

催化裂化工艺与工程

陈俊武 曹汉昌 主编



中国石化出版社

催化裂化工艺与工程

陈俊武 曹汉昌 主编

——中国石化出版社——

内 容 简 介

本书由多位炼油专家撰写而成,系统总结了世界范围内催化裂化技术的发展,也注意介绍我国催化裂化技术的工业实践和我国学者的贡献。内容包括催化裂化发展历史、催化裂化化学、裂化催化剂、催化裂化原料和产品、气固流态化、操作变量与热平衡、裂化反应工程和结焦催化剂的再生,对催化裂化装置内部的节能与用能、环境保护、技术经济以及催化裂化装置在炼油厂的作用也作了简要介绍。

本书内容新颖,叙述系统,学术性和实用性强,是一本具有一定理论水平的专著。主要读者对象是从事炼油行业的广大科技工作者,包括教育、科研、设计、基建和生产等方面的专业人员以及大专院校学生。

· 图书在版编目(CIP)数据

催化裂化工艺与工程/陈俊武,曹汉昌主编.-北京:
中国石化出版社,1995
ISBN 7-80043-537-7

I. 催…
II. ①陈… ②曹…
III. 石油炼制-催化裂化-生产工艺
IV. TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 07402 号

中国石化出版社出版发行
(北京朝阳区太阳宫路甲 1 号 邮政编码 100029)

中国标准出版社激光照排中心排版

中国纺织出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

★

787×1092 毫米 16 开本 65 1/2 印张 1750 千字 印 1—4000

1995 年 2 月北京第 1 版 1995 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-80043-537-7/TE·067 定价:120.00 元

《催化裂化工艺与工程》主编及作者

主 编

陈俊武 曹汉昌

作 者

陈俊武	曹汉昌	陈祖庇	沙颖逊
刘太极	李再婷	邓先梁	贾宽和
	朱惟雄	林楚峤	

序 言

催化裂化是一项重要的炼油工艺,其总加工能力已列各种转化工艺的前茅,其技术复杂程度也位居各类炼油工艺首位,因而催化裂化装置在炼油工业中占有举足轻重的地位。

经历了 50 余年的发展,越过了若干个具有历史意义的里程碑,迄今催化裂化工艺和工程已积累了一套比较完整的技术和比较成熟的经验,并且仍在继续发展。近年来在相关的技术交流会上和公开出版刊物以及内部出版物上发表的有关催化裂化工艺、工程和催化剂方面的文章达数百篇,公布的专利文献也在百项以上,丰富和充实了人类的知识宝库并为社会创造了巨大财富。然而令人不无遗憾的是国内外公开出版的关于催化裂化工艺和工程的专著却寥若晨星,而且在论述的广度和深度上也存在这样或那样的不足之处,难以满足从事催化裂化专业的科技人员的需要。

我国开发催化裂化技术落后于先进国家 20 余年,但已有了 30 年的历史,在前石油工业部和现在的中国石油化工总公司的得力领导下,奋起直追,目前在装置总加工能力上已跃居世界第二位,在科研、生产、设备和催化剂制造的技术方面取得了长足的进步。为了和已有的地位相适应,出版一部专著是十分必要的,这就形成了编著本书的契机。

本书旨在为从事催化裂化科研开发、工程设计和工业生产的中、高级科技人员在加工工艺和化学工程方面提供有益的资料,给予正确的引导,帮助树立明确的概念和掌握系统的知识。本书的特点是:①系统性——对石油化学、炼制工艺、反应工程、流态化工程、催化剂研制和应用工程等方面,从历史发展到今后的展望进行了全面的阐述;②新颖性——尽可能从文献报道中提供最新信息并展示工艺、工程、催化剂、原料和产品的发展趋势;③学术性——对不同工艺的优缺点尽可能公正地对比,对不同学者的学术观点和成果尽可能做出客观的介绍、进行必要的评论和指出待解决的问题,与此同时启发读者的思路;④实用性——努力做到理论与实践并重,列举代表性的工业数据,展示适用的关联式,争取用已知理论解释工业实践中的问题,力求更好地体现技术与经济的结合,对重要课题做出技术经济评价。此外,本书一方面充分反映国外的技术发展,另一方面注意报道我国的工业实践和我国学者的贡献。

