

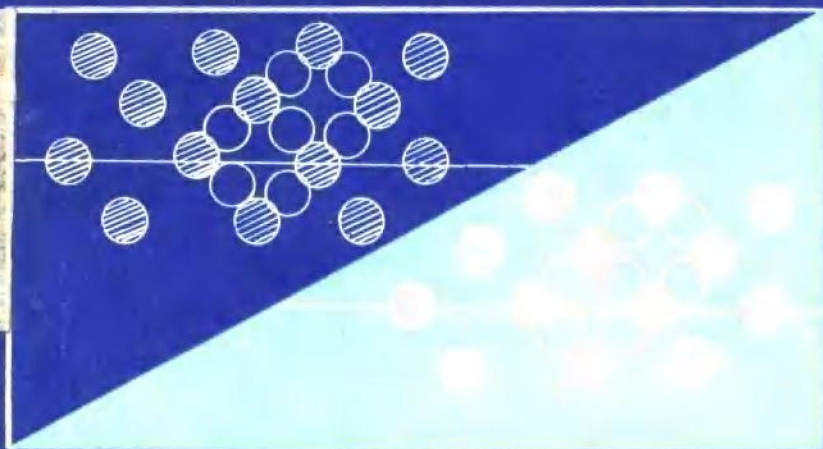
# 炼油 工业 加氢 催化剂

E. A. 拉钦科

[俄] B. R. 涅费多夫 著

P. B. 阿曼诺夫

中国石化出版社



# 炼油工业加氢催化剂

〔俄〕Е.Д.拉钦科 Б.К.涅费多夫

Р.Р.阿里耶夫 著

黄志渊 史济群 李奉孝 译

李奉孝 校

中国石化出版社

(京) 新登字048号

### 内 容 简 介

本书简要介绍石油加工工业中现代加氢过程——加氢精制、加氢裂化、加氢脱芳烃过程的工艺特点, 深入讨论加氢催化剂的化学组成及相组成, 系统介绍加氢催化剂活性本质的现代观点, 详细阐述催化剂组成、结构、孔隙率、颗粒大小等对活性的影响, 特别讨论了分子筛的改性作用。书中总结了前苏联及国外加氢催化剂生产经验, 专门讨论了载体的各种制造方法并作出评价。对加氢催化剂的使用、再生和质量控制提出建议, 指出加氢催化剂的改进方向和发展趋势。

本书适用于石油加工, 石油化工企业工程技术人员阅读, 也可供从事催化剂合成和使用、研究的科技人员及石油化工院校教师、研究生参考。

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ  
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Е.Д. РАДЧЕНКО, Б.К. НЕФЕДОВ, Р.Р. АЛИЕВ  
МОСКВА 《ХИМИЯ》 1987

★  
**炼油工业加氢催化剂**

〔俄〕Е.Д. 拉钦科 Б.К. 涅费多夫  
Р.Р. 阿里耶夫 著  
黄志渊 史济群 李奉孝 译  
李奉孝 校

★  
中国石化出版社出版  
(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)  
海丰印刷厂排版印刷  
新华书店北京发行所发行

★  
787×1092毫米 32开本 8<sup>5</sup>/<sub>8</sub>印张 185千字 印1—2500  
1993年8月北京第1版 1993年8月北京第1次印刷  
ISBN 7-80043-287-4/TE·051 定价: 6.30元

© (已取得中文版专有出版权)

## 译 者 前 言

在现代化炼油厂的总体流程中，加氢过程占有重要地位，无论从提高原油加工深度、改进产品质量、减轻大气污染，从解决其中任何一项紧迫课题来看，加氢过程都是最有效的工艺手段，但是由于加氢过程需要高压设备、并且消耗氢气，所以产品成本比其它炼油工艺较高，经济效益欠佳，影响该工艺过程的推广。国外经验表明，通过改进催化剂的性能或开发新型催化剂，可以使该项技术的经济效益有显著提高。所以，将前苏联加氢催化剂和工艺方面著名学者编写的“炼油工业加氢过程工业催化剂”专著译成中文，贡献给我国读者参考，有很大现实意义。该书系统总结了前苏联和国外在加氢催化剂研制，制造和使用方面的经验及科研成果，提出了加氢催化剂性能和质量的改进途径和方向，指出了今后的发展趋势。当前有关加氢工艺理论和催化剂的书藉较少的情况下，这本书的出版将弥补这方面的不足。

