



当代石油和石化工业技术普及读本

炼油催化剂

中国石油和石化工程研究会 组织编写

张广林 孙殿成 执笔



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

当代石油和石化工业技术普及读本

炼油催化剂

中国石油和石化工程研究会 组织编写

张广林 孙殿成 执笔

中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

炼油催化剂/中国石油和石化工程研究会 组织编写.
—北京:中国石化出版社,2006
(当代石油和石化工业技术普及读本)
ISBN 7-80164-952-4

I. 炼… II. 中… III. 炼油催化剂-普及读物
IV. TE624.9-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 001237 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 4 625 印张 86 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月第 1 次印刷

定价:10.00 元

前 言

《当代石油和石化工业技术普及读本》(以下简称《普及读本》)第一版于1999年组织编写,2000年完成全部出版工作。第一版《普及读本》共出版了11个分册,其中上游4个分册,包括勘探、钻井和完井、开采、油气集输与储运系统;下游7个分册,包括石油炼制——燃料油品、石油炼制——润滑油和石蜡、乙烯、合成树脂、合成橡胶、合成纤维、合成氨和尿素。

从一开始组织编写《普及读本》,我们就把这套书的读者对象定位在管理人员和非本专业技术人员,立足于帮助他们在较短的时间内对石油石化工业技术的概貌有一个整体了解。这套丛书列入了新闻出版总署“十五”国家科普著作重点出版规划;出版后在社会上,尤其是在石油石化行业和各级管理部门产生了良好影响;为了满足读者的需求,部分分册还多次重印。《普及读本》的出版发行,对于普及石油石化科技知识、提高技术人员和管理人员素质起到了积极作用,并荣获2000年度中国石化集团公司科技进步三等奖。

近年来,石油石化工业又有了快速发展,先进技术不断涌现;海洋石油勘探开发、天然气开发与利用在行业发展和国民经济中的地位越来越重要;随着时间推移,原有分册中的一些数据已经过时,需要更新;各方

面读者也反映，要求继续补充编写一些新的分册等。在征求各方面专家意见的基础上，我们决定对原先出版的11个分册进行修订，并补充编写9个新的分册，包括海洋石油勘探、海洋石油开发、天然气开采、天然气利用、石油沥青、炼油催化剂、炼油助剂、加油站、绿色石油化工。这9个分册分别邀请中海油、中石油、中石化以及中国石油和石化工程研究会相关领域的专家进行编写。原有分册的修订工作主要是补遗、更新、完善，不做大的结构性变动。

《普及读本》第二版修订、增补工作得到了中国石油化工股份有限公司的大力支持；参与丛书修订、编写工作的离退休专家、教授，勤勤恳恳、兢兢业业，其奉献和敬业精神令人感动。在此，谨向他们表示诚挚的敬意和衷心的感谢！

中国工程院院士

二〇〇五年八月八日

《当代石油和石化工业技术普及读本》

编 委 会

主任：曹湘洪

编委：（按姓氏笔画为序）

王子康	王少春	王丙申	王协琴
王国良	王毓俊	尤德华	亢峻星
刘积文	刘镜远	孙梦兰	孙殿成
孙毓霜	陈宝万	陈宜焜	张广林
张玉贞	李润清	李维英	吴金林
吴明胜	法琪瑛	庞名立	赵 怡
宫 敬	贺 伟	郭其孝	贾映莹
徐啤东	秦瑞岐	翁维琬	龚旭辉
黄伯琴	梁朝林	董恩环	程曾越
廖谟圣			

目 录

第一章 概述.....	(1)
第一节 炼油催化剂的概念和分类.....	(1)
第二节 炼油催化剂的重要作用.....	(4)
第三节 炼油催化剂的发展前景.....	(10)
第二章 催化裂化(FCC)催化剂.....	(14)
第一节 FCC 催化剂的组成.....	(18)
第二节 FCC 催化剂的制备.....	(29)
第三节 FCC 催化剂的性能.....	(32)
第四节 FCC 催化剂促进的主要反应.....	(39)
第五节 FCC 催化剂的选用.....	(42)
第六节 废催化剂的处置和再利用.....	(45)
第七节 结束语.....	(52)
第三章 催化加氢催化剂.....	(55)
第一节 加氢催化剂的分类.....	(55)
第二节 加氢精制催化剂.....	(58)
第三节 加氢裂化催化剂.....	(73)
第四节 润滑油加氢处理催化剂.....	(86)
第五节 加氢催化剂的使用.....	(88)
第六节 结束语.....	(98)