但是应该指出:按照编者的意图,本书既不是科学普及读物,又不是纯信息性的文献汇编,更不是纯应用型的工具书或手册。它略去了繁冗的计算公式、图表和计算机软件程序,也不包括与其他炼油工艺具有共性的化学工艺和化学工程的内容,因此就整个催化裂化装置而言,本书内容是不够完整的,但就催化裂化工艺的核心——反应-再生部分和催化剂而论,本书在选材上力求完善和翔实。

第一章对催化裂化的发展过程和催化裂化工业装置做了综合介绍。它既包括了装置内部的用能与节能、环境保护和技术经济等内容,也包括了在炼油厂中与催化裂化有关的上、下游工艺装置的介绍以及产品应用中的环境保护内容。

第二章从化学角度对催化裂化过程中涉及的纯烃、馏分油和渣油的化学反应机理、化学动力学、催化剂的表面酸性和晶胞结构与催化活性和选择性的关系作了系统的描述。

第三章全面论述了催化裂化催化剂的研究开发、配方设计和工业制造的基本知识,介绍了催化剂的性能评价、使用中的失活与活性平衡、粉碎和粒度平衡等应用工程学的内容,最后叙

述了各种助剂以及催化剂和助剂的使用设施。

第四章从油品性质角度分别叙述了催化裂化的原料油和各种产品,并介绍了原料的性质参数对催化裂化反应性能、产品产率和产品性质的影响。

第五章属于流态化工程范畴。其特点是密切结合催化剂的性质以及反应-再生部分的操作条件,按照流态化工程的内容系统地展开,并着重讨论了实验室研究成果和工业实践的对比。本章对我国学者的工作给以足够的重视。在催化裂化中具有重要意义的气-固分离技术列为本章中的一节。

第六章分别阐述了装置内反应与再生间的热量平衡,各种操作参数(变量)对转化率、产品分布和产品质量的影响以及操作变量间的相互关系,最后列出了以我国为主的 18 套代表性工业数据。

第七章首先从裂化反应和生焦反应的宏观化学动力学出发,介绍了有关数学模型及其应用情况,继而从裂化反应工艺与工程角度论述了反应器的物料衡算、反应热及反应器各部分的设备结构对气-固接触效率、气-固分离效率和汽提效率等方面的影响。

第八章的前半部分从烧焦的反应工程学角度叙述了结焦催化剂的单一颗粒烧焦模型、烧焦反应动力学和流化床烧焦数学模型,后半部分则叙述了工业应用的各种再生工艺以及再生器的设备结构特点。本章对我国在再生技术上的贡献作了介绍。

各章末均有所引用的文献目录,有些章还附有符号表。书末附有与催化裂化有关的英语略语词汇和本书中的主题词索引。

由于作者的业务水平和工作质量尚有不足之处,本书在文字论述、文字风格和图表公式等方面会有遗漏、错误或不妥之处,敬请读者们审阅指正!

陈俊武 曹汉昌

1993 年 8 月于洛阳

目 录

序言

第一章 绪论	1
第一节 催化裂化的发展史	1
一、流化催化裂化的诞生	1
二、流化催化裂化的发展	7
三、催化剂	23
第二节 催化裂化装置的组成	29
一、反应-再生部分	29
二、产品分馏及原料预热部分	30
三、常压蒸馏-催化裂化联合工艺	35
四、吸收稳定部分	36
五、催化裂化装置规模	38
第三节 催化裂化在炼油工艺中的 地位和作用	43
一、主要产品的地位	43
二、催化裂化的上游工艺	48
三、催化裂化型炼油厂	56
四、催化裂化的下游工艺	61
第四节 能量消耗及节能	65
一、概述	65
二、装置用能特点及用能过程剖析	66
三、典型装置能耗分析	70
四、装置用能评价	77
五、合理用能的若干问题	78
六、能量回收设备	80
第五节 环境保护	83
一、大气污染的防治	84
二、水污染的防治	87
三、产品应用中的环境保护	92
第六节 技术经济	95
一、工业装置的建设费用	95
二、加工费用和经济效益	97