为了加快此书的翻译出版有三位同志参加翻译工作，他们是黄志渊（第二章）、史济群（第五章）以及李奉孝（前言及第一、三、四、六章），并对全书稿进行最后审校。

欢迎广大读者对该书的翻译质量提出批评指正。

译 者

42687

## 绪 论

前苏联1986~1990年以及到2000年时期内经济和社会发展的主要方针，向石油加工工业提出的任务是：“保证进一步提高石油加工深度，大力增加发动机燃料、化工原料，石油化工原料以及微生物工业原料的产量。扩大润滑油的生产规模并改善其质量”。

上述任务主要靠采用催化裂化、加氢精制、加氢裂化、加氢、加氢异构化等过程来完成。这些过程可以从石油馏分中除掉杂原子化合物和金属，调节燃料和润滑油的烃类组成，从而得到能满足现代技术装备要求的商品<sup>(1)</sup>。

为了生产高辛烷值汽油和芳烃，催化重整得到广泛采用，保证了炼油厂得到大量含氢气体（氢产率占重整原料的2%）。这些气体在石油馏分的各种加氢过程中得到应用。由于含硫原油和高硫原油被当作加工原料使用，以及提高原油加工深度的必要性，都需要广泛采用石油馏分二次加工过程，首先是临氢过程，亦即加氢精制，加氢裂化和加氢过程。

在世界石油加工工业和石油化学工业中，石油馏分加氢改质过程已经得到广泛采用。世界主要发达国家加氢精制过程占原油初馏过程的比率如表1所示<sup>(2)</sup>。

石油燃料加氢精制在很大程度上代替了过去采用的化学过程。在石油馏分精制过程中使用氢的优点在于，硫和其它非理想杂质可以全部被除掉，并可减少石油馏分损失，同时

表 1 世界不同国家加氢精制过程相对原油直馏  
过程所占的百分比, %

| 过 程            | 苏联   | 美国   | 英国   | 意大利  | 法 国  | 日本   | 联邦德国 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 催化重整原<br>料加氢精制 | 6.2  | 19.4 | 14.5 | 8.8  | 11.4 | 9.0  | 11.6 |
| 中间馏分<br>加氢精制   | 19.2 | 31.2 | 20.6 | 10.6 | 16.1 | 15.2 | 17.3 |
| 渣油加氢<br>脱 硫    | —    | 10.3 | 13.3 | 10.8 | 14.7 | 37.5 | 20.9 |

避免了因废液无害处理和排放所带来的问题，又可以保证目的产品得到高产率。

加氢裂化是一种可以对重质石油馏分进行综合加工的广泛采用的过程，并且可以得到能满足现代要求的品种齐全的产品。

在加氢过程中发生一系列平行连串反应：如烷烃、环烷烃和烯烃的分解，芳烃和烷烃侧链的断裂，杂原子化合物的氢解，分解产物的加氢、异构化，中间产物缩合反应和生焦反应等。

加氢过程一般在较高氢压和温度下进行。依据实现过程的条件不同，对催化剂提出了不同的要求。

各种金属及其化合物在加氢过程中的催化性能已经得到广泛研究。近年来，无论在前苏联，还是在海外，在开发石油馏分加氢处理高活性催化体系方面都完成了大量工作。当前这类工作仍在大规模地进行着。但是，到目前为止，为选择和开发加氢体系的催化剂组成方面，尚未建立起严格的科

学原理，其原因是，一方面由于成分的复杂性，以及催化体系组成中，各组分之间存在着互相影响；另一方面，是由于烃组成和化学组成的复杂性。

然而，已经积累起来的经验和利用现代技术所进行的广泛研究工作，可以使无论是研究者，还是催化剂的生产者都能开发出保证活性和选择性高、工业使用寿命长的催化体系。

本书是对石油馏分加氢处理催化剂及其载体研制方面的现有专利及不同学者的研究工作进行综述。作者相信，他们的劳动对在催化和炼油领域内从事催化体系研制及其应用的各界专家会有所帮助。

