

# 石油炼制

- 概况
- 催化裂化
- 加氢精制
- 加氢裂化
- 催化重整

# 主要参考文献

## 1、加氢裂化工艺与工程

韩崇仁 主编 中国石化出版社

## 2、催化裂化工艺与工程

陈俊武 主编 中国石化出版社

## 3、含硫原油加工技术

张德义 主编 中国石化出版社

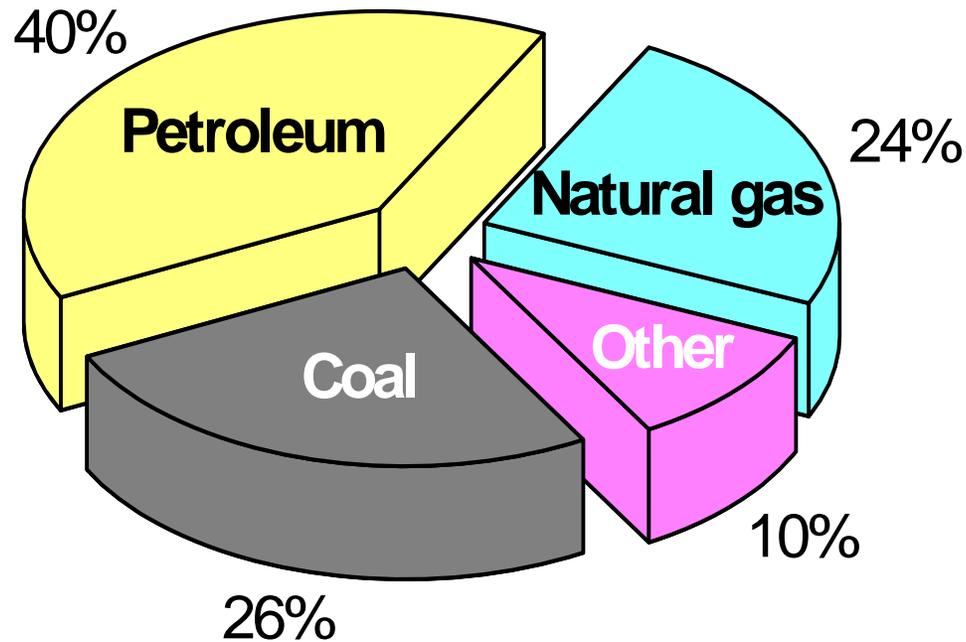
## 4、催化重整

李成栋 主编 中国石化出版社

# 第一部分：概况

## 一、石油炼制工业在国民经济中的地位

### 1、国民经济最重要的支柱产业之一



## 世界能源结构

## 2、提供多达千种的石油产品



交通运输燃料



乙烯、丙烯、丁烯  
“三烯”



苯、甲苯、二甲苯  
“三苯”

世界石油总量10%用于生产有机化工原料



润滑油



石蜡



石油焦炭



沥青

## 二、世界石油炼制工业的发展概况

- 🕒 1823年，俄国第一套釜式蒸馏炼油厂
  - 🕒 1860年，美国第一套原油分馏装置
- } 雏形
- 🕒 20世纪初，内燃机发明，汽车工业，第一次世界大战对汽油的需求，推动了炼油工业的迅速发展
  - 🕒 20世纪中叶，技术先进，规模宏大的产业

### 三、中国炼油工业的发展概况

🕒 解放前，炼油规模仅几万吨，“洋油”占领中国市场

🕒 20世纪60年代，大庆油田的发现和开发，炼油工业的迅速发展

🕒 目前，我国炼油能力已经达到~3.5亿吨/年，世界第二，预计2010年将达到4亿吨/年

# 世界大石油公司炼油能力

排名 2006-1-1	排名 2005-1-1	公司	原油加工能力, 桶/日历日
1	1	埃克森 美孚	5,690,000
2	2	皇家荷兰/壳牌	5,172,000
3	3	BP	3,871,000
4	4	中国石化(Sinopec)	▲ 3,611,000
5	11	Valero能源公司	2,830,000
6	5	委内瑞拉石油公司	2,792,000
7	6	道达尔	2,738,000
8	8	康菲公司	2,659,000
9	13	中国石油(CNPC)	▲ 2,440,000
10	9	沙特阿美	2,417,000
11	8	雪佛龙	2,066,000
12	10	巴西石油	1,953,000
13	12	墨西哥石油	1,851,000
14	14	伊朗国家石油公司	1,451,000
15	19	俄国尤科斯公司	1,182,000
16	15	日本石油公司	1,157,000
17	16	俄罗斯鲁克石油	1,150,000
18	17	西班牙Repsol YPF	1,105,000
19	18	科威特国家石油公司	1,085,000
20	20	印尼Pertamina公司	993,000
21	21	美国马拉松石油公司	947,000
22	22	意大利Agip	906,000
23	23	Sunoco公司	880,000
24	24	韩国SK公司	817,000
25	25	印度石油公司(IOC)	777,000

中石化

中石油

中海油



中国石油分布图

## 2005年世界各地区石油剩余探明储量

地区	剩余探明储量, 亿桶	占世界比例, %	储采比
中东	7427	61.9	81.0
欧洲及欧亚大陆	1405	11.7	22.0
非洲	1143	9.5	31.8
中南美	1035	8.6	40.7
北美洲	595	5.0	11.9
亚太	402	3.4	13.8
世界总计	12007	100	40.6

1桶=158.98升=42美加仑

1美加仑=3.785升

7.33桶~1吨

## 四、世界炼油技术的发展概况

- ✦ 第一阶段：20世纪初，热裂化重油生产汽油
- ✦ 第二阶段：30~40年代，催化裂化 ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ )
- ✦ 第三阶段：50年代，铂重整（促进加氢技术发展）
- ✦ 第四阶段：60年代，分子筛裂化催化剂
- ✦ 第五阶段：70~80年代，重质油轻质化
- ✦ 第六阶段：90年代，清洁油品的生产

催化对炼油技术的发展贡献巨大！

# 催化对炼油技术发展的贡献

重油催化裂化  汽油、柴油

无定形  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$



分子筛

大幅度提高催化活性，经济效益巨大  
是“六十年代炼油工业的革命”

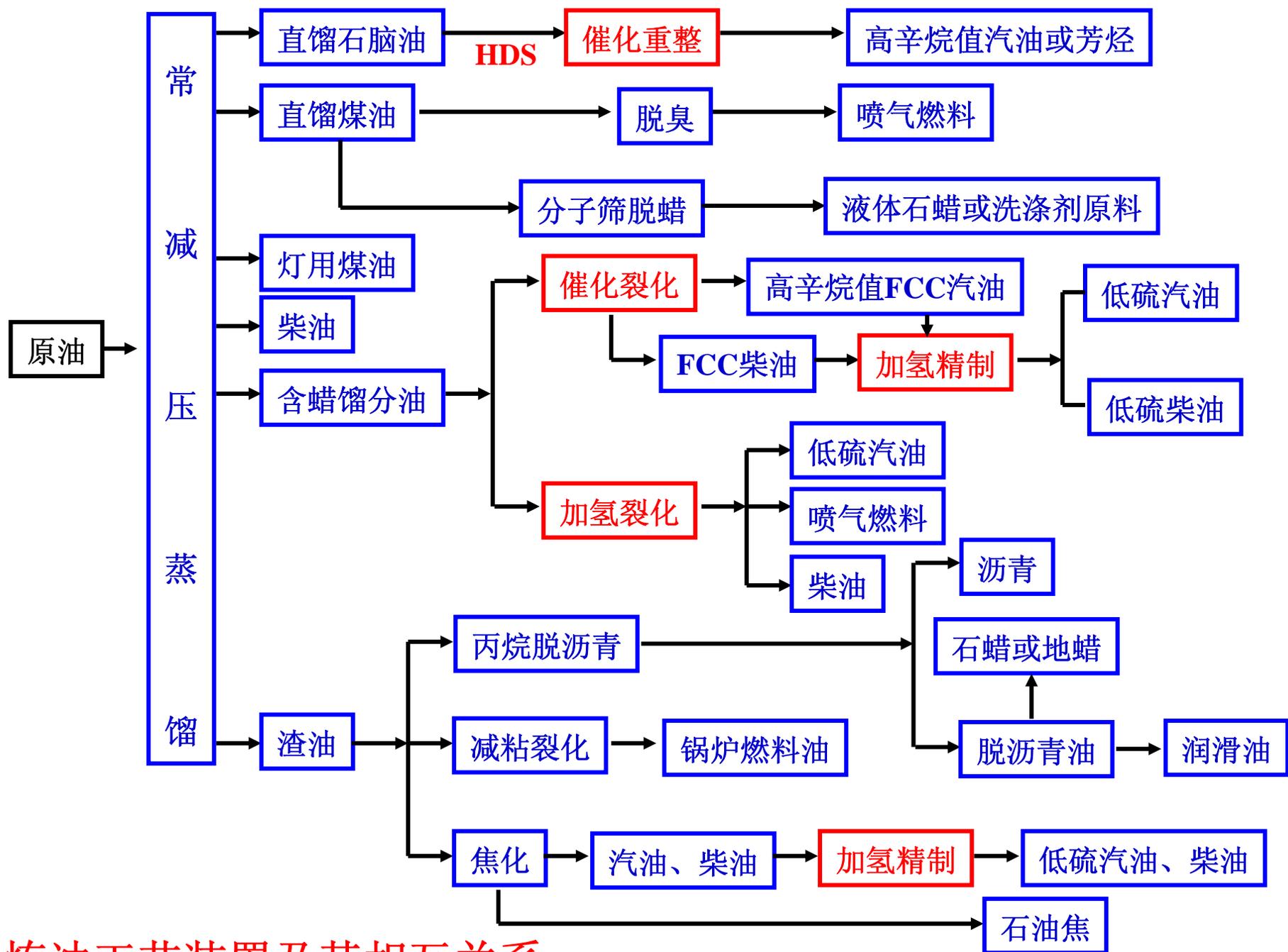
美国：节省6000多万吨 / 年原油，约80亿美元

# 五、石油及其馏分的组成及物理性质



石油通常是黑色、褐色或黄色的流动或半流动的粘稠液体，相对密度介于**0.8~0.98**之间。





炼油工艺装置及其相互关系

# 石油的馏分

馏分并不是石油产品，还需将馏分进行进一步加工使之满足油品规格的要求，才能成为石油产品。

汽油馏分（**naphtha**）：常压蒸馏初馏点~**200°C**

煤柴油馏分（**AGO**）：常压蒸馏**200~350°C**

常压渣油（常压重油或**AR**）：常压后**>350°C**

减压馏分（润滑油馏分或**VGO**）：**350~500°C**

减压渣油（**VR**）：减压后**> 500°C**

## 国内外部分原油馏分组成

原油名称	馏分组成, m%			
	初馏点~200°C	200~350°C	350~500°C	> 500°C
大庆	11.5	19.7	26.0	42.8
胜利	7.6	17.5	27.5	47.4
辽河	9.4	21.5	29.2	39.9
新疆	15.4	26.0	29.9	29.7
中原	19.4	25.1	23.2	32.3
华北	6.1	19.9	34.9	39.1
沙特	23.3	26.3	25.1	25.3
也门	31.5	30.6	23.2	14.7
英国 (北海)	29	27.6	25.4	18.0

我国原油馏分组成特点：汽油馏分含量低、渣油含量高

# 各种直馏馏分的性质

项目	石脑油	煤油	柴油	常压渣油	减压馏分油	减压渣油
沸程/°C	40~180	180~230	230~360	>343	343~500	>500
占原油百分比	~20	~10	~20	~50	~30	~20
组成/%						
烷烃	~50	~20	~10	~15	~20	---
环烷烃	~40	~60	~60	~15	~20	---
芳烃	~10	~20	~30	~65	~60	---
沥青质	---	---	---	~5	---	~15
S/%	0.01~0.05	0.1~0.3	0.5~1.5	2.5~5	1.5~3	3~6
N/%	0.001	0.001	0.01~0.05	0.2~0.5	0.05~0.3	0.3~0.6
V/ $\mu\text{g/g}$	---	---	---	20~1000	---	50~1500
Ni/ $\mu\text{g/g}$	---	---	---	5~200	---	10~400
H/C	2.0~2.2	1.9~2.0	1.8~1.9	~1.6	~1.7	~1.4

# (一)、石油的组成

## 1、元素组成

烃类：占**95~99%**

非烃：**S、N、O**占**1~5%**

微量元素：**V, Ni, Fe**等金属及**Cl, Si, As**等非金属

## 2、烃组成

烷烃、环烷烃、芳烃；天然石油中一般无烯烃

二次加工常含有烯烃。

### 3、非烃组成

主要指含S、O、N化合物

#### (1) 含S化合物

a: 硫醇R-SH

b: 硫醚R-S-R'

c: 硫酚 -SH

d: 二硫化物R-S-S-R'

e: 噻吩 

精制过程、催化剂中毒、  
环境污染、产品储存、  
使用性能.....

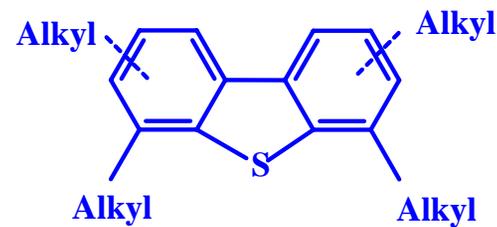
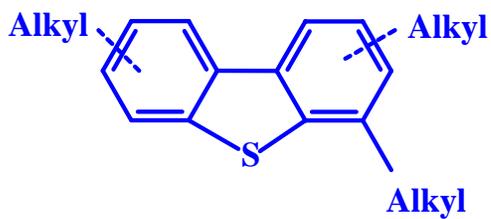
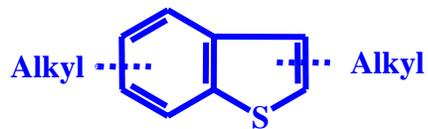
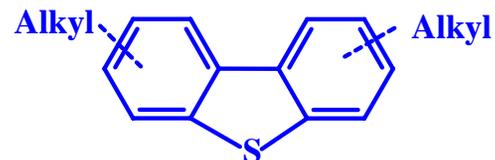
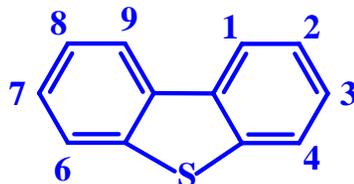
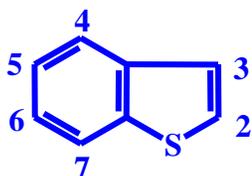
高硫石油：硫含量>2.0%

含硫石油：硫含量0.5~2.0%

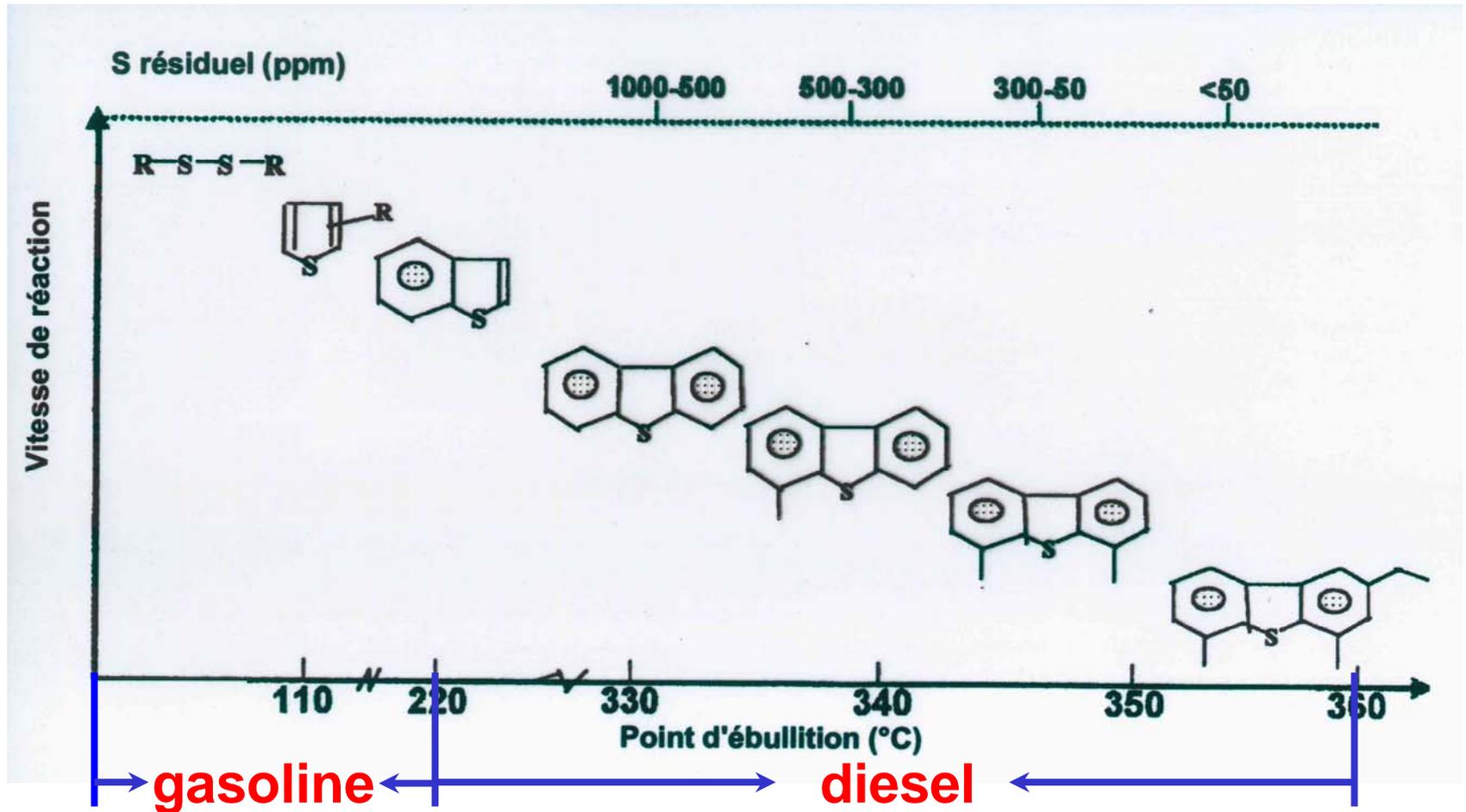
低硫石油：硫含量<0.5%

我国原油大都属于低硫石油

# 噻吩同系物



# 硫在石油馏分中的分布



硫含量随馏分沸程的升高而增加，大部分硫集中在重馏分和渣油中

## (2) 含氧化合物

✦ 环烷酸  $\square-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$

✦ 芳香酸、脂肪酸

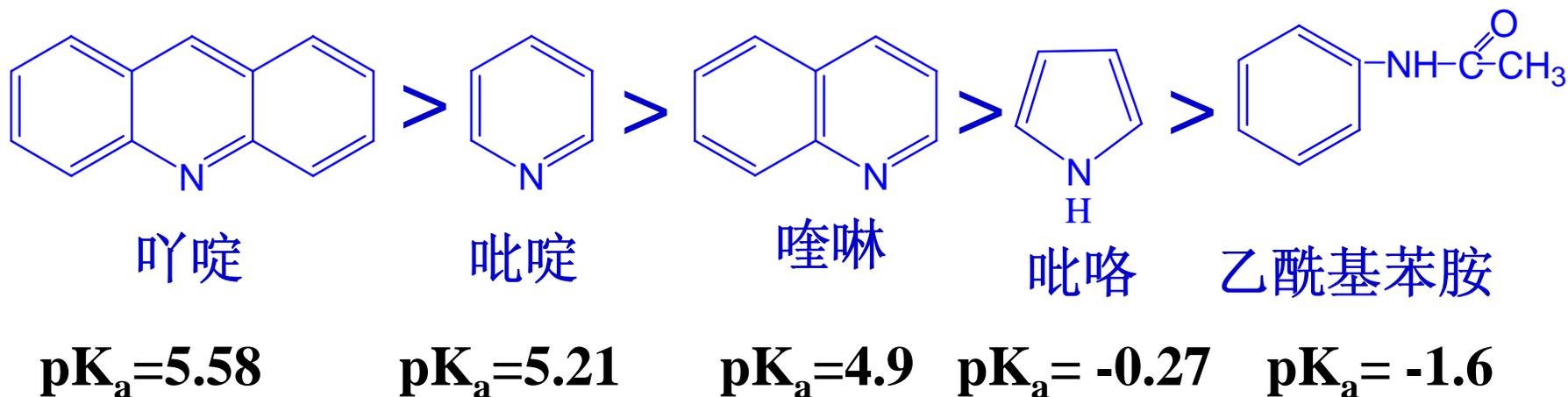
✦ 酚  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$

✦ 酸值—中和1克试油所需的KOH毫克数

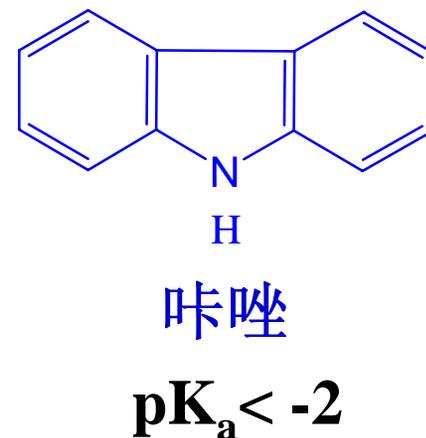
**mg (KOH)/g**

### (3) 含氮化合物

✦ 碱性含氮化合物：能够被高氯酸-冰醋酸滴定的含氮化合物； $pK_a > 2$ —强碱氮； $-2 < pK_a < 2$ —弱碱氮



✦ 非碱性含氮化合物：不能被高氯酸-冰醋酸滴定的含氮化合物； $pK_a < -2$



## (4) 胶状沥青状物质

✦ 胶质：分子量很高、分子中杂原子超过一种的复杂化合物。能溶于石油醚、苯及一切石油馏分。从煤油开始均有胶质存在。

✦ 沥青质：是一种深褐或黑色的无定型固体，没有挥发性，不溶于石油醚而溶于苯。存在于渣油中。

各种金属也大量存在于这些胶状物质当中。

## (二) 石油及其馏分的物理性质

### 1、相对密度

同体积的油品和水的密度之比称为相对密度。相对密度是与原油或产品的物理、化学性质有关的重要参数。可大致估计原油类型，如含烷烃多的比重低于含环烷烃及芳烃多的；硫、氧、氮、胶质、沥青质含量高的密度也高。

## 2、沸程

沸程：油品是各种烃类的混合物，所以其沸点只能以某一温度范围表示。

当油品进行加热蒸馏时，流出第一滴油品时的气相温度称为“初馏点”，蒸馏到最后达到的最高气相温度则称为“终馏点”（或干点）。

初馏点到干点这一温度范围称为该油品的沸程，在某一温度范围内蒸馏出的馏出物称为“馏分”。

### 3、平均相对分子质量

#### 石油各馏分的平均相对分子质量

馏分	沸点范围, °C	碳数范围	平均碳数	平均相对分子质量
汽油馏分	< 200	C <sub>5</sub> ~C <sub>11</sub>	~8	100~120
轻柴油馏分	200~350	C <sub>11</sub> ~C <sub>20</sub>	~16	220~240
减压馏分	350~500	C <sub>20</sub> ~C <sub>35</sub>	~30	370~400
减压渣油	> 500	> 35	~70	900~1100

## 4、粘度

评价油品流动性的指标，是油品尤其是润滑油的重要指标之一。

它表示液体流动时分子间摩擦而产生阻力的大小。石油馏分愈重则粘度愈大。

## 5、凝固点

油品失去流动性的原因之一是由于其中所含蜡的影响，当温度低于其溶解温度时就可以从油中析出，使其失去流动性，此时的温度称为凝固点。

## 6、闪点及自然点

油气和空气混合物与火焰接触时会发生闪火现象的最低温度，通称为闪点。

沸点越低，其闪点也越低；如汽油闪点为-50~+30°C，煤油28~60°C，润滑油130~325°C

油气发生自然的最低温度，称为自然点。

油品沸点越低越不容易自然，自然点越高。

## 7、残炭值

在残炭测定装置的坩埚中将试油按规定的条件，加热到试油蒸发分解而形成的焦黑色残留物的量。

## 8、灰分

高温下不能挥发、灼烧的物质。

# 我国主要原油的一般性质

原油名称	大庆	胜利	孤岛	辽河	华北	中原
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.8554	0.9005	0.9495	0.9204	0.8837	0.8466
运动粘度, mm <sup>2</sup> /s	20.19	83.36	333.7	109.0	57.1	10.32
凝点, °C	30	28	2	17	36	33
蜡含量, m%	26.2	14.6	4.9	9.5	22.8	19.7
庚烷沥青质, m%	0	1	2.9	0	0.1	0
残炭, m%	2.9	6.4	7.4	6.8	6.7	3.8
灰分, m%	0.0027	0.02	0.096	0.01	0.0097	-
硫含量, m%	0.10	0.80	2.09	0.24	0.31	0.52
氮含量, m%	0.16	0.41	0.43	0.40	0.38	0.17
镍含量, µg/g	3.1	26.0	21.1	32.5	15.0	3.3
钒含量, µg/g	0.04	1.6	2.0	0.6	0.7	2.4

# 中东部分原油的一般性质

原油名称	沙特	伊朗	科威特	阿联酋	伊拉克
密度, g/cm <sup>3</sup>	<b>0.8578</b>	<b>0.8531</b>	<b>0.8650</b>	<b>0.8239</b>	<b>0.8559</b>
运动粘度, mm <sup>2</sup> /s	<b>5.88</b>	<b>4.91</b>	<b>7.31</b>	<b>2.55</b>	<b>6.5</b>
凝点, °C	<b>-24</b>	<b>-11</b>	<b>-20</b>	<b>-7</b>	<b>-15</b>
蜡含量, m%	<b>3.36</b>	<b>-</b>	<b>2.73</b>	<b>5.16</b>	<b>-</b>
庚烷沥青质, m%	<b>1.48</b>	<b>0.64</b>	<b>1.97</b>	<b>0.36</b>	<b>1.10</b>
残炭, m%	<b>4.45</b>	<b>4.28</b>	<b>5.69</b>	<b>1.96</b>	<b>4.2</b>
硫含量, m%	<b>1.91</b>	<b>1.40</b>	<b>2.30</b>	<b>0.86</b>	<b>1.95</b>
氮含量, m%	<b>0.09</b>	<b>0.12</b>	<b>0.14</b>	<b>-</b>	<b>0.10</b>

与中东原油相比，我国原油特点：**1、凝点及蜡含量较高、沥青质含量低；2、硫含量低、氮含量高，相对密度大多在0.85~0.95之间，属偏重常规原油。**

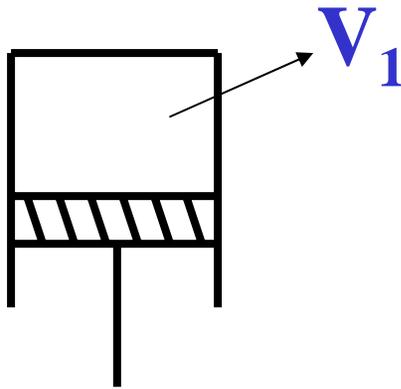
## 六、汽油机及柴油机的几个基本概念

1、压缩比

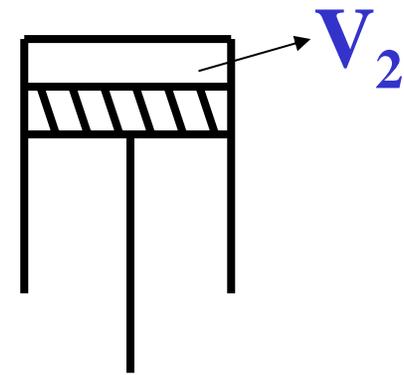
2、辛烷值

3、十六烷值

# 汽油发动机工作过程



活塞至下死点



活塞至上死点

$$\text{压缩比} = V_1 / V_2$$

# 几种国产汽车的压缩比、所需辛烷值及油耗

车型	压缩比	所需辛烷值 (RON)	油耗, L/100km
标致504	8.0	90	11.0
北京BJ213	8.2	90	11.0
桑塔纳	8.5	93	9.0
奥迪100	10.0	97	8.7

提高汽油机的压缩比，可以提高汽缸内可燃气的爆发压力，从而可提高汽油机的热效率和降低油耗。

# 汽油的抗爆性

汽油在发动机中燃烧不正常时，会出现机身强烈震动的情况，并发出金属敲击声，同时发动机功率下降，排气管冒黑烟，严重时导致机件的损坏。这种现象便是爆震燃烧，也叫敲缸。

原因：

- 1、发动机结构和工作条件
- 2、燃料质量

衡量燃料是否易于发生爆震的性质称为抗爆性

# 辛烷值

（作为衡量汽油抗爆性能的指标，辛烷值越高的汽油，其抗爆性越好。）

为了比较各种汽油的抗爆性，选择了两种烃做标准：一种叫异辛烷（2, 2, 4-三甲基戊烷），它的抗爆性高，将其辛烷值定为**100**；另一种是正庚烷，它的抗爆性差，将其辛烷值定为**0**。如果某汽油的抗爆性与**90%**异辛烷和**10%**正庚烷组成的混合物相同，那么该汽油辛烷值就是**90**。

**RON, MON**

# 三类高辛烷值组分

## 1、异构烷烃、异构烯烃及其化合物

异辛烷，2,2-二甲基丁烷，2,3-二甲基丁烷，  
2,2,3-三甲基丁烷，4-甲基-2-戊烯等

## 2、芳香烃及其混合物

苯、甲苯、二甲苯、乙苯、烷基苯等

## 3、含氧化合物

甲醇、乙醇、MTBE、TAME（叔戊基甲基醚）等

含氧化合物 > 芳香烃 > 异构烷烃和异构烯烃 >  
正构烯烃及环烷烃 > 正构烷烃

## 单体烃的沸点和辛烷值

单体烃	沸点(°C)	实测辛烷值		调和辛烷值	
		RON	MON	RON	MON
正己烷	68.7	26	26	19	22
异己烷	60.3	73.4	73.5	-	-
甲基环戊烷	71.8	91	80	107	99
环己烷	80.8	83	77	110	97
苯	80.1	>100	>100	98	91
正庚烷	98.8	0	0	0	0
2-甲基己烷	90.1	42	46	41	42
甲基环己烷	100.9	74.8	71.1	104	-
甲苯	110.6	>100	>100	124	112
正辛烷	125.7	-19	-17	-	-

单体烃	沸点(°C)	实测辛烷值		调和辛烷值	
		RON	MON	RON	MON
异辛烷	99.2	100	100	100	100
乙基环己烷	103.0	67	61	75	67
乙苯	136.5	>100	98	124	107
对二甲苯	138.5	>100	>100	146	127

# 柴油发动机工作过程

- 1、进气：当活塞从汽缸顶往下运动时，进气阀打开，空气被吸入汽缸；
- 2、压缩：当活塞经过下死点往上运动时，进气阀关闭，空气受到压缩，由于压缩，空气的温度迅速升高，可达**500~600°C**；
- 3、喷入燃料、自燃（做功）：当活塞快到上死点时，喷入燃料，燃烧产生的大量高温气体迅速膨胀，推动活塞往下运动做功；
- 4、排气：当活塞经过下死点凭惯性往上运动时，排气阀打开，燃烧产生的废气被排出。然后再开始一个新的循环。

# 柴油机和汽油机区别

- 1、在柴油机中被压缩的只是空气，而不是空气和燃料的混合物，因此柴油机的压缩比不受燃料性质影响，可以设计得很高（>15）。燃料转化为功的效率高，耗油省。
- 2、在汽油机中，燃料靠电火花点火而燃烧，在柴油机中，燃料则是自然的。  
汽油机叫点燃式发动机；汽油----辛烷值  
柴油机叫压燃式发动机；柴油----十六烷值

# 十六烷值

作为衡量柴油抗爆性能的指标，十六烷值越高的柴油，其抗爆性越好。

为了比较各种柴油的抗爆性，选择了两种烃作标准：一种是正十六烷，它的抗爆性高，将其十六烷值定为**100**；另一种是 $\alpha$ -甲基萘，它的抗爆性差，将其十六烷值定为**0**。如果某柴油的抗爆性与**45%**正十六烷和**55%**  $\alpha$ -甲基萘组成的混合物相同，那么该柴油十六烷值就是**45**。

柴油的抗爆性与其化学组成有关，

正构烷烃 > 环烷烃 > 芳烃

# 七、清洁汽油和清洁柴油标准

1、清洁汽油

2、清洁柴油

# 国外清洁汽油标准

项目	美国 EPA	美国 加州	欧洲		日本	世界燃油规范	
	2006年	2003年	2005年	2010年	2005年	第三类	第四类
硫, $\mu\text{g/g}$	<b>30</b>	<b>15</b>	<b>50</b>	<b>10</b>	<b>50</b>	<b>30</b>	无硫
烯烃, m%	<b>6~10</b>	<b>4</b>	<b>18</b>	<b>18(待批)</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
芳烃, v%	<b>25</b>	<b>22</b>	<b>35</b>	<b>35(待批)</b>	<b>42</b>	<b>35</b>	<b>35</b>
苯, v%	<b>1.0</b>	<b>0.8</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0(待批)</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>
蒸汽压, kPa	<b>51.7</b>	<b>48</b>	<b>60~70(冬)</b>	-	<b>44</b>	-	-
辛烷值, RON/MON	<b>95/85</b>	<b>95/85</b>	<b>95/85</b>	<b>95/85</b>	<b>96</b>	<b>91/82.5</b>	<b>91/82.5</b>

# 中国汽油标准

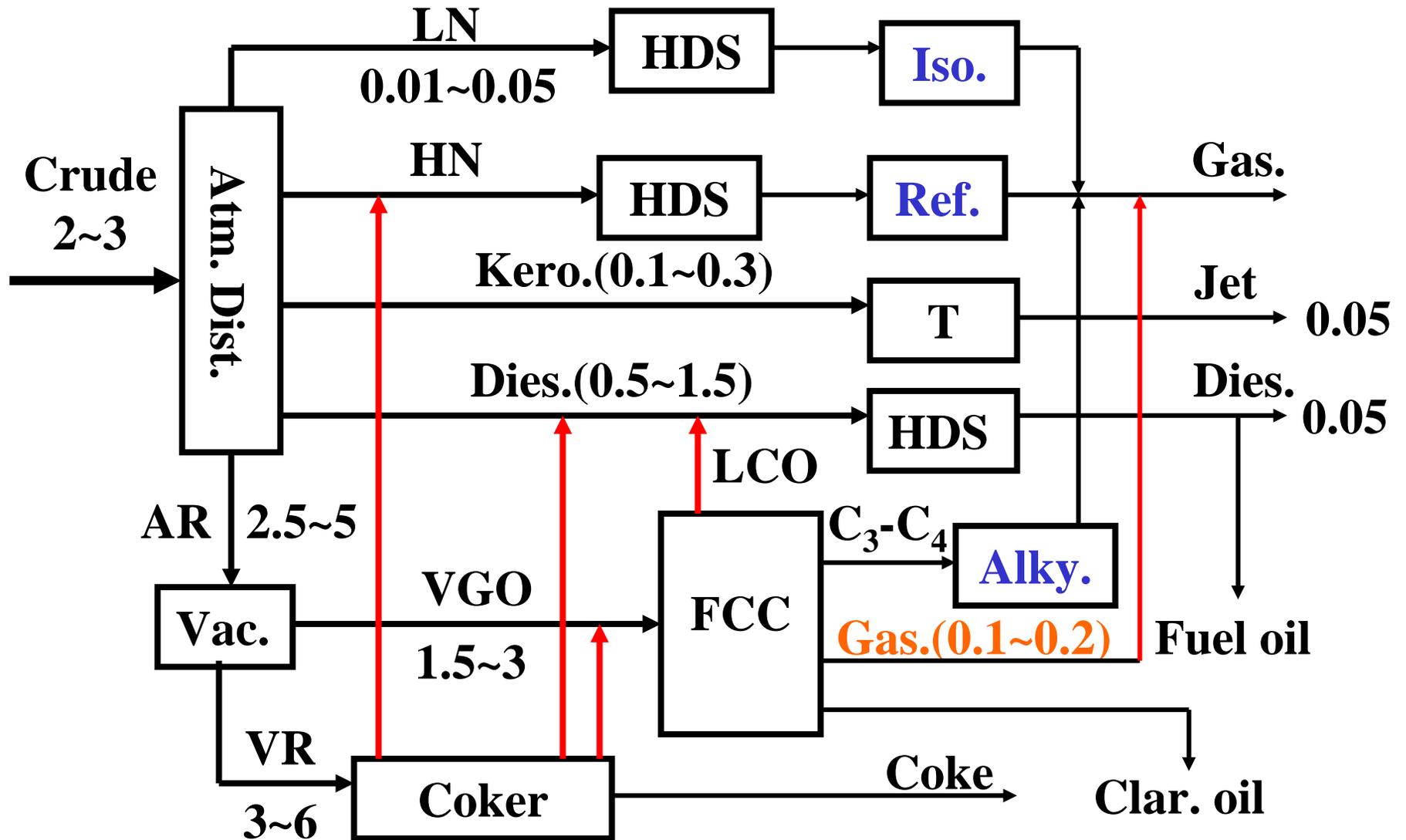
项目	2000	2009	2011	2005 北京	2008 北京
硫含量, $\mu$ g/g	<b>800</b>	<b>150</b>	<b>50</b>	<b>150</b>	<b>50</b>
烯烃, v%	<b>35</b>	<b>35</b>	<b>18</b>	<b>35</b>	<b>18</b>
芳烃, v%	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>35</b>	<b>40</b>	<b>35</b>
苯, v%	<b>2.5</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>
辛烷值 RON	<b>90~95</b>	<b>90~95</b>	<b>90~95</b>	<b>90~95</b>	<b>90~95</b>