三、掺炼渣油的技术经济	100
四、原料油预处理的技术经济	101
五、产品改质的技术经济	105
六、装置内部的技术经济	105
参考文献	107
第二章 催化裂化的化学	112
第一节 催化裂化的化学反应	112
一、催化反应	112
二、非催化反应	114
第二节 催化裂化理论	115
一、正碳离子的性质及其形成机理	116
二、正碳离子的反应	117
三、正碳离子理论的应用	123
第三节 热力学	125
一、平衡时基本上进行完全的反应	125
二、平衡时进行不完全的反应	126
三、不能有效发生的反应	127
第四节 纯烃的催化裂化	127
一、烷烃	128
二、烯烃	129
三、环烷	130
四、芳烃	133
五、不同烃类裂化反应的比较	135
第五节 馏分油的催化裂化	137
一、不同烃类组成馏分油的催化裂化	137
二、馏分油裂化的一次反应及二次反应	138
三、几种主要的二次反应	140
第六节 渣油的催化裂化	146

一、沥青质与胶质的裂化·····	146	二、平衡粒径分布·····	298
二、渣油中杂质对反应的影响·····	150	第七节 裂化催化剂助剂·····	301
第七节 催化剂表面酸性与催化活性 的关系·····	152	一、CO 助燃剂·····	301
一、质子酸与非质子酸·····	152	二、辛烷值助剂·····	305
二、催化剂酸性与活性的关系·····	153	三、金属钝化剂·····	312
三、质子酸与非质子酸对馏分油催化 裂化的影响·····	154	四、钒捕集剂·····	315
第八节 扩散限制与择形催化·····	157	五、SO _x 转移助剂·····	316
一、扩散限制·····	157	六、其他助剂·····	319
二、择形催化·····	158	第八节 催化剂和助剂的使用设施 ·····	321
参考文献·····	165	一、催化剂的储存和装卸·····	321
第三章 催化剂与助剂 ·····	168	二、助剂的加剂设施·····	323
第一节 催化剂的研究及开发·····	168	三、系统催化剂的置换·····	324
一、沸石·····	168	四、平衡催化剂和废催化剂的处置·····	325
二、Y 型沸石的改性·····	179	参考文献·····	329
三、超稳 Y 型沸石的基本性质·····	189	第四章 原料和产品 ·····	336
四、催化剂的基质·····	198	第一节 原料的来源·····	336
五、全白土型催化剂·····	204	一、催化裂化过程对原料的要求·····	336
第二节 催化剂的配方设计·····	208	二、原料的来源·····	338
一、重油催化裂化催化剂·····	208	第二节 原料的特性·····	345
二、生产高辛烷值汽油的催化剂·····	213	一、馏程、密度和特性因数·····	345
三、提高轻质油收率的催化剂·····	217	二、族组成·····	346
四、增产液化石油气的催化剂·····	219	三、结构参数·····	349
五、生产新配方汽油的催化剂·····	225	四、氢含量·····	356
第三节 工业裂化催化剂·····	229	五、残炭·····	360
一、几种代表性的工业裂化催化剂 ·····	229	六、非烃化合物·····	362
二、几种典型的生产流程及工艺·····	237	第三节 原料性质对催化裂化的影响 ·····	364
三、工业平衡催化剂的性质·····	241	一、特性因数·····	364
第四节 裂化催化剂的分析评价·····	244	二、分子量、平均沸点和馏程·····	365
一、化学及物理性质分析·····	244	三、芳碳·····	365
二、性能评价·····	249	四、族组成·····	367
第五节 催化剂的失活和活性平衡·····	261	五、硫含量·····	369
一、催化剂的失活·····	261	六、氮含量·····	373
二、水热稳定性·····	264	七、氢含量·····	374
三、金属中毒失活·····	269	八、原料性质变化的灵敏度·····	384
四、工业装置的活性平衡·····	283	第四节 产品·····	387
第六节 催化剂的粉碎和粒度平衡·····	295	一、气体·····	387
一、强度、磨蚀与粉碎·····	295	二、汽油·····	389

