG hydrocracking catalyst

催化剂牌号	主要性能特点	用途(产品)
ICR 134	中等活性	加氢裂化预处理
ICR 154	中等活性	加氢裂化预处理
ICR 178	中/高活性	加氢裂化预处理
ICR 174	高活性	加氢裂化预处理
ICR 179	高活性	加氢裂化预处理
ICR 142	低活性, 非贵金属	多产馏分油型加氢裂化
ICR 155	低活性, 非贵金属	多产馏分油型加氢裂化
ICR 177	中等活性, 非贵金属	多产馏分油型加氢裂化
ICR 162	中等活性, 非贵金属	多产馏分油型加氢裂化
ICR 160	高活性, 非贵金属	石脑油/中间馏分油型加氢裂化
ICR 139	高活性, 非贵金属	石脑油/中间馏分油型加氢裂化
ICR 141	高活性, 非贵金属	石脑油/中间馏分油型加氢裂化
ICR 240	低活性, 非贵金属	多产馏分油型加氢裂化
ICR 220	中等活性, 贵金属	多产馏分油型加氢裂化
ICR 230	高活性, 非贵金属	石脑油/中间馏分油型加氢裂化
ICR 211	高活性, 贵金属	石脑油/中间馏分油型加氢裂化
ICR 209	高活性, 贵金属	石脑油/中间馏分油型加氢裂化
ICR 210	高活性, 非贵金属	石脑油/中间馏分油型加氢裂化

Chevron能源技术公司开发、CLG公司负责对外发放许可的全氢法生产润滑油技术在世界占据主导地位。它开发的异构脱蜡(isodewaxing)催化剂已发展到第3代, 催化剂性能得到持续改进。其

包括异构脱蜡在内的全氢法生产润滑油技术已在中国石油大庆炼化公司和中国石化上海高桥分公司成功工业应用。

1.2 UOP公司加氢裂化技术

UOP公司是世界上加氢裂化技术的主要提供商。采用UOP公司技术设计建设的加氢裂化装置已超过150套。

在加氢裂化工艺方面, UOP公司在其原有一段串联、单段、一次通过、平行进料、两段、HyCycle(反序串联两段)、APCU(先进部分转化)、LCO Unicracking(催化柴油加氢改质联产清洁汽油)等工艺技术的基础上, 在2007年NPRA年会上又着重介绍了其新开发的一种分步进料加工DAO、VGO和AGO、生产清洁油品的加氢裂化-加氢处理组合工艺技术和一种催化柴油加氢改质联产轻芳烃的LCO-X组合工艺技术。

加氢裂化-加氢处理组合工艺是UOP公司针对加拿大Northern Lights公司特定需要而提出的。其原则工艺流程见图1。采用该组合工艺技术, 可以在一套加氢装置上同时加工DAO、VGO和AGO进料。由于设备台数减少、氢气和反应热等得到充分合理利用, 因此装置建设投资和操作费用可明显降低。