# 国外清洁柴油标准

项目	美国 EPA	美国 加州	欧洲		日本	世界燃油规范	
	2006年	2003年	2005年	2010年	2005年	第三类	第四类
硫, $\mu\text{g/g}$	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>50</b>	<b>10</b>	<b>50</b>	<b>30</b>	无硫
T90, $^{\circ}\text{C}$	<b>&lt;334</b>	<b>288~330</b>	<b>&lt;350</b>	<b>&lt;340</b>	<b>&lt;330</b>	<b>&lt;320</b>	<b>&lt;320</b>
芳烃, v%	<b>35</b>	<b>10</b>	<b>25</b>	<b>25(待批)</b>	<b>25</b>	<b>15</b>	<b>15</b>
多环芳烃, v%	<b>1.4</b>	<b>1.4</b>	<b>11</b>	<b>11(待批)</b>	<b>1.0</b>	<b>2.0</b>	<b>2.0</b>
闪点, $^{\circ}\text{C}$	<b>52</b>	<b>52</b>	<b>55</b>	<b>55</b>	<b>55</b>	<b>55</b>	<b>55</b>
十六烷值	<b>48</b>	<b>48</b>	<b>49~47</b>	<b>49~47</b>	<b>50</b>	<b>55</b>	<b>55</b>

# 中国柴油标准

项目	2000	2009	2011	2005 北京	2008 北京
硫含量, $\mu$ g/g	2000	350	50	350	50
T90, °C	355	340	330	340	330
芳烃, v%	35	25	25	25	25
多环芳烃, v%	11	11	11	11	11
十六烷值	45	50	55	50	55



**FCC-based refinery configuration**

## 第二部分：催化裂化

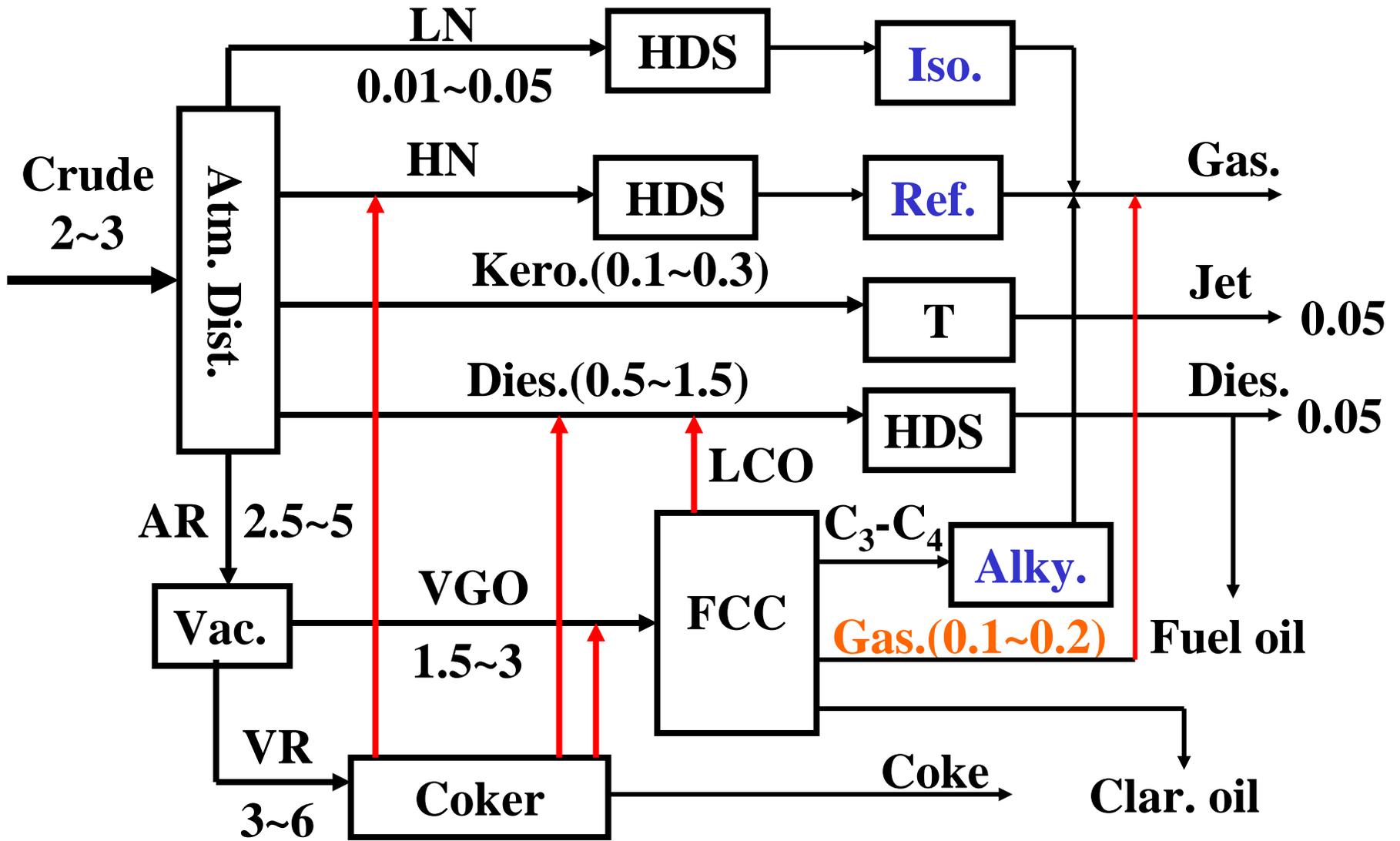
- 在酸性催化剂作用下，通过裂化反应将重质油转化为轻质油的加工工艺。
- 操作条件：460~570°C、1~2大气压

# Some Important Events Relating to Cracking

Event	Year of Commercialization	Significance
Thermal cracking	1912	Initial MW reducing process
Tetraethyl lead	1923	Octane appreciator for cracked gasoline
Catalytic polymerization	1936	Recombination of olefin to gasoline
<b>Catalytic cracking</b>	<b>1936</b>	<b>Improved efficiency using clay as catalyst</b>
<b>First commercial silica/alumina</b>	<b>1940</b>	<b>Superior cracking catalyst</b>
World War II	1941-1945	Great demand for aviation gasoline; Acceleration of refining process
Original upflow FCC	1941	Model I, pioneer fluid cracker
Thermofor catalytic cracking (TCC)	1942	First moving bed bead catalyst cracking process
Paraffin alkylation	1942	Efficient process for combining cracked Fragments to high octane gasoline
Synthesis and commercialization Of zeolite X	1954	Future component for zeolite cracking catalysts

(continued)

<b>Event</b>	<b>Year of Commercialization</b>	<b>Significance</b>
<b>Synthesis and commercialization Of zeolite Y</b>	<b>1959</b>	<b>Future component for zeolite cracking catalysts</b>
<b>Hydrocracking</b>	<b>1960</b>	<b>Cracking of heavy feeds in presence Of hydrogen and dual functional Catalyst; growth was slowed upon Advent of zeolite catalysts</b>
<b>Zeolite cracking catalysts</b>	<b>1962</b>	<b>Zeolite incorporated into matrix; Revolutionized catalytic cracking</b>
<b>Short contact time riser FCC</b>	<b>1971</b>	<b>Maximum utilization of active zeolite Catalysts, minimum overcracking And coke formation</b>
<b>Controlled combustion zeolite Cracking catalysts</b>	<b>1975</b>	<b>Promote zeolite cracking catalysts Capable of converting CO to CO<sub>2</sub> Improved yields, selectivity; lower CO stack emissions</b>



**FCC-based refinery configuration**

# FCC 装置

- 装置组成

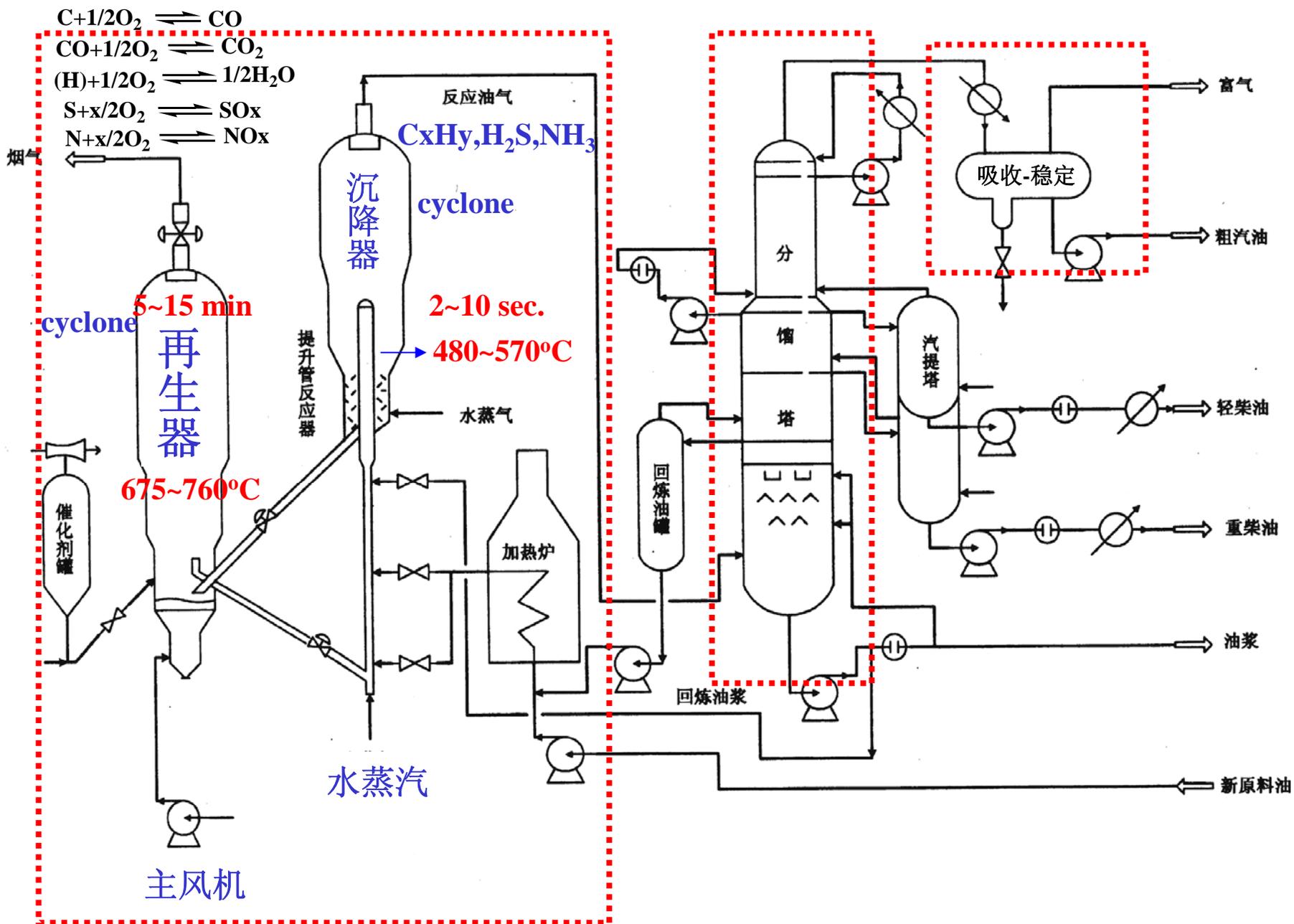
- 反应-再生系统

- 分馏系统

- 吸收-稳定系统

- 再生烟气的能量回收系统

(处理量大、反应压力较高**0.25MPa**)



催化裂化装置工艺流程

# 催化裂化产品分布

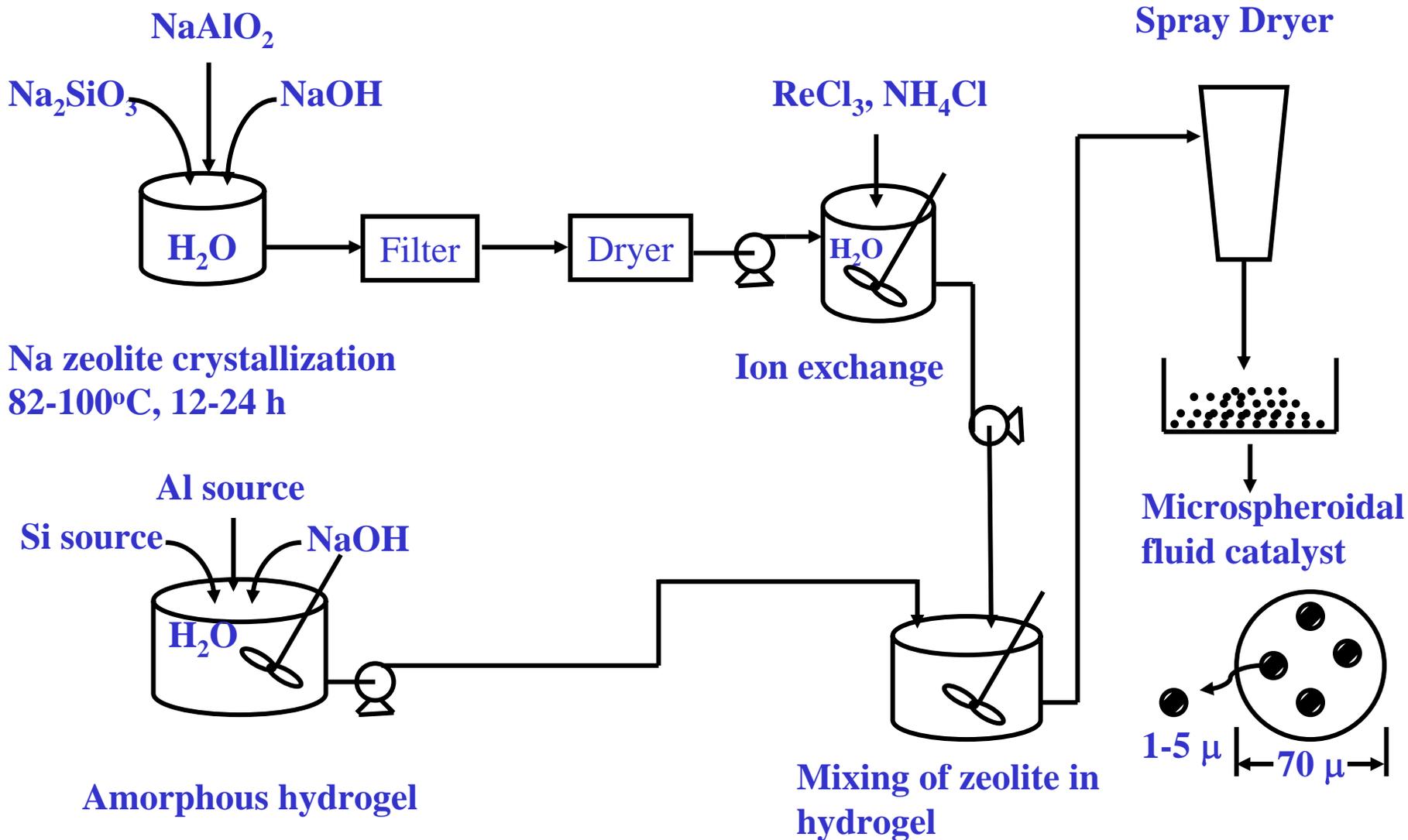
原料油		大庆VGO	大庆常渣	胜利VGO+9.5%减渣
产品分布 (wt%)	≤C <sub>2</sub>	1.7	2.4	2.0
	C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>	10.0	10.9	9.4
	汽油	52.6	50.1	47.6
	轻柴油	27.1	26.2	32.5
	重柴油	4.5	---	---
	浆油	---	---	0.5
	焦油	4.1	9.9	7.9
	损失	---	0.5	0.1

气体：主要C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>，10~20%，烯烃>50%  
 汽油：45~55%，RON（80~90）高  
 柴油：25~35%，十六烷值低

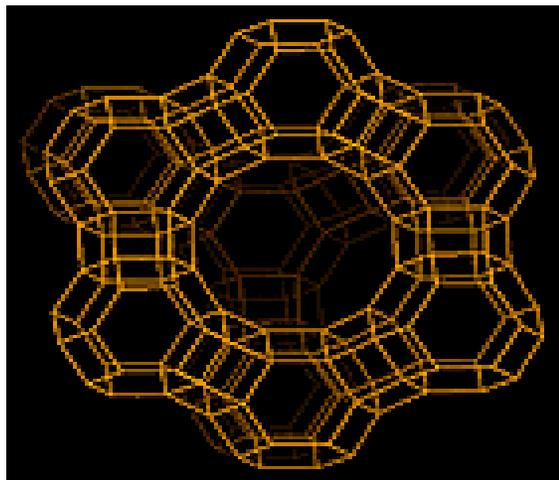
产物组成随催化  
 剂性能而变化

# Requirements for successful cracking catalysts

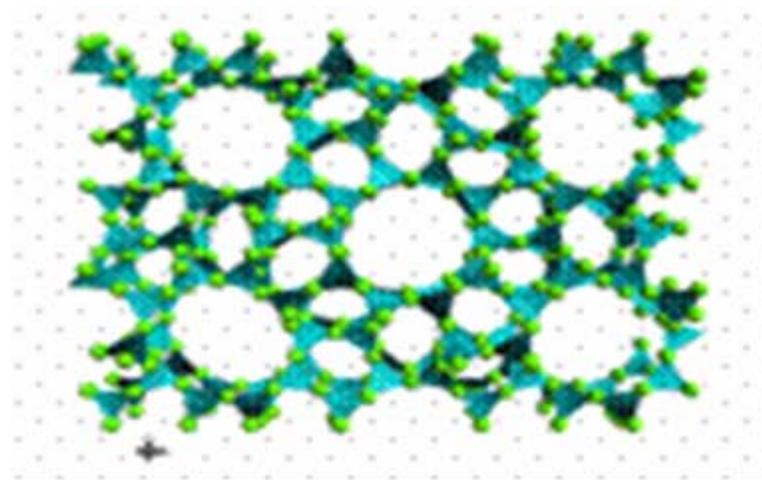
1. High activity
2. Reasonable activity stability
3. High selectivity to gasoline vs coke and dry gas
4. Thermal and hydrothermal stability
5. Accessibility (sufficient diffusivity and internal porosity)
6. Attrition resistance
7. Resistance to poisons (metals, nitrogen, etc.)
8. Acceptably low cost



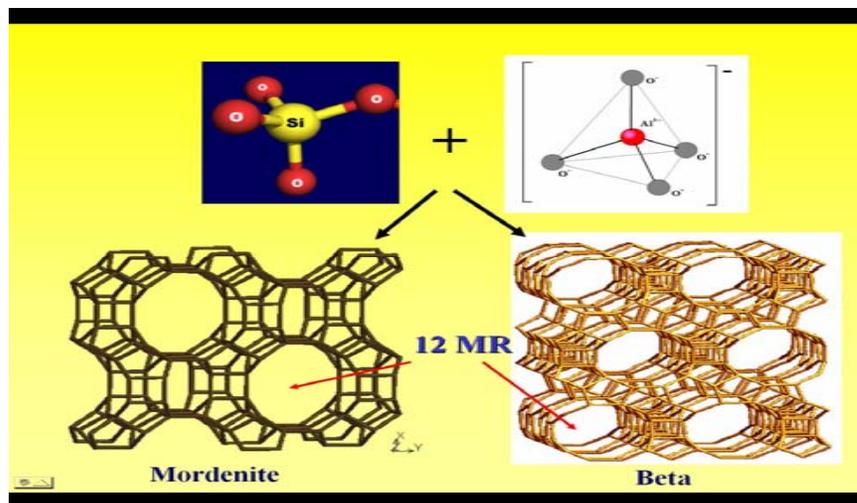
**Simplified conceptual scheme for manufacture of commercial fluid cracking catalyst**



Y zeolite



ZSM-5



# FCC 催化剂分子筛组分

# 几种分子筛的化学组成和孔径

类型	孔径, nm	单位晶胞化学组成	硅铝原子比
4A	0.42	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	1:1
5A	0.5	$\text{Na}_{2.6}\text{Ca}_{4.7}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$	1:1
X	0.74	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	1~1.5:1
Y	0.74	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	2.5~5:1
Mordenite	0.6x0.7	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	5:1

目前，工业上所使用的FCC催化剂主要是Y型分子筛。

# 工业用分子筛裂化催化剂种类

## ● 种类

### ➤ 稀土Y (REY)

优点：活性高、水热稳定性好、汽油收率高

缺点：焦炭和干气的产率高，汽油RON低

### ➤ 超稳Y (USY)

优点：汽油RON高、焦炭产率低、热稳定性高

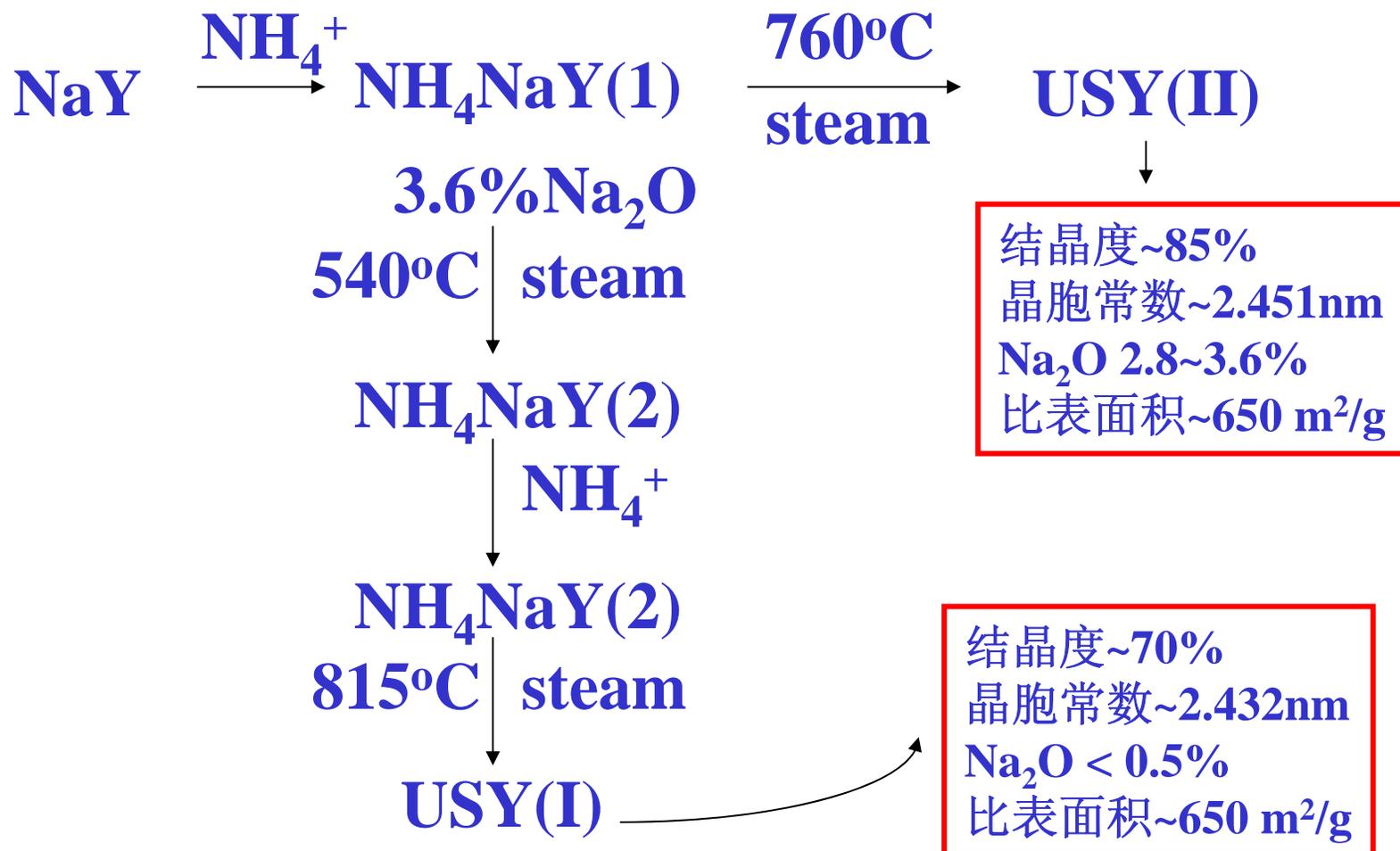
缺点：剂油比高、再生剂碳含量<0.05%

### ➤ 稀土氢Y (REHY)

兼顾REY和HY分子筛的优点。

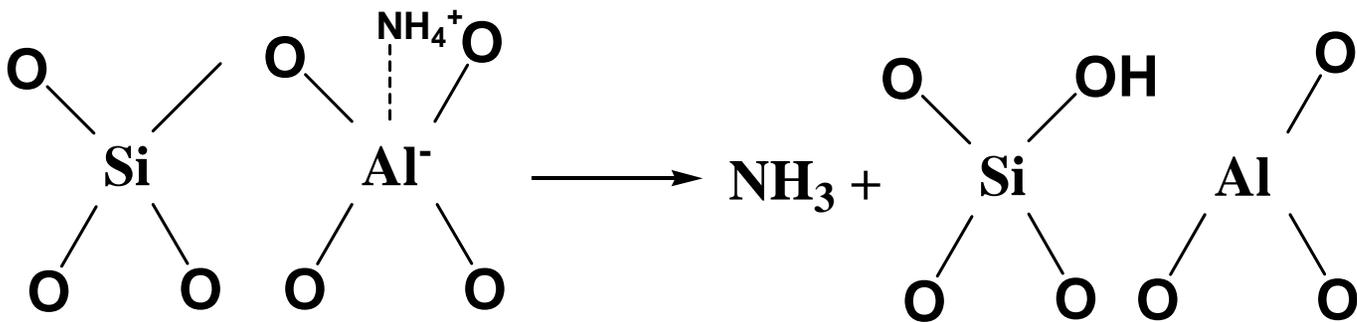
# 超稳Y沸石的制备

## ● 水蒸汽处理

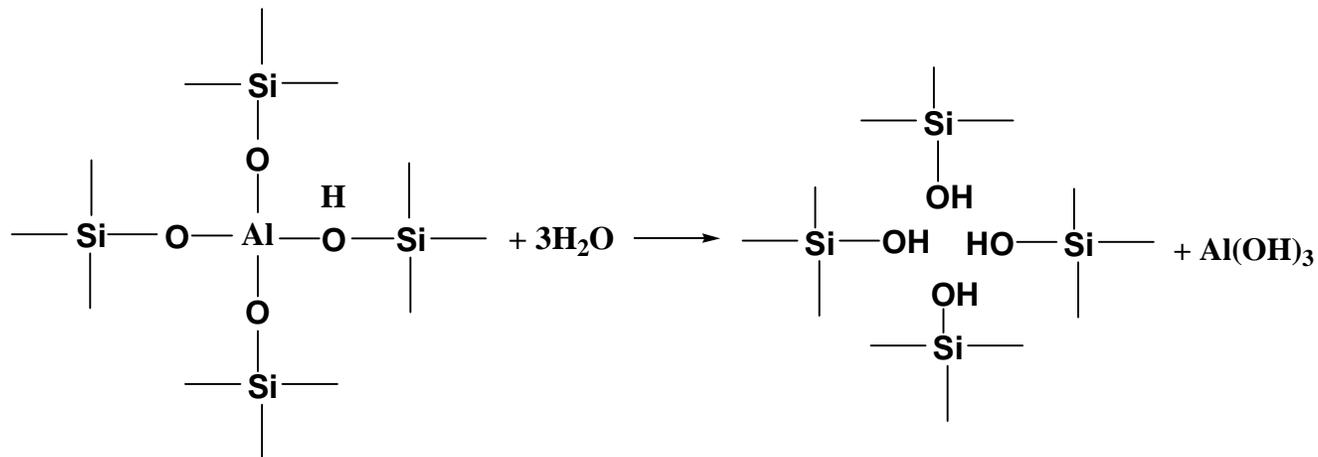


# 可能机理

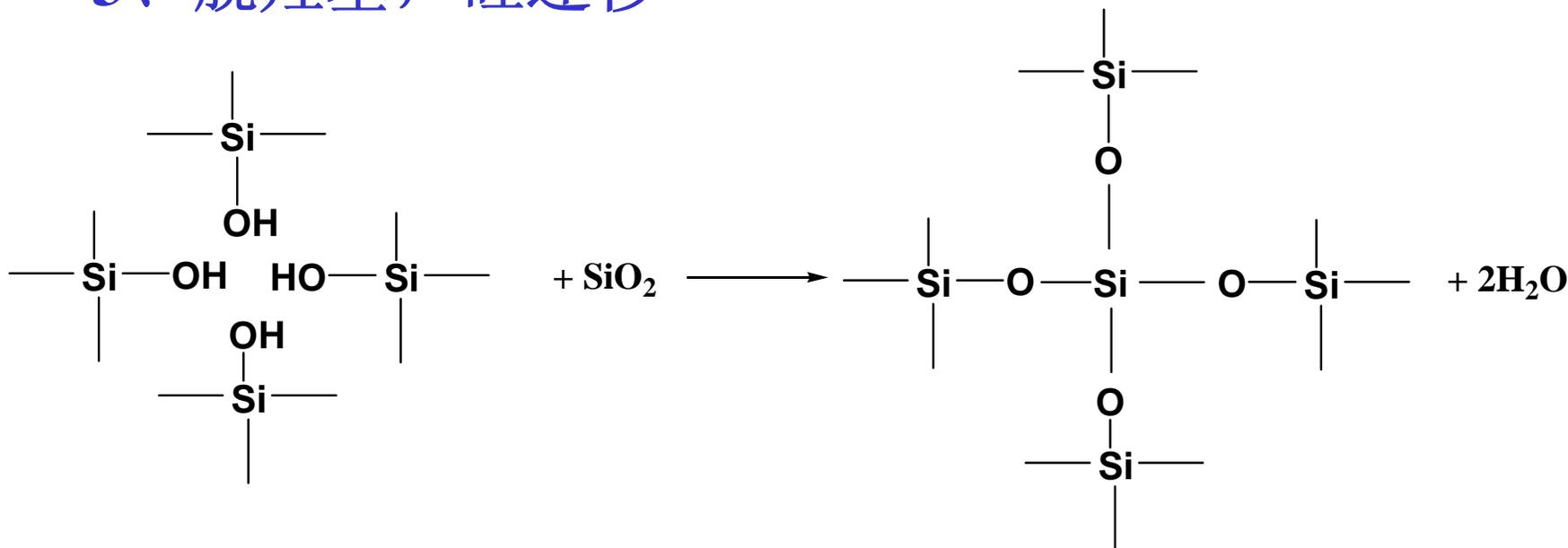
## 1、 $\text{NH}_4\text{Y}$ 脱氨得HY



## 2、HY水解脱铝



### 3、脱羟基，硅迁移



生成的氧化铝碎片影响裂化反应的选择性，降低汽油产率，增加焦炭产率。

- 其它超稳化方法：络合法、脱铝补硅法、水蒸汽组合酸处理法等。

## ● 络合法

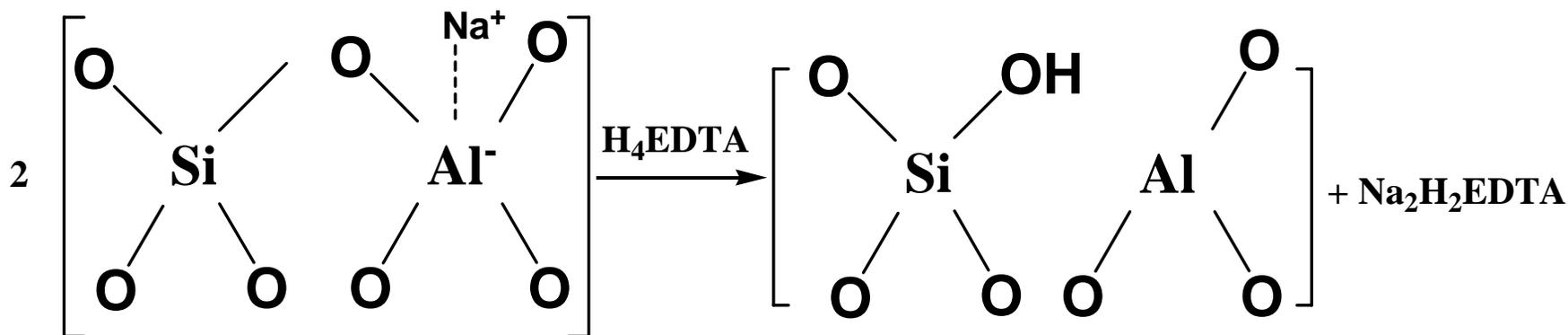
常用络合剂:  $\text{H}_4\text{EDTA}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$

草酸、草酸铵、 $\text{NH}_4\text{F}$ 等

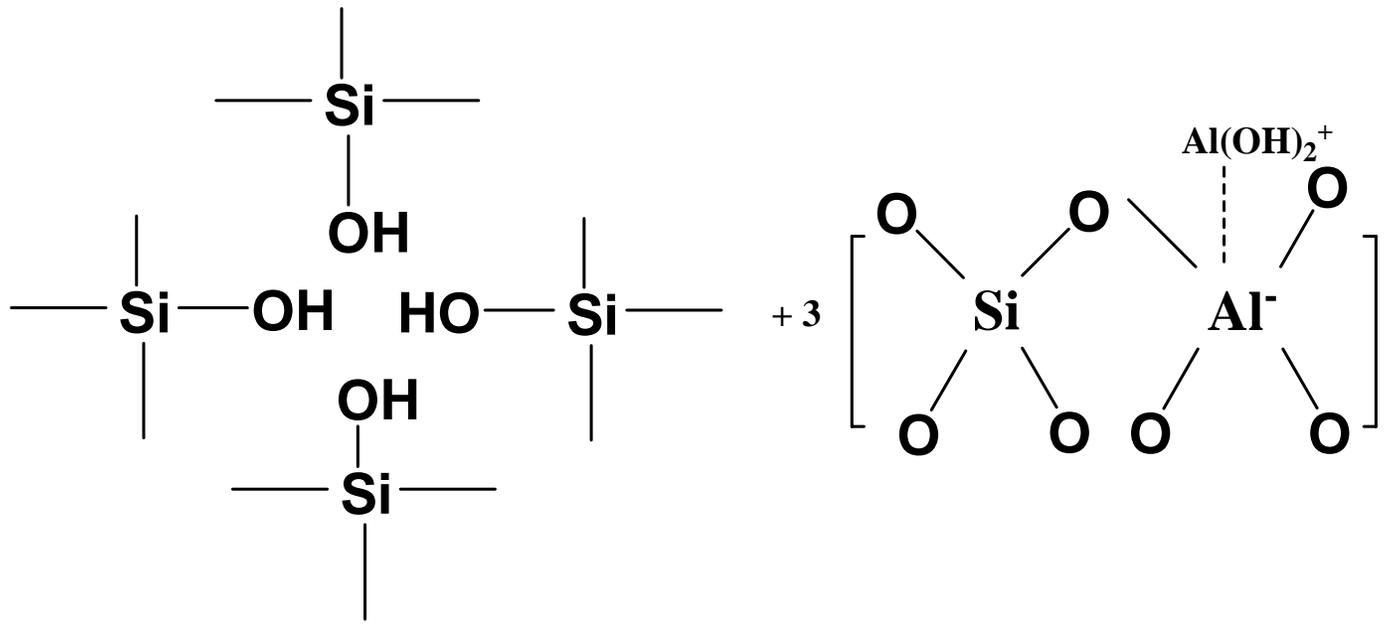
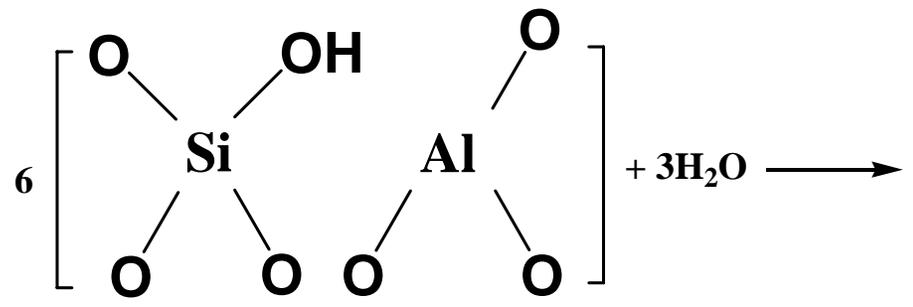


$$x \leq 1, y \geq 2.5$$

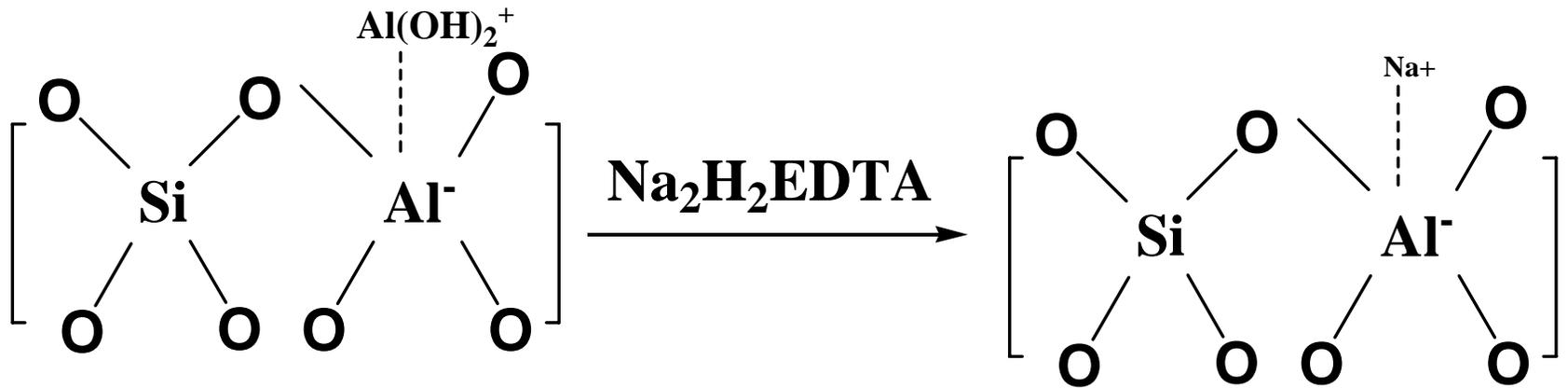
### 1、 $\text{H}^+$ 交换 $\text{Na}^+$



## 2、Al的水解



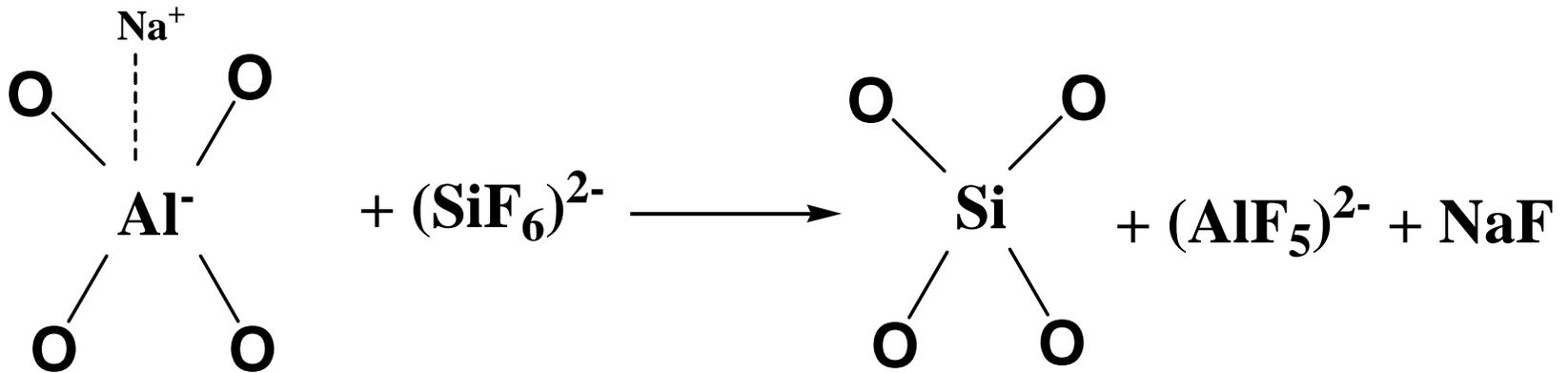
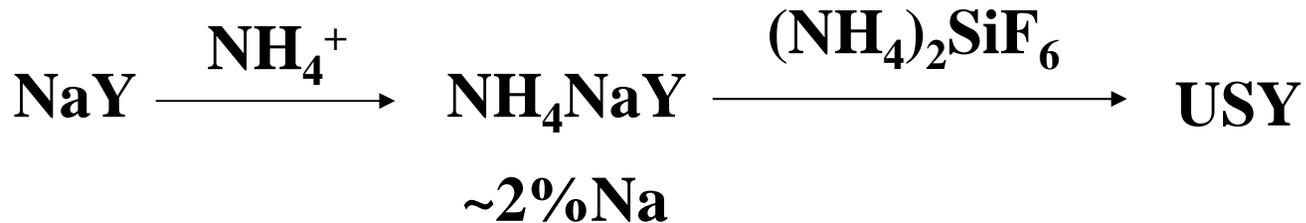
### 3、 $\text{Al(OH)}_2^+$ 再和 $\text{Na}^+$ 交换