三、轻循环油(轻柴油).....	403	第七节 立管输送——固体颗粒向下 流动	573
四、回炼油(重循环油).....	408	一、流动区域的划分.....	574
五、澄清油.....	410	二、压力降.....	577
参考文献	412	三、工业立管.....	580
第五章 流态化与气-固分离	414	四、汽提段.....	587
第一节 气-固流态化概述	414	五、催化剂输送类型.....	590
一、在气-固流态化过程中颗粒的物理 特性与分类.....	414	六、催化剂流动的稳定性.....	594
二、气-固流态化域及域图	427	第八节 输送床和提升管	598
三、A 类颗粒流态化域转变速度的 关联式.....	435	一、稀相垂直气体输送系统流型.....	598
四、不同流态化域的流态化行为.....	441	二、稀相垂直输送.....	599
五、操作变量温度、压力及设备尺寸 对流态化的影响.....	447	三、垂直输送系统压降.....	607
第二节 散式流化床与鼓泡床和湍动床	451	四、稀相水平输送.....	612
一、散式流化床.....	451	五、稀相输送适宜速度的选择.....	614
二、鼓泡床与湍动床.....	454	六、密相提升管.....	615
第三节 颗粒夹带和扬析	492	第九节 反应器-再生器间的压力平衡	615
一、颗粒夹带机理和影响夹带的因素	493	一、概述.....	615
二、输送分离高度 TDH	497	二、由待生和再生催化剂线路分别计 算系统压力平衡法.....	617
三、气相饱和夹带量.....	499	三、循环回路压力平衡法.....	623
四、扬析和夹带率.....	502	第十节 气固分离	624
第四节 快速床	512	一、惯性分离器.....	624
一、快速床的流态化特性.....	513	二、旋风分离器.....	626
二、快速床流动模型.....	523	三、烟气除尘旋风分离器.....	637
第五节 流化床传热	545	符号表	641
一、颗粒与气相传热.....	546	参考文献	650
二、散式流化床内气体颗粒间传热	547	第六章 操作变量与热平衡	657
三、鼓泡床与器壁传热.....	547	第一节 裂化和再生反应的热平衡 ...	657
四、快速床的传热.....	553	一、基本热平衡.....	657
五、气动输送与壁面传热.....	557	二、影响热平衡的变量.....	661
第六节 流化床传质	558	三、热平衡操作区.....	663
一、流体与固体颗粒间传质与传热的 类比律.....	558	第二节 关键操作变量对转化率和产 品分布的影响	665
二、散式流化床传质.....	559	一、独立变量.....	665
三、鼓泡床与湍动床的传质.....	560	二、非独立变量.....	685
四、快速床传质.....	571	第三节 操作变量对汽油、轻柴油的 产率与质量的影响	695
		一、操作变量影响汽油产率和辛 烷值.....	695