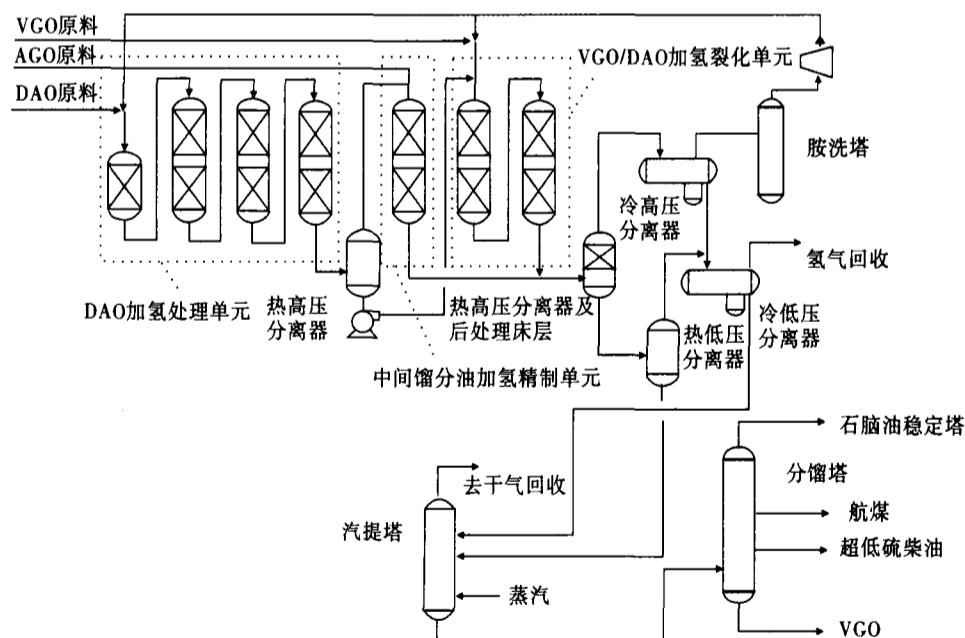


图1 UOP公司开发的加氢裂化-加氢处理组合工艺流程示意图

Fig.1 The figure of UOP hydrocracking-hydrotreating processing

LCO-X组合工艺流程见图2。该工艺是针对LCO改质和BTX生产需要而开发的。它由LCO Unicracking和芳烃分离两部分集合而成。对于联产

芳烃的炼化企业, 采用该工艺从低价值的LCO来增产BTX轻芳烃, 具有明显的竞争优势。

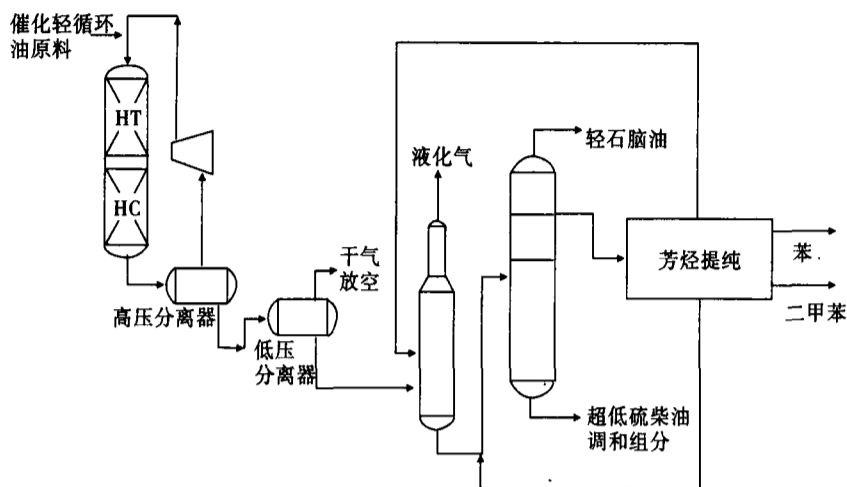


图2 UOP公司开发的LCO-X组合工艺流程示意图

Fig.2 The figure of UOP LCO-X processing

催化剂是加氢裂化技术的核心。在加氢裂化预处理催化剂方面, UOP公司早先开发了HC-K、HC-P、HC-T、UF-210、UF-220等一系列催化剂, 但近期则主要是与Albemarle公司合作共同向市场推销KF-848催化剂。在裂化段催化剂方面, UOP公司不断推出了新的产品, 主要包括石脑油型、灵活型和馏分油型等3大类。图3给出了

UOP公司40多年来已经工业化的加氢裂化催化剂的主要类型和牌号。UOP公司新开发的馏分油型加氢裂化催化剂HC 120 LT, 作为DHC 32的换代产品, 据说具有活性高、中间馏分油选择性好(比DHC 32催化剂提高3%)、稳定性好、柴油产品十六烷值高且低温流动性好以及氢耗较其它同类型催化剂低等特点, 2007年工业应用。

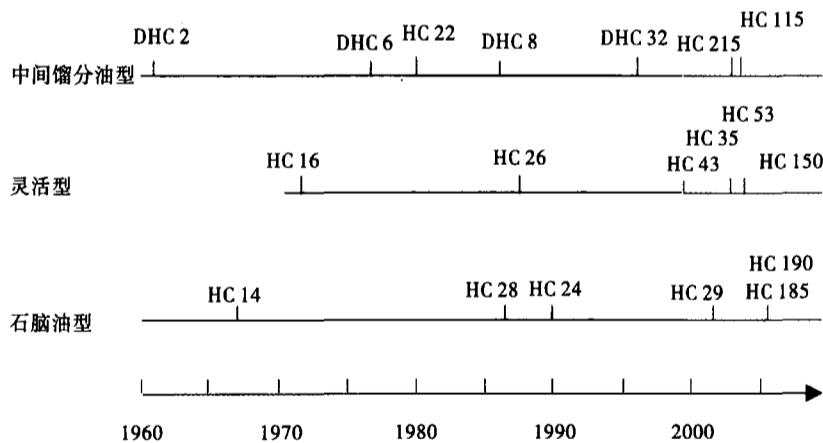


图3 UOP公司已经工业化的加氢裂化催化剂的主要类型和牌号

Fig.3 The main types and trademarks of UOP commercial hydrocracking catalysts

UOP公司近年在中国大力推销其加氢裂化技术。UOP公司开发的加氢裂化催化剂目前在中国石油辽阳石化公司和长庆石化公司工业应用。中国石油大连石化公司、大港石化公司、独山子石化公司、钦州石化公司、中海石油炼化有限责任