# 目 录

## 绪论

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 第一章 石油加工的主要加氢过程             | 1  |
| 1.1 直馏和二次加工馏分加氢精制           | 2  |
| 1.1.1 汽油馏分加氢精制              | 3  |
| 1.1.2 煤油馏分加氢精制              | 6  |
| 1.1.3 柴油馏分加氢精制              | 8  |
| 1.1.4 减压馏分油加氢精制             | 10 |
| 1.1.5 石油渣油加氢精制              | 14 |
| 1.2 润滑油和石蜡加氢精制              | 22 |
| 1.3 石油馏分加氢裂化                | 25 |
| 1.3.1 汽油馏分加氢裂化              | 26 |
| 1.3.2 中间馏分加氢裂化              | 29 |
| 1.3.3 粗柴油馏分加氢裂化             | 30 |
| 1.4 选择加氢裂化                  | 35 |
| 1.4.1 汽油馏分选择加氢裂化            | 36 |
| 1.4.2 中间馏分选择加氢裂化            | 36 |
| 1.4.3 重粗柴油和润滑油选择加氢裂化        | 37 |
| 1.5 直馏煤油馏分和催化裂化粗柴油加氢<br>脱芳烃 | 37 |
| 第二章 工业催化剂的组成和结构             | 41 |
| 2.1 加氢脱硫催化剂                 | 41 |
| 2.1.1 结构及相组成                | 45 |

|       |                                 |     |
|-------|---------------------------------|-----|
| 2.1.2 | 活性的本质 .....                     | 59  |
| 2.1.3 | 孔隙度、酸性及颗粒尺寸 .....               | 67  |
| 2.1.4 | 载体的性质 .....                     | 78  |
| 2.2   | 脱芳烃催化剂 .....                    | 80  |
| 2.3   | 加氢裂化催化剂 .....                   | 96  |
| 2.4   | 选择性加氢裂化催化剂 .....                | 108 |
| 第三章   | 催化剂制造 .....                     | 115 |
| 3.1   | 催化剂的制备方法 .....                  | 115 |
| 3.1.1 | 用共沉法制备催化剂 .....                 | 117 |
| 3.1.2 | 用载体浸渍法制备催化剂 .....               | 119 |
| 3.2   | 苏联国产工业催化剂的制造工艺 .....            | 129 |
| 3.2.1 | 石油馏分加氢精制催化剂 .....               | 129 |
| 3.2.2 | 含分子筛催化剂 .....                   | 136 |
| 3.2.3 | 硫化镍硫化钨催化剂 .....                 | 140 |
| 第四章   | 催化剂载体的制造 .....                  | 142 |
| 4.1   | 载体的特征 .....                     | 142 |
| 4.2   | 氢氧化铝、氧化铝和以它们为基础<br>载体的制备 .....  | 149 |
| 4.3   | 氧化铝成型 .....                     | 161 |
| 4.4   | 氢氧化铝的热处理 .....                  | 165 |
| 4.5   | 活性氧化铝孔结构的控制 .....               | 168 |
| 4.6   | 氧化铝用无机添加剂变性处理 .....             | 171 |
| 4.7   | 载体的机械强度 .....                   | 173 |
| 第五章   | 工业催化剂活化及再生 .....                | 175 |
| 5.1   | 钼酸钴-氧化铝及钼酸镍-氧化铝<br>催化剂的活化 ..... | 175 |
| 5.2   | 含分子筛催化剂的活化 .....                | 186 |

|             |                |     |
|-------------|----------------|-----|
| 5.3         | 催化剂失活 .....    | 193 |
| 5.4         | 催化剂再生 .....    | 202 |
| 第六章         | 催化剂的研究方法 ..... | 216 |
| 6.1         | 催化剂取样 .....    | 217 |
| 6.2         | 物理-机械性能 .....  | 217 |
| 6.3         | 催化活性 .....     | 228 |
| 参考文献        | .....          | 234 |
| 附录：催化剂的分析方法 | .....          | 248 |

# 第一章 石油加工的主要加氢过程

在石油馏分加工过程中采用氢气可以保证得到优质产品。近年来，随着石油加工深度的提高，以及需要处理重质高硫原油，必须扩大临氢过程的应用。加氢过程具有较高的工艺性和操作可靠性的特点。采用这些过程，可以控制被加工馏分的烃类组成和馏分组成，从馏分中脱掉含硫和含氮化合物，并且改善石油燃料和润滑油的使用性能以及改善石油化工原料的组成。