二、操作变量影响柴油的产率和性质	700	暂时失活	783
第四节 操作变量的相互关联	702	一、裂化催化剂上焦炭的结构分布和 分类.....	783
一、催化裂化的操作“窗”.....	702	二、生焦动力学.....	792
二、利用简化热平衡方程关联操作 变量.....	703	三、结焦失活动力学.....	795
第五节 催化裂化工业装置的操作数据	707	四、碱氮化合物对失活的影响.....	807
参考文献	718	第六节 催化裂化装置的优化和控制.....	813
第七章 裂化反应工程	719	一、催化裂化装置的优化.....	814
第一节 催化裂化反应数学模型的特点	719	二、催化裂化装置的控制.....	817
一、各类烃化合物的裂化反应动力学特征	719	三、催化裂化装置的稳定性分析.....	823
二、催化裂化反应数学模型的特点	721	第七节 反应器的有关工艺和工程问题	828
第二节 反应动力学的早期研究工作	724	一、工艺方案和物料平衡.....	828
一、Blanding 方程	724	二、热效应和温度分布.....	837
二、Blanding 方程在工程中的应用	727	三、提升管反应器.....	846
三、其它有关的研究.....	731	四、热裂化反应及其影响.....	864
第三节 近代关联模型的开发和应用	732	五、汽提段的效率.....	869
一、关联模型的基本形式.....	732	六、下行管式反应器.....	874
二、ESSO 关联模型的改进	739	参考文献	876
三、Amoco 关联模型	741	第八章 结焦催化剂的再生	884
四、Profimatics 关联模型	744	第一节 结焦催化剂颗粒的再生模型	884
五、产率关联曲线.....	746	一、气体-颗粒反应的一般模型	884
六、我国关联模型的开发和应用.....	747	二、催化剂颗粒的烧焦炭模型.....	887
第四节 集总动力学的研究和有关模型	751	三、效率因子、Thiele 模数和 Weisz 模数.....	893
一、集总动力学基本理论概述.....	751	第二节 催化剂再生动力学	897
二、三集总动力学模型的开发.....	754	一、焦炭燃烧的化学反应.....	897
三、六集总动力学模型的研究.....	765	二、焦炭中碳的燃烧动力学和机理	897
四、十集总动力学模型的开发.....	768	三、催化剂上碳燃烧的研究情况简述	900
五、十一集总动力学模型的开发.....	774	四、金属对烧碳速度的影响.....	907
六、十三集总动力学模型简介.....	781	五、焦炭中氢的燃烧.....	908
七、结构转化模型的研究.....	782	六、焦炭中硫的燃烧.....	909
第五节 生焦动力学和裂化催化剂的		七、烧焦中一氧化碳的生成和一氧化 碳的均相氧化.....	910
		八、一氧化碳非均相催化氧化.....	914
		九、烧焦动力学小结.....	916

第一章 绪 论

第一节 催化裂化的发展史

一、流化催化裂化的诞生

在热裂化技术开发之前,汽油的生产主要采用原油蒸馏的方法,当时汽油的产率还不到原油的 20%,辛烷值也只有 50 左右^[1]。随着 1913 年第一套热裂化工业装置的投产,1925 年开始广泛使用四乙基铅,以及 1930 年石脑油热重整技术的使用,使汽油产率在 1936 年急剧上升,汽油 RON 也上升到 71~79^[2~4]。即使如此,仍然满足不了市场上对汽油数量和质量的需要,因而迫使人们另辟新径增产汽油。

催化裂化的研究可追溯到 19 世纪 90 年代,当时 Gulf 石油公司的炼油界先驱者 McAfee 在实验室发现采用三氯化铝作催化剂可以促进裂化反应,从而提高汽油产率,但一直到 20 多年后这一过程才被人们所认识,因而 Gulf 石油公司 1915 年建立了第一套工业化装置,并操作了 14 年。这一过程是在馏分油中掺 5~10% 的无水三氯化铝,在常压、温度 260~290℃ 的条件下进行间断蒸馏。可能由于催化剂昂贵以及回收困难等原因而没有在工业上广泛采用^[5]。

采用固体酸性催化剂的 Houdry 催化裂化工艺的开发是炼油技术中的一个空前的成就。E. Houdry 原是一位法国机械工程师,早在 1920 年就与法国药剂师 A. Prudhomme 共同研究用煤气制造合成燃料,但在法国未得到支持(与此同时,德国开发成功,并且定名为 Fisher-Tropsch 过程),因而在 1927 年他们开始转向研究催化裂化。经过上百种催化剂筛选,Houdry 选定酸性白土作催化剂,并采用空气烧掉催化剂上焦炭的方法,这一成果很快引起一些大的石油公司的注意。当时美国 Vacuum 石油公司(即后来的 Mobil 石油公司)将 Houdry 请到美国,组建了 HPC 公司(Houdry Process Co.),并于 1931 年在 Paulsboro 炼厂建成 3500 t/a 的中型装置,同年就开始试验,并取得了工业化数据^[6]。

1936 年 4 月 6 日,第一套 100 kt/a 的催化裂化工业装置在 Paulsboro 开始运转,这是具有历史意义的事件。这套由 Cross 热裂化装置改建的装置,由三个水冷式固定床反应器组成,轮换操作,所需要的阀门切换由人工操作。继第一套固定床催化裂化装置之后,很快又实现了许多技术革新。Socony-Vacuum 石油公司开发了熔盐冷却裂化装置,并与 HPC 公司一起完善了这一复杂的固定床过程。