络合法制备的超稳Y，热稳定性与水蒸汽处理相当，但结晶度稍高。

# ● 脱铝补硅法

常用脱铝补硅剂:  $\text{SiCl}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



Solid

Solution

Solid

Solution

# 催化裂化的化学

- 催化裂化的化学反应

- 催化反应（裂化、异构化、烷基转移、歧化、氢转移、环化、缩合、叠合、烷基化）

主要反应

- 非催化反应（热裂化）

次要反应

## (一) 裂化 (C-C键断裂)

### 1、烷烃裂化成烯烃及较小分子的烷烃



$$n=m+p$$

### 2、烯烃裂化成两个较小分子的烯烃



$$n=m+p$$

### 3、烷基芳烃脱烷基生成芳烃和烯烃



#### 4、烷基芳烃的烷基侧链断裂成烷烃和带烯烃侧链的芳烃



$$n = m + p$$

#### 5、环烷烃裂化生成烯烃

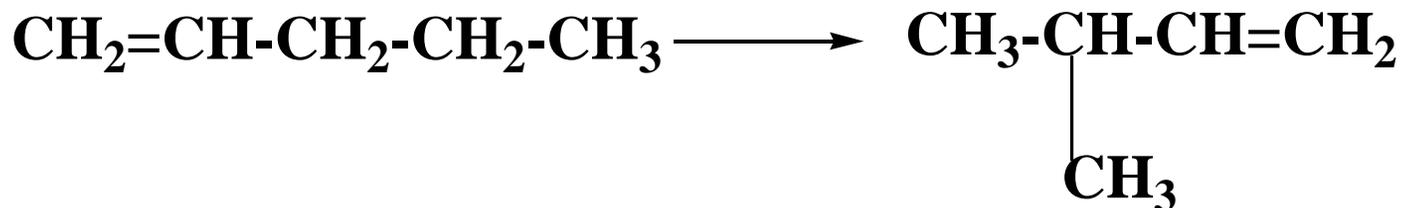
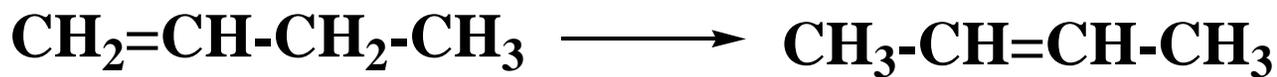


$$n = m + p$$

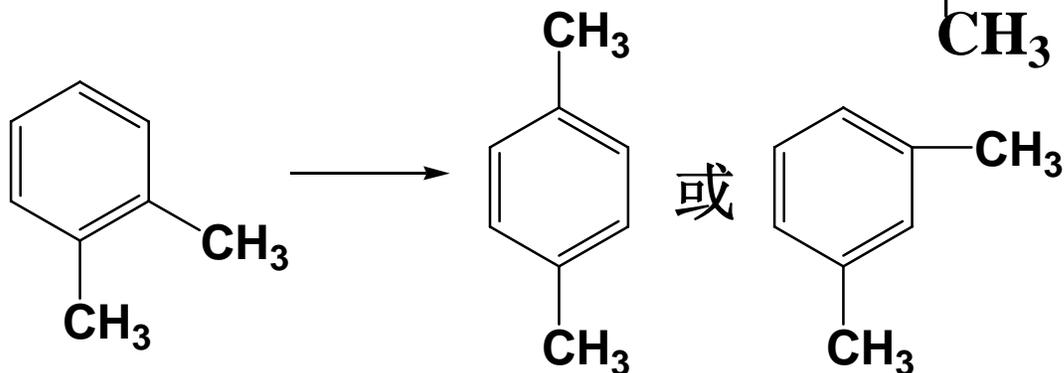
## (二) 异构化

1、烷烃及环烷烃（少量异构化）

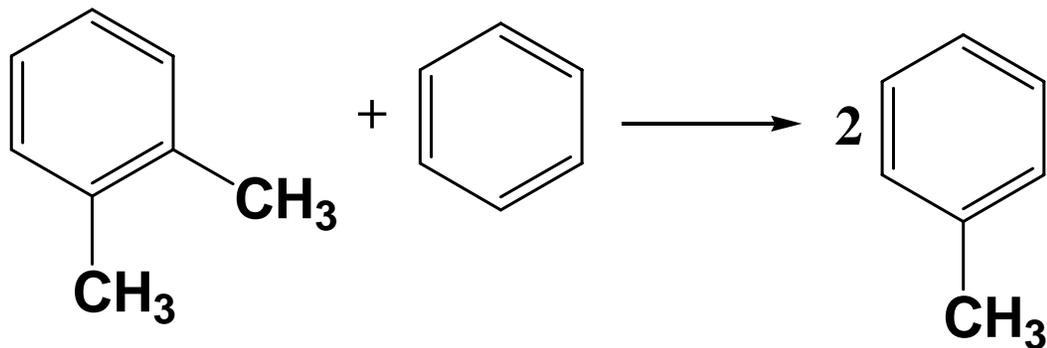
2、烯烃异构化有双键转移及链异构化



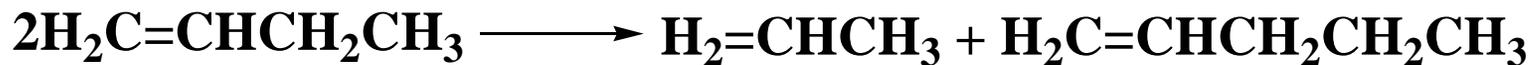
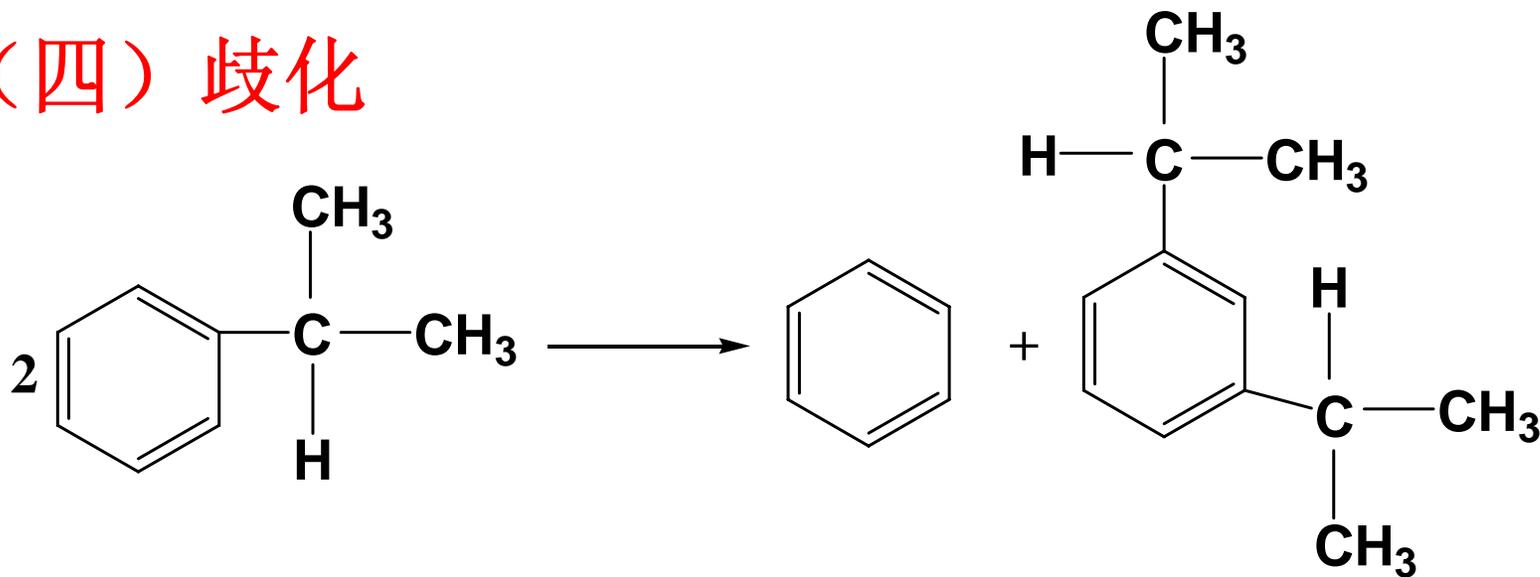
3、芳烃异构化



### (三) 烷基转移



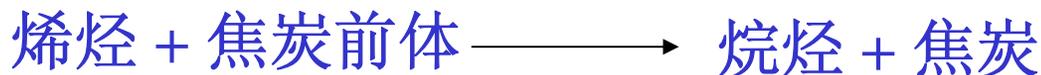
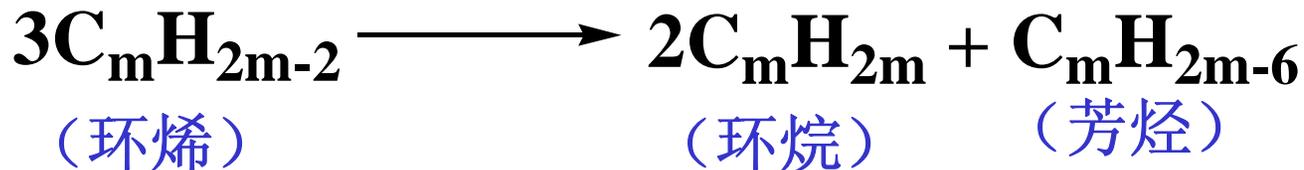
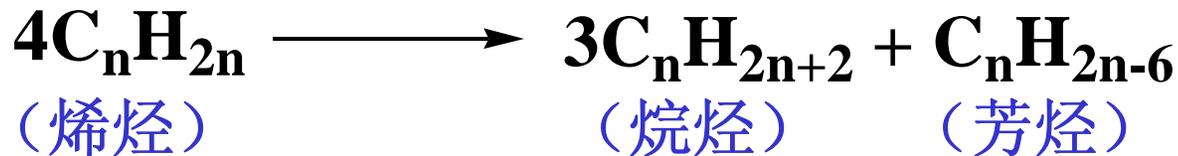
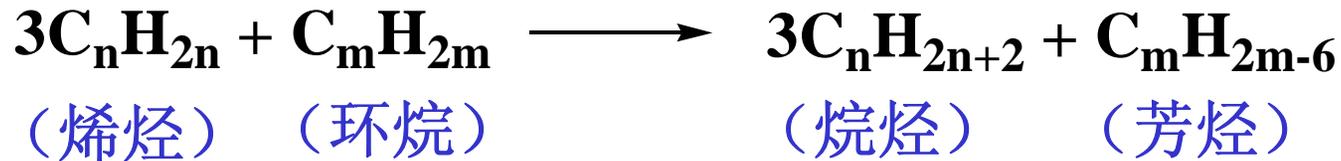
### (四) 歧化



## (五) 氢转移

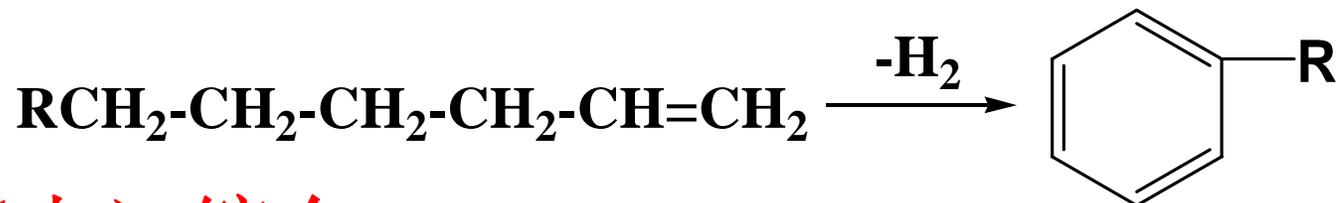
主要发生在有烯烃参与的反应，反应结果生成富氢的饱和烃及缺氢的产物。

典型氢转移反应：烯烃与烷烃、烯烃之间、环烯之间  
烯烃与焦炭前体的反应。



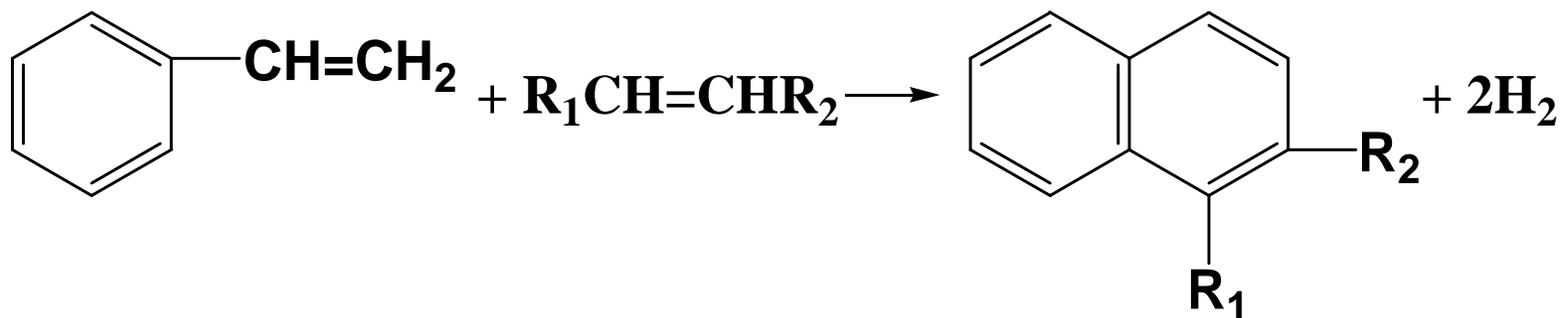
## (六) 环化

烯烃通过连续的脱氢反应，环化生成芳烃。

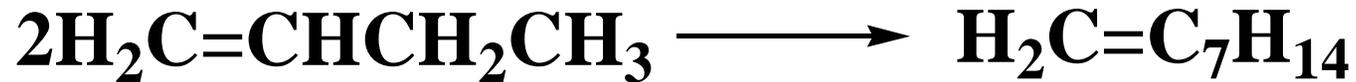


## (七) 缩合

缩合是有新的C-C键生成的分子量增加的反应，主要在烯烃与烯烃、烯烃与芳烃及芳烃与芳烃之间进行。

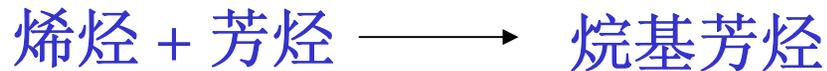
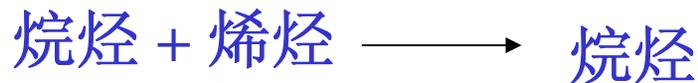


## (八) 叠合



## (九) 烷基化

烷基化和叠合反应都是裂化反应的逆反应。烷基化是烷烃与烯烃之间、芳烃与烯烃之间发生的反应。



# 十六烷热裂化与催化裂化的产物碳数分布(500°C)

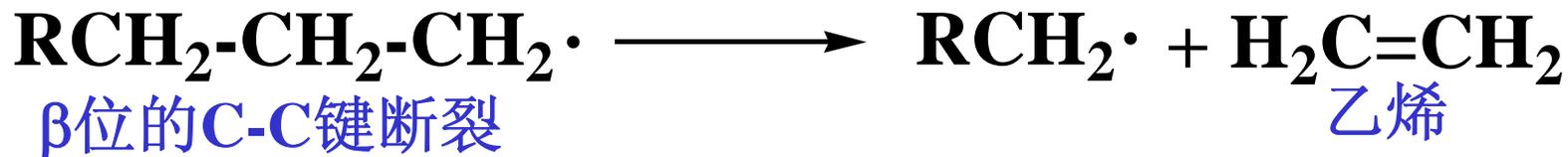
产物	mol/100 mol十六烷													
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>
热裂化	53	130	60	23	9	24	16	13	10	11	9	7	8	5
催化裂化	5	12	97	102	64	50	8	8	3	3	2	2	2	1

# 烃类的催化裂化反应同热裂化反应的比较

裂化类型	催化裂化	热裂化
反应机理	正碳离子	自由基反应
烷烃	1、异构烷烃的反应速率比正构烷烃的高得多； 2、裂化气中的C <sub>3</sub> 、C <sub>4</sub> 多， ≥C <sub>4</sub> 的分子中含α-烯烃少，异构物多	1、异构烷烃的反应速率比正构烷烃的快得不多； 2、裂化气中的C <sub>1</sub> 、C <sub>2</sub> 多， ≥C <sub>4</sub> 的分子中含α-烯烃多，异构物少
烯烃	1、反应速率比烷烃的快得多； 2、氢转移反应显著，产物中烯烃尤其二烯烃较少	1、反应速率与烷烃的相似； 2、氢转移反应很少，产物的不饱和度高
环烷烃	1、反应速率与异构烷烃的相似； 2、氢转移反应显著，同时生成芳烃	1、反应速率比正构烷烃的还要低； 2、氢转移反应不显著
烷基侧链 (>C <sub>3</sub> )芳烃	1、反应速率比烷烃的快得多； 2、在烷基侧链与苯环连接的键上断裂	1、反应速率比烷烃的慢； 2、烷基侧链断裂时，苯环留有1-2个C的短侧链

# 催化裂化机理

## ● 热裂化（自由基机理）



甲烷

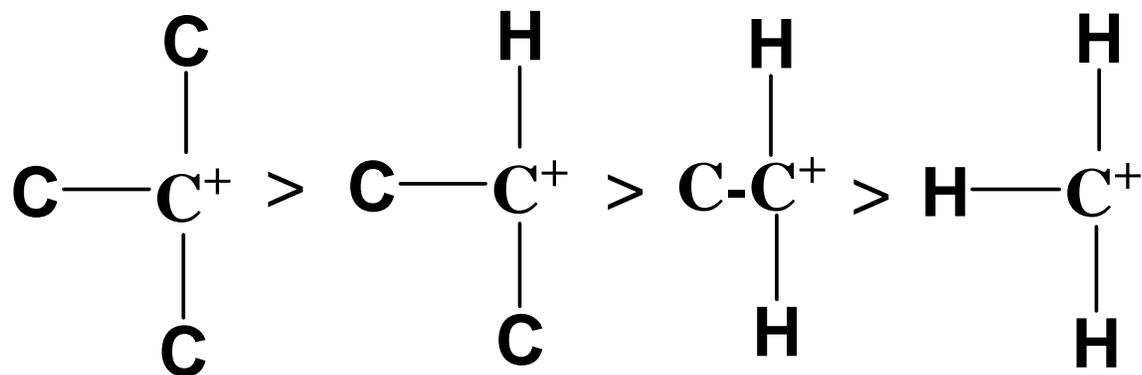


α-烯烃

生成大量乙烯、部分甲烷及α-烯烃

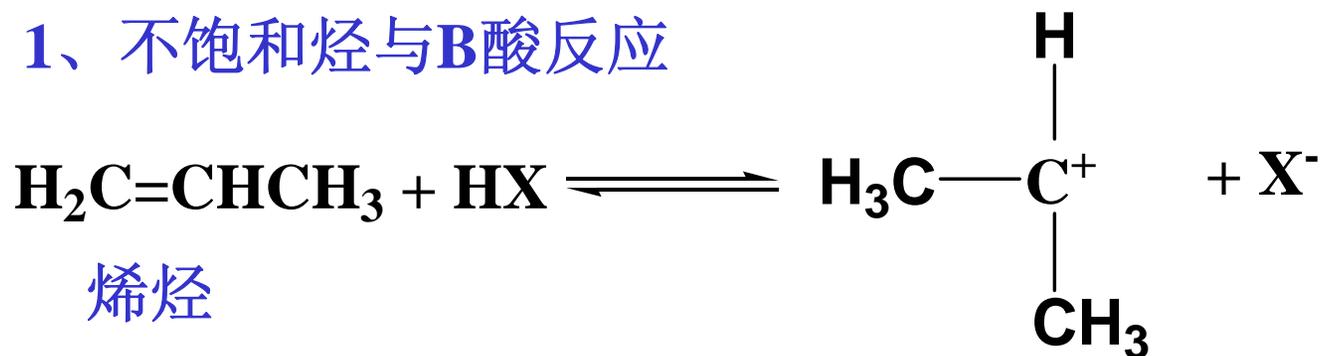
# ● 催化裂化（正碳离子机理）

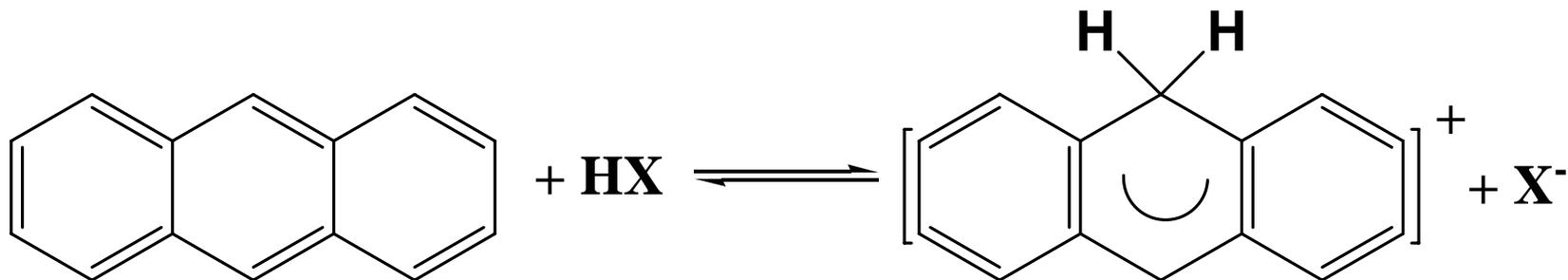
## （一）正碳离子的稳定性



## （二）正碳离子的生成

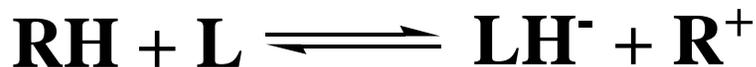
### 1、不饱和烃与B酸反应



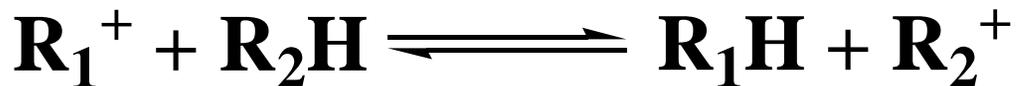


芳烃

## 2、饱和烃与B酸或L酸反应

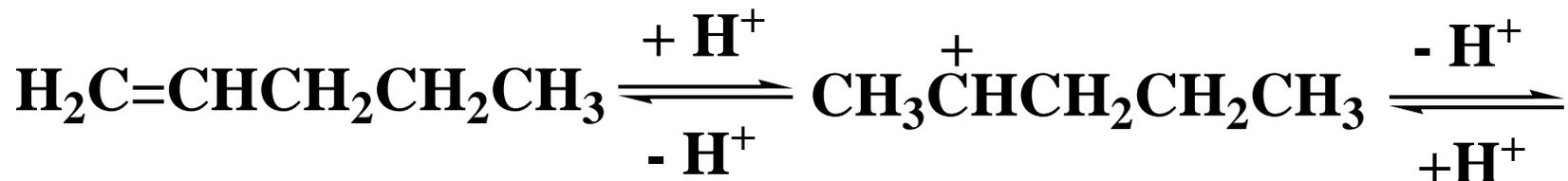


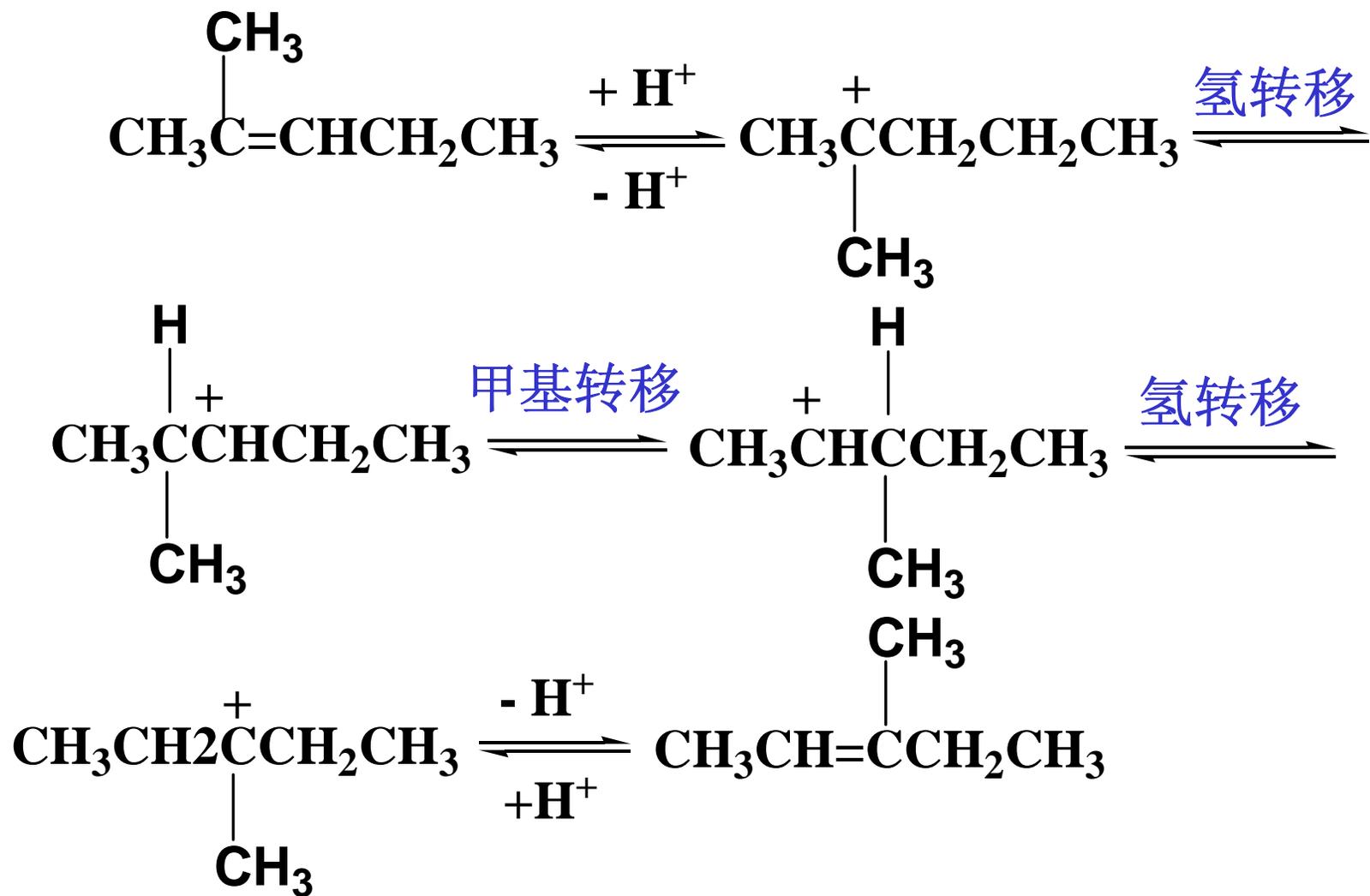
## 3、正碳离子链传递生成新的更稳定正碳离子



## (二) 正碳离子的反应

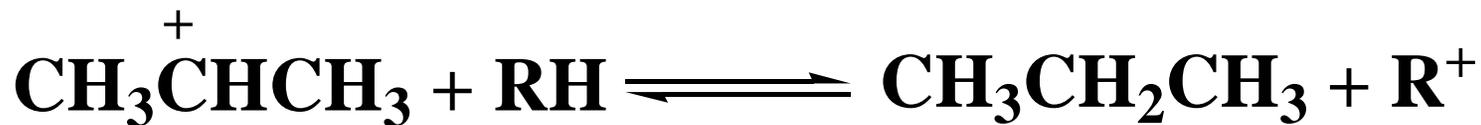
### 1、异构化（烯烃双键异构和骨架异构）





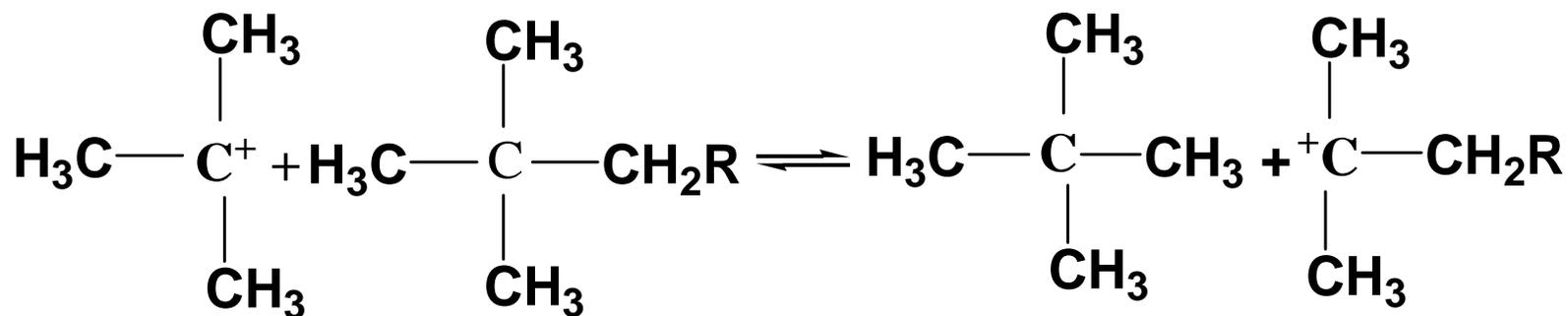
骨架异构

## 2、氢转移

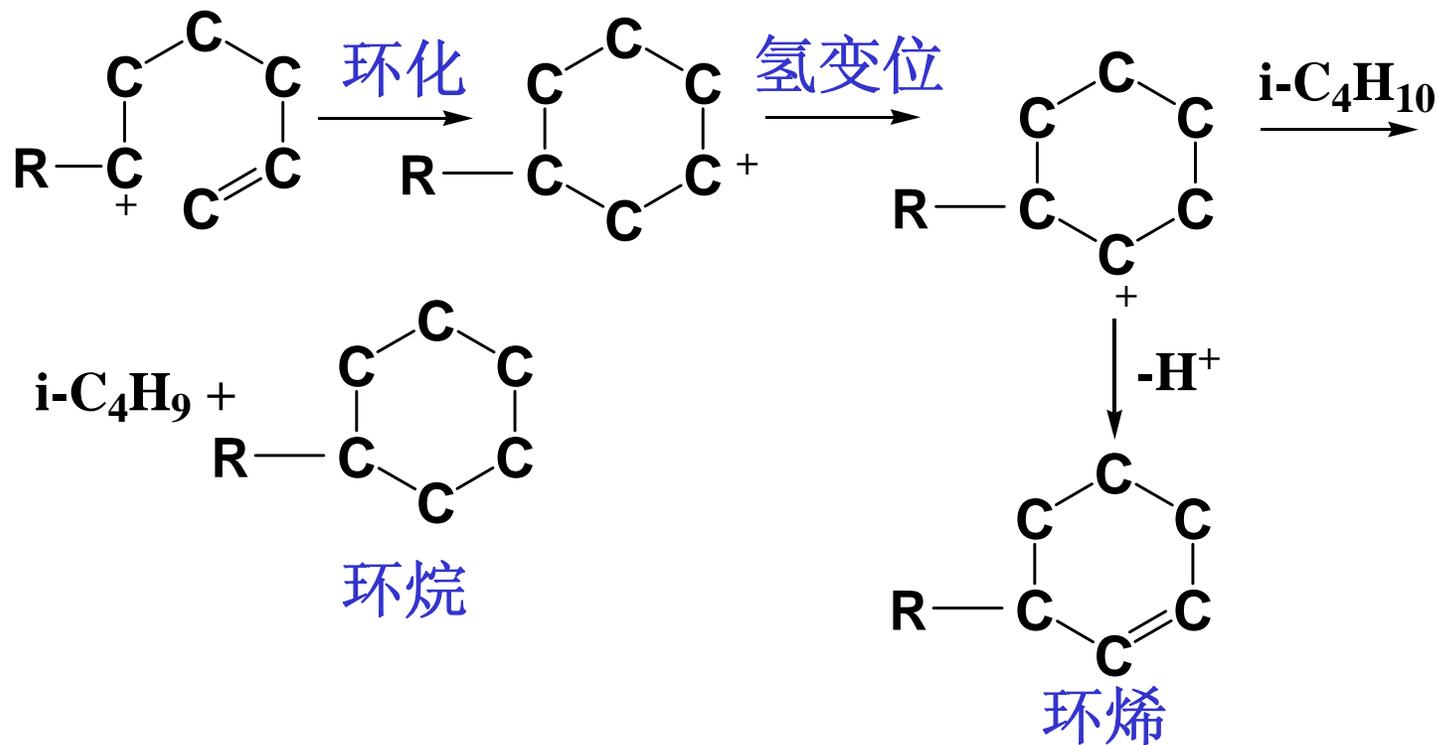
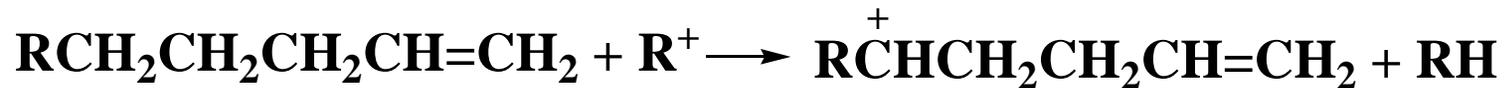


↑  
丙烯

## 3、烷基转移

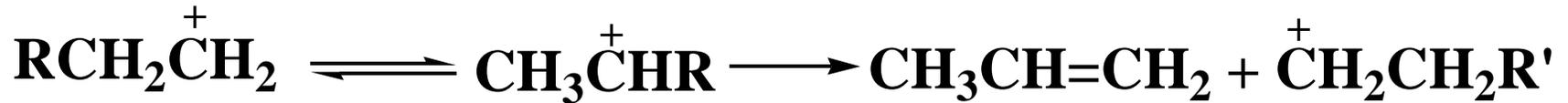
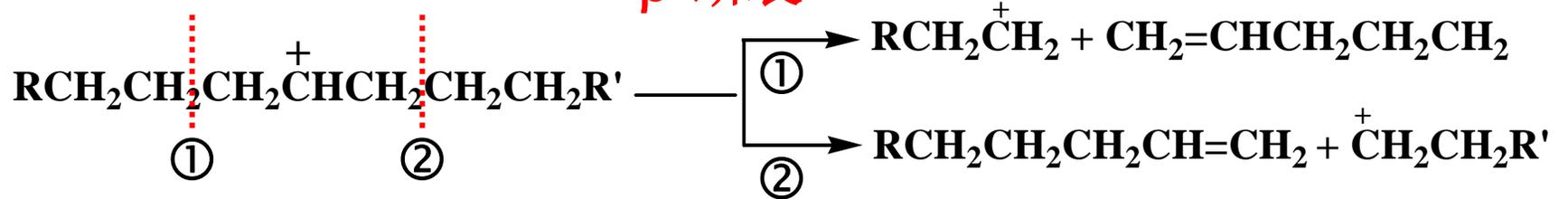