第四章 催化重整催化剂	(101)
第一节 重整催化剂的组成.....	(101)
第二节 重整催化剂的作用.....	(103)
第三节 催化重整的基本原理.....	(104)
第四节 重整催化剂的分类.....	(109)
第五节 重整催化剂的正确使用.....	(113)
第六节 结束语.....	(120)
第五章 其他催化剂	(124)
第一节 制氢催化剂.....	(124)
第二节 重整及加氢精制原料脱砷剂.....	(130)
第三节 醚化催化剂.....	(133)
第四节 烷基化催化剂.....	(136)
第五节 烯烃叠合催化剂.....	(139)
第六节 异构化催化剂.....	(139)

第一章 概 述

原油在炼油厂的加工技术，主要分为无需催化剂的热加工和有催化剂存在的催化加工两大类。无需催化剂的热加工主要包括蒸馏、延迟焦化、热裂化、减黏、分子筛脱蜡、氧化沥青和溶剂精制等。其中蒸馏、分子筛脱蜡和溶剂精制主要是物理变化过程。

有催化剂存在的催化加工工艺过程主要包括催化裂化(FCC)、催化加氢(包括加氢精制、加氢裂化等)、催化重整和轻烃的烷基化、异构化、叠合和醚化等，以化学反应为主，也伴有物理过程。催化加工装置是现代炼油厂的主体，而催化剂则是催化加工技术的核心。本书介绍在催化加工中所使用的各种催化剂，包括它的组成、性质、作用机理和工业应用。

第一节 炼油催化剂的概念和分类

催化剂又称触媒，是一类能改变化学反应速度而在反应中自身并不消耗的物质；或加到化学反应系统中，能改变反应速度和方向而本身不参与化学变化的物质。催化剂是指能够促进化学反应(尤其是所需要的反应)的一类物质，在炼油工业中多数为固体，少数为液体。在

反应过程中，催化剂参与反应，但在反应过程终了时，最终产品中不含催化剂组分，同时催化剂本身也基本没有发生变化。如 FCC 催化剂等，颗粒的粉化，是由于催化剂在流化过程中磨损所致；活性下降则是重金属等杂质污染，有时温度超高造成了催化剂熔融或内部结构塌陷所致。

炼油催化剂中的烷基化催化剂为液体，即硫酸或氢氟酸；醚化催化剂为固体有机物(离子交换树脂)；其他均为固体无机物。炼油催化剂的分类如表 1-1 所示。

各种催化剂都应具备较好的反应活性、选择性和稳定性，生产出人们所期望的产品。单从外观上看，也比较好区分。FCC 催化剂是粒径只有 20~100 微米(μm)的白色微粒，因在系统中与油气一起快速流化，所以颗粒非常小，且需具备良好的耐磨性。

加氢催化剂则是毫米级的小球或条形体(或草叶形)，当然沸腾床(如 H-Oil 法工艺)所使用的催化剂因需悬浮在反应器中，体积会更小些，常被挤压成 0.8 毫米的颗粒。不同用途的催化剂由于浸渍的活性金属不同，则呈现出不同的颜色。如镍钨系加氢精制催化剂为淡黄色，镍钼系加氢精制催化剂为灰绿色，钴钼系加氢脱硫催化剂(FDS-4A)为淡蓝色，无氟钨镍系加氢裂化催化剂呈灰黑色等。又因加氢装置多是固定床，所以催化剂要具备良好的耐压强度，而且进料前必须进行预硫化。