公司惠州炼油分公司和中化泉州石化有限公司等多家企业现已决定采用UOP技术设计建设大型加氢裂化装置。

1.3 Criterion催化剂公司加氢裂化技术

在工艺方面, Criterion催化剂公司主要开发一

段串联加氢裂化工艺技术和SYN系列柴油加氢改质工艺技术。

Criterion催化剂公司长期从事加氢裂化催化剂生产,但开发任务主要由Zeolyst公司承担。Criterion催化剂公司生产DN系列加氢裂化预处理催化剂,其主要牌号为DN3110、DN3120和DN3300。Criterion催化剂公司生产的Z系列加氢裂化催化剂分为用于精制段反应器底部的脱氮-缓和裂化型、最大量生产馏分油型、灵活生产石脑油-馏分油型和选择性生产石脑油型等4大类。其中,用于精制段反应器底部的脱氮-缓和裂化型催化剂有Z-503和Z-513,最大量生产馏分油型催化剂有Z-603、Z-623和Z-673,灵活生产石脑油-馏分油型催化剂有Z-723、Z-3723、Z-5723、Z-733和Z-803,选择性生产石脑油型催化剂有Z-753、Z-853和Z-863。

Criterion催化剂公司生产的加氢裂化催化剂已先后在中国石油锦西石化公司和独山子石化公司等企业工业应用。

1.4 Haldor Topsoe公司加氢裂化技术

在工艺方面,Haldor Topsoe公司最近开发了SPC分段部分转化(Staged Partial Conversion)加氢裂化工艺技术,原料油全部进行加氢预处理,根据实际需求,部分加氢处理后的原料进行加氢裂化,产品分布和产品质量容易操控,氢耗能够得到有效控制,具有较高的生产灵活性。

在催化剂方面,Haldor Topsoe公司近年开发了BRIM™技术平台,并利用该技术平台,开发生产了新一代高活性加氢裂化预处理催化剂TK-605 BRIM™和缓和加氢裂化/蜡油加氢处理催化剂TK-558 BRIM™和TK-559 BRIM™。除此之外,Haldor Topsoe公司还开发生产能够提高转化率并改善产品质量的TK-961、TK-962和TK-965缓和加氢裂化催化剂,以及可以用于单段、一段串联和两段加氢裂化装置、最大量生产中间馏分油的TK-925、TK-926无定型加氢裂化催化剂和TK-931、TK-941、TK-951含微量分子筛型加氢裂化催化剂。

据说,Haldor Topsoe公司开发生产的加氢裂化催化剂最近几年已有15个批次在工业加氢裂化装置上使用。

在中国,Haldor Topsoe公司开发的TK-555加氢裂化预处理催化剂也曾于1999年在中国石化天津分公司80万t/a加氢裂化装置上使用。

1.5 Albemarle公司加氢裂化技术

Albemarle公司在2004年兼并Akzo Nobel公司的催化剂业务,开始成为世界上最大的炼油催化剂提供商之一。Akzo Nobel公司曾与ExxonMobil公司、Kellogg Brown & Root公司合作开发MAKFining中压加氢裂化(MPHC)、柴油加氢异构降凝(MIDW)和柴油加氢改质(包括降低T95点、降低密度和改善十六烷值)等技术,并与Fina研究公司合作开发柴油加氢降凝(CFI)和加氢脱芳(HDAr)等技术。但在催化剂业务出让之前的2003年,Akzo Nobel公司就已经解除了与ExxonMobil公司和Kellogg Brown & Root公司的联盟合作关系。

Albemarle公司兼并Akzo Nobel公司催化剂业务之后,就接手继续开发生产加氢裂化预处理催化剂和加氢裂化催化剂,并与UOP公司结成策略联盟,在采用UOP公司技术设计建造的加氢裂化装置上配套使用由Albemarle公司生产的加氢裂化预处理和加氢裂化催化剂。

在催化剂方面,Albemarle公司生产的KF 848加氢裂化预处理催化剂享有较高声誉,至今仍在世界上广泛使用。该公司开发生产的NEBULA-20体相法加氢裂化预处理催化剂的加氢脱氮和加氢脱芳性能更是居于国际领先水平,因而也备受炼油业界关注。在加氢裂化催化剂方面,该公司也有较多品种可供选择,其中:用于缓和加氢裂化工艺的有KF 1014、1015、1022、1023和1025等无定型催化剂,用于最大量生产中间馏分油的有KF 1015MD、KC 3210和3211等分子筛型催化剂,用于灵活生产石脑油-中间馏分油的有KC 2301、2601、2602、2610和2611等分子筛型催化剂,用于最大量生产石脑油的有KC 2710、2711和2715等分子筛型催化剂。