## 4、环化



## 5、裂化

$\beta$ -断裂



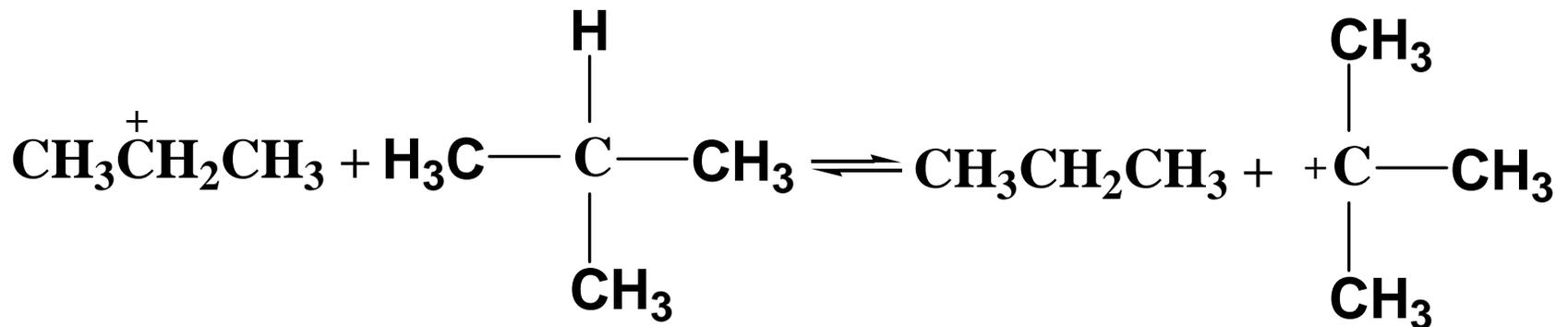
(伯正碳离子)

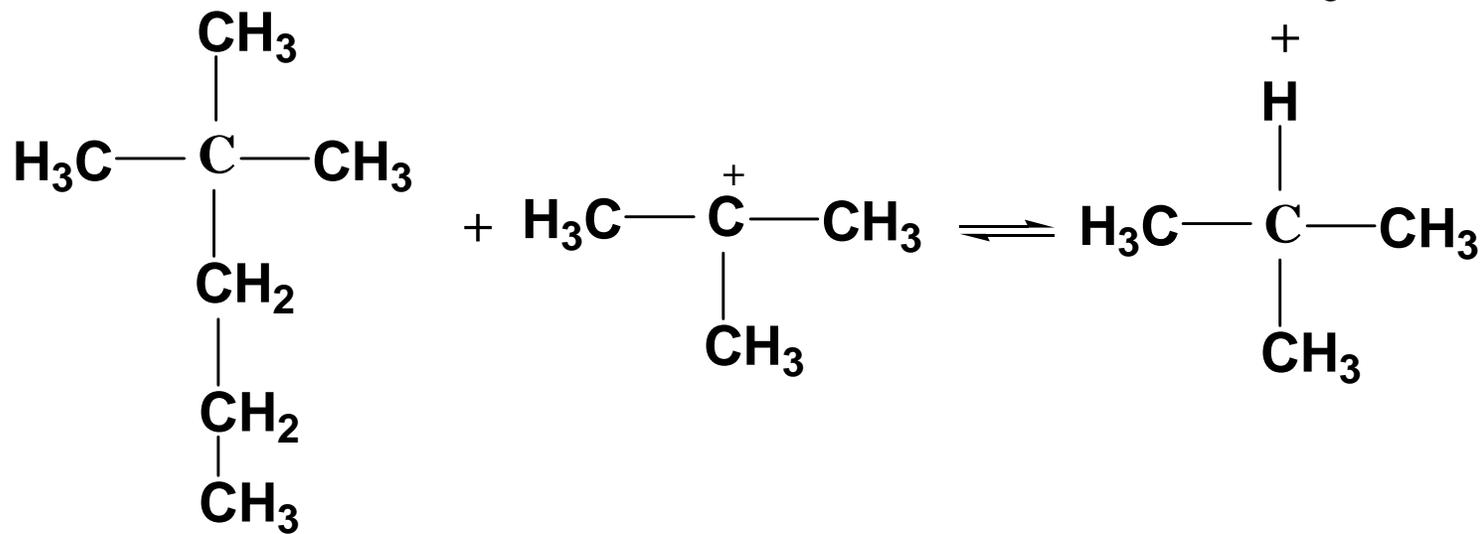
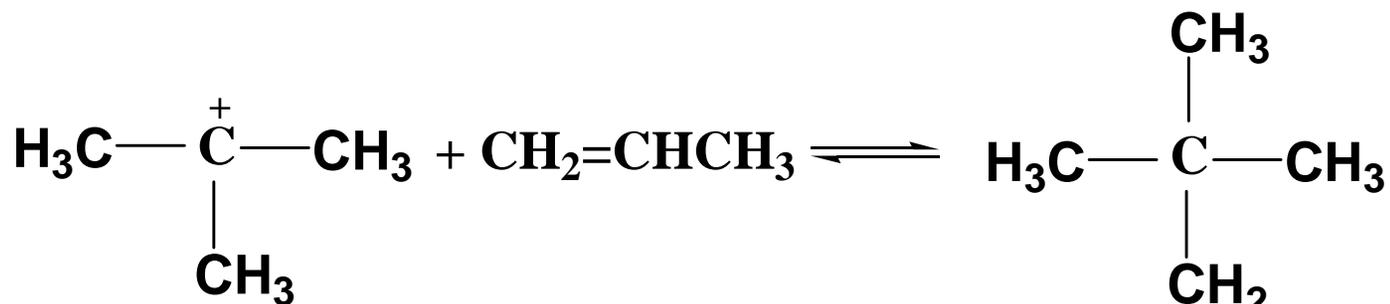
(仲正碳离子)

丙烯

丙烯产率高是催化裂化的特征!

## 六、烷基化 (丙烯+异丁烷)

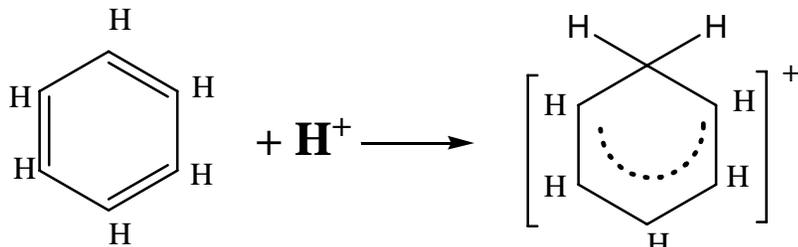




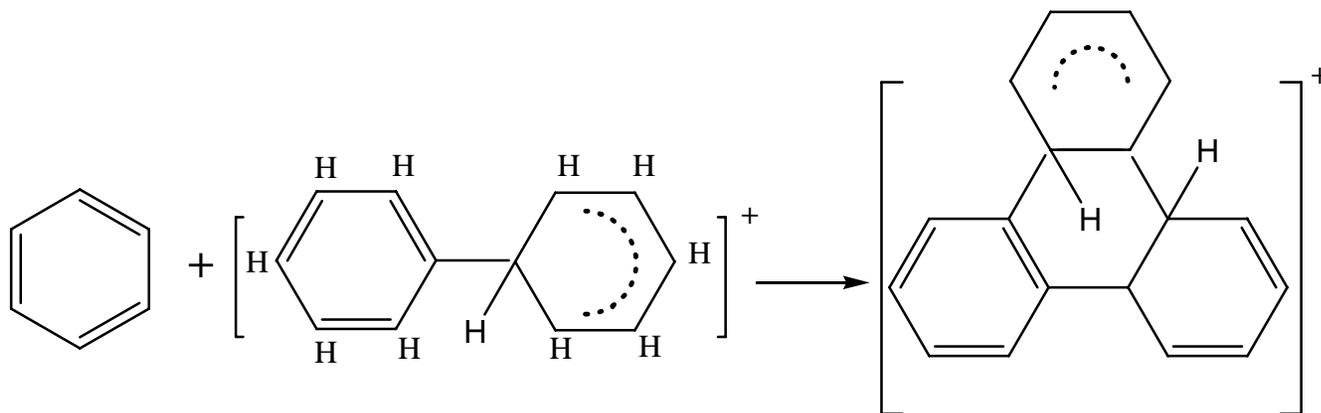
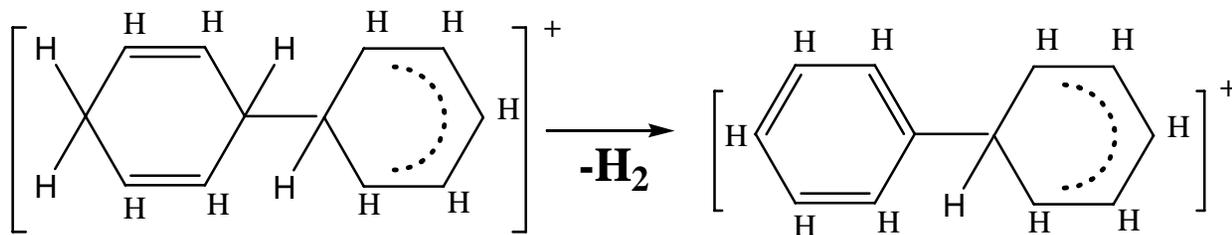
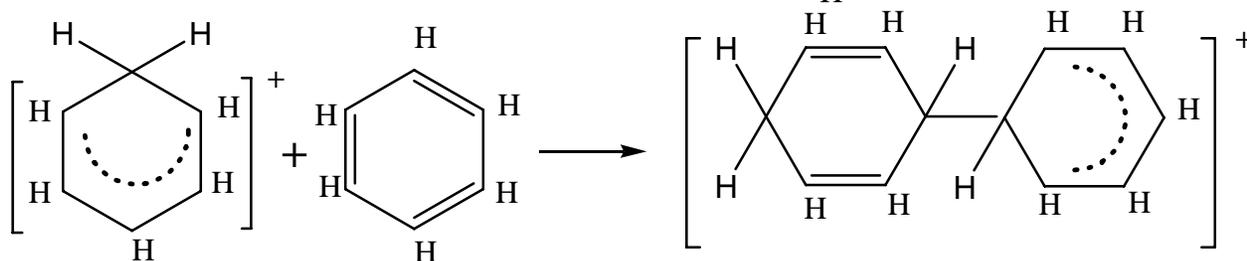


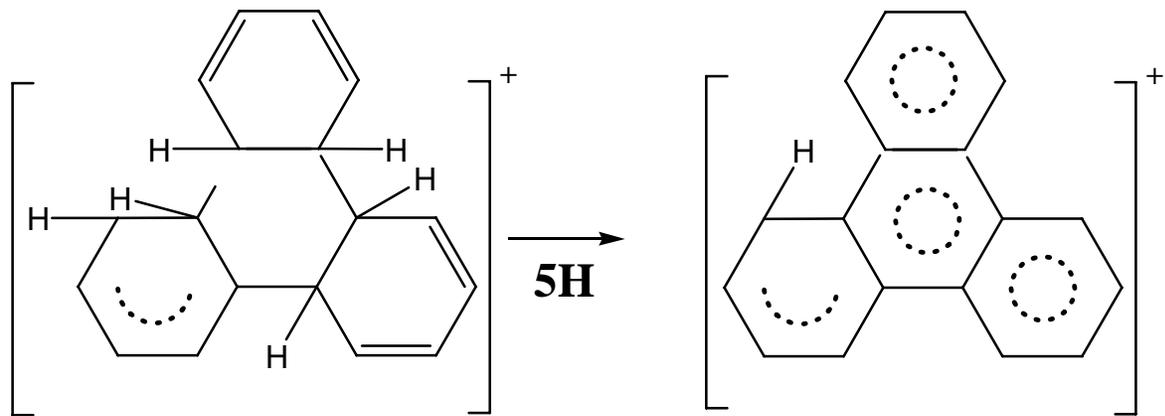
# 芳烃缩合成高分子量烃类和焦炭

开始:

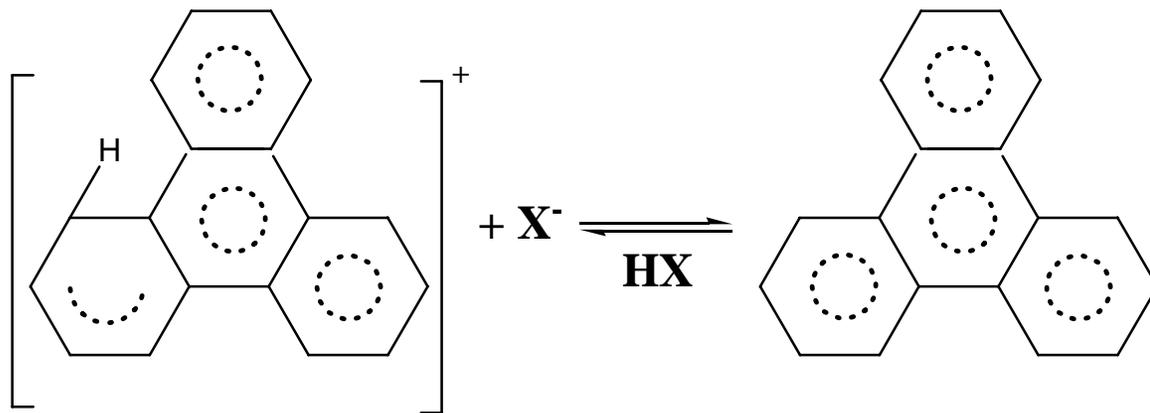


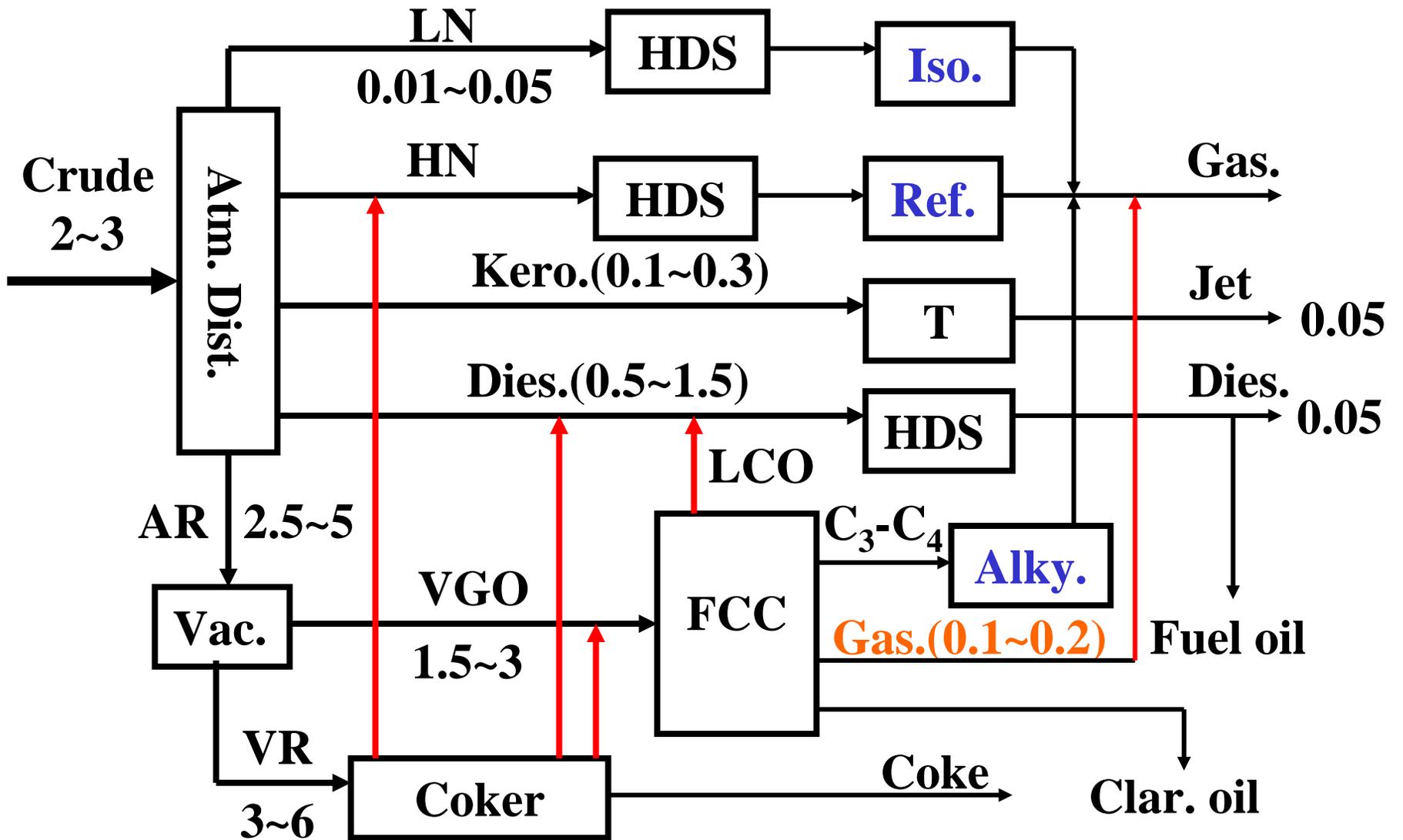
传播:





终止:





**FCC-based refinery configuration**

**Hydrorefining**

## 第三部分：加氢精制

- 在催化剂作用下，存在于石油馏分中的硫、氮、氧杂原子及金属杂质，通过加氢反应分别转化成 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、金属硫化物沉积物，以改善石油馏分的品质。
- 原料：重整原料、汽油、煤油、柴油  
重油、渣油
- 操作条件：随原料而定， $200\sim 420^\circ\text{C}$ ， $2\sim 20\text{ MPa}$ ，空速 $0.2\sim 10\text{ h}^{-1}$

# ● 汽油和柴油的超深度加氢脱硫的挑战

- 超深度？ 脱硫至**50 ppm**以下
- 超低硫油品？ 硫含量低于**50 ppm**的油品

# Why to desulfurize ultra-deeply

## More stringent environmental regulations

### Gasoline Specifications

	<b>USA CARB Phase II  (2006)</b>	<b>Western Europe  (2005)</b>	<b>China (Beijing, Shanghai etc.) (2008)</b>
<b>Sulfur, ppmw</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>50</b>
<b>Aromatics, vol%</b>	<b>25</b>	<b>35</b>	<b>35</b>
<b>Benzene, vol%</b>	<b>0.9</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>
<b>Olefins, vol%</b>	<b>4</b>	<b>14-18</b>	<b>30</b>

# Why to desulfurize ultra-deeply

## Diesel Specifications

	<b>US EPA  (2006)</b>	<b>Western Europe  (2005)</b>	<b>China (Beijing, etc.) (2008)</b>
<b>Sulfur, ppmW</b>	<b>15</b>	<b>50</b>	<b>50</b>
<b>Cetane number</b>	<b>55</b>	<b>not set</b>	<b>50</b>
<b>Polyaromatics, wt % (max)</b>	<b>2</b>	<b>11</b>	<b>10</b>
<b>Sp. Gr, max</b>	<b>0.840</b>	<b>0.845</b>	<b>0.845</b>

# Why to desulfurize ultra-deeply

---

## **The hazard of sulfur to environment**

 **Acid rain**

 **To poison catalysts in catalytic converters**

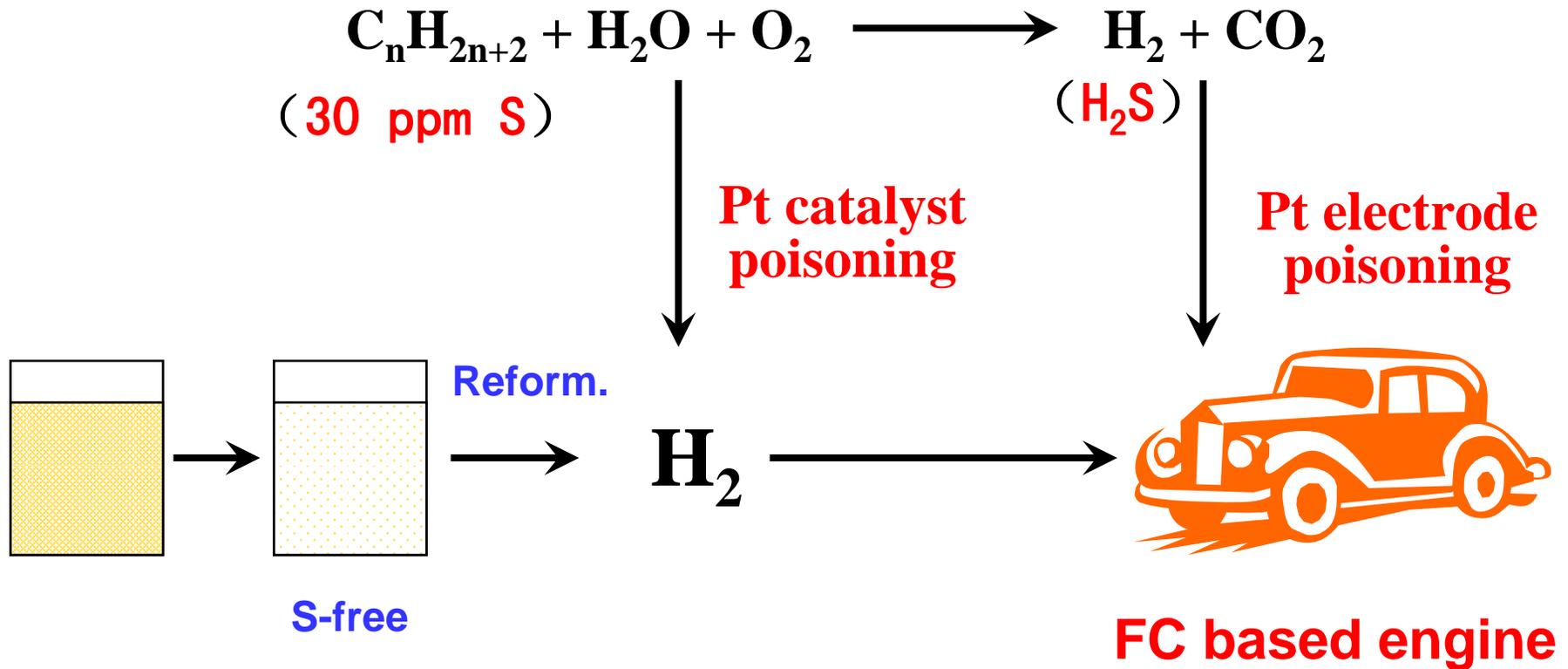
 **Major fraction of particulates**

 **Ozone production and smog**

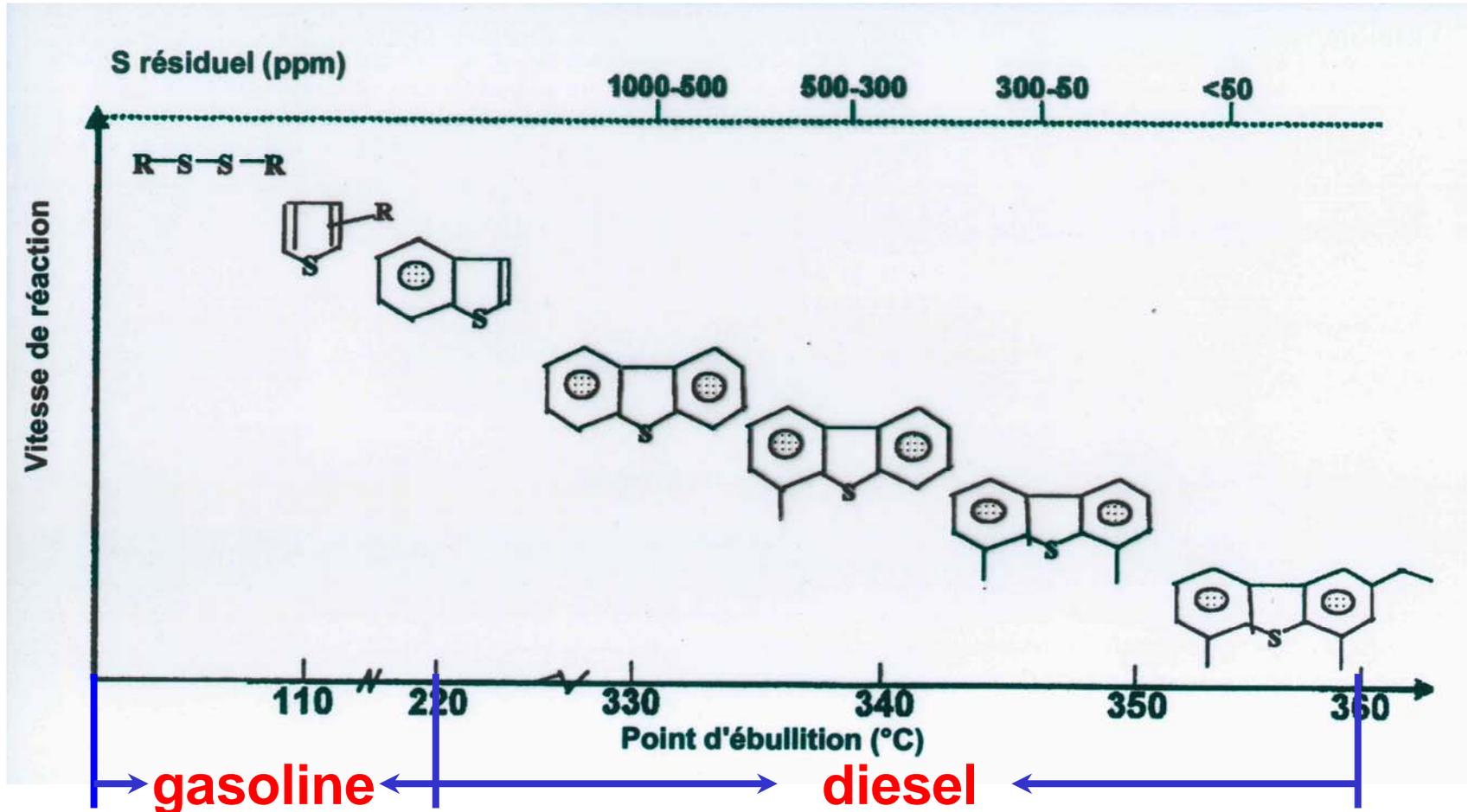
 **etc.**

# Why to desulfurize ultra-deeply

## 🌀 Fuel cell based engines -- zero sulfur fuel oils



# Structures and HDS reactivity of organic sulfur compounds present in fuel oils



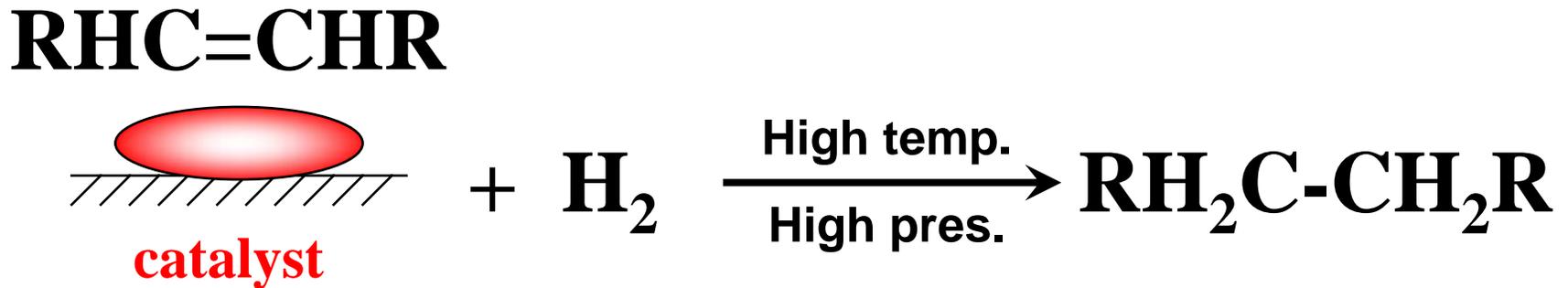
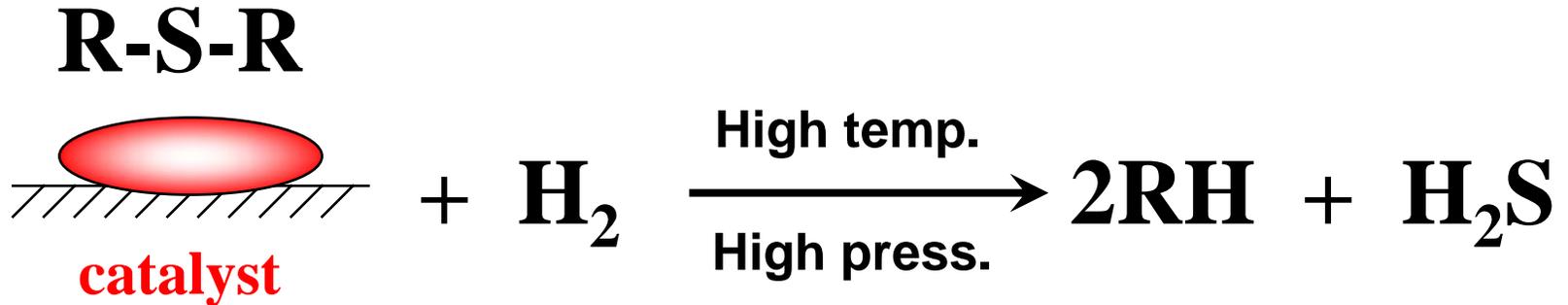
# Gasoline pool

- ***Main Pool Bases:***
  - ✓ Butane
  - ✓ Reformate:  $C_6$ - $C_{11}$  mainly aromatics
  - ✓ **FCC gasoline:  $C_5$ - $C_{12}$  mainly olefins and aromatics—main contributor of sulfur (> 98%)**
  - ✓ Alkylate:  $C_5$ - $C_{12}$  paraffins
  - ✓ Isomerate:  $C_5$ - $C_6$  paraffins
  - ✓ Oxygenates (MTBE et al.)

汽油脱硫意味着FCC汽油的脱硫！

# Gasoline challenges

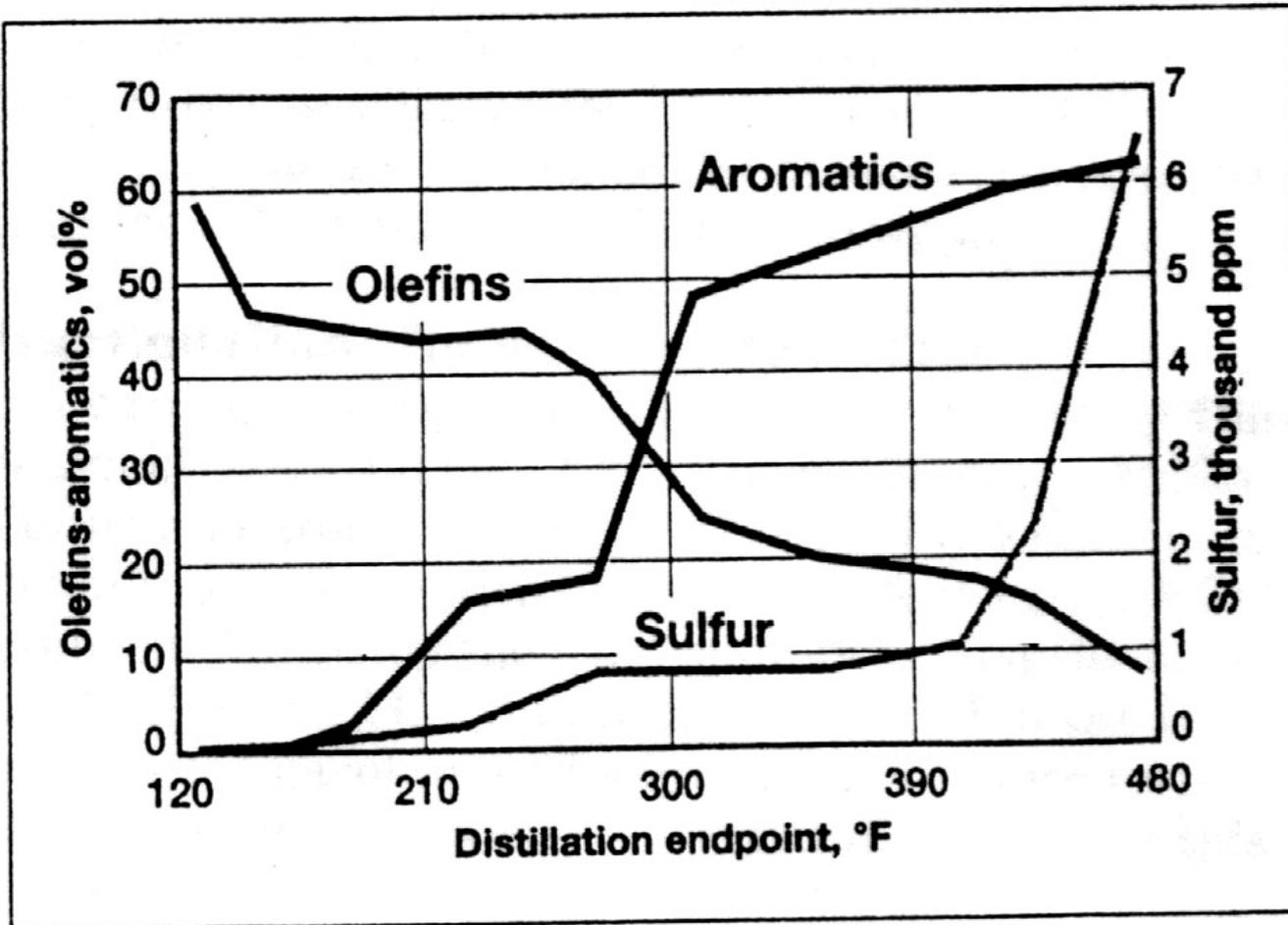
## ⌘ Conventional HDS



↑  
**Side reaction**

**Disadvantages:**

**Increase of hydrogen consumption,  
Reduction of octane number .....**



**FCC gasoline composition**

# How to meet gasoline challenges

---

## ① Selective catalytic HDS with minimal octane loss

(Exxon SCANfining process, **1500** ppmS → **120** ppmS, 1-1.5 road octane loss)

## ② Combination of HDS and isomerization and alkylation

(UOP/Intevep ISAL process, **1450** ppmS → **10** ppmS, 0.4 → 1.6 road octane loss)