重整催化剂也是毫米级的淡黄色小球或条形体，在

表 1-1 炼油催化剂的分类

催化剂	形态	加工的主要原料	主要产品	特点
FCC 催化剂 抗金属裂化催化剂 提高汽油辛烷值催化剂 降低汽油烯烃催化剂 汽油脱硫催化剂 多产丙烯催化剂	固态	重馏分油, 脱沥青油, 焦化蜡油, 常压渣油, 减压渣油等; 对残炭、重金属含量等有一定限制	汽油, 柴油, LPG, 油浆等 汽油, 柴油, LPG, 油浆等 高辛烷值汽油, 柴油, LPG, 油浆等 低烯烃汽油, 柴油, LPG, 油浆等 低硫汽油, 柴油, LPG, 油浆等 丙烯汽油, 柴油, LPG, 油浆等	对原料要求不高, 非临氢
加氢催化剂 加氢精制(处理)催化剂 加氢裂化催化剂	固态	汽油、煤油、柴油及润滑油馏分 重馏分油, 常压渣油等	汽油, 煤油, 柴油, 润滑油 汽油, 煤油, 柴油, 润滑油, LPG, 化工原料	对原料要求不高, 临氢
催化重整催化剂 铂重整催化剂 双金属重整催化剂 多金属重整催化剂	固态	石脑油	高辛烷值汽油, 芳烃(BTX), 溶剂油, 副产氢气	对原料要求高, 临氢
其他催化剂 制氢催化剂 烷基化催化剂 烯烃叠合催化剂 异构化催化剂 醚化催化剂	固态 液态 固态 固态 固态 有机物	各种轻烃, 液化石油气, 异丁烷, 丁烯 丙烯, 丁烯 $C_3 \sim C_7$ 直链烷烃 异丁烯, 异戊烯, 甲醇, FCC 轻汽油 重整及加氢精制原料油	氢气 高辛烷值汽油组分异辛烷 己烯, 辛烯 高辛烷值异构烷烃 MTBE, TAME 等, 醚化汽油 符合加工要求的原料油	对原料要求较高
脱砷剂	固态			

移动床和流化床连续重整装置中，重整催化剂既需要有良好的耐磨性，也需要有一定的耐压强度，进料前则需要进行预氯化。

也有的把炼油催化剂分为生产汽油用催化剂和生产中馏分油催化剂两大类。前者包括：催化重整、异构化、FCC 和烷基化等催化剂；后者包括：加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)、加氢裂化和渣油加氢转化等催化剂。目前，我国炼油催化剂国产化率已超过 95%。

第二节 炼油催化剂的重要作用

在炼油技术的发展过程中，催化剂常起到举足轻重的作用。催化剂和工艺总是相辅相成、互相促进的，它们像两个轮子，支撑着炼油技术的不断进步和发展。因此，在论述炼油工艺技术时不能不说到催化剂。在世界炼油大国中，一个突出的例子就是 FCC 工艺的发展过程中，催化剂也在不停地进步。甚至可以说，FCC 工艺始终是在围绕着更好的促进催化剂流化、反应和再生而发展的。催化剂不仅为催化反应提供了活性中心，使催化反应得以实现，而且作为载体将热量从再生器输送到反应器，为原料油的裂化提供必要的热能。FCC 经济有效的完成了重油轻质化，从而奠定了它在炼油厂的核心地位。

催化剂伴随着 FCC 工艺的发展，经历了许多渐进的和革命性的更新。在工艺条件基本不变的情况下，开发一种新的催化剂，常能获得更高的转化率、更好的产

品分布和性能更优异的产品。譬如近年来国内不少炼油厂 FCC 装置上采用提高汽油辛烷值的催化剂,便取得了较好效果,一般研究法辛烷值(RON)可提高 1~5 个单位。采用降低 FCC 汽油烯烃催化剂,可使 FCC 汽油烯烃含量减少 5~15 个百分点,从而满足清洁汽油的质量要求。

催化加氢虽然成本较高,但产品质量好,特别是在生产清洁燃料方面,愈来愈显示出它的重要性。

催化重整技术是生产优质汽油和芳烃产品不可或缺的。在催化重整装置上采用低铂的双金属或多金属催化剂,可使催化剂成本减少三成以上。合理使用催化剂是提高炼油厂经济效益的重要手段。

综上所述,炼油催化剂近年来迅速发展的原动力可归纳为:重质油轻质化、改善产品质量、降低生产成本的需要,节能以及催化剂本身的长寿命和不污染环境。

一、炼油厂超过半数的装置使用催化剂

炼油厂使用催化剂最多的是 FCC 装置和加氢装置。目前世界各国的炼油厂多数是 FCC 型炼油厂。如美国 FCC 型炼油厂占其炼油厂总数的 71%,这些 FCC 型炼油厂的原油加工能力占美国原油加工总能力的 90%。日本这两项的比例分别是 72% 和 87%。欧共体加工减压渣油多采用减黏裂化,这两项的比例稍低,也分别占到 60% 和 75%。图 1-1 是 2000 年美国 FCC 型炼油厂的加工流程。由图 1-1 可看出,12 套主要装置中有 8 套(有斜线者)使用催化剂,使用催化剂的装置占到近七成。