当 1938 年公布这一工艺过程时,另外两套工业化装置已投入运转。一套是 Sun 石油公司在 Marcus 的 Hook 炼油厂,它是装有电动阀和自动切换定时器的 600 kt/a 的装置。另一套 150 kt/a 装置在 Socony-Vacuum 石油公司的 Naples(意大利)炼油厂运行。与此同时,Socony 石油公司另有 8 套正在建设中,投资 4 千万美元。还向其它公司转让专利,到 1940 年,已有 14 套装置,合计生产能力为 7.0 Mt/a^[8]。

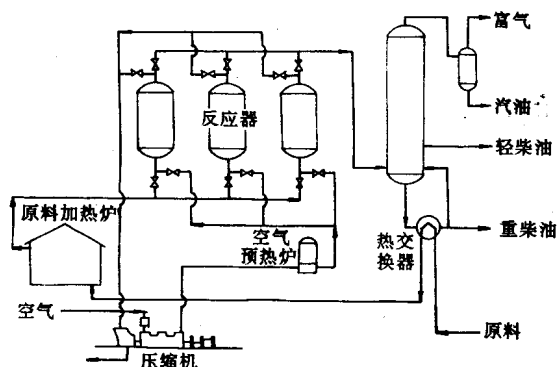


图 1-1 早期的 Houdry 装置原则流程图

固定床催化裂化装置所生产的汽油辛烷值较高,即使生产辛烷值为 100 的航空汽油,其所需的调合烷基化油和四乙基铅量也较少。第二次世界大战初期盟军能得到大批高质量的航空汽油,对取得战争的胜利具有相当大的贡献。

固定床催化裂化装置的原则流程见图 1-1^[6~8]。小球状或片状催化剂预先放在反应器内,预热至 400℃ 左右的原料进入反应器内反应,通常只经过几分钟到十几分钟,催化剂的活性因表面积炭而下降,这时停止进料,用水蒸气吹扫后,通入空气进行再生。因此,

单个反应器是间断操作,操作循环时间见表 1-1,用电动阀自动控制。为了反应时供热及在再生时取热,在 3.3 m 的反应器内装有 700~800 根小管(包括套管,外管 50~60 mm,内管 25~30 mm),管内循环一种熔盐作热载体,熔盐的成分一般由 40%NaNO₂、7%NaNO₃ 及 53%KNO₃ 组成^[6~8]。反应器及反应器管束断面见图 1-2、1-3。

表 1-1 固定床反应器典型操作循环时间

操 作	时 间, s	操 作	时 间, s
打开油进出口阀	12	再生	608
反应	608	关空气阀和吹扫	14
关油进出口阀和吹扫	20	开空气放空阀	12
开油放空阀	14	放空	84
放空	226	关空气放空阀和吹扫	14
关油放空阀和吹扫	20	开油升压阀	12
开空气升压阀	12	升压	48
升压	76	合计	1800
开空气阀	20		

即使从当今工艺和设备技术观点来看, Houdry 反应器也是技术上的奇迹。许多很有天才的人开发了近 10 年才取得这一工艺过程上的重大突破。Houdry 固定床催化裂化过程虽然是炼油工艺的重大发展, 然而它存在一系列无法克服的缺点: 设备结构复杂, 操作繁琐, 控制困难。要克服固定床的缺点, 需要两项革新, 即催化剂在反应和再生操作之间循环和减小催化剂的粒径。第一项革新结果出现了移动床, 两项革新的结合得到了流化床。使裂化催化剂在反应器与再生器间移动, 而不是轮流切换进料和再生空气这一重要设想产生于 1935 年, 最后, 这一想法在移动床催化裂化装置中实现。为此利用了 Thermoform 再生炉(曾用于烧除在润滑油渗滤时沉积在白土上的焦炭的再生炉) 建立了连续裂化装置。第一套 25 kt/a 的半工业化提升斗式催化裂化装置于 1941 年在 Paulsboro 炼油厂运转, 取得了有用的工业数据。