# Diesel challenges

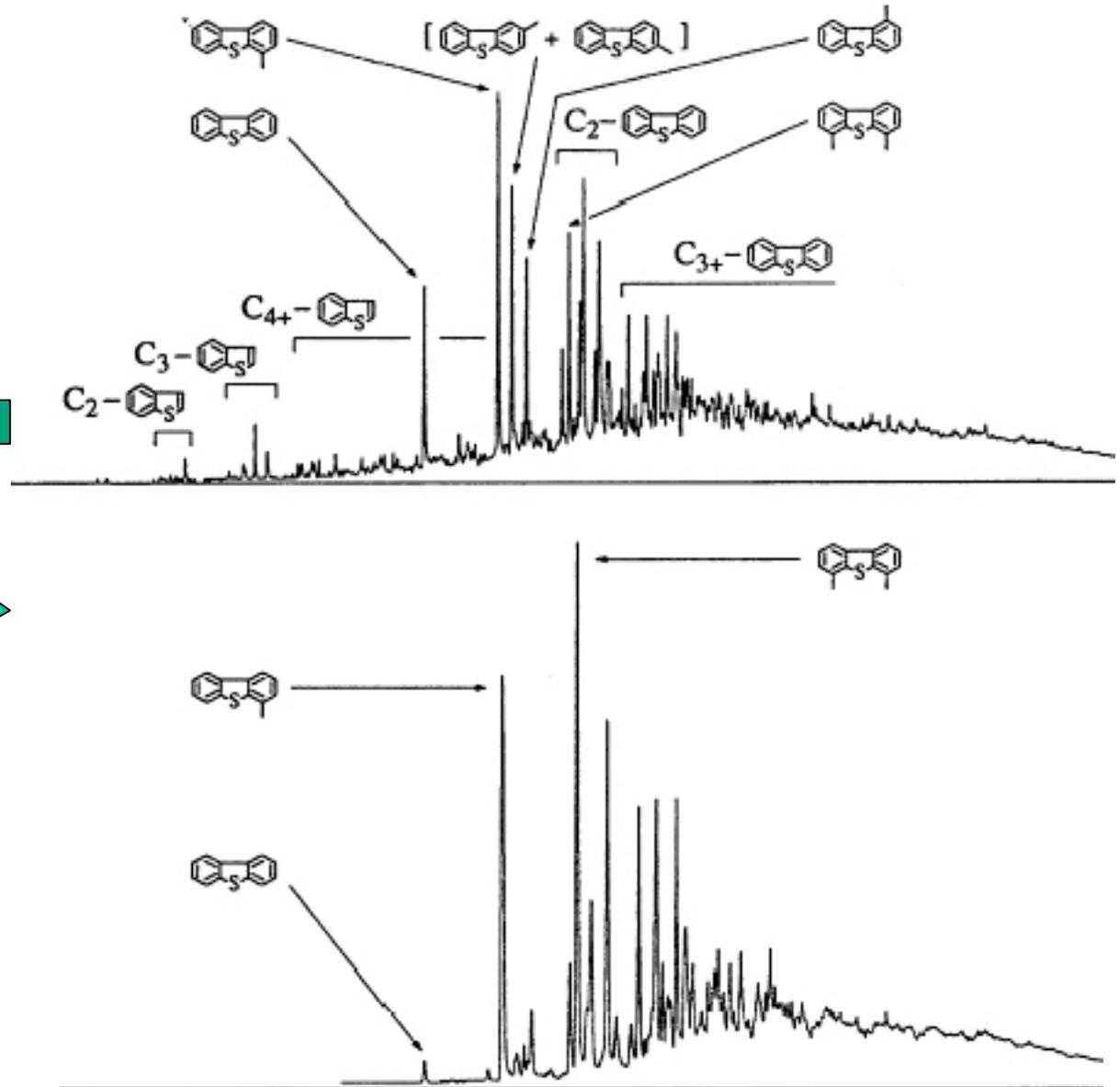
**Feedstock**

**0.43wt%S**

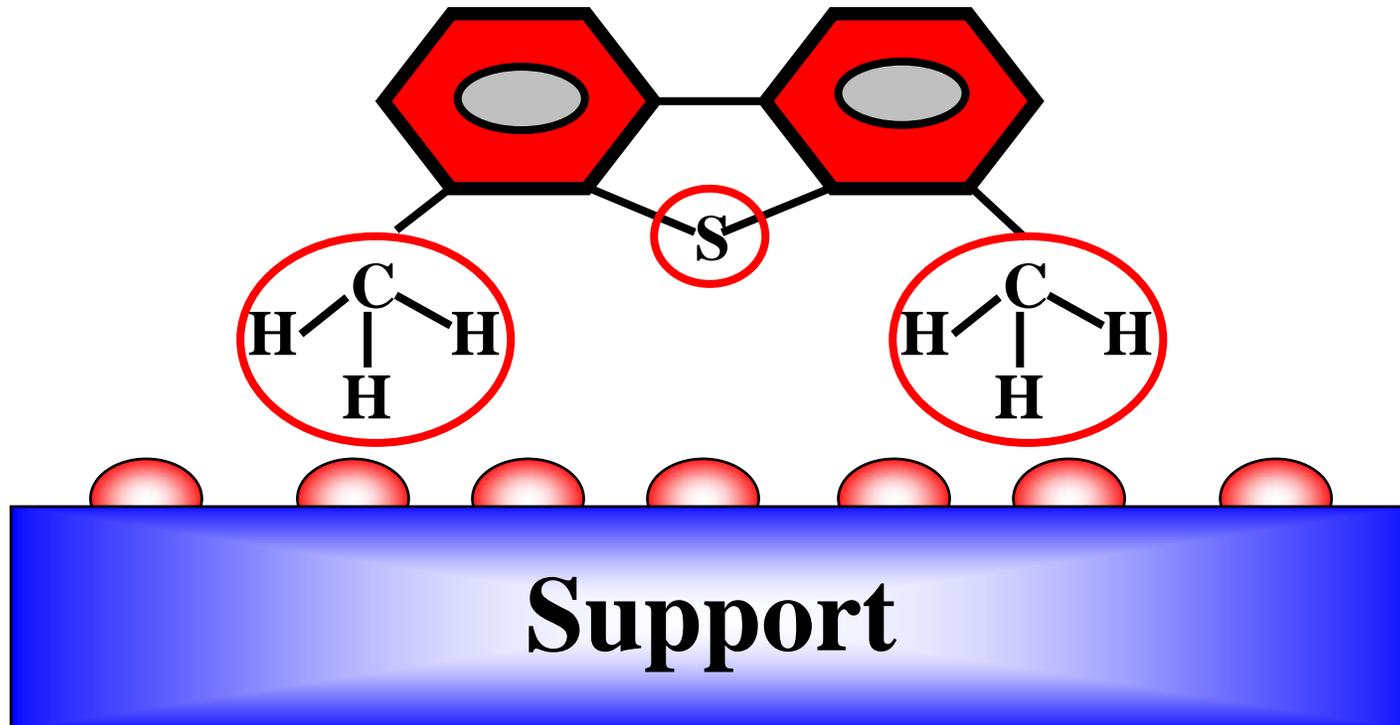
**HDS**

**Product**

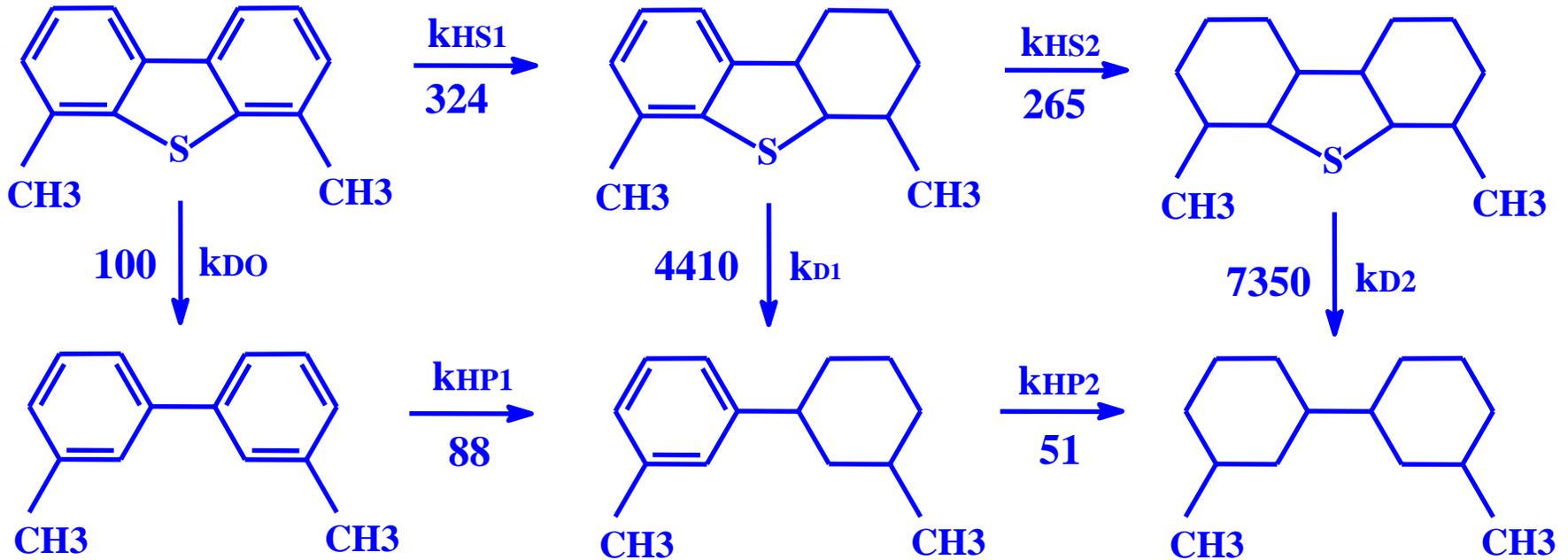
**0.037 wt%S**



# Steric hindrance



**Dibenzothiophene and its derivatives are very difficult to be removed via the conventional HDS processes**



## Reaction pathways in the HDS of 4,6-DMDBT

提高HDS催化剂加氢活性!

# High activity HDS catalysts

## How to improve activity?

**New supports**

**Novel active components or promoters**

**Optimization of sulfidation procedure  
etc.**

M. Vrinat, et al. *Appl. Catal.* 1990, 62, L13.

P. Afanasiev, et al. *Chem. Mater.* 1999, 11, 3216.

I. Bezverkhy, et al. *J. Catal.* 2001, 204, 495.

**small range activity improvement**

# How to meet the challenges?

---

## 1、 Bulk HDS catalysts

(Bulk nano-sulfide、 NEBULA)

New Bulk Activity

## 2、 New HDS catalysts

( $\text{Mo}_2\text{N}$ 、  $\text{Mo}_2\text{C}$ 、  $\text{Ni}_2\text{P}$  etc.)

Specific surface area < 50 m<sup>2</sup>/g, pore volume < 0.2 mL/g

High pressure, high hydrogen consumption, high operating cost!

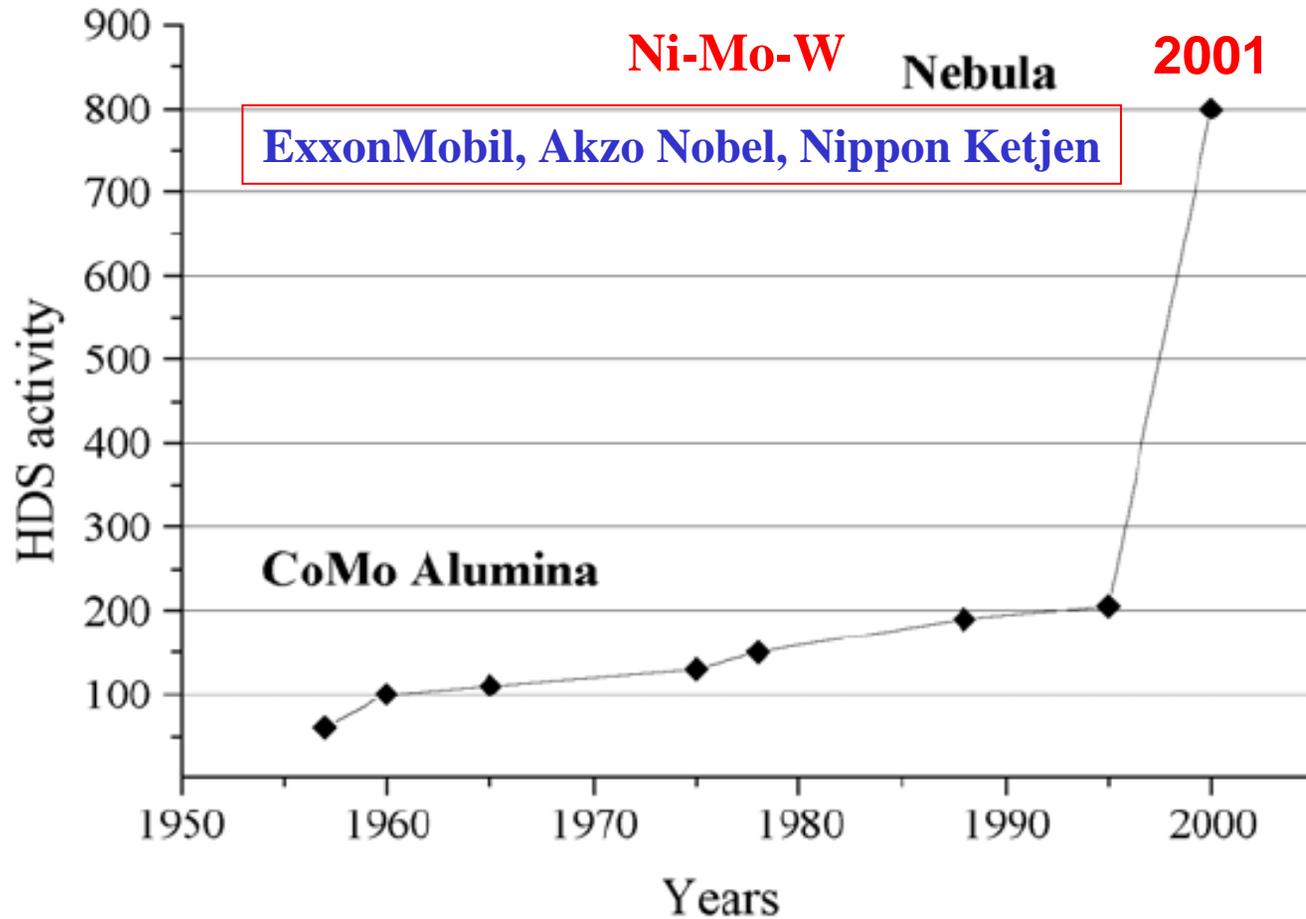


Fig. 1. Development of the HDS catalysts in the last 50 years.

# 加氢精制主要反应

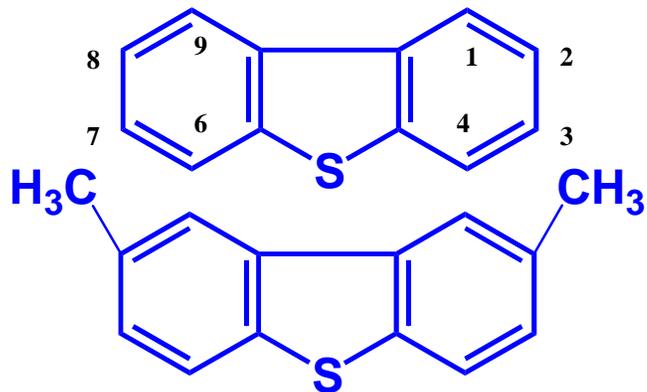
主要反应：

- 加氢脱硫（**HDS**）
- 加氢脱氮（**HDN**）
- 加氢脱氧（**HDO**）
- 烯烃和芳烃的加氢饱和
- 加氢脱金属（**HDM**）

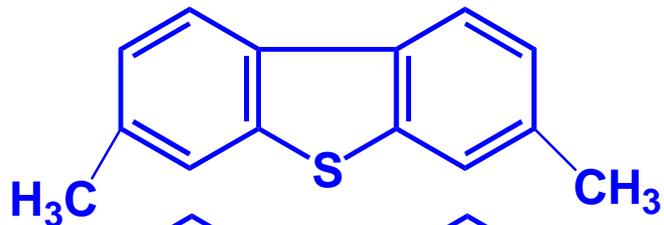
# 甲基取代二苯并噻吩的HDS活性

结构

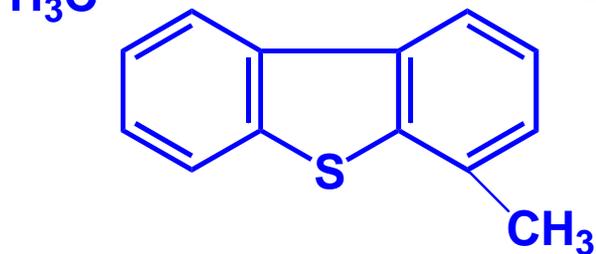
$k, \text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$



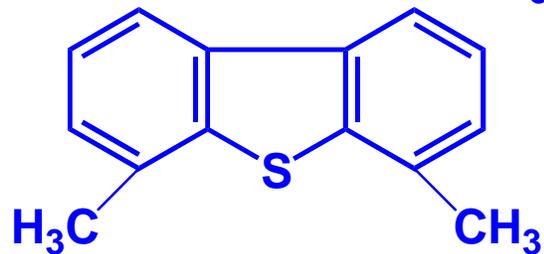
$7.38 \times 10^{-5}$



$6.72 \times 10^{-5}$

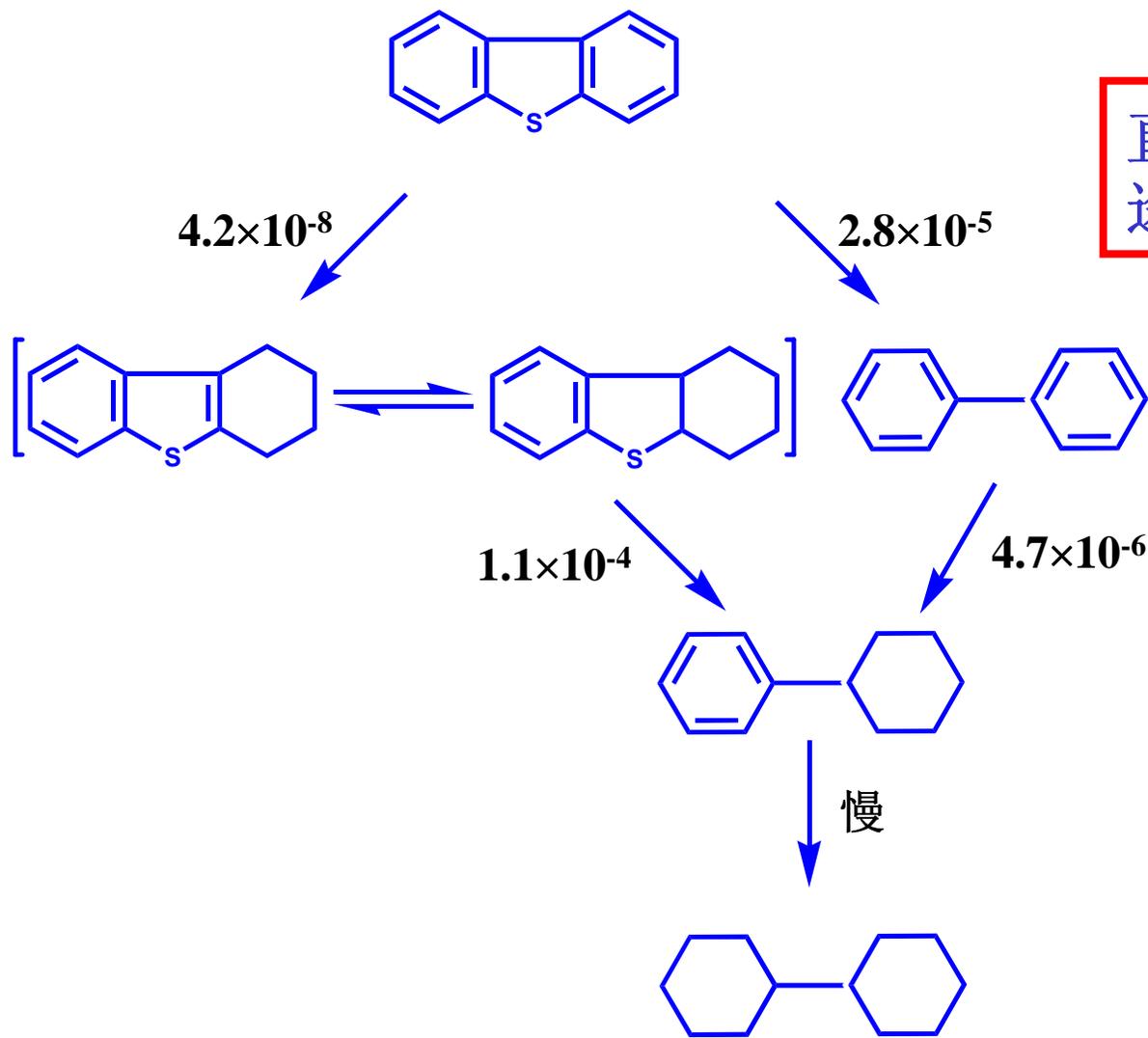


$6.64 \times 10^{-6}$



$4.92 \times 10^{-6}$

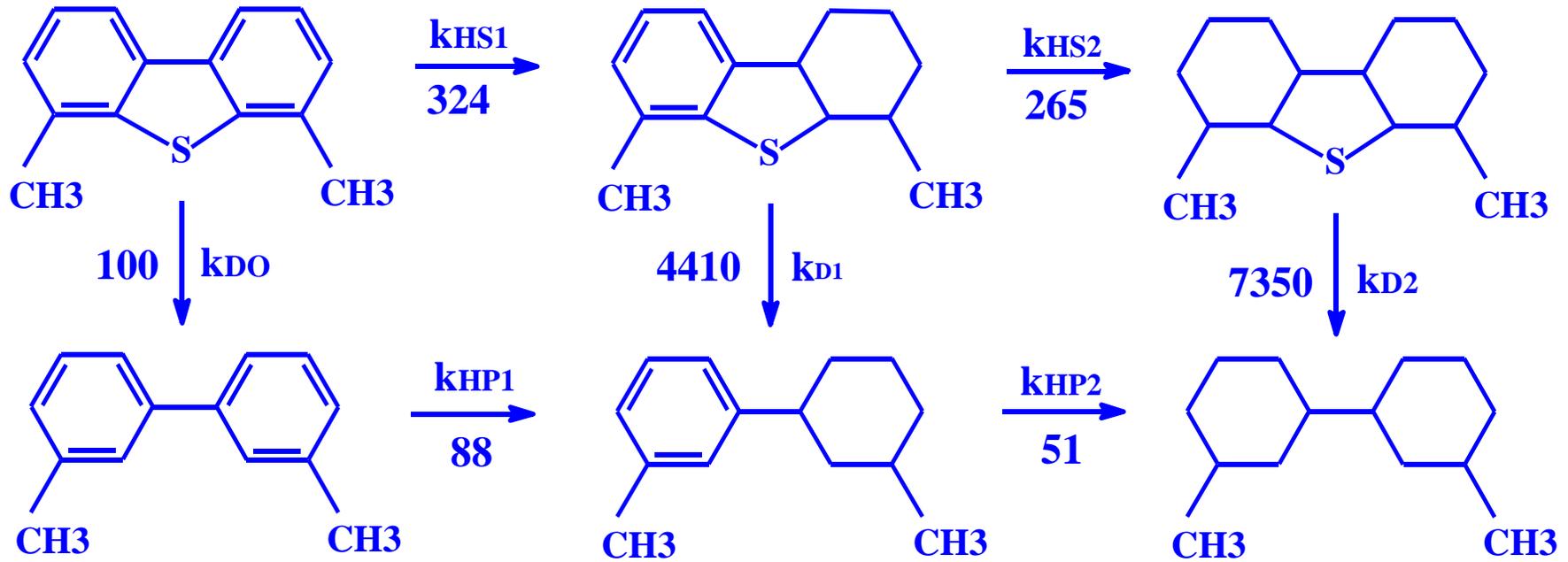
位阻效应



直接脱硫  
途径为主

# DBT HDS反应网络

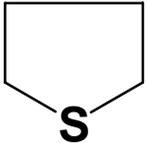
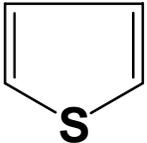
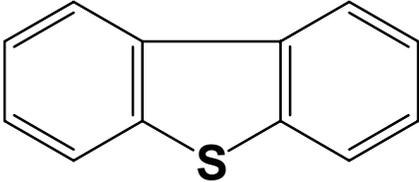
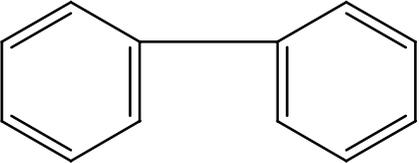
# 4,6-DMDBT HDS reaction pathways over Co(Ni)Mo(W)S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts



加氢途径为主

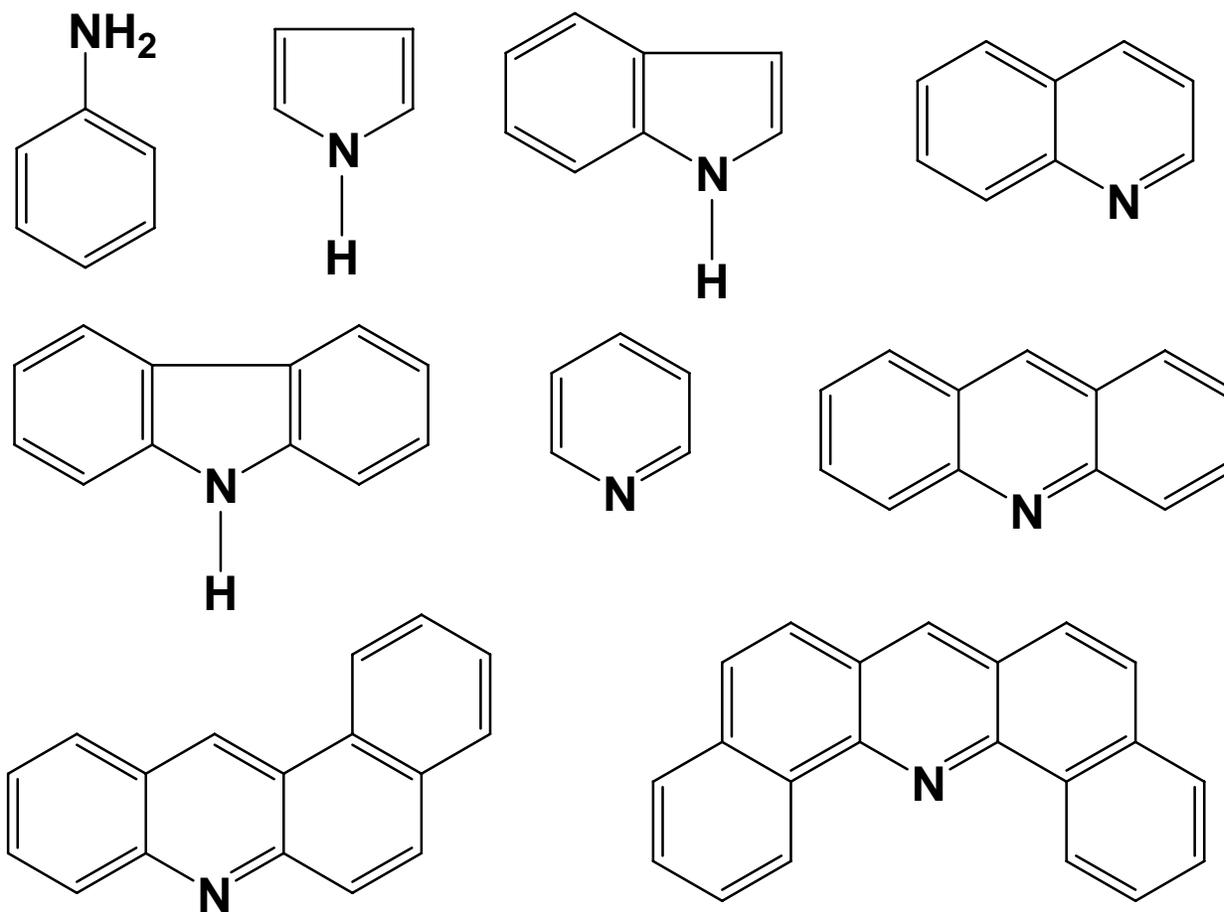
Mochida, I. et al. *Advances in Catalysis*, Vol. 42, p345.

# 一些HDS反应的焓变

反应	$\Delta H_{300\text{k}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	-79.5
$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	-133.9
 + 2H <sub>2</sub> $\longrightarrow$ C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H <sub>2</sub> S	-113.0
 + 4H <sub>2</sub> $\longrightarrow$ C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H <sub>2</sub> S	-259.4
 + 2H <sub>2</sub> $\longrightarrow$  + H <sub>2</sub> S	-46.0

**HDS热力学特点:**

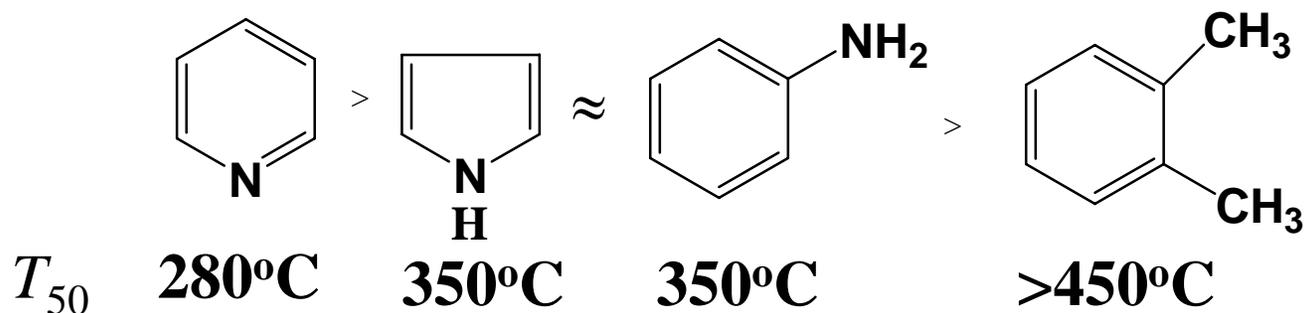
1、放热反应，2、基本上是不可逆反应，不存在热力学限制



氮化物是加氢反应尤其是裂化、  
异构化和氢解反应的强抑制剂

# 有机氮化物加氢反应活性

## ● 单环氮化物的加氢活性顺序：



➤ 杂环和苯胺比苯环加氢容易得多

## ● 多环杂环氮化物的加氢活性顺序：

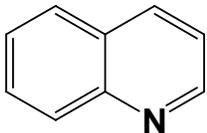
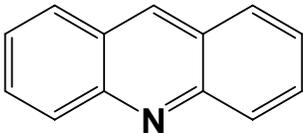
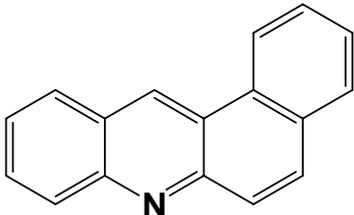
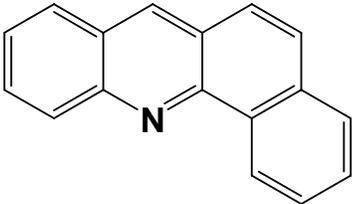
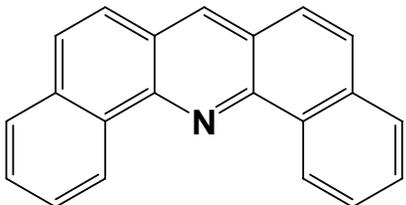
三环 > 双环 > 单环

➤ 苯环的存在提高了杂环的加氢活性

# C-N键氢解规律

- 脂族胺容易发生C-N键氢解
- 所有芳环与相连生成的C-N键氢解前，需芳环加氢饱和
- 单环饱和杂环氮化物C-N键氢解活性：  
五员环 > 六员环 > 七员环

# 一些碱性氮化物的HDN活性

化合物	结构	$k, \text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
喹啉		$9.39 \times 10^{-4}$
吲啉		$6.56 \times 10^{-4}$
苯[a]并吲啉		$5.72 \times 10^{-4}$
苯[c]并吲啉		$4.03 \times 10^{-4}$
二苯[c,h]并吲啉		$1.41 \times 10^{-3}$

NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 375°C, 13.8 MPa, 釜式反应器

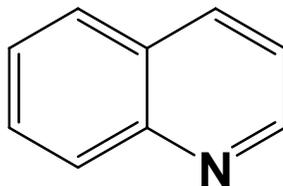
# 喹啉和二甲基喹啉的HDN活性

化合物

结构

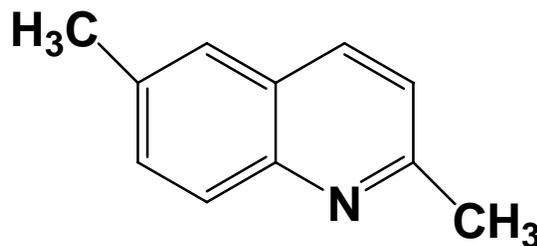
$k, \text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

喹啉



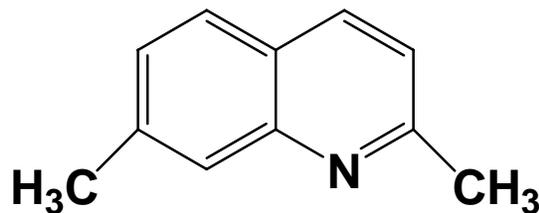
$3.81 \times 10^{-5}$

2,6-二甲基喹啉



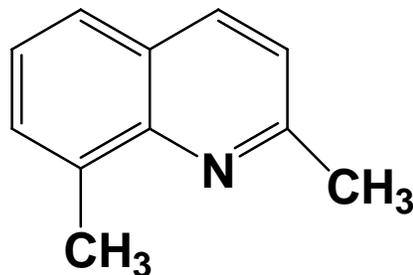
$3 \times 10^{-5}$

2,7-二甲基喹啉



$2 \times 10^{-5}$

2,8-二甲基喹啉



$3 \times 10^{-5}$

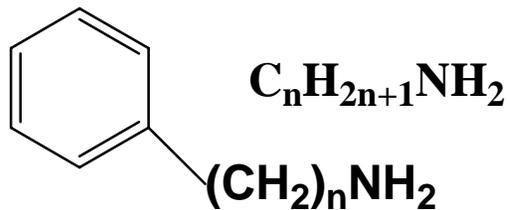
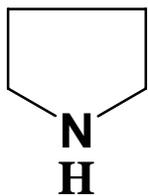
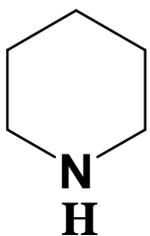
空间位阻效应大致相同

$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3, 350^\circ\text{C}, 3.4 \text{ MPa},$  釜式反应器

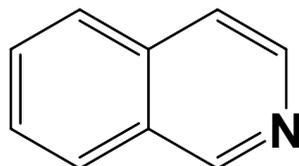
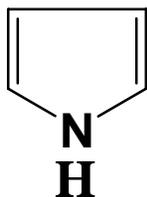
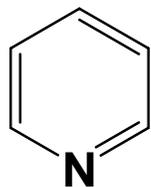
# 氮化物的结构及其对应的HDN反应

典型分子结构

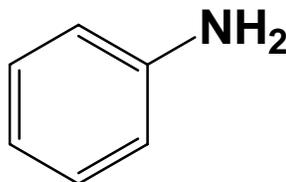
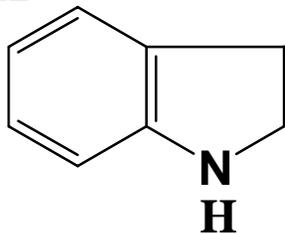
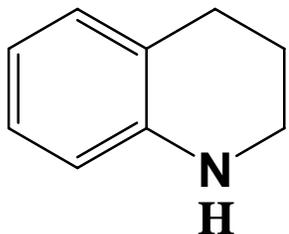
HDN所涉反应



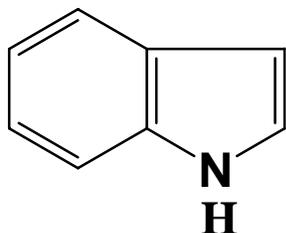
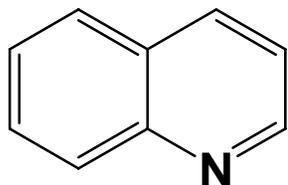
C-N键断裂



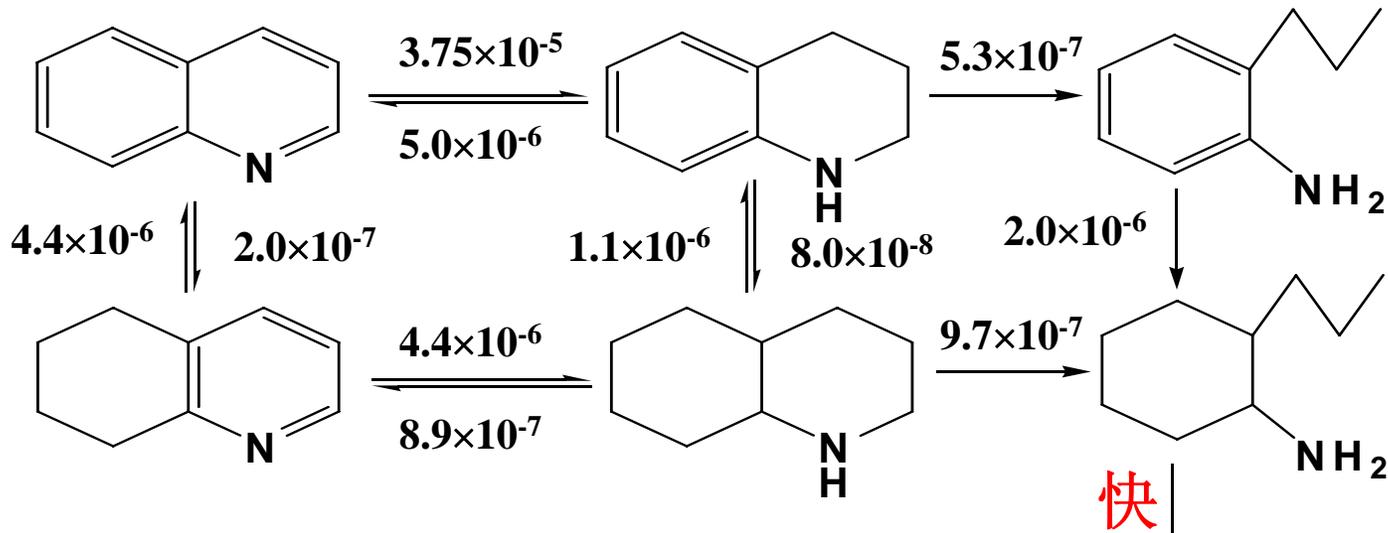
杂环加氢, C-N键断裂



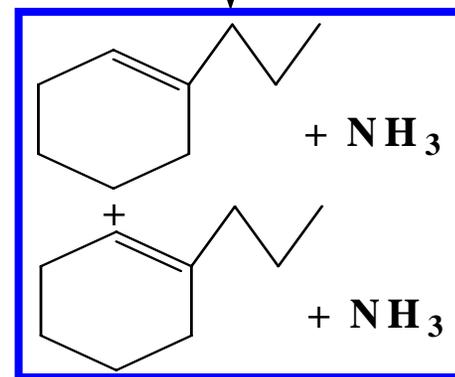
芳环加氢, C-N键断裂



杂环加氢, 芳环加氢, C-N键断裂



快



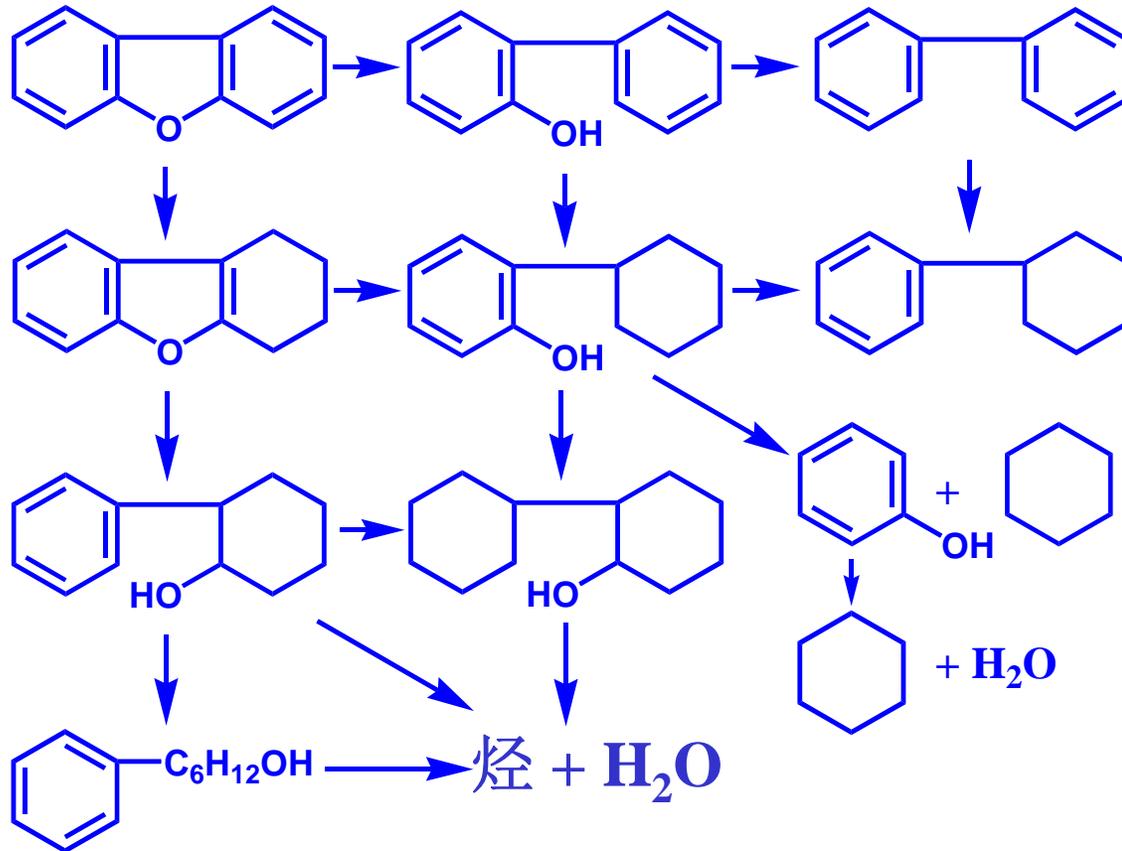
7.0 MPa, 375°C  
NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