工业上广泛采用的主要加氢过程有：①石油馏分加氢精制脱硫、脱氮、脱氧以提高产品质量，或为下一步加工作准备；②石油馏分中烯烃和芳烃的加氢；③石油馏分的加氢裂化。

目前已知有许多种加氢过程的型式。这些过程的重要特征是实现过程的压力，过程的段数以及催化剂的使用方法（固定床，移动床、流化床）。过程型式的选择，即取决于被加工原料的性质，也取决于处理特定类型原料时所采用的催化剂的效能。

本章是对主要加氢过程，操作条件以及烃类在加氢过程中转化方面的知识进行简要讨论。了解这些过程及其用途，可以帮助读者对指定过程催化剂提出的要求有更好的理解。

## 1.1 直馏和二次加工馏分加氢精制

石油产品加氢精制是石油加工主要过程之一。在加氢精制过程中，由于有机化合物的催化加氢，而使硫和氮被脱除。工艺流程、过程参数和催化剂的选择，受被加工原料类型（馏分组成、族组成）、所含杂质的化学组成（硫、氮化合物、金属化合物以及沥青质）以及对所得产品的质量要求所制约。

众所周知，有机硫化物和氮化物在石油产品中的分布是不一样的。在直馏汽油馏分中（干点 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ ），含硫化物不到0.5%，主要是硫醇，硫醚和噻吩<sup>[3]</sup>。在煤油馏分中（ $180\sim 240^{\circ}\text{C}$ ）不存在噻吩类和二硫化物，其中硫化物（0.2~0.5%），主要是硫醇、环烷族和脂肪族硫化物<sup>[4]</sup>。在柴油馏分中（ $180\sim 350^{\circ}\text{C}$ ）含硫可达1.5%，其中98%是硫化物和噻吩。在润滑油馏分中含0.5~1.5%硫化物，它们是数量大致相同的硫化物（主要是硫元素连接在饱和的单环和双环的五员环上的化合物）和噻吩（苯并和二苯并噻吩）<sup>[5]</sup>。

在减压馏分中，硫（1.5~2.0%）主要是以环状化合物——缩环噻吩类形态存在（硫杂茛、二苯并噻吩，环烷噻吩和苯并环烷噻吩），而硫醚和硫醇所占的分率不超过10~20%<sup>[6]</sup>。在热裂化和催化裂化产物中，主要含噻吩类化合物<sup>[7]</sup>。

在加氢精制条件下，有机硫化物被加氢成硫化氢和烃，它们的反应能力即决定于热力学参数（C—S键强度），又取决于动力学因素（在其它化合物存在下的氢解速度）。热力学计算表明，在 $500^{\circ}\text{C}$ 时，C—S键可以在C—C键无明显破坏

情况下进行完全加氢<sup>[8]</sup>。

脂肪族硫化物（硫醇、二硫化物）、脂环族和烷基芳香族硫化物，在加氢精制条件下的加氢速度，比芳香族硫化物和噻吩类要快而且完全。在同族化合物的范围以内，加氢速度随分子量增大而减小。有机化合物按反应能力的排列顺序是（括号内表示相对加氢速度）<sup>[9]</sup>：硫醇（7.0）= 二苄基硫化物（7.0）> 仲碳烷基硫化物（4.3~4.4）> 硫杂环戊烷及其衍生物（3.8~4.1）> 伯碳烷基硫化物（3.2）> 噻吩衍生物和二芳基硫化物（1.0~2.0）。在氮化物存在下，各族有机硫化物的氢解速度均下降<sup>[10]</sup>。

石油馏分加氢精制的技术经济效益以及在现代炼油流程中的作用和地位，关于这些已被许多专家作过论述<sup>[11~13]</sup>。本章将讨论各种类型石油原料现代加氢精制过程的主要工艺指标及其特点，以便探明其发展趋势并制定出对催化剂的要求。

