



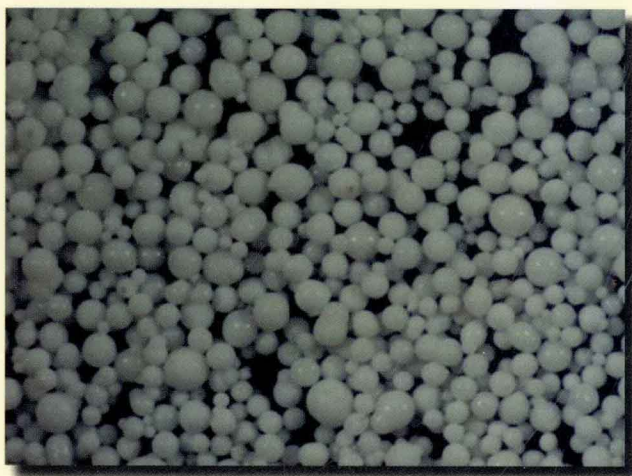
当代石油和石化工业技术普及读本

炼油催化剂

(第二版)

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

(第二版)

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.
—2 版. —北京: 中国石化出版社, 2012. 3
(当代石油和石化工业技术普及读本)
ISBN 978-7-5114-1412-0

I. ①炼… II. ①中… III. ①炼油催化剂 - 普及读物
IV. ①TE624.9-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 030823 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭,
或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

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

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 5.375 印张 100 千字

2012 年 3 月第 2 版 2012 年 3 月第 1 次印刷

定价: 12.00 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》)第一版共包括了11个分册,2000年出版发行;2005年起根据石油石化工业的新发展和广大读者的要求,在修订了原有分册的基础上,补充编写了海洋石油开发、天然气开采等8个新的分册,于2007年出版发行了《普及读本》第二版;2009年我们又组织编写了煤制油、乙醇燃料与生物柴油等7个分册。至此,《普及读本》第三版共出版了26个分册,涵盖了陆上石油、海洋石油、开采与储运、天然气开发与利用、石油炼制与化工、石油化工绿色化及信息化、炼化企业污染与防治等石油石化工业相关领域的内容。

《普及读本》以企业经营管理人员和非炼化专业技术人员为读者对象,强调科普性、可阅读性、实用性、知识及技术的先进性,立足于帮助他们在较短的时间内对石油石化工业各个技术领域的概貌有一个基本了解,使其能通过利用阅读掌握的知识更好地参与或负责石油石化业的管理工作。这套丛书作为新闻出版总署“十五”国家科普著作重点出版项目,从开始组织编写到最后出版,我们在题材的选取、大纲的审定、作者的选择、稿件的审查以及技术内容的把关等方面,都坚持了高标准、严要求,力求做到通俗易懂、深入浅出、由点

及面、注重实用。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，受到了广泛好评。为了满足读者的需求，其中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年度中国石油化工集团公司科技进步三等奖。

近年来，石油石化工业的发展日新月异，先进技术不断涌现；随着时间的推移，原有部分分册中的一些数据已经过时，需要更新。为了进一步完善《普及读本》系列读物，使其内容与我国石油石化工业技术的发展相适应，我们决定邀请国内炼油化工领域的专家对第一版及第二版的19个分册进行修订，组织该书第四版的出版发行，从而使该系列读物与时俱进，更加系统全面。

《普及读本》第四版的组织编写和修订工作得到了中国石油、中国石化、中国海油、中国神华以及中化集团的大力支持。参与丛书编写、修订工作的专家、教授精益求精、甘于奉献，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



二〇一一年八月八日

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 炼油催化剂的分类	(1)
第二节 炼油催化剂的重要作用	(6)
第三节 炼油催化剂的发展前景	(11)
参考文献	(17)
第二章 催化裂化(FCC)催化剂	(19)
第一节 FCC 催化剂的组成	(23)
第二节 FCC 催化剂的制备	(34)
第三节 FCC 催化剂的性能	(37)
第四节 FCC 催化剂促进的主要反应	(45)
第五节 FCC 催化剂的选用	(47)
第六节 废催化剂的处置和再利用	(51)
第七节 小结	(57)
参考文献	(59)
第三章 催化加氢催化剂	(61)
第一节 加氢催化剂的分类	(61)
第二节 加氢精制催化剂	(64)
第三节 加氢裂化催化剂	(82)
第四节 润滑油加氢处理催化剂	(96)
第五节 加氢催化剂的装填及合理使用	(98)