喹啉HDN反应网络

# 加氢脱氧 (HDO)

常见氧化物：苯酚类、呋喃类、醚和羧酸  
反应活性：呋喃 < 酚类 < 醚类

CO断裂机理与C<sub>2</sub>之相同



二苯并呋喃HDO反应网络

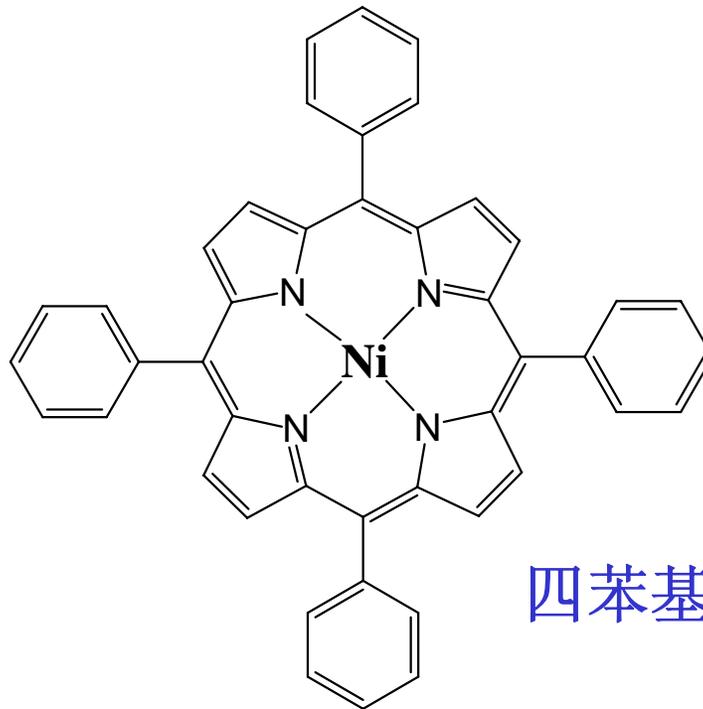
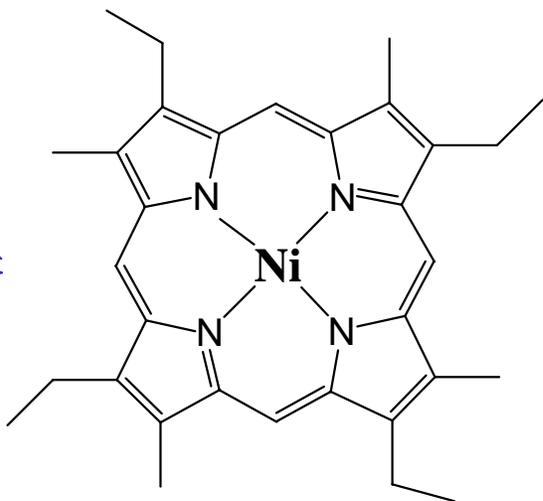
# 加氢脱金属 (HDM)

- **HDM**就是通过加氢工艺从重油中把含金属的有机杂质脱除。
- 金属组分以任何形式在催化剂上沉积都可能造成孔堵塞或催化活性位的破坏而导致催化剂失活。
- 低于**540°C**的馏分不含金属，金属组分浓集在**540°C**以上的馏分尤其是在渣油中。

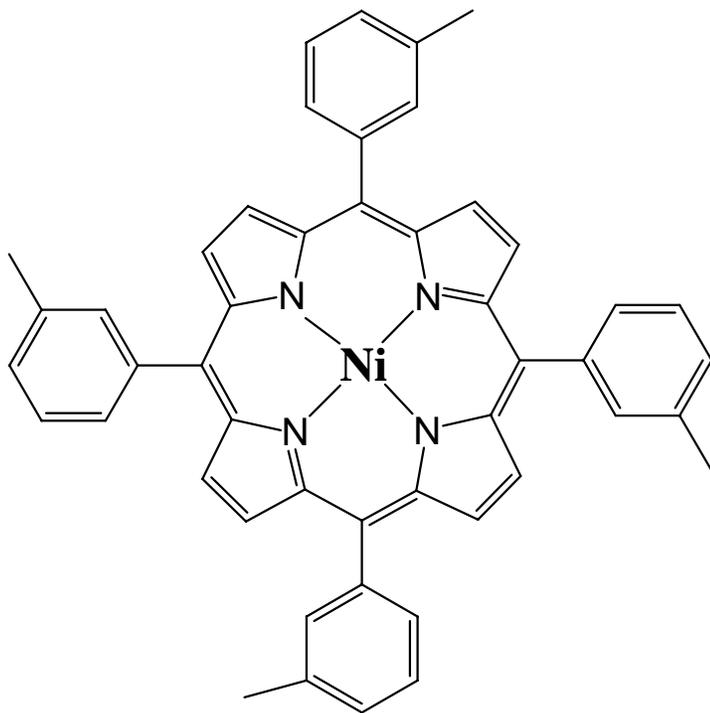
**Ni、V**含量从几ppm到**1300 ppm**

以卟啉结构形式存在

初卟啉镍

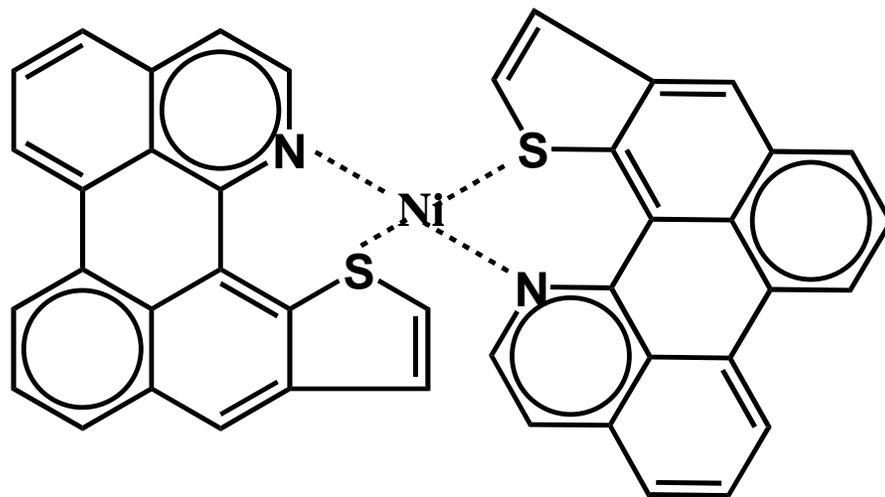
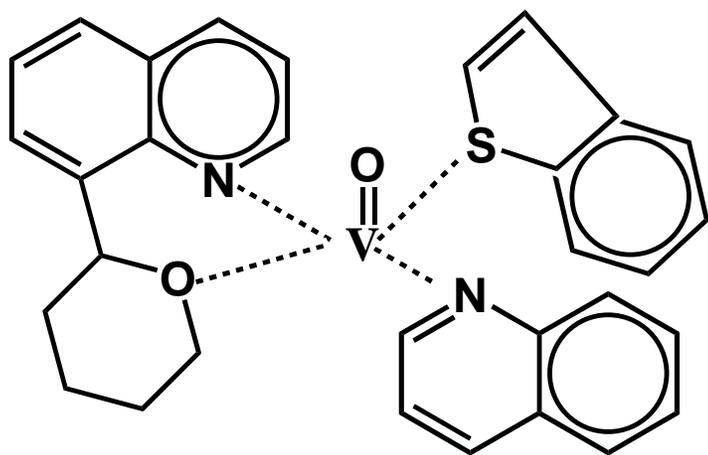


四苯基卟啉镍

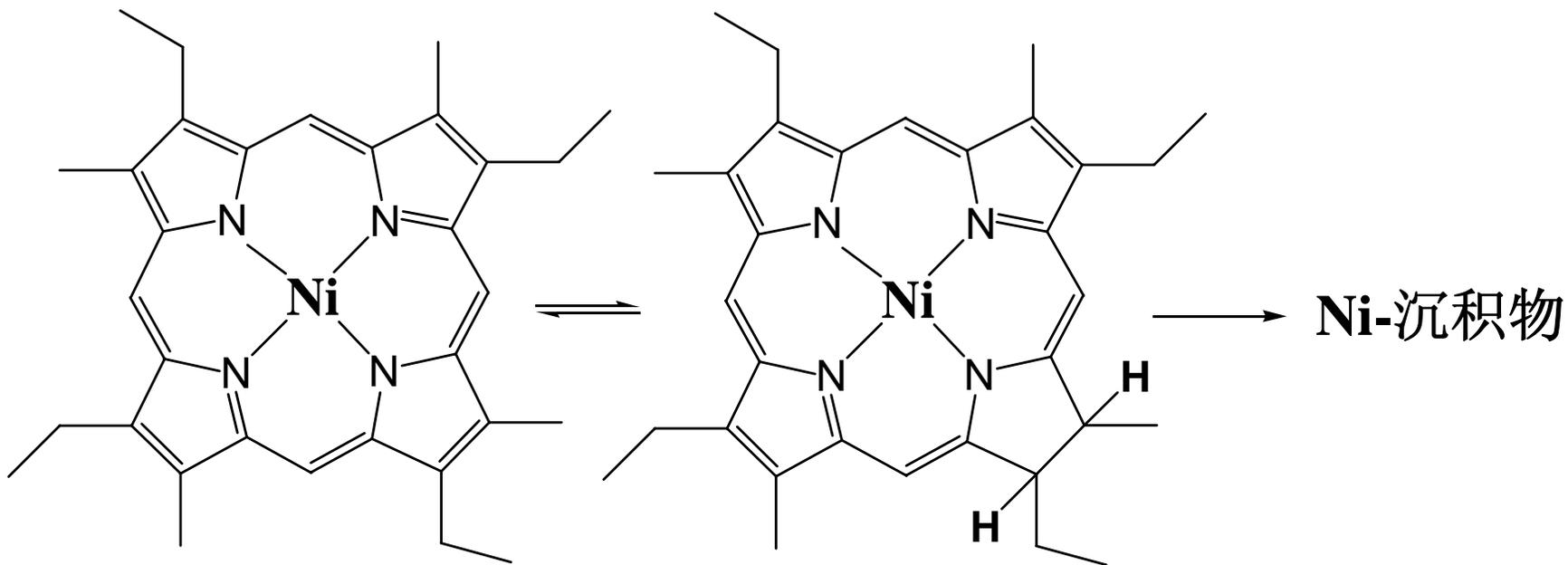


四(3-甲基苯基)卟啉镍

## 卟啉镍化合物结构



非卟啉化合物结构



## 初卟啉镍HDM简化反应网络

## ● 不饱和烃的加氢饱和反应

➤ 烯烃加氢反应很快

➤ 芳烃加氢

单环芳烃

双环芳烃

三环芳烃

} 中间馏分油

多环芳烃：高沸点馏分  $>350^{\circ}\text{C}$

直馏瓦斯油：低芳烃

FCC轻循环油：芳烃  $>70\%$

## 芳烃加氢的目的

- 1、生产芳烃含量满足产品规格要求的汽油、柴油和高粘温指数的润滑油基础油，提供优质FCC进料和水蒸气裂解生产乙烯原料。
- 2、多环芳烃在催化剂表面容易积炭，导致催化剂失活，芳烃饱和反应可以延长加氢装置的操作周期。

# 加氢精制催化剂组成

- 活性组分:

非贵金属: **VIB (Mo、W)**

贵金属: **Pd、Pt (超低硫)**

催化活性相: **Co-Mo-S, Ni-Mo-S, Ni-W-S**

- 助剂: **Co、Ni、P、Ti、B、F**

- 载体:  **$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**

## ● 催化剂牌号

✓ 国内：

中石化抚顺石油化工研究院 (**FRIPP**)

**FH-98, FHDS**等

中石化北京石科院 (**RIPP**)

**RN**系列催化剂, **RS-1000**等

✓ 国外：各大石油公司多有自己牌号的催化剂

**Akzo Nobel**

**STARS, NEBULA**等

**Criterion** 催化剂和技术公司

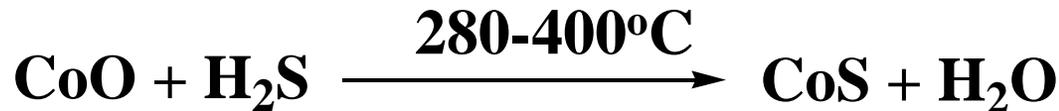
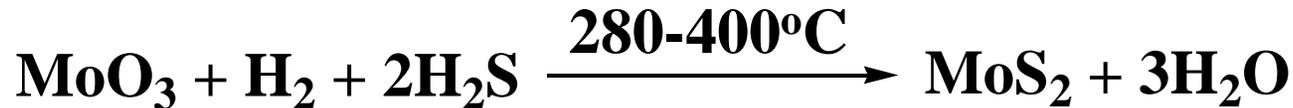
**CENTINEL**催化剂家族

# 加氢精制催化剂制备方法

- 共沉淀法
- 浸渍法
- 混捏法

# 加氢催化剂的预硫化

1、反应：以Co-Mo和Ni-Mo催化剂为例

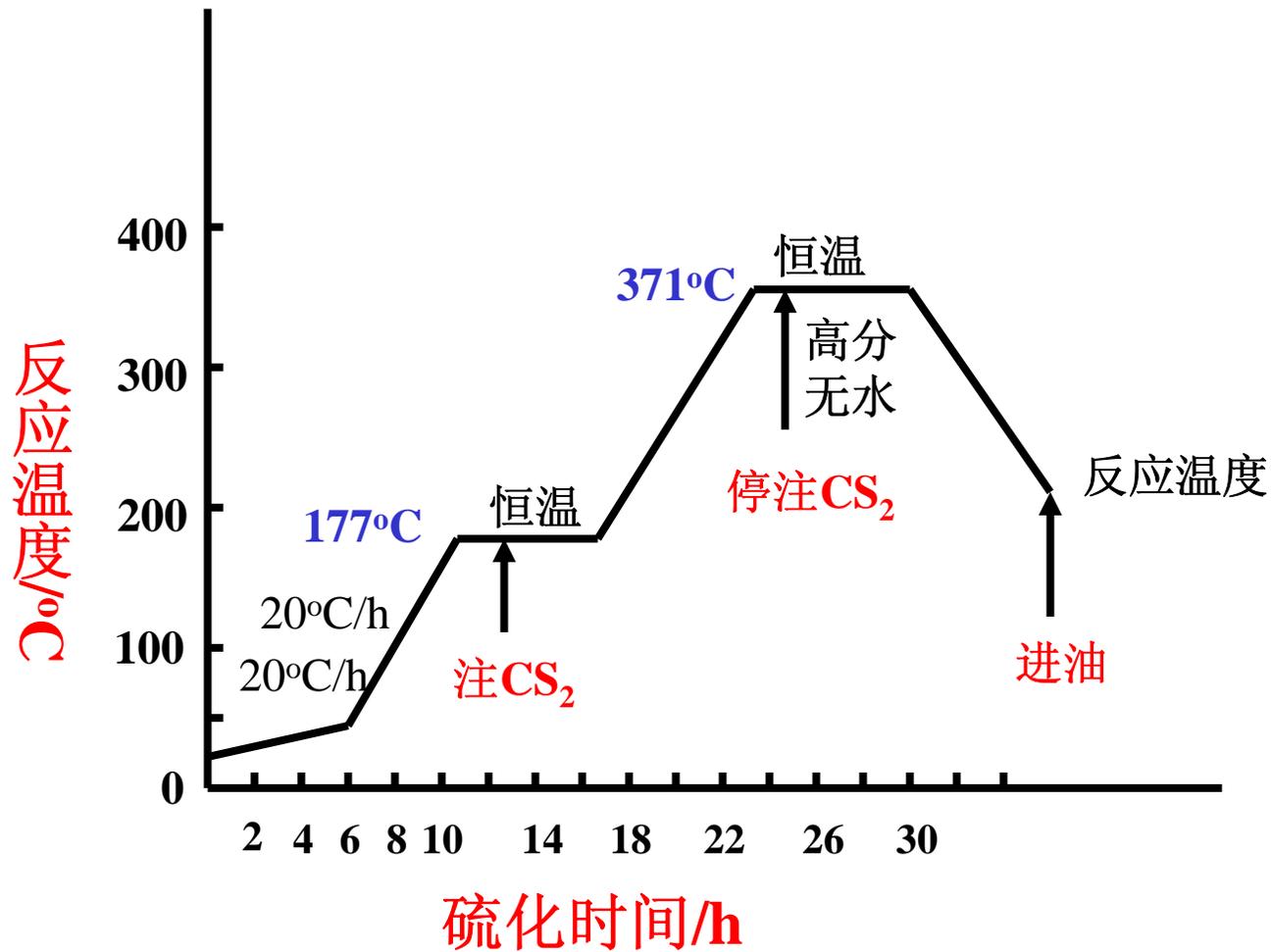


2、硫化剂： $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ 等

实验室： $10\%\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

工业上： $1\text{-}2\%\text{CS}_2/\text{H}_2$

3、硫化方法：高温、低温、器内、器外、干法、湿法



加氢精制催化剂干法预硫化升温曲线

# 加氢催化剂再生

## (1) 催化剂失活原因:

- 积炭: 可再生, 催化剂活性可恢复;  
催化剂性质、原料组成、操作条件等  
原料越重、氢分压越低、反应温度越高, 积炭越容易
- 金属沉积: 不可再生  
**Pb**、**As**等使催化剂中毒, **Ni**、**V**等堵塞催化剂孔隙,  
增大床层压降。

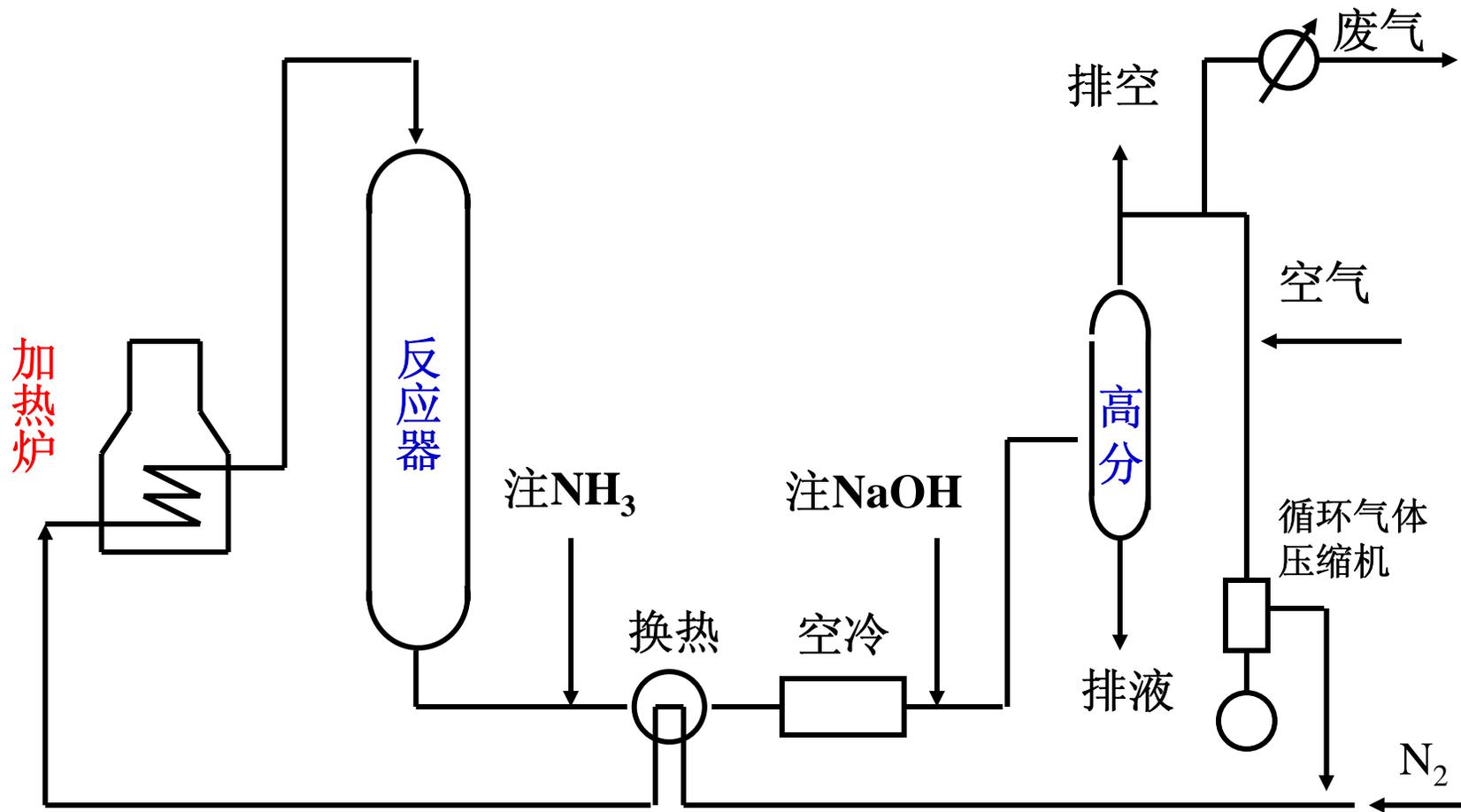
## (2) 催化剂再生 (水蒸气+空气; 氮气+空气)

## 再生反应热效应

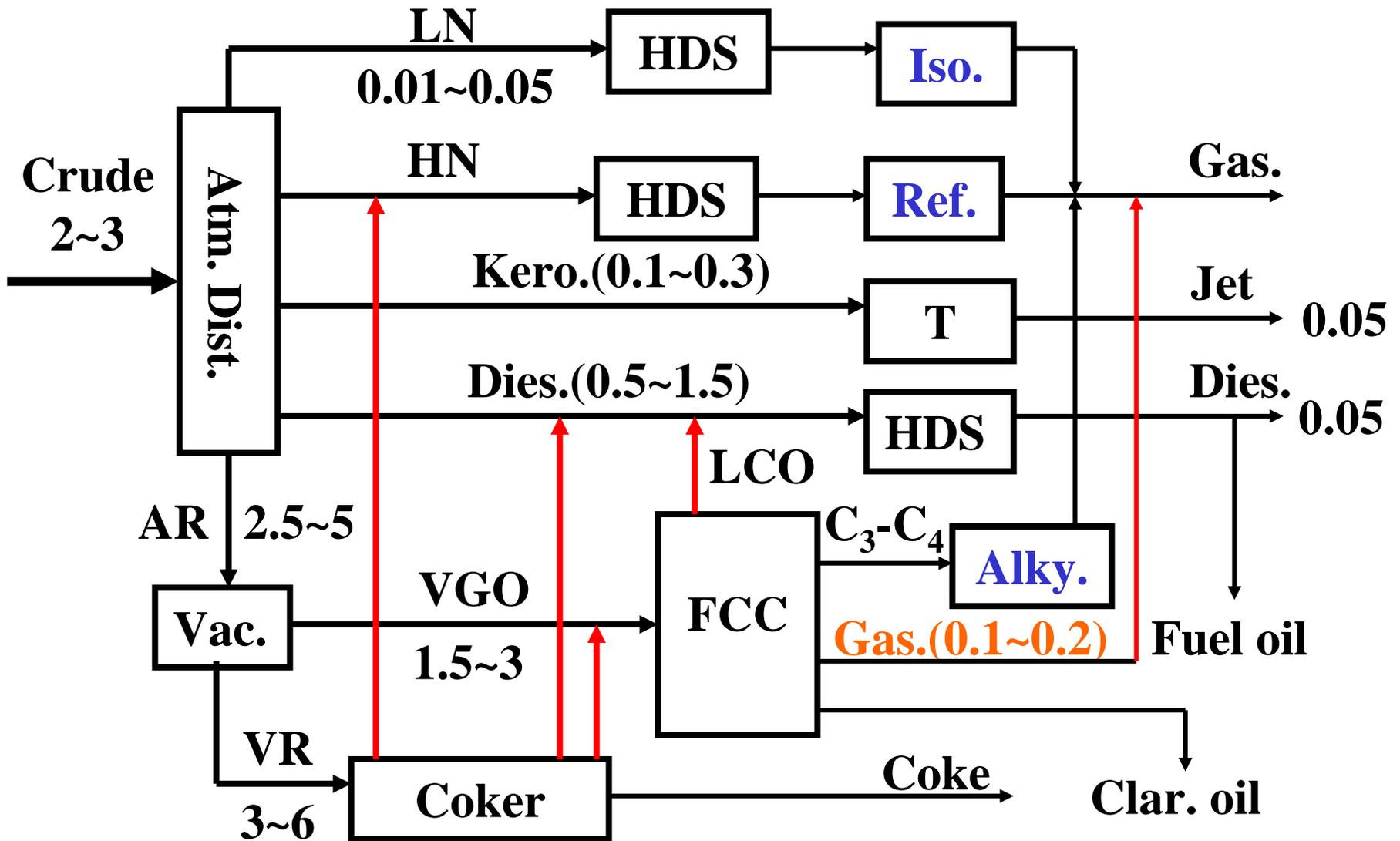
反 应	反应热, kJ/mol
$\text{MoS}_2 + 5/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MoO}_3 + \text{SO}_2$	-1108.8
$\text{Co}_9\text{S}_8 + 27/2\text{O}_2 \longrightarrow 9\text{CoO} + 8\text{SO}_2$	-3780.0
$\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	-394.8
$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	-247.8

再生时的燃烧速率与混合气中氧的浓度成正比；  
为防止催化剂烧结，必须严格控制氧的浓度。

# 用氮气-空气为再生气体



加氢精制催化剂再生流程图



**FCC-based refinery configuration**

**Hydrocracking**

# 第四部分：加氢裂化

● 加氢裂化：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。

常压（高压）加氢裂化：压力**>10 MPa**

缓和-中压加氢裂化：压力**<10 MPa**

● 二战前，德国“煤和煤焦油的高压加氢技术”

催化剂： $\text{WS}_2$ -HF活化白土

缺点：压力高 $>20\text{MPa}$ ，催化剂活性低，氢耗高

● 60年代，

➤  $\text{WS}_2$ -NiS-Si-Al-O无定形催化剂

➤ 分子筛加氢裂化催化剂

非贵金属：灵活生产石脑油和中间馏分油

贵金属：活性高、稳定性好，生产石脑油

提供加氢裂化技术的公司：

**UOP、Chevron、Mobil、Criterion**

**IFP、Akzo、Shell、**

**SINOPEC/FRIPP等**

# 优势

- 加氢裂化是大量生产优质中间馏分油（喷汽燃料和柴油等）和调整油品结构的重要手段。而且，他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，可以直接加工高硫的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。

**不足：** 高投资费用、高操作费用

# 加氢裂化过程对原料的要求

项目	含量
N/ $\mu\text{g/g}$	1000-2000
S/%	0.3-3.0
干点/ $^{\circ}\text{C}$	<573
沥青值	0.02
残炭值/%	<0.3
金属/ $\mu\text{g/g}$	<2

馏分油加氢改质、渣油加氢改质、减压瓦斯油加氢改质和其他加氢工艺。

# 加氢裂化原料及产品

原料	产品
石脑油	液化石油气
直馏煤、柴油	轻石脑油
AGO	重石脑油
VGO	汽油
脱沥青油 (DAO)	灯用煤油
催化裂化轻柴油	喷气燃料
催化重循环油	轻柴油
焦化瓦斯油	润滑油基础油
焦化蜡油	乙烯原料

## 加氢裂化与催化裂化的典型产品分布

工艺过程	加氢裂化	催化裂化
原料油	胜利VGO	胜利VGO
产品分布/%		
干气+H <sub>2</sub> S+NH <sub>3</sub>	3.5	4.8
液化气	4.5	9.2
石脑油	10.0(<132°C)	---
汽油 (<200°C)	---	45.8
喷气燃料	33.4(132-282°C)	---
轻柴油 (200-350°C)	13.3(282-350°C)	34.8
蜡油 (>350°C)	---	---
尾油	37.3(>350°C)	---
焦炭	---	5.4

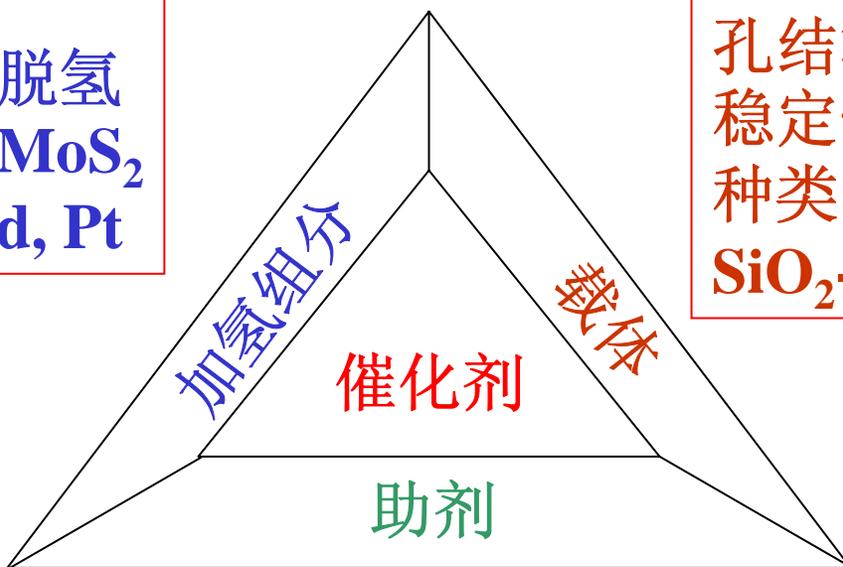
## 加氢裂化与催化裂化的产品性质比较

工艺过程	加氢裂化	催化裂化
原料油	胜利VGO	胜利VGO
产品主要性质		
汽油RON	<60	88-90
S/N/ $\mu\text{g/g}$	<1.0	1000/45
溴价/ $\text{gBr}\cdot(100\text{g})^{-1}$	<1.0	80-85
轻石脑油RON	80-85	---
异构烷/%	>60	---
柴油组分	13.3(282-350°C)	34.8
十六烷值	>60	39
胶值/ $\text{mg}/100\text{mL}$	<10	60
S/N/ $\mu\text{g/g}$	<3-5	4500/95

# 加氢裂化与催化裂化产品特点

	加氢裂化	催化裂化
液体产率	94~95%	75~80%
气体产率		
C <sub>1</sub> ~C <sub>4</sub>	4~6%	>10%
C <sub>1</sub> ~C <sub>2</sub>	1~2%	3~5%
不饱和度	低	高
柴油十六烷值	>60	<40
烷烃异构化能力	很强	---
产品可调性	<b>操作灵活!</b>	<b>催化剂开发是关键!</b>
汽油	20~65%	<10%
喷气燃料	20~60%	<10%
柴油	30~80%	<10%

功能：  
加氢、脱氢  
种类：MoS<sub>2</sub>  
WS<sub>2</sub>, Pd, Pt



功能：高比表面  
孔结构，机械强度  
稳定性，酸性（B、L）  
种类：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 无定形  
SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 沸石

功能：改善加氢活性，  
改善表面结构  
提高酸性  
种类：Ni, Co, Ti, Zr, Sn,  
Ga, Ru, Re, B, P, F, RE

集加氢精制和催化  
裂化催化剂于一体

## 加氢裂化催化剂组成及其功能

# 不同类型加氢裂化催化剂性能

原料	目的产品	催化剂				
		酸强度	载体	加氢活性	金属	表面积/m <sup>2</sup> /g
HAGO VGO LCO	石脑油	强	沸石	中等	<b>Pt,Pd</b> <b>Mo-Ni</b> <b>W-Ni</b>	<b>&gt;350</b>
VGO HAGO CGO DAO	喷气燃料 柴油 FCC原料 润滑油基础油	中等	<b>Si-Al</b> <b>Si-Al</b> +沸石	强	<b>Mo-Ni</b> <b>W-Ni</b>	<b>230-300</b>
VGO DAO	润滑油	中弱	<b>Si-Al</b> <b>Si-Al</b> +沸石	强	<b>Pt,Pd</b> <b>Mo-Ni</b> <b>W-Ni</b>	<b>~300</b>
VGO DAO	<b>HC, MHC</b> <b>FCC等原料</b>	弱	<b>Si-Al</b> <b>Si-Al</b> +沸石	强	<b>Mo-Co</b> <b>Mo-Ni</b> <b>W-Ni</b>	<b>≥150</b>

# 加氢裂化催化剂设计原则

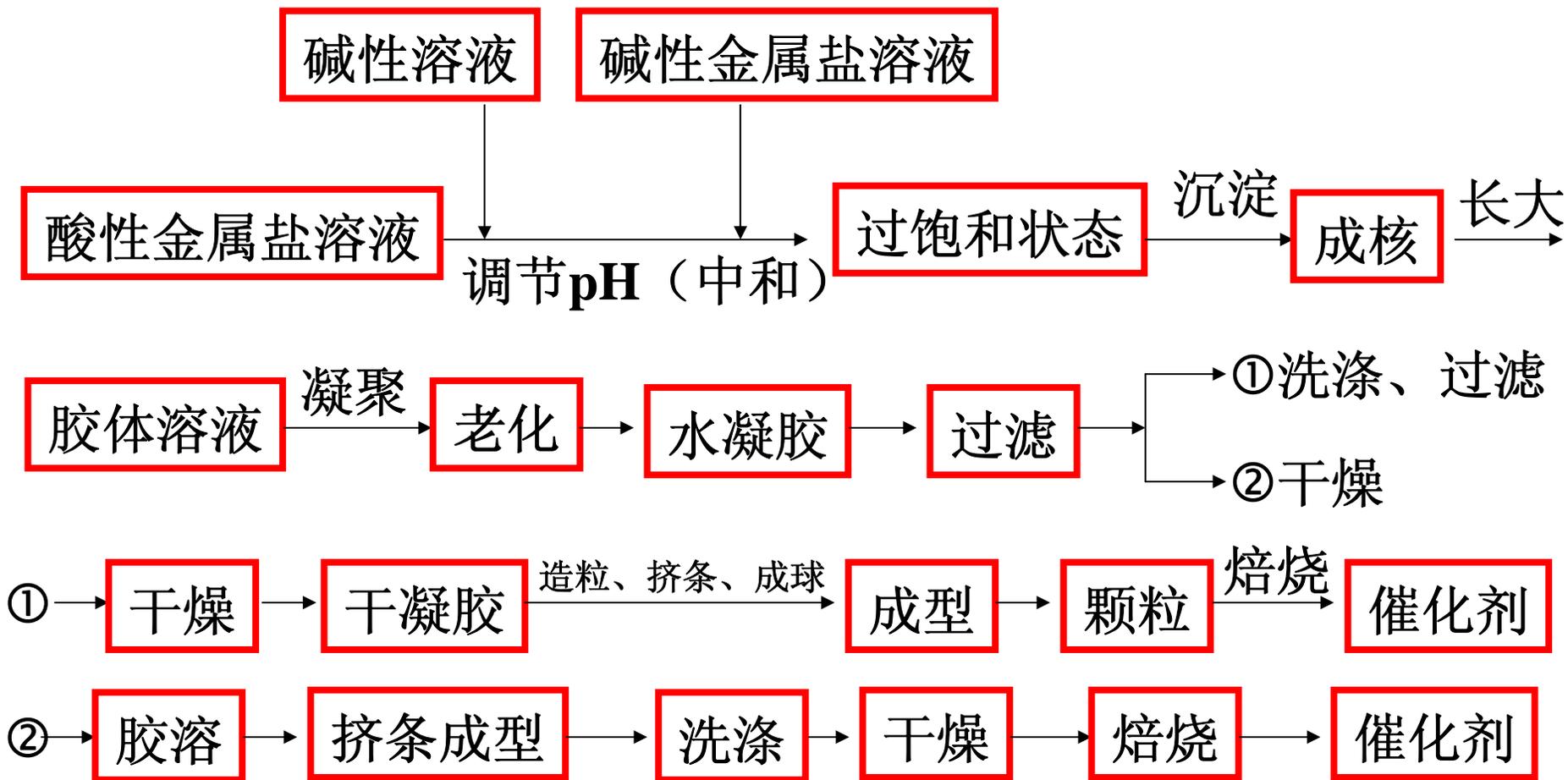
- 根据原料与目的产品，调节加氢功能和酸功能平衡，确保催化剂活性高、选择性好、耐氮、耐氨毒害能力强，结焦少。
- 调节催化剂和载体的制备条件，制取孔径大小适中、孔径分布集中的催化剂，减缓加氢裂化反应过程的扩散控制，改善催化剂选择性。
- 加入适当助剂，促进加氢金属组分在酸性载体上更好分散，生成更多活性相。
- 在保证催化剂气流分布均匀、床层压降适中、催化剂生产工艺简单和收率高等条件下，制备具有一定机械强度、适当粒度形状的成品催化剂。
- 催化剂成本低，稳定性好，且易硫化与再生，再生后催化剂活性恢复率高，催化剂寿命长。