### 1.1.1 汽油馏分加氢精制

直馏汽油加氢精制的目的是为下游催化重整过程准备原料，在催化重整过程中采用的是以铂族金属为基础的高效催化剂。有机硫化物是这类催化剂的毒物。因此，汽油馏分加氢精制的深度必须很高，加氢精制后残余硫含量，对于铂铝催化剂而言，不应超过4~5ppm，对于双金属催化剂，不超过1ppm。

直馏汽油的加氢精制采用钨-钴氧化铝（AKM）类型和钨-镍氧化铝类型（AHM）<sup>①</sup>催化剂；其反应温度为320~360℃，压力3~5MPa，进料空速5~10h<sup>-1</sup>，循环氢量200~

①以后均采用AKM·AHM代号——译者注。

500m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (原料) (11)。直馏汽油馏分的现有工业加氢精制工艺能够保证得到合格的重整原料。加氢精制进一步改进的内容是，通过选用效率更高的专用催化剂，延长其寿命、提高空速，降低压力、起始温度和氢油比来强化工业装置和降低能耗。

二次加工汽油，即催化裂化汽油、焦化汽油、热裂化汽油的加氢精制是比较复杂的。由于原油加工深度不断提高，二次加工汽油在发动机燃料平衡中所占的比率将会继续增加。催化裂化汽油的特点是芳烃含量(30~45%)和烯烃含量(16~40%)都高；此类汽油中含硫量可达0.15~0.6%。这类汽油加氢精制的主要任务是选择性地脱除烯烃，首先是脱除其中不稳定的二烯烃以及有机硫化物和氮化物，而不触及芳烃。

用模型化合物烯烃-噻吩，苯-噻吩进行的加氢动力学规律分析表明，通过反应条件的选择可以保证只有噻吩进行加氢而苯不加氢，欲使噻吩达到完全氢解同时又使烯烃不发生加氢实际上是不能达到的(14)。的确，在先前的工作中已经证明，裂化汽油只有在加氢脱硫率约60%时才不会使汽油的辛烷值降低。进一步提高硫化物脱硫率(达80%或80%以上)，会使辛烷值从89.7下降到85.0或更低(15)。

烯烃加氢反应速度与烯烃结构，所选用的催化剂，压力和接触时间有关。催化裂化汽油加氢脱硫反应速度在脱硫率约95%时可以用一级方程式描述(15)：

$$\ln p/p^* = k\tau,$$

式中  $p$ ——反应器出口分压； $p^*$ ——反应器入口分压； $k$ ——速度常数； $\tau$ ——接触时间。

已查明，烯烃加氢反应是在催化剂床层的顶部内完成

的，而硫化物的氢解要在整个床层体积内缓慢地进行<sup>[16]</sup>。单烯烃含量高的汽油加氢精制，建议用预蒸馏将低沸点化合物蒸出，这样在调合后就可以得到含硫达0.06%，辛烷值不降低的稳定汽油<sup>[17]</sup>。杜马兹、罗马什金和阿尔兰原油减压粗柴油裂化得到的汽油，用AKM类型催化剂在340~360℃，压力2MPa，进料空速5h<sup>-1</sup>和循环氢量300m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>(原料)条件下进行加氢精制，可得到稳定汽油，产率为98.5~98.7%，其马达法辛烷值为74~78<sup>[18]</sup>。

热过程汽油比催化裂化汽油的芳烃和异构烷烃含量都较低，有机硫化物组成的性质也不相同。这种汽油甚至在较缓和条件〔温度350℃，压力1MPa，空速5h<sup>-1</sup>，循环氢量300m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>(原料)〕下加氢精制时，在比较低的加氢脱硫深度时(70~80%)仍有50~60%烯烃被加氢，因而使辛烷值下降4~7个单位。为了从热裂化汽油得到重整原料，建议采用以下操作条件：温度400℃，压力4MPa，进料空速0.5h<sup>-1</sup>，循环氢量600m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup><sup>[19]</sup>。