在加氢裂化工艺方面,Albemarle公司至今未见有大的建树。

1.6 Axens公司加氢裂化技术

Axens公司作为法国石油研究院(IFP)下属的分/子公司,于2001年7月1日由IFP的技术许可部和Procatalyse Catalysts & Adsorbents公司合并成立。

在加氢裂化工艺方面,IFP近年投入力量开发了低转化率(<40%)下运行的HyK-LC/HyK-10缓和加氢裂化,中等转化率(40%~60%)下运行的HyK-MC中压加氢裂化,高转化率(>60%)下运行的

HyK-HC高压加氢裂化, 基于H-Oil技术平台开发的H-Oil-DC(原称T-Star)劣质VGO适度加氢转化, 以及以降低劣质柴油干点、硫含量和改善十六烷值为目的的Hytail重柴油/轻蜡油加氢改质等工艺技术。

在加氢裂化催化剂方面, Axens公司负责生产销售IFP开发的加氢裂化预处理催化剂和加氢裂化催化剂, 其主要品种有基于ACETM先进催化剂工程技术平台开发的HRK 558加氢裂化预处理催化剂, HTH 648和HTK 758缓和加氢裂化催化剂, 以及用于生产中间馏分油和润滑油料的HYC 642、HYC 652、HYK 742和HTK 758等加氢裂化催化剂。

IFP开发的加氢处理生产润滑油料工艺技术和HR 360催化剂曾于上世纪90年代在中国石油兰州石化公司工业应用。

1.7 其他技术

除了上面介绍的加氢裂化催化剂和工艺技术进展之外, 其它相关技术开发和应用近些年在国外也取得明显进步。主要包括:

(1) 沙特阿美公司开发的加氢裂化装置氢气在线提纯技术(HPH)可以在高压条件下使循环氢纯度提高到96%以上。

(2) 加氢裂化催化剂器外预硫化和器外再生技术在工业上得到了更为广泛的应用。

(3) 加氢反应器内构件和催化剂装填技术开发取得持续进步, 反应器空间利用率显著提高, 催化剂床层物流和温度分布不断改善。

(4) 加氢反应器柔性多点热偶测温技术在工业装置上得到日益广泛应用。

2 结束语

加氢裂化技术具有原料适应性强、生产方案灵活、目的产品选择性高、产品质量好、生产过程环境友好等特点, 在今后很长一段时期加氢裂化技术仍将保持快速发展。在催化剂研发方面, 将会开发纳米级新的催化材料, 全面提高加氢裂化催化剂的活性、选择性和稳定性; 在工艺技术方面, 针对特定用户, “量体裁衣”的开发各种加氢裂化组合工艺技术, 以降低装置整体建设投资和操作费用, 并提高加氢裂化装置核心设备的运行及控制水平, 保证装置长周期、满负荷的平稳运行, 同时进一步开发和推广使用加氢裂化催化剂器外预硫化、器外再生、装置快速开停工、各种阻垢剂和缓蚀剂等技术, 提高工业装置的生产效率。

New Development of Foreign Distillate Hydrocracking Techniques

WU Jing-tao¹, SHI You-liang²

(1. Yangzi Petrochemical Company, SINOPEC, Jiangsu nanjin 210048; 2. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Liaoning Fushun 113001, China)

Abstract: The new developments of foreign hydrocracking techniques were reviewed. The development status of hydrocracking catalyst and hydrocracking process of CLG Company, UOP Company, Criterion Catalyst Company, Haldor Topsoe Company, Albemarle Company and Axens Company were mainly introduced.

Key words: Distillate; Hydrocracking technique; Foreign development

纳米光催化剂环保功能强

福州大学光催化研究所开发的系列高效纳米光催化剂及其工业化应用技术, 填补了我国光催化技术产业化空白, 带动了环保、建材、家电以及军事等相关领域的技术进步。该系列纳米高效光催化剂具有晶粒度小、比表面积大、活性稳定、量子效率高等特点, 其光催化分解典型有机污染物的活性比国际通用光催化剂高1~3倍, 主要性能指标居国际领先水平。

光催化可利用太阳光作为能源来活化光催化剂, 驱动氧化-还原反应, 而且光催化剂在反应过程中并不消耗。该纳米光催化剂杀菌能力强, 光催化剂被激发后产生的羟基自由基与超氧自由基能穿透细菌的细胞壁, 分解细胞结构有机物与维持其基本生命活动的有机物, 使其无法繁殖或直接杀死细菌。

目前福州大学已建成年产400吨系列高效纳米光催化剂生产线, 适合多种光催化剂的生产, 产品质量稳定、性能优异。该技术已先后获得省、部级一等奖和国家科技进步奖二等奖。