# 加氢裂化催化剂类型

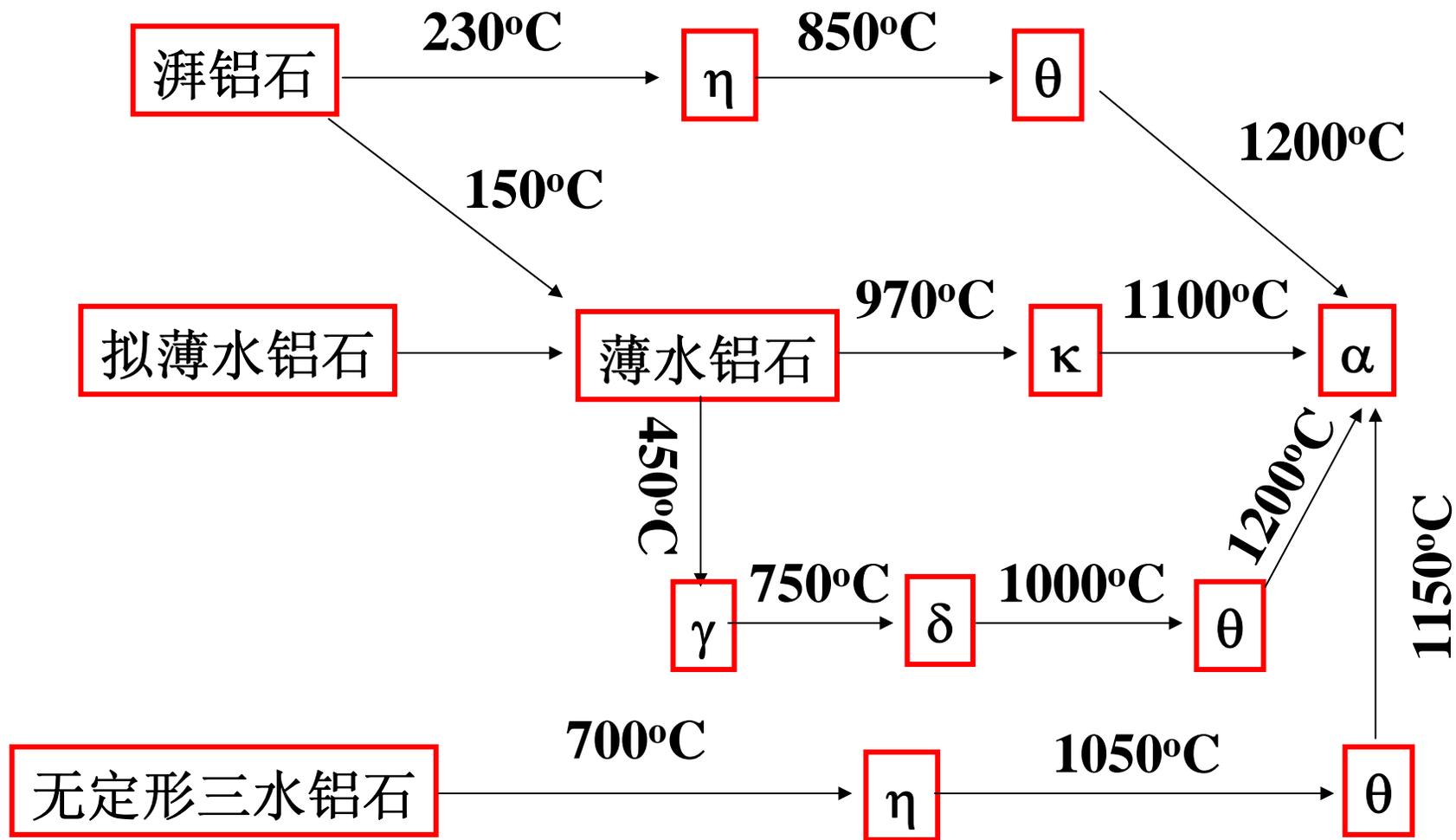
- 具有强酸性和弱加氢活性的双功能催化剂  
通称为轻油型加氢裂化催化剂。超稳Y及脱铝补硅沸石沸石含量60%左右。
- 具有中等酸性和强加氢活性的双功能催化剂  
通称为中油型加氢裂化催化剂。无定形Si-Al、含卤素或含磷的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及改性的Y沸石、 $\beta$ 沸石以及沸石和无定形硅铝或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合物。沸石含量5~20%左右。
- 具有中弱酸性和强加氢活性的双功能催化剂，主要反应是加氢饱和、开环、异构，这是制造高级润滑油和低凝点柴油所需反应，无定形Si-Al及低酸性沸石作为载体，金属组分是W-Ni、Pt、Pd。
- 具有弱酸性和强加氢活性的双功能催化剂，通常用于加氢裂化、FCC原料预处理上，目的是C-S、C-N键氢解，C-C键断裂很少。

# 加氢裂化催化剂制备方法

- 共沉淀法
- 浸渍法
- 混捏法



共沉淀法制备加氢催化剂示意图



8种晶型:  $\chi$ 、 $\eta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\kappa$ 、 $\theta$ 、 $\rho$ 、 $\alpha$

不同晶型氧化铝的相互转化图

# 加氢裂化过程的化学反应

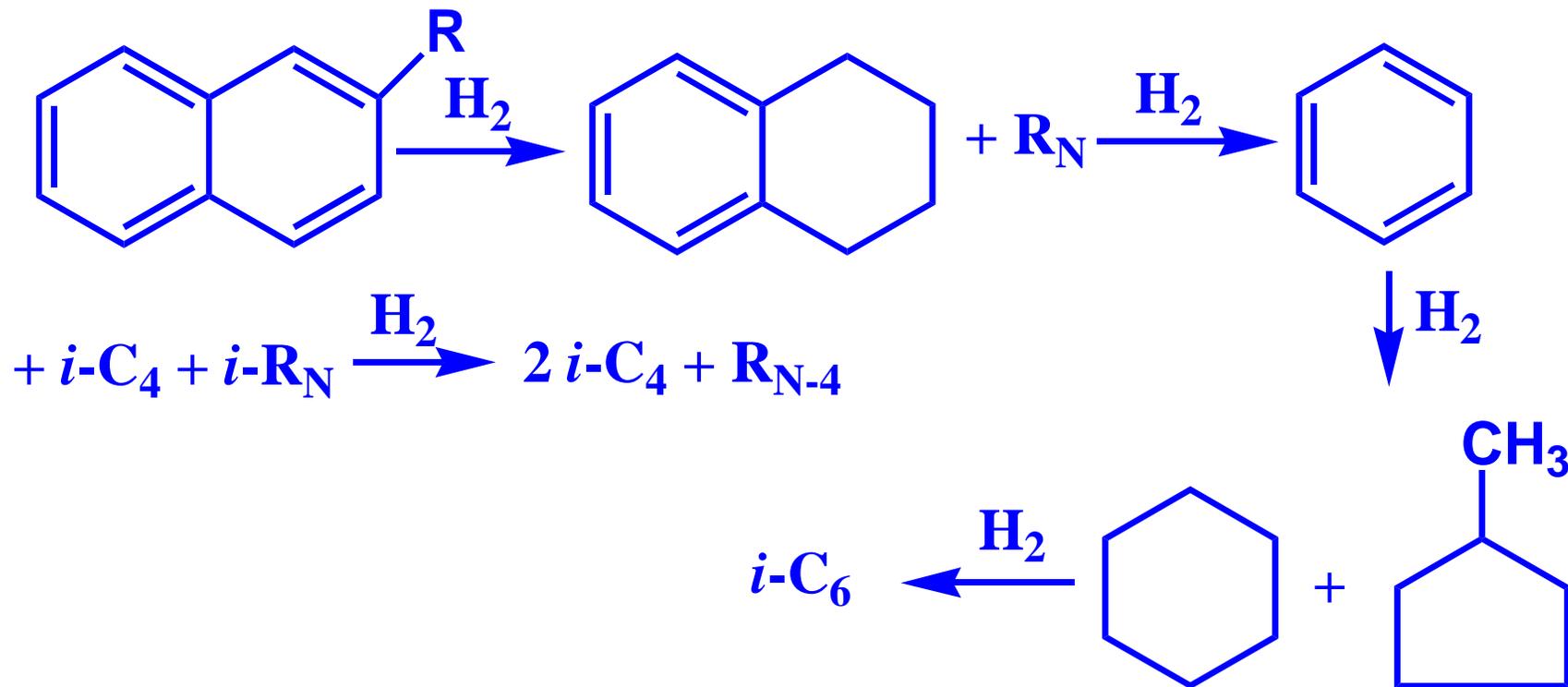
两类反应：

➤ 加氢精制

**HDS、HDN、HDO、HDM等**

➤ 加氢裂化反应

加氢异构化和裂化（开环）等



饱和、脱烷基、开环、异构化、裂化

## 烃类加氢裂化反应

## 反应特点:

- 1、轻产品中异构烷烃的含量高于热力学平衡值
- 2、重芳烃裂化时，环烷烃无显著的饱和或损失
- 3、芳烃脱烷基但不生成甲烷而是生成异构烷烃
- 4、重环烷烃加氢裂化时，在C<sub>7</sub>~C<sub>8</sub>沸程内的环烷烃的产率很高

## ● 不饱和烃的加氢饱和反应

➤ 烯烃加氢反应很快

➤ 芳烃加氢

单环芳烃

双环芳烃

三环芳烃

} 中间馏分油

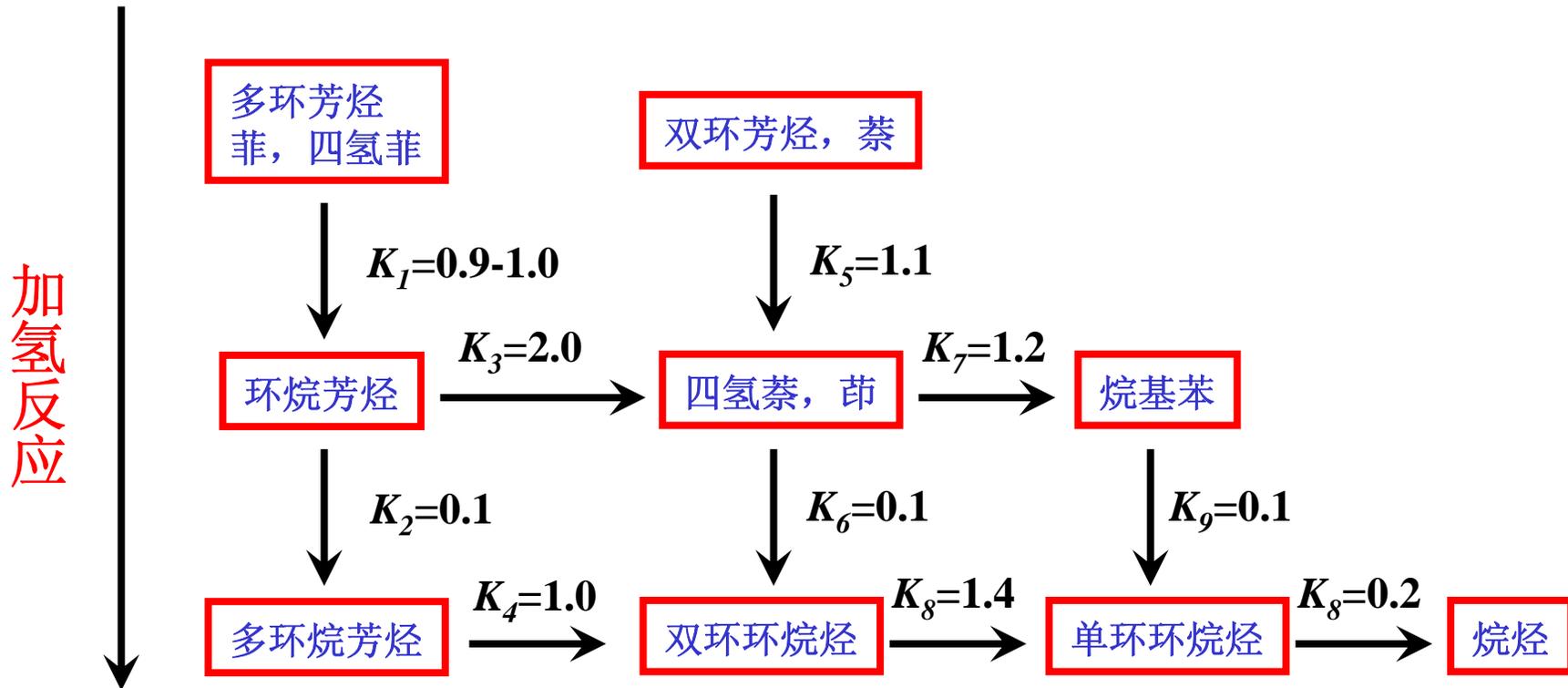
多环芳烃：高沸点馏分  $>350^{\circ}\text{C}$

直馏瓦斯油：低芳烃

FCC轻循环油：芳烃  $>70\%$

## 芳烃加氢的目的

- 1、生产芳烃含量满足产品规格要求的汽油、柴油和高粘温指数的润滑油基础油，提供优质FCC进料和水蒸气裂解生产乙烯原料。
- 2、多环芳烃在催化剂表面容易积炭，导致催化剂失活，芳烃饱和反应可以延长加氢装置的操作周期。

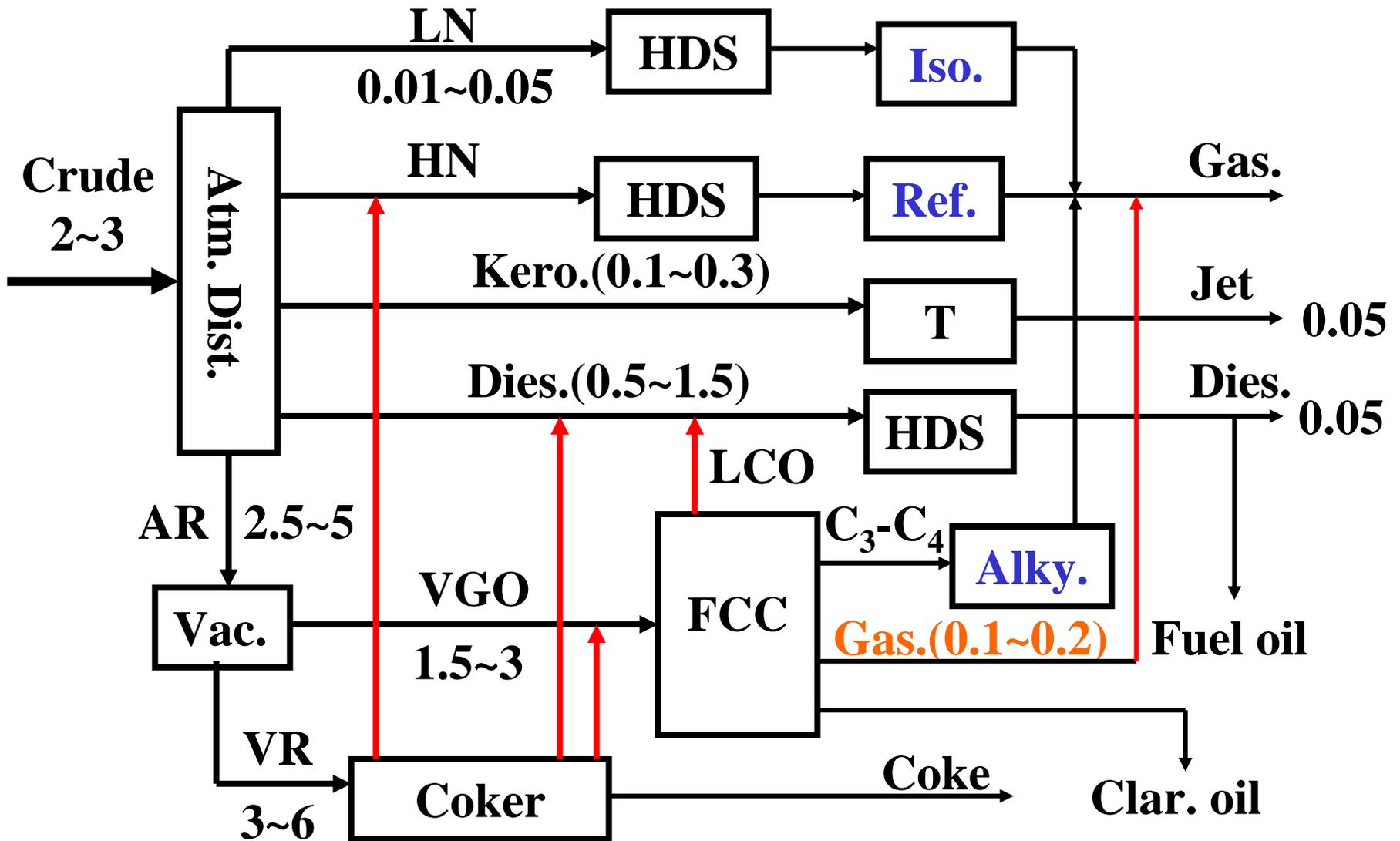


## 加氢裂化反应速率比较

多环芳烃的部分加氢 ( $K_1, K_5$ ) 和环烷环断环反应速率最大

( $K_1, K_3, K_4, K_7, K_8$ ) ; 单环环烷的断环速率最小 ( $K_{10}$ ) ;

单环芳烃的加氢速率 ( $K_9$ ) 和多环芳烃完全加氢的速率 ( $K_2, K_6$ ) 都很小。



**FCC-based refinery configuration**

**Catalytic reforming**

# 第五部分：催化重整

催化重整是在催化剂存在下，将直链烷烃或环烷烃转化为芳烃的过程。它是炼厂生产高辛烷值汽油组分的重要过程，也是为石油化工生产芳烃的主要过程。此外，它还富产廉价的氢气成为炼厂用氢的主要来源。

# 催化重整技术发展简况

三个阶段：

● 第一阶段：1940-1949年，临氢重整，辛烷值~80

1940年美国建成催化重整装置， $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

缺点：催化剂活性低、寿命短（几个小时），辛烷值低

二战后停止发展。

● 第二阶段：1949-1967年，铂重整

美国UOP，第一套铂重整装置Platforming， $\text{Pt}/\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$

优点：催化剂活性高、稳定性好（1~2年）、选择性好、液收高等。

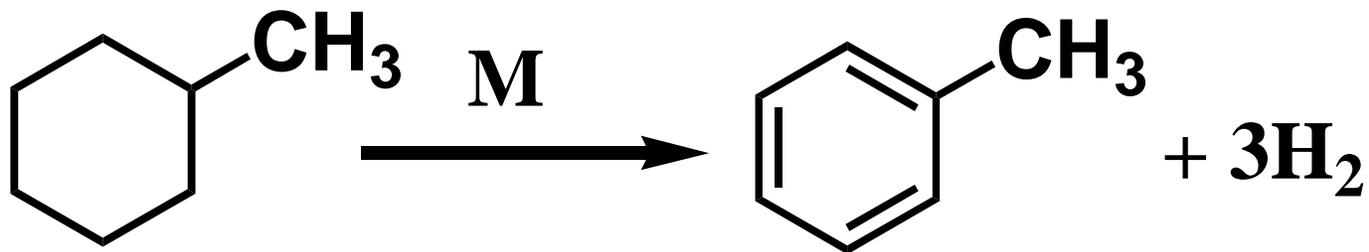
● 第三阶段：1967年，铂铼重整

1967年，Chevron开发 $\text{PtRe}/\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ （Rheniforming）

优点：容炭能力强，有较高的稳定性，  
可在较高温度和较低氢分压下操作，  
辛烷值高，汽油、芳烃和氢气产率较高。

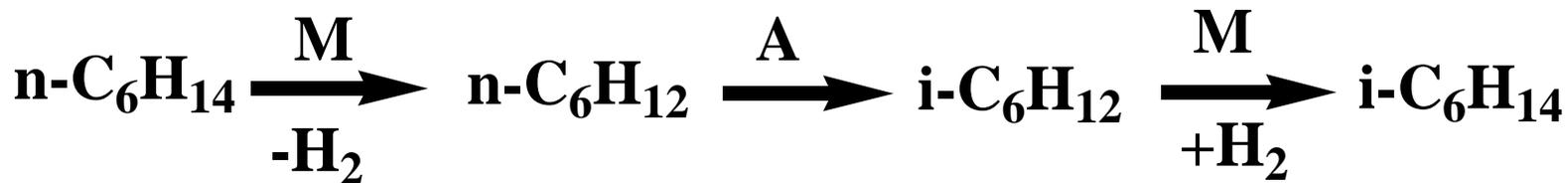
# 催化重整的化学反应

## 1、Dehydrogenation



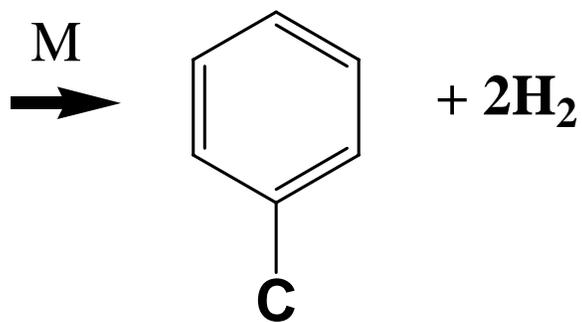
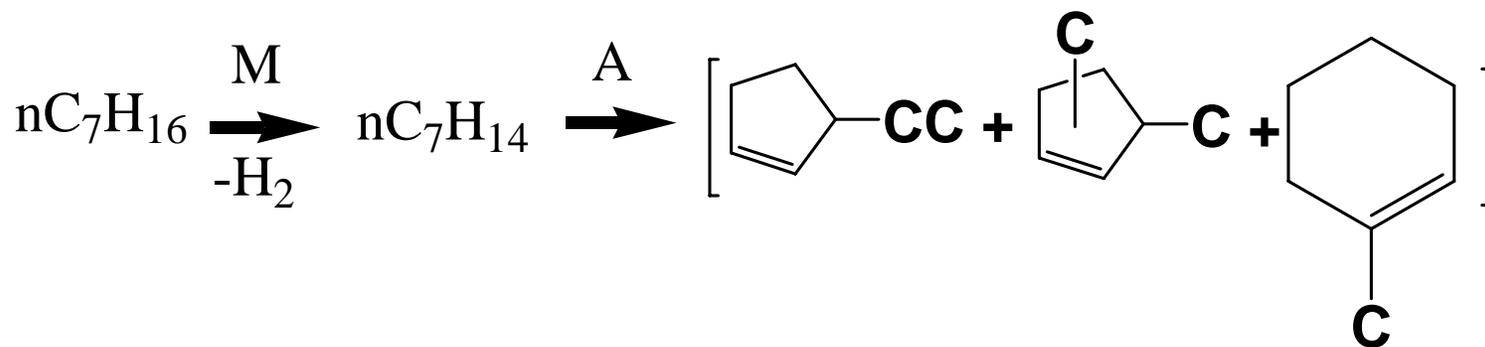
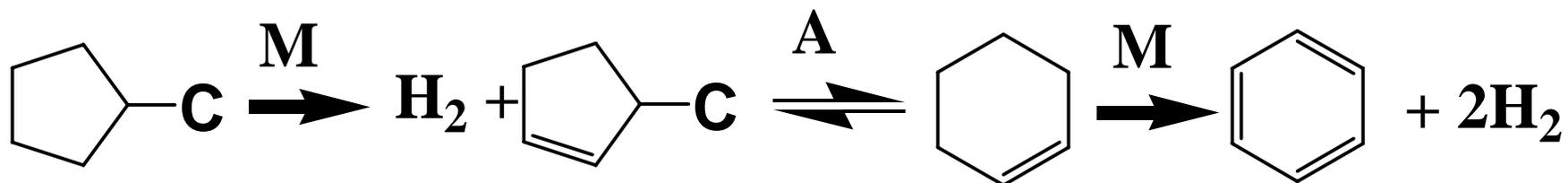
Octane Number Gain

## 2、Isomerization



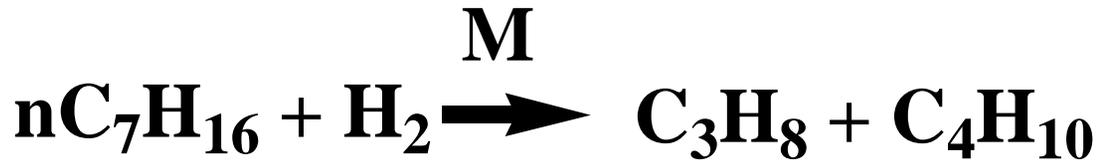
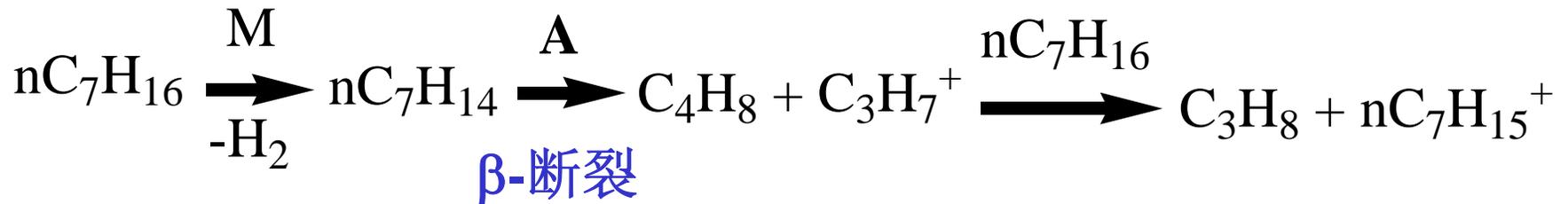
Octane Number Gain

### 3、Aromatization



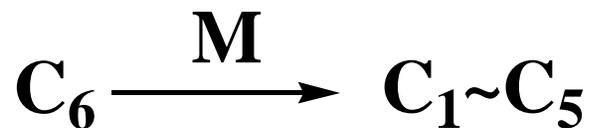
**Octane Number Gain**

## 4、Cracking (hydrocracking)



Liquid Yield Reduction

## 5、Hydrogenolysis



Liquid Yield Reduction

其它反应：烯烃饱和、生焦反应等

1、2、3有利芳烃生成

4、5提高辛烷值，但降低液收

## 重整原料中杂质含量的限制要求, $\mu\text{g/g}$

杂质	含量	杂质	含量
硫	<b>0.15~0.5</b>	氮	$\leq 0.5$
氯化物	$\leq 0.5$	砷	$\leq 1 \mu\text{g/kg}$
水	$\leq 2$	氟化物	$\leq 0.5$
铅	$\leq 10$	磷化物	$\leq 0.5$
铜	$\leq 10$	溶解氧	$\leq 1$

# 工艺流程概述

工艺流程随目的产品的不同而不同

## 1、生产高辛烷值汽油

原料预处理、重整反应

## 2、生产轻芳烃

原料预处理、重整反应、芳烃分离

## 3、原料预处理

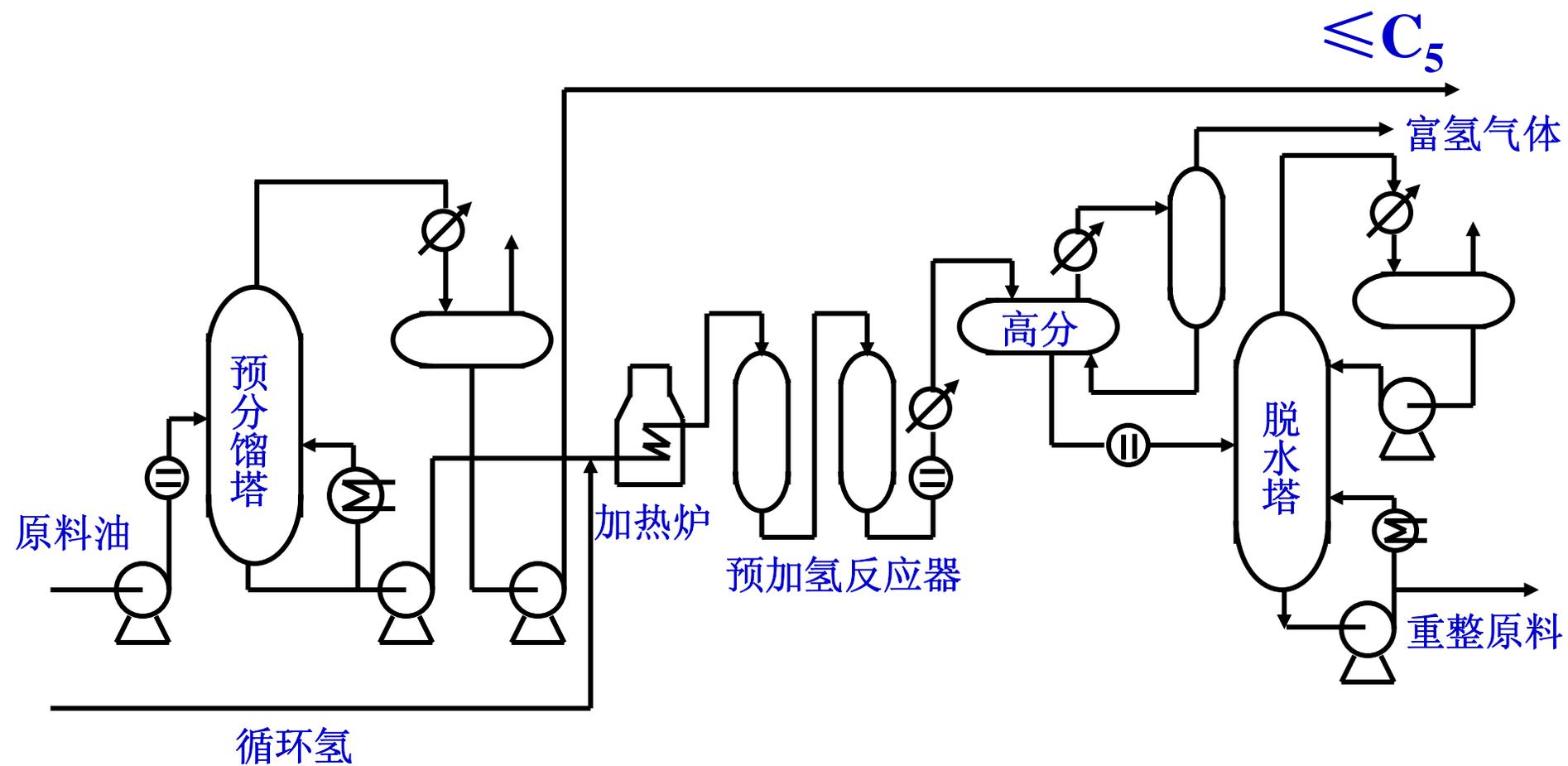
(1) 预分馏

(2) 预加氢 ( $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni-Co-W/Al}_2\text{O}_3$ )

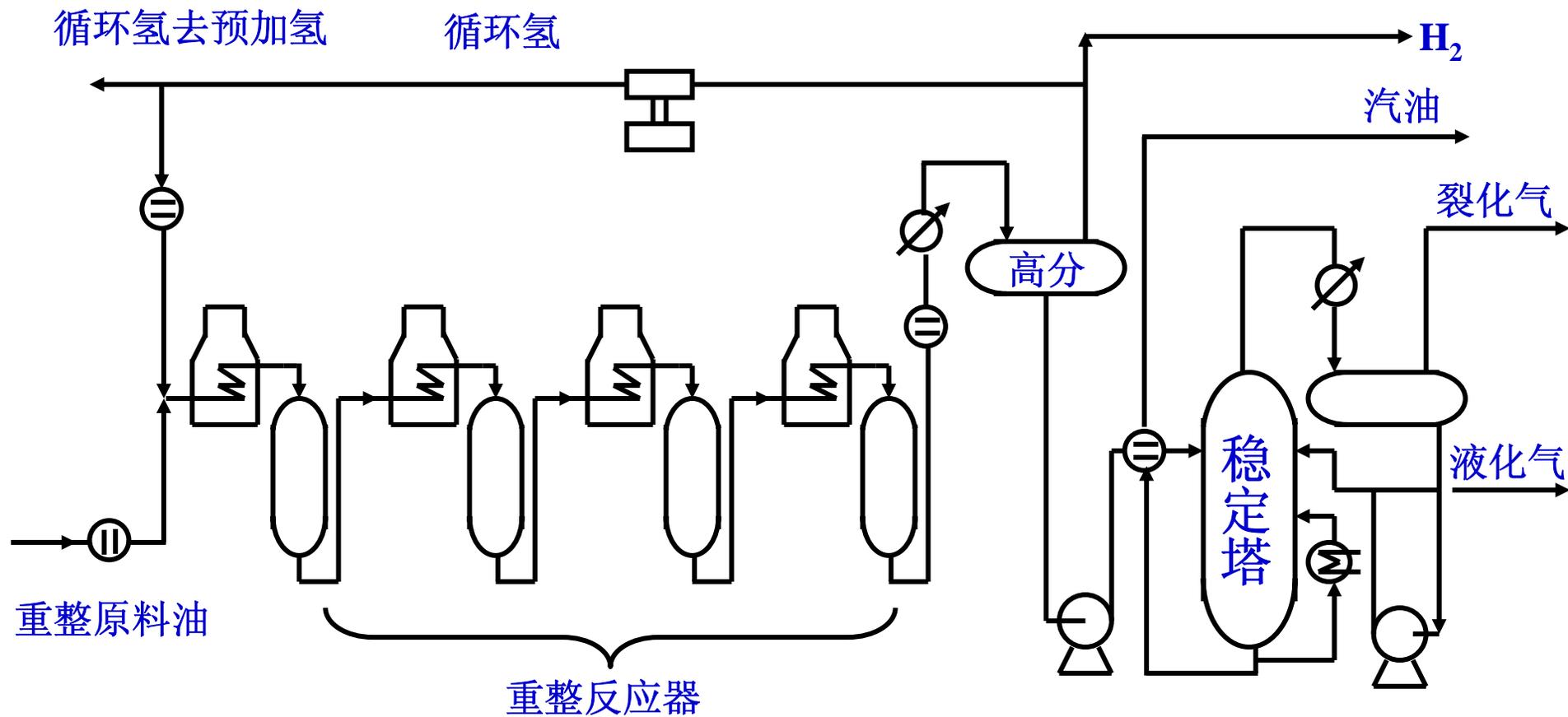
## 4、重整反应部分

(1) 强吸热反应

(2)  $480\text{-}520^\circ\text{C}$ ,  $1.5\text{-}2\text{h}^{-1}$ ,  $1200\text{:}1(\text{H}_2/\text{O})$ ,  $1.5\text{-}2\text{ MPa}$