为了改进上述工艺过程的技术经济指标，建议二次加工汽油与直馏汽油(包括重质馏分)混合进行加氢精制(美国专利3475327, 1969)。例如，加氢精制由下列组成的混合料时〔70%(体)直馏汽油、3%(体)焦化汽油、20%(体)热裂化汽油、10%(体)催化裂化粗柴油，8%(体)常压粗柴油和7%(体)(焦化粗柴油)、采用的温度是343℃，压力3.5MPa，进料空速2h<sup>-1</sup>，循环氢量89m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>(原料)，曾得到，10%(体)初馏点71℃的汽油(含硫10<sup>-4</sup>%)，30%(体)重整原料(71~177℃馏分，含硫3.5×10<sup>-4</sup>%) and 25%柴油(177~371℃馏分，含硫0.12%)。

已证明，热裂化和催化裂化汽油加氢精制过程的总包反

应速度，同样可以用一级方程式描述<sup>[20]</sup>：

$$\lg x/x_0 = -k/w$$

式中  $x_0, x$ ——分别为原料和生成油中硫（氮）的浓度；  
 $w$ ——进料空速； $k$ ——速度常数。

烯烃和二烯烃加氢反应速度可用以下方程式描述。

$$\lg \frac{1}{1-f_1} = k_1 V \frac{p_H}{p_0} \quad \text{和}$$

$$\lg \frac{1}{1-f_2} = k_2 V x_H$$

式中  $k_1, k_2$ ——分别是烯+二烯烃加氢反应速度常数；  
 $f_1, f_2$ ——分别是参加反应的烯+二烯，和二烯的分率；  
 $p_H, p_0$ ——氢和烯烃的相应分压， $x_H$ ——反应器入口氢气摩尔分率； $V$ ——按反应条件计算的单位催化剂体积上每小时气态反应物的体积。

硫化物加氢的活化能为15.9kJ/mol，氮化物加氢的活化能为83.7kJ/mol。

### 1.1.2 煤油馏分加氢精制

煤油馏分，无论直馏煤油或是二次加工煤油，进行加氢精制的目的，都是预处理生产喷气燃料的原料<sup>[21~23]</sup>，生产优质照明灯油和溶剂油。直馏煤油中含有10~40%烷烃，20~60%环烷烃和14~30%芳烃。催化裂化粗柴油含60~70%芳烃，有机硫化物含量在0.03~1.50%之间，有机氮化物含量为0.04~0.10%，有机氧化物为0.10~0.25%<sup>[23, 24]</sup>。商品喷气燃料中硫含量不应超过0.1%，而照明灯油为0.05~0.10%<sup>[25]</sup>。

喷气燃料的加氢精制在专门的Л-24-9PT型装置上进行。

还可以在JK-6Y联合装置中的加氢精制单元上进行。煤油馏分的加氢脱硫在AKM或AHM类型催化剂上进行。过程的操作条件是：温度350~380℃，压力2~4MPa，进料空速达10h<sup>-1</sup>〔26〕。这时有机硫脱除率为90~95%〔21〕。

为了提高喷气燃料质量，作为催化脱芳烃原料用的煤油馏分，其加氢精制深度取决于选用的脱芳烃工艺。大西洋里奇菲尔德石油公司（Atlantic Richfield），壳牌国际石油公司（Shell International），鲁姆斯（Lummus），环球油品公司（UOP）的两段过程中，第二段芳烃加氢一般采用以周期表Ⅷ族金属为基础的催化剂。这种催化剂能很快被硫化物中毒。所以，在第一段要进行煤油馏分的深度脱硫，达到残余硫含量不大于100ppm。正在研制采用对硫化物中毒稳定的专门催化剂的一段加氢工艺。

煤油馏分和汽油馏分加氢脱硫的动力学规律是类似的。根据特罗伊茨克阿纳斯塔西也夫原油的煤油馏分加氢脱硫反应为例证明，在压力范围3.5~4.5MPa时，硫化物加氢反应级数，对氢是接近于零级。反应在外扩散区或过渡区进行。实验数据可以用下式表述〔27〕：

$$dx/dt = [k^*\beta/k^* + \beta]^\alpha$$

或者积分形式

$$x^{(1-\alpha)} = (\alpha-1)k^*t + x_0^{(1-\alpha)}$$

式中  $x$ ——硫化物总浓度； $k^*$ ——真反应速度常数； $\beta$ ——传质系数； $\alpha$ ——对硫的反应级数。

煤油馏分硫化物加氢反应活化能为71.2kJ/mol； $\alpha=1.11$ 。