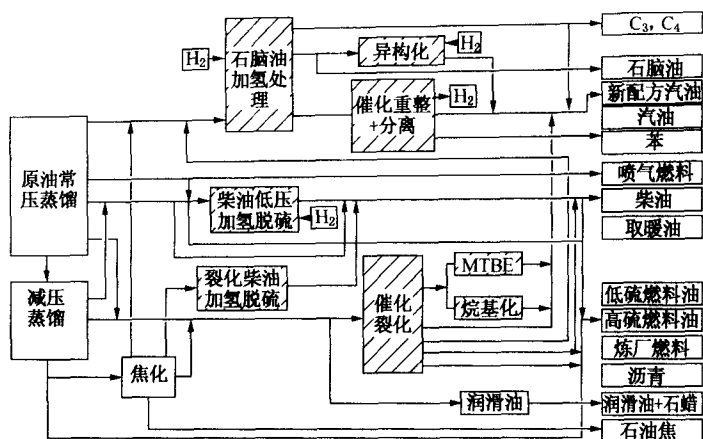


图 1-1 2000 年美国 FCC 型炼油厂的加工流程

我国镇海炼化公司炼油厂的主要加工装置及其加工能力见表 1-2。由表可看出,18 套装置中有 11 套(以黑体字表示)使用催化剂,使用催化剂的装置超过了 60%。另外,我国多数炼油厂的 FCC 装置还不止一套,FCC 加工能力占原油加工量的比例居世界第一位,达到 35% 以上。

表 1-2 镇海炼化公司炼油厂的主要加工装置及其加工能力

装置名称	加工能力/ (万吨/年)	装置名称	加工能力/ (万吨/年)
常减压蒸馏	1500	减压柴油加氢裂化	220
气体分馏	22	FCC	480
液化石油气脱硫醇	24	醚化	4
汽油脱硫醇	72	烷基化	6
催化重整	130	延迟焦化	150
加氢精制和加氢处理装置	1060	减黏裂化	70
汽油加氢预精制		溶剂脱沥青和氧化沥青	40
煤油加氢精制		硫磺回收	17.8
直馏和 FCC 柴油加氢精制		制氢	3.54
减压柴油加氢处理			

据统计,近十年来在使用催化剂的四类主要二次加工装置的加工能力已占到世界原油加工能力的 80% 以上,如表 1-3 所示。

表 1-3 世界炼油工业主要使用催化剂装置的加工比例

时间	原油加工		热加工 比例/%	使用催化剂的加工比例/%				
	加工能力/万吨	加工比例/%		FCC	催化重整	加氢处理	加氢裂化	合计
1990	291634	100	9.6	18.0	15.6	45.4	4.7	83.7
1995	372258	100	9.5	17.1	14.6	44.7	4.6	81.0
2000	406258	100	9.3	16.9	16.9	45.0	5.2	84.0
2003	410270	100	9.7	17.5	17.5	49.2	5.6	89.8

二、催化剂产量不断增加

随着轻质油品特别是清洁燃料需求量的不断增加,催化加工能力随之上升,各种催化剂的需求量也在增加,如表 1-4 所示。1999 年世界炼油催化剂的用量为 643 千吨,其中用量最大的是 FCC 催化剂,占 77.0%;但从催化剂的销售额看,加氢处理催化剂首次超过 FCC 催化剂,达到 7.2 亿美元。预计 2005 年世界炼油催化

表 1-4 世界炼油催化剂的用量和销售额

催化剂类别	1999 年			2005 年			
	用量/ 千吨	所占比 例/%	销售额/ 亿美元	用量/ 千吨	所占比 例/%	销售额/ 亿美元	价格/万 美元/吨
FCC	495	77.0	7.0	560	73.6	8.3	0.15
加氢处理	100	15.5	7.2	135	17.7	9.6	0.72
加氢裂化	7	1.0	1.0	9	1.2	1.2	1.33
催化重整	6	0.9	1.2	7	0.9	1.5	1.67
其他 ^①	35	5.5	5.6	50	6.6	6.4	
总 计	643	100.0	22.0	760	100.0	27.0	