**PtRe重整原料预处理装置**



**PtRe重整反应及分馏部分装置**

$$\text{芳烃潜含量 (\%)} = \text{苯潜含量} + \text{甲苯潜含量} + \text{C}_8\text{芳烃潜含量}$$

$$\text{苯潜含量 (\%)} = \text{C}_6\text{环烷 (\%)} \times 78/84 + \text{苯 (\%)}$$

$$\text{甲苯潜含量 (\%)} = \text{C}_7\text{环烷 (\%)} \times 92/98 + \text{甲苯 (\%)}$$

$$\text{C}_8\text{芳烃潜含量 (\%)} = \text{C}_8\text{环烷 (\%)} \times 106/112 + \text{C}_8\text{芳烃 (\%)}$$

$$\text{重整转化率 (\%)} = \text{芳烃产率 (\%)} / \text{芳烃潜含量 (\%)}$$

# 热力学和动力学分析

## 1、六员环烷烃的脱氢反应

### ☑ 温度对平衡浓度的影响

$$\ln(K_{p,2}/K_{p,1})=(-\Delta H/R)(1/T_2 - 1/T_1) \quad \Delta H>0$$

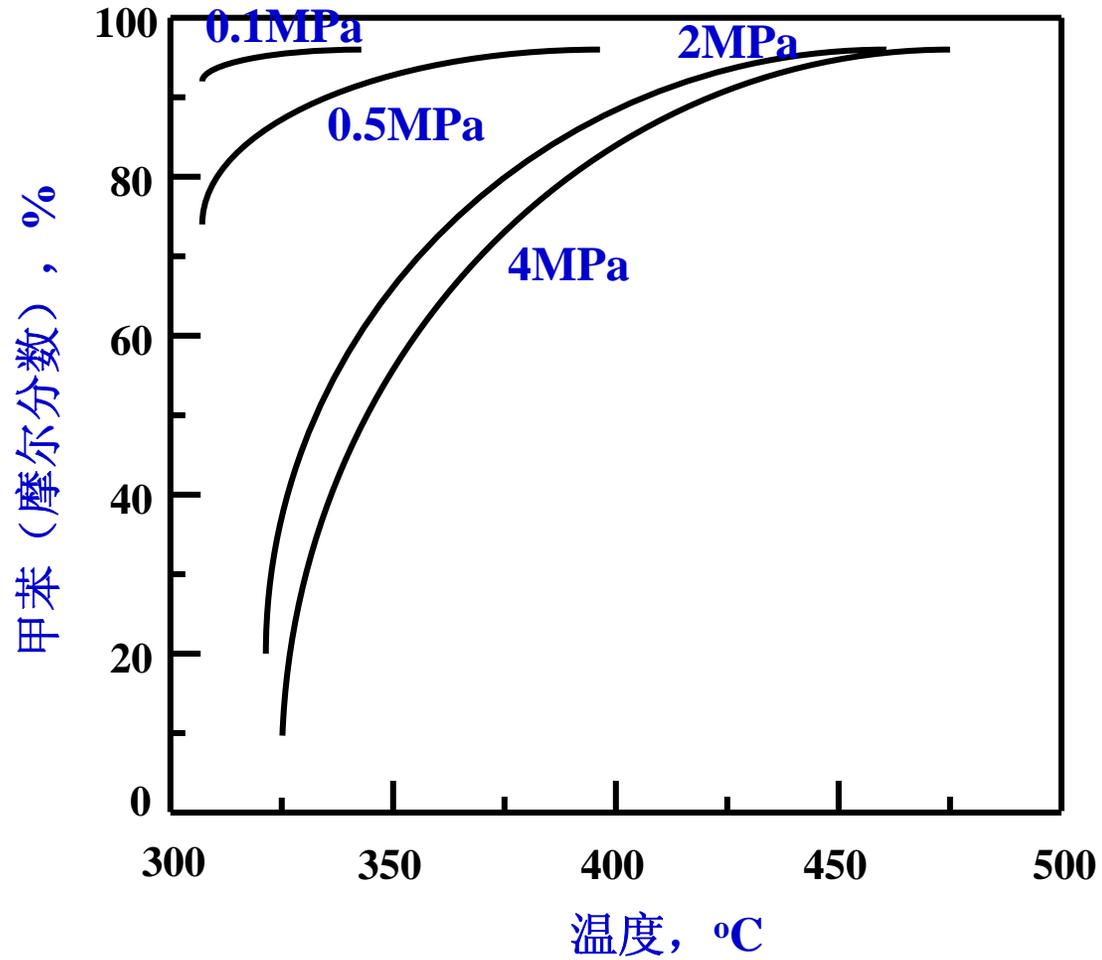
$$T_2>T_1, \quad K_{p,2}>K_{p,1}$$

### ☑ 压力对平衡浓度的影响

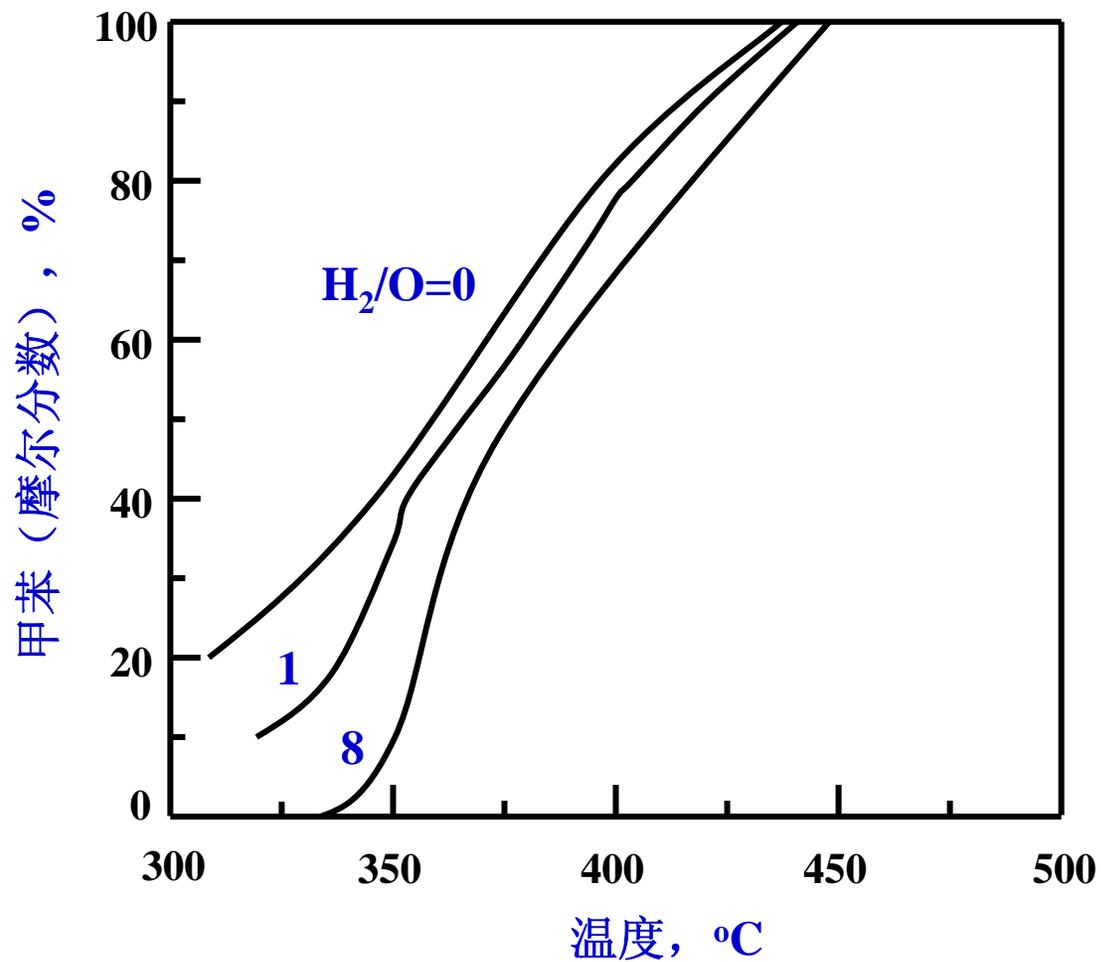
$$K_p=K_y P_0^{\Delta n}$$

$$\Delta n=3,$$

$K_y$ 随系统压力增加而降低，提高压力对环烷烃脱氢不利。

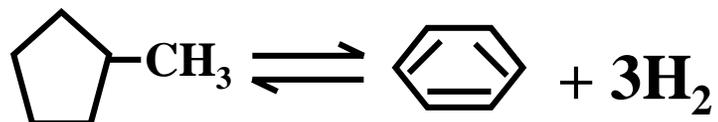


甲基环己烷-苯-氢体系的平衡组成



氢油比对甲基环己烷-甲苯-氢气体系平衡组成的影响

## 2、五员环烷烃的异构脱氢反应



异构化反应是轻度放热反应

总反应是强吸热反应

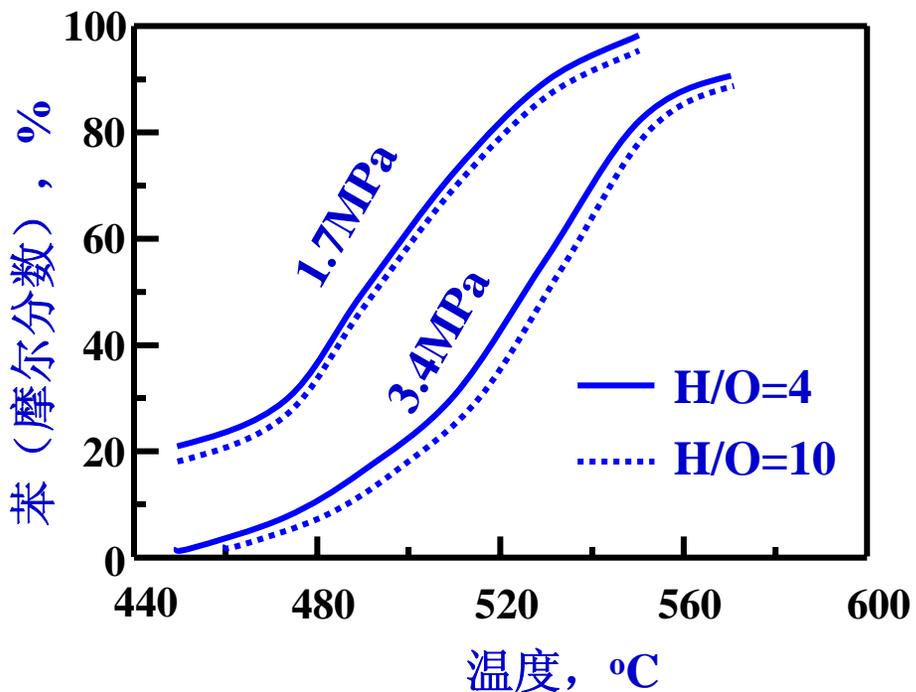
平衡常数很大

异构脱氢反应速率较六员环脱氢反应低

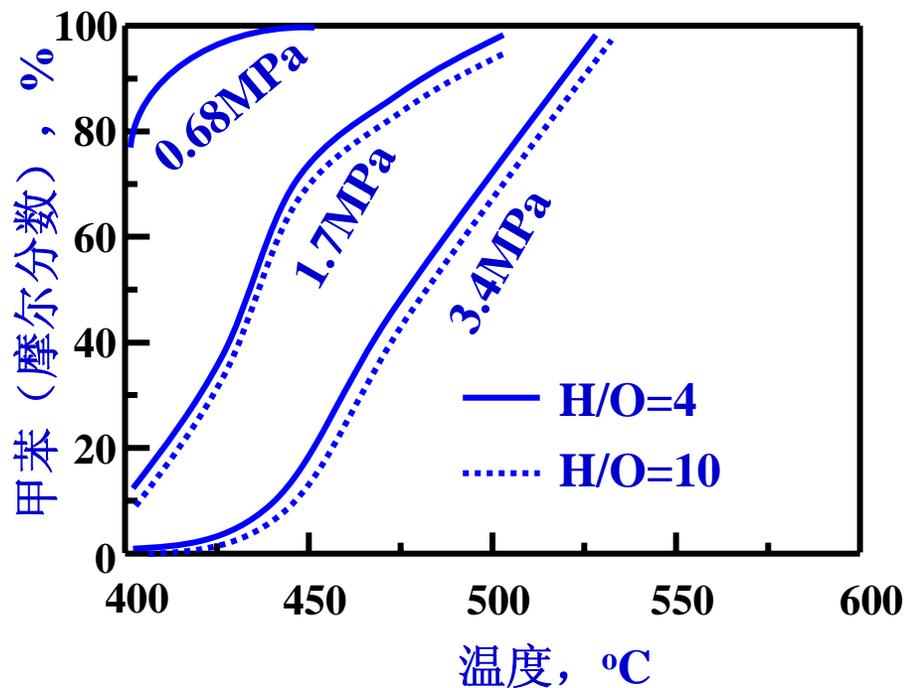
容易发生加氢裂化反应，芳烃转化率低

催化剂的异构化活性对五员环转化为芳烃有重要影响

### 3、烷烃的环化脱氢反应

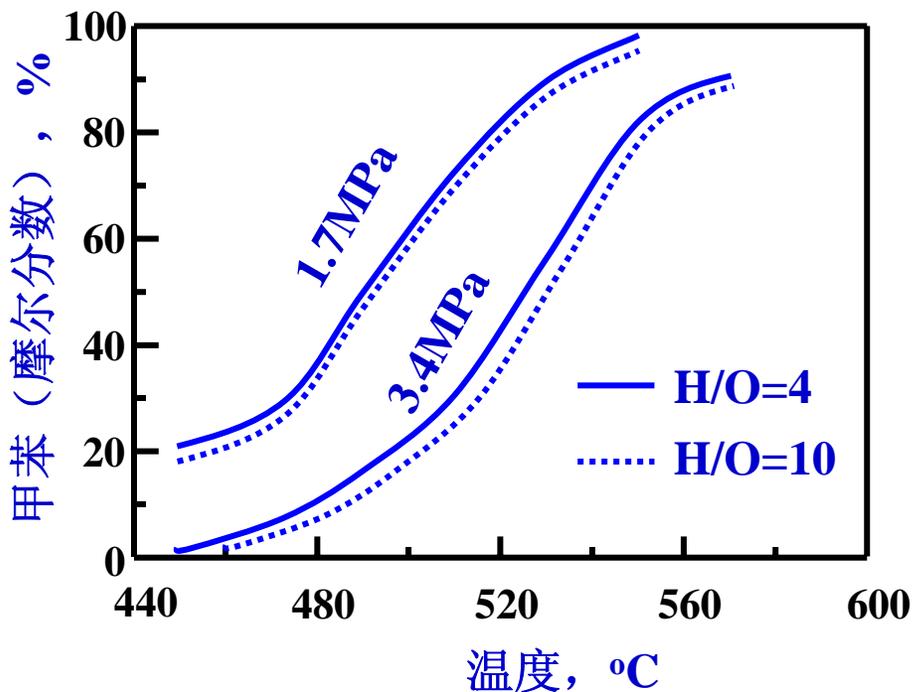


正己烷-苯-氢体系的平衡组成

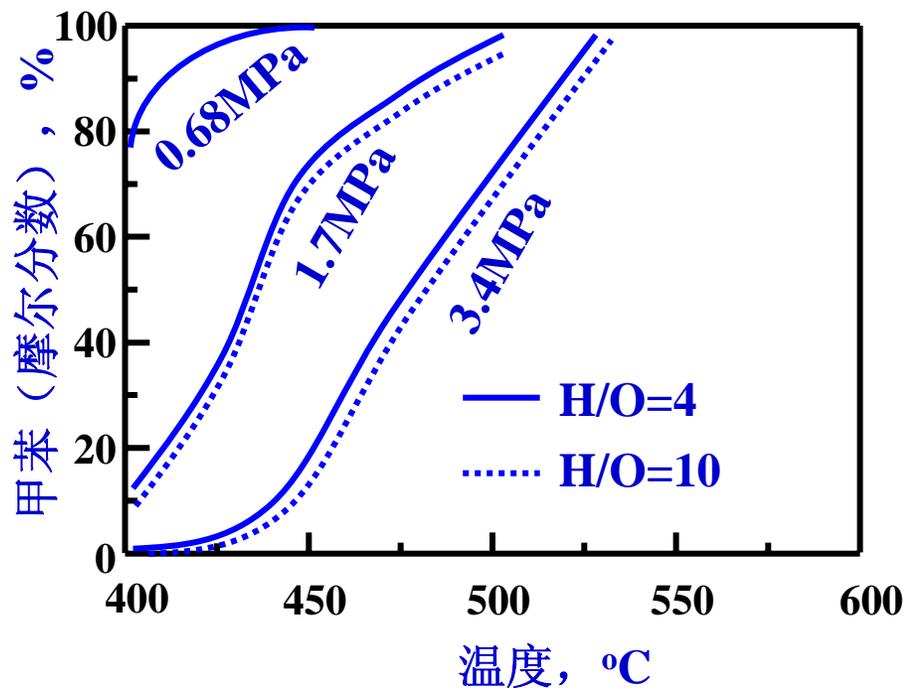


正庚烷-甲苯-氢体系的平衡组成

### 3、烷烃的环化脱氢反应



正己烷-苯-氢体系的平衡组成



正庚烷-甲苯-氢体系的平衡组成

# 影响重整反应主要操作因素

催化剂性能、反应温度、反应压力、氢油比、空速等

## 1、反应温度

提高反应温度对提高反应速率和平衡转化率都有利。

制约因素：

裂化反应加剧、液收下降，催化剂积碳加快；

催化剂热稳定性和容碳能力；设备材质和性能等。

一般地，入口温度**480~530°C**，单Pt>PtRe, PtSn等

## 2、反应压力

提高压力对生成芳烃的环烷脱氢、烷烃环化脱氢不利  
但对加氢裂化反应有利。

半再生**PtRe**重整**1.8MPa**，**Pt**重整**2~3MPa**；

连续再生重整**0.35MPa**

### 3、空速

空速反应了反应时间的长短。对一定反应器，空速越大处理能力也越大。空速的大小取决于催化剂的活性水平。环烷烃脱氢反应速率很高，比较容易达到平衡，延长时间意义不大；对反应速率慢的加氢裂化和烷烃环化脱氢反应延长时间有较大影响。

提高空速在保证环烷烃脱氢反应的同时，减少加氢裂化反应可以得到较高的芳烃产率和液体收率。

根据原料性质，对环烷基原料，可以采用较高的空速；而对烷基原料则采用较低的空速。**Pt重整装置 $3h^{-1}$ ，PtRe重整 $1.5h^{-1}$ 。**

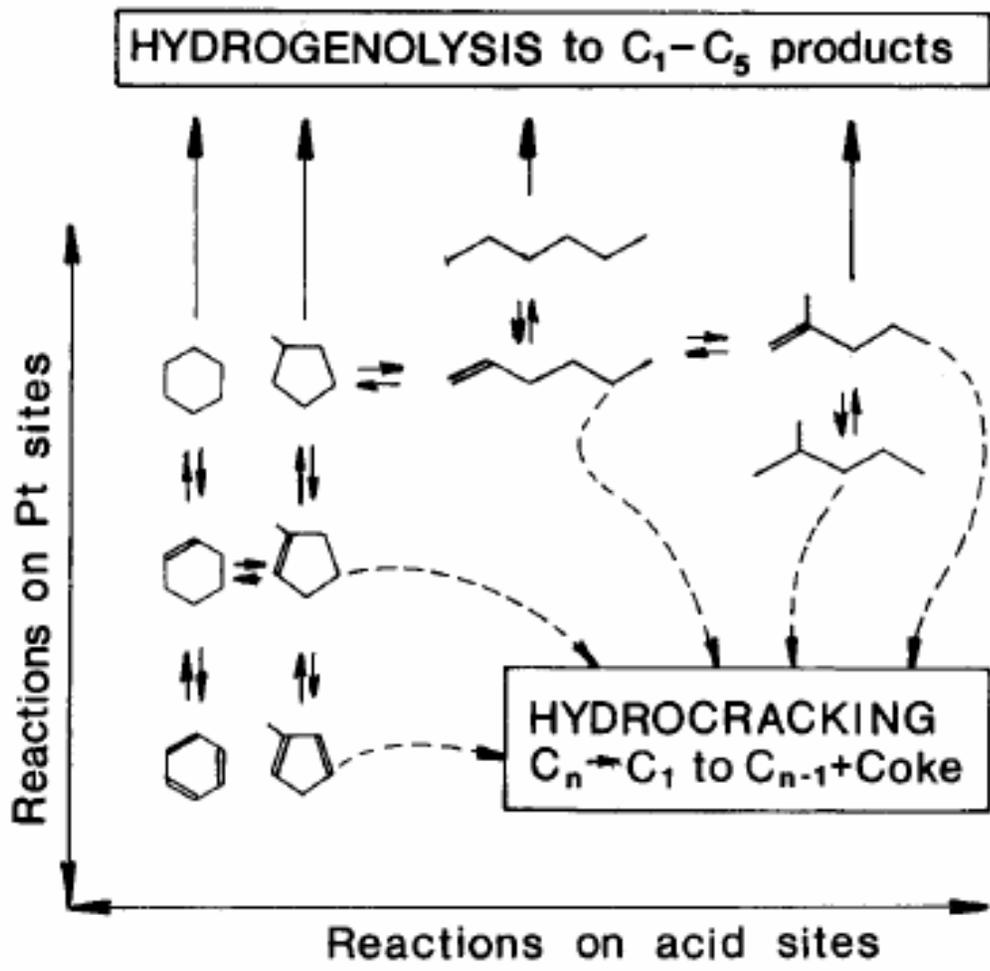
## 4、氢油比

在催化重整中，使用循环氢的目的抑制生焦反应，保护催化剂；同时也起到热载体的作用，减小床层温降，提高反应器内的平均温度；此外，还可以稀释原料，使原料更均匀地分布于床层。在总压不变时，提高氢油比意味着提高氢分压，有利于抑制催化剂上的积碳，但提高氢油比压缩机消耗功率增加，在氢油比过大时会由于减小了反应时间而降低了转化率。

# 重整反应机理

**“Classical” Bifunctional Mechanism  
for Reforming Reaction of n-Hexane  
and methylcyclopentane**

Hydrogenation and dehydrogenation



Pt and acid sites

Hydreraacking  
Coking

Carbonium ion reaction

Scheme 1. Original "Classical" Bifunctional Mechanism for Reforming Reaction of n-Hexane and methylcyclopentane

- 金属功能太强， $C_1\sim C_4$ 含量高
- 金属功能太弱，催化剂易积炭失活

- 酸性功能太强，增加加氢裂化
- 酸性功能太弱，不利于脱氢环化和异构反应



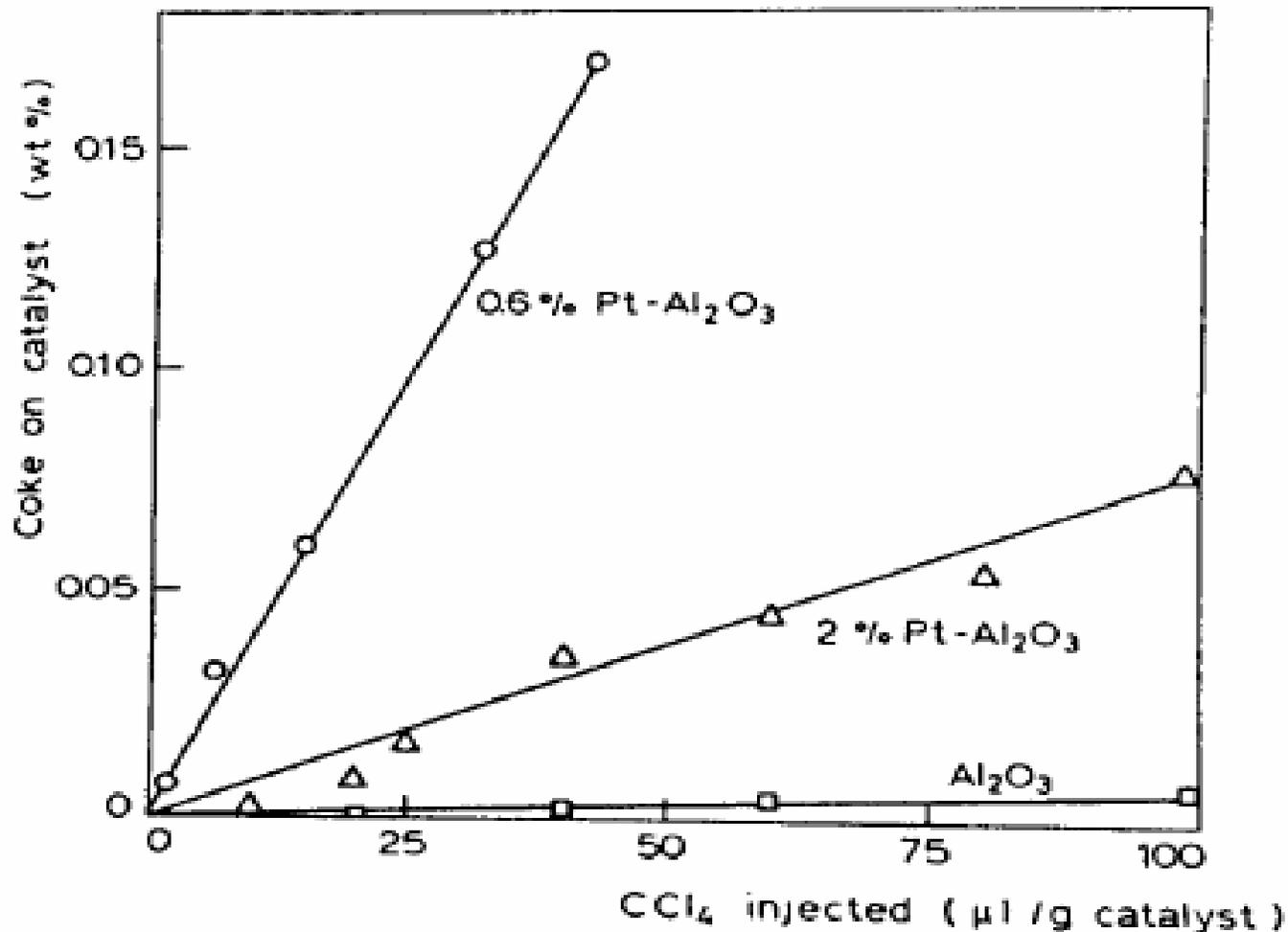
- 浅度预硫化可减弱金属功能

- 注有机氯可保持催化剂酸性功能



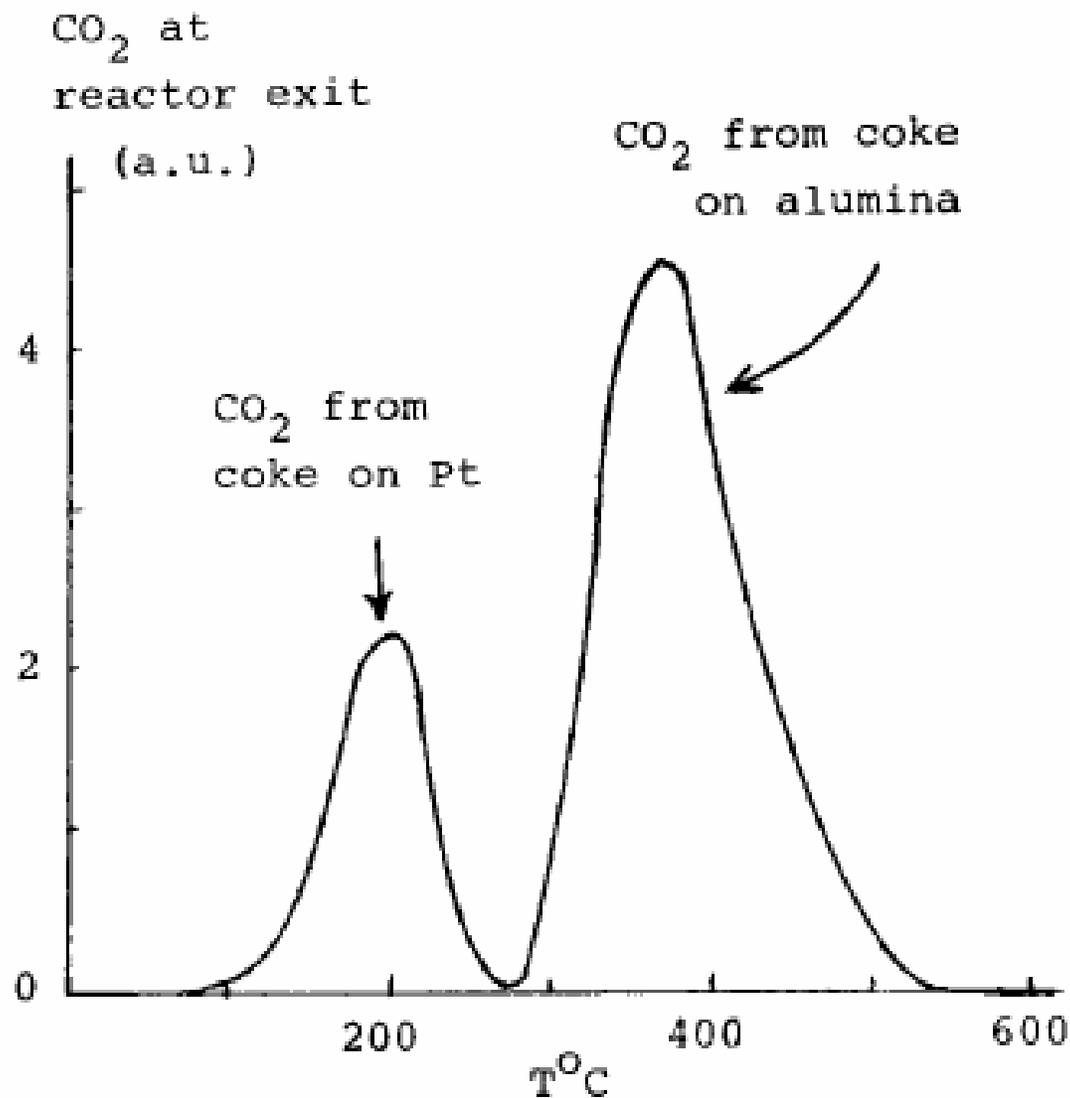
**Balance between metal and acid function**

**(PtRe/Cl- $Al_2O_3$ )**

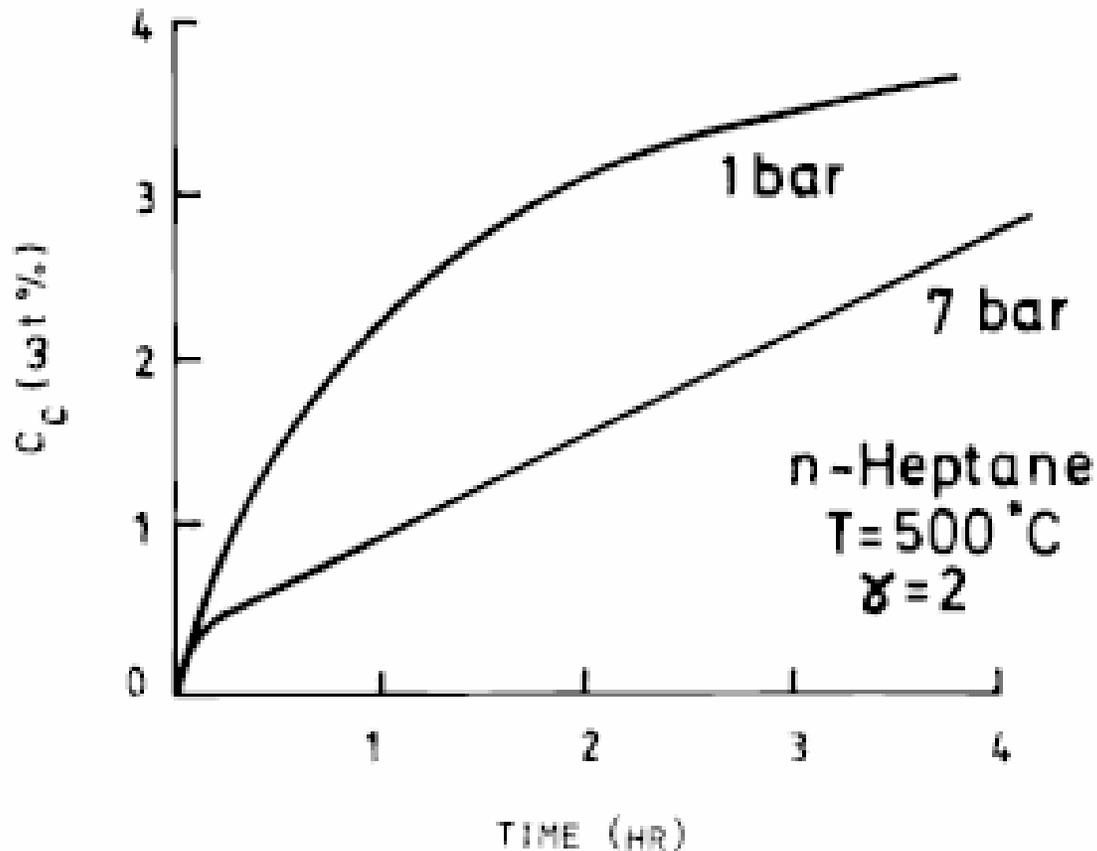


**Figure 4.** Coke deposition on a 0.6% Pt/alumina commercial reforming catalyst during chloriding with  $\text{CCl}_4$  in  $\text{H}_2$  at 400 °C. For comparison, coking on a 2% Pt/alumina catalyst with a low Pt dispersion and on the carrier alumina are also shown. Pulse reactor data: catalyst weight, 0.5 g. Adapted from Delannay et al. (1980).

Pt分散度越高，越容易结焦

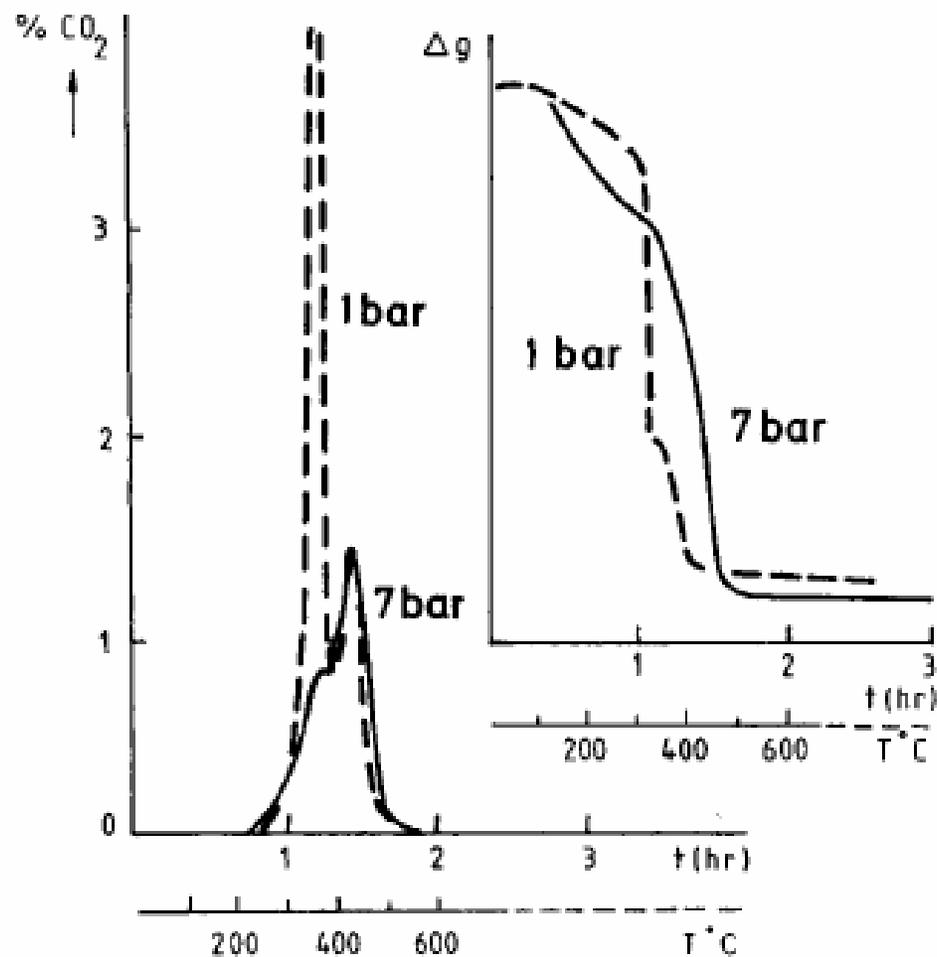


**Figure 5.** Evolution of CO<sub>2</sub> during temperature programmed combustion of coke on a Pt/alumina reforming catalyst. Adapted from Barbier et al. (1980).



**Figure 6.** Coke deposition on a 0.6% Pt/alumina commercial reforming catalyst at 1 and 7 bar pressure, with  $\text{H}_2$ /hydrocarbon molar ratio 2. Adapted from Menon and Froment (1982) and Menon (1990).

反应压力越高越不容易结焦



**Figure 7.** Temperature-programmed combustion of coke on the reforming catalyst after the coking experiments of Figure 6. Inset: simultaneous recording of the weight changes of the catalyst. Adapted from Menon and Froment (1982) and Menon (1990).

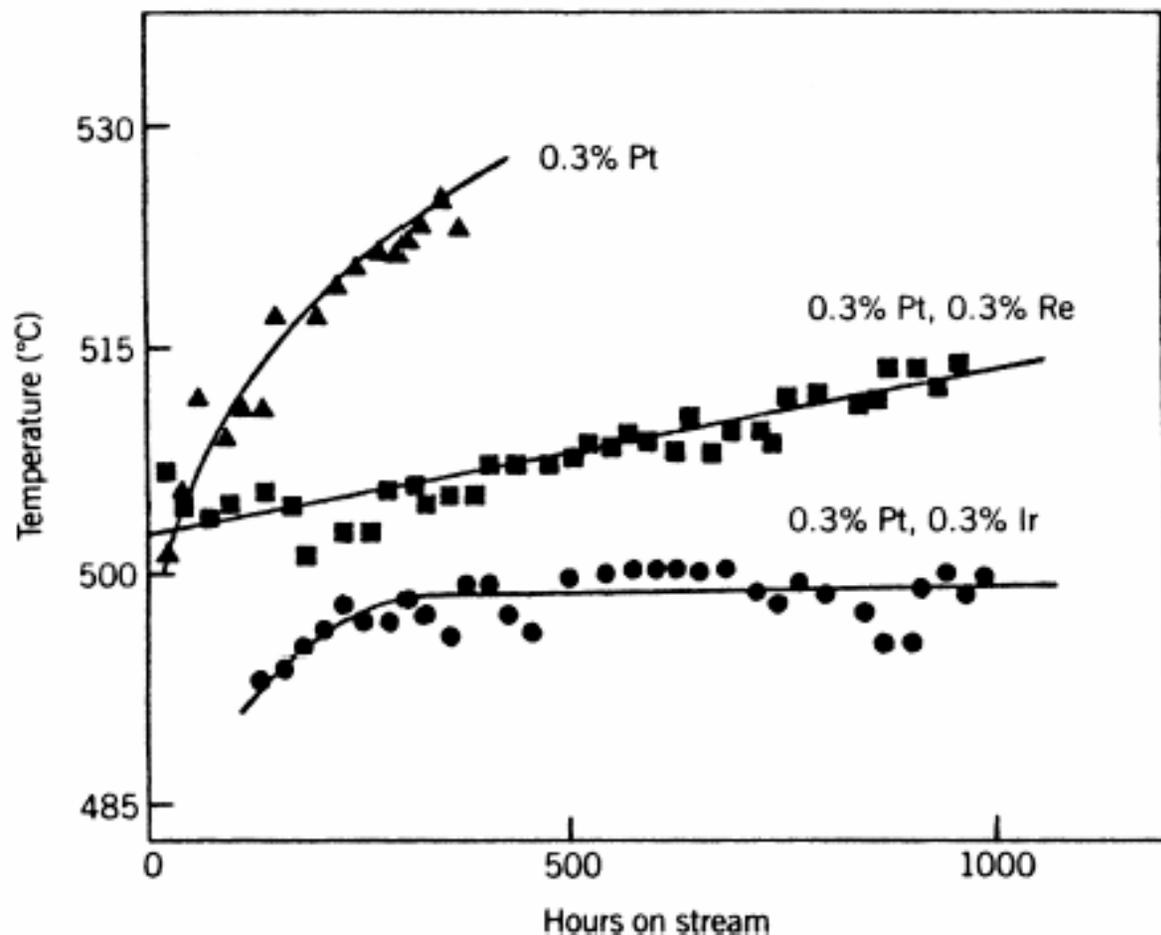


Fig. 5. Data on the reforming 99–171°C boiling range naphtha showing the temperature required to produce 100 octane number product as a function of time on stream for alumina-supported platinum, platinum-rhenium, and platinum-iridium catalysts at 14.6 atm pressure (from [43]).

谢谢大家！