第六节 小结	(108)
参考文献	(111)
第四章 催化重整催化剂	(113)
第一节 重整催化剂的组成	(114)
第二节 重整催化剂的作用	(116)
第三节 催化重整的基本原理	(117)
第四节 重整催化剂的分类	(121)
第五节 重整催化剂的正确使用	(125)
第六节 小结	(132)
参考文献	(136)
第五章 其他催化剂	(138)
第一节 制氢催化剂	(138)
第二节 重整及加氢精制原料脱砷剂	(146)
第三节 醚化催化剂	(149)
第四节 烷基化催化剂	(155)
第五节 烯烃叠合催化剂	(158)
第六节 异构化催化剂	(159)
参考文献	(162)

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。催化技术催生了炼油和化学工业中 60% 以上的新产品和 90% 以上新工艺的开发；而炼油工业的发展又促进了炼油催化剂的市场壮大和技术进步。

本书介绍在催化加工中所使用的各种催化剂，包括它们的组成、性质、作用机理和工业应用。

第一节 炼油催化剂的分类

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。在炼油工业中使用的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,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所致,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。

催化剂应具备较好的反应活性、选择性和稳定性,能生产出人们所期望的产品。因各种催化剂形状各异,有时单从外观上看,也比较好区分。

如 FCC 催化剂是粒径只有 20 ~ 140 微米的白色或浅灰色粉体,因在系统中与油气一起快速流化,所以颗粒非常小,但要求有一定的粒度分布,且需具备有良好的耐磨性。FCC 催化剂还可根据产品需要细分为十多种性能不同的品种。比如对表 1-1 中的 FCC 催化剂根据工艺和产品需要常有如下称谓:多产异构烃的催化裂化工艺(MIP)专用催化剂,具有降低汽油烯烃含量和硫含量的适用于加工渣油的 DOS 系列重油裂化催化剂,具有优异焦炭选择性的适用于加工渣油的 CTZ 系列重油裂化催化剂,适用于加工高含酸原油的 ARC 系列重油

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、减 焦化蜡油、常压渣油、减 压渣油等，对残炭、重金 属和硫含量等有一定限制	汽油（高辛烷值、低烯烃、 低硫）、柴油、LPG、丙 烯、浆等	对原料要求不高，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、 减压渣油等	汽油、煤油、柴油、润 滑油、LPG、化工原料等	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、对砷、硫和氯 含量有严格要求	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 烯烃聚合催化剂 异构化催化剂 醚化催化剂 脱砷剂	固态 液态 固态 固态 固态 有机物 固态	各种轻烃、液化石油气 异丁烷、丁烯 丙烯、丁烯 $C_5 \sim C_7$ 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

裂化催化剂，具有优异焦炭选择性的 COKC 系列重油裂化催化剂，具有高的总液体收率的 RICC 系列渣油裂化催化剂，低焦炭产率、高轻质油收率的 RSC 系列劣质重油催化裂化催化剂，适用于加工高残碳原料油的重油转化催化剂 VRCC 系列，多产液化气和高辛烷值汽油的 ARGG 工艺专用催化剂，最大量生产丙烯兼产丁烯的催化裂解 DCC 工艺专用催化剂和重油制取乙烯和丙烯的催化热裂解 CPP 工艺专用催化剂等。

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，颗粒体积会更小些，常被挤压成粒径为 0.8 毫米的粒状物。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。

表 1 - 1 中的加氢处理催化剂根据工艺和产品需要可细分为：馏分油及蜡类产品加氢处理催化剂，重整原料油预加氢精制催化剂，催化裂化原料前加氢催化剂，催化裂化汽油后加氢催化剂，低压低氢耗航煤加氢脱硫醇 RHSS 技术专用催化剂，生产清洁柴油的加氢技术配套催化剂。其中，润滑油加氢催化剂又可分为：高档润滑油基础油的生产技术配套催化剂和白油加氢催化剂；