① 包括异构化、叠合、醚化、润滑油、硫磺回收、制氢和气体净化催化剂。

剂的用量将达到 760 千吨，与 1999 年相比，增长 18%。各种催化剂的用量格局无太大变化，FCC 催化剂用量仍独占鳌头，将占到世界炼油催化剂用量的 73.6%；销售额最大的仍是加氢处理催化剂，占世界炼油催化剂市场销售额的 53%。

三、催化剂在生产成本中占据重要地位

预计在 2005 年炼油催化剂的用量将达到 760 千吨，销售额达到 27 亿美元，在生产成本中占据着重要地位。以加氢处理的加工费为例，一般说来，馏分油加氢处理过程的氢气和催化剂的成本约占总加工费的 40% ~ 60%，渣油加氢处理过程的氢气和催化剂的成本约占总加工费的 60% ~ 70%。加氢裂化则更高些。当然，原料油的组成，硫、氮和金属的含量直接影响着氢气和催化剂的用量。

以处理能力为 2.0 百万吨/年的常压重油加氢处理装置为例。原料油为阿拉伯重质原油大于 343℃常压重油，加氢处理生成的重油硫含量为 0.4%，用作重油 FCC 原料。每米³进料的氢耗量(标准状态)为 182 米³。氢气成本按每千立方米(标准状态)为 30 美元计算。加工费的组成及比例如图 1-2 所示。

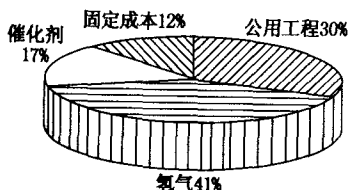


图 1-2 加工费的组成及比例

对多套渣油加氢处理装置的加工费数据进行分析、计算后认为：催化剂成本约占加工费的 20% 左右，仅次于氢气。而在氢

气成本中制氢催化剂的成本约占加工费中可变成本的一半。馏分油加氢的催化剂成本在 15% 左右。

四、生产清洁燃料更需要催化剂

今后各个炼油厂都要生产超低硫清洁燃料,还会增加异构化、烯烃叠合和 FCC 汽油选择性加氢等使用催化剂的装置。在 FCC 装置还要增加使用降低 FCC 汽油烯烃和硫含量、提高其辛烷值的催化剂,以保证清洁燃料的供应。也就是说催化剂在炼油厂的使用面越来越宽。

生产超低硫清洁汽油的流程如图 1-3 所示,几乎所有加工装置都使用催化剂。

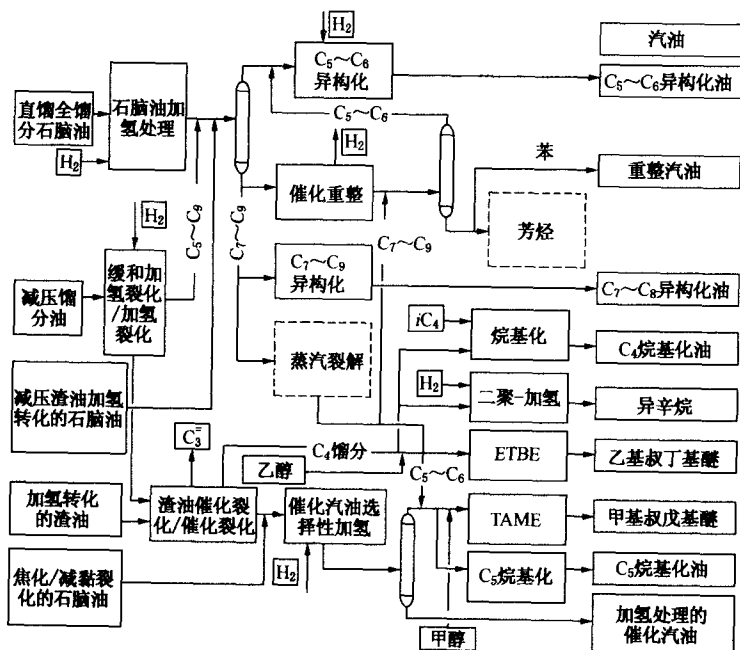


图 1-3 生产超低硫清洁汽油的流程