渣油加氢处理催化剂又可分为：渣油加氢保护剂，加氢脱金属催化剂，加氢脱硫催化剂和加氢脱氮催化剂等。

表 1-1 中的加氢裂化催化剂根据工艺和产品需要又可细分为：生产优质化工原料、增产清洁燃料的中压加氢裂化(RMC)和高压加氢裂化(RHC)催化剂，最大量生产化工石脑油的加氢裂化催化剂，FHC 灵活生产化工原料和中间馏分油的加氢裂化技术配套催化剂，最大量生产中间馏分油的加氢裂化技术配套催化剂，加氢裂化-蜡油加氢脱硫组合工艺配套催化剂，中压加氢裂化(改质)-喷气燃料补充加氢精制组合工艺配套催化剂，加氢裂化(FHC)-加氢精制(FHF)分段进料组合工艺配套催化剂等。

重整催化剂也是毫米级的淡黄色小球或条形体，在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。

炼油(化工)催化剂根据工作方式又主要分为固定床类、流化床类和聚合类催化剂三大类。固定床类催化剂是指催化剂在反应器内固定不动，原料物流穿流而过，在催化剂上实现反应。主要包括加氢类、半再生催

化重整类和脱杂质类等。流化床类催化剂是指催化剂在流化过程中和物料接触而实现反应。如催化裂化、连续催化重整催化剂等，沸腾床加氢催化剂也包括在内。聚合类催化剂是指催化剂以高度分散状态分散于物流中，密切接触而实现反应。其特点是催化剂无法回收，只能一次性消耗。这类催化剂如聚乙烯和聚丙烯催化剂等。

目前，我国炼油生产用催化剂 95% 以上已实现国产化。

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的不停进步。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 经济有效地完成了重油轻质化，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%。由于欧共体国家加工减压渣油多采用减黏裂化，这两项的比例稍低，但也分别占到 60% 和 75%。图 1-1 是 21 世纪初美国 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。但是, 把润滑油生产列入不使用催化剂行列, 已不太确切, 因为近年来润滑油加氢降凝、脱酸和加氢处理工艺装置发展很快, 大有代替传统的溶剂精制和白土过滤工艺的趋势, 进而减少润滑油生产过程中的污染和提高产品质量。

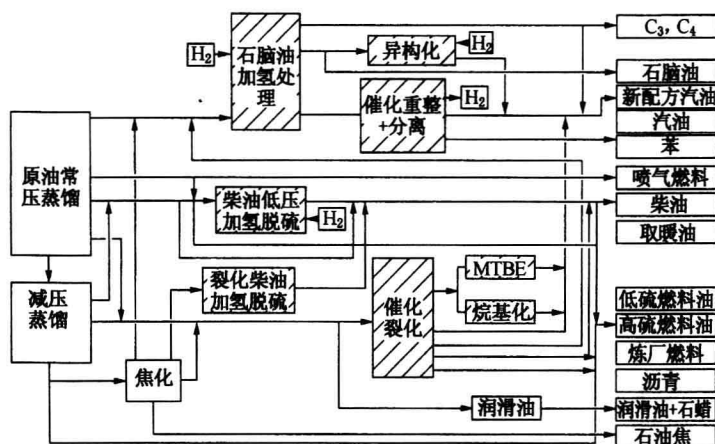


图 1-1 21 世纪初期美国 FCC 型炼油厂的加工流程

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 40% 以上。

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 1-2 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	减粘裂化	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			

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 年	291634	100	9.6	18.0	15.6	45.4	4.7	83.7
1995 年	372258	100	9.5	17.1	14.6	44.7	4.6	81.0
2000 年	406258	100	9.3	16.9	16.9	45.0	5.2	84.0
2005 年	410270	100	9.7	17.5	17.5	49.2	5.6	89.8

二、催化剂在生产成本中占据重要地位

炼油催化剂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 200 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。过程的每立方米进料氢耗量为 182 立方米（标准状态）。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。

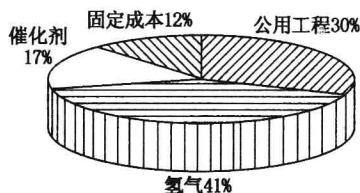


图 1-2 加工费的组成及比例

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。因此，各国对催化剂的研制和使用都十分重视。

三、生产清洁燃料更需要催化剂

随着燃料油品质量的不断提高，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。