最初的移动床催化裂化工业装置由 Socony Vacuum 石油公司建成, 并定名为 Thermoform Catalytic Cracking(TCC)。1943 年 Magnolia 石油公司在 Texas 的 Beaumont 炼厂投产了一套 TCC 装置, 处理量为 500 kt/a, 原则流程如图 1-4 所示。

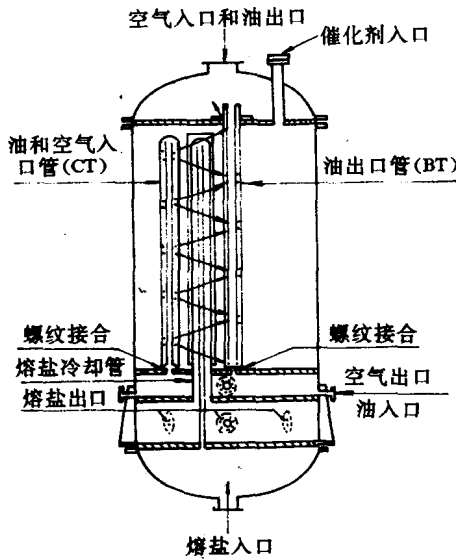


图 1-2 固定床反应器简图

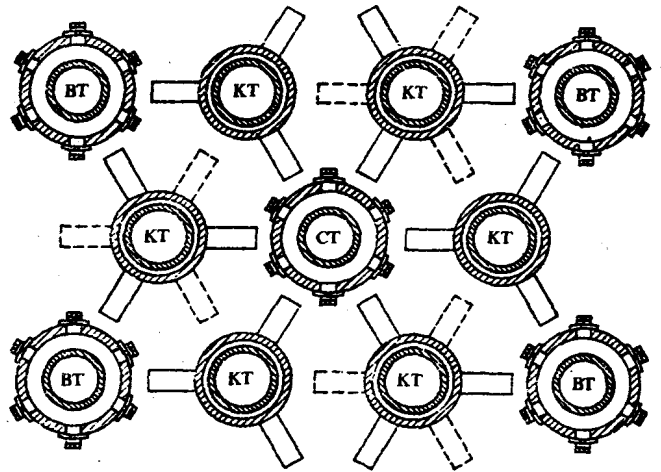


图 1-3 固定床反应器管束断面图

CT—油入口管;BT—油出口管;KT—冷却管

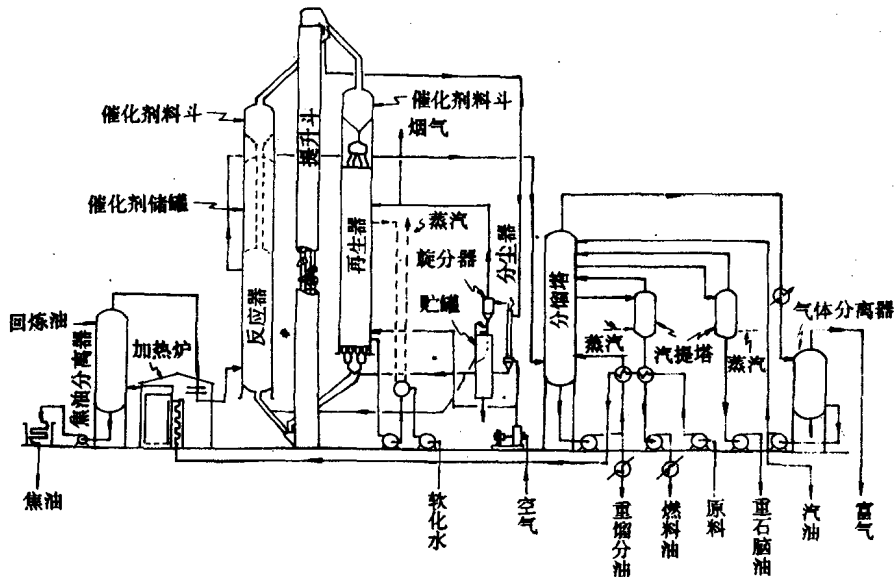


图 1-4 TCC 装置原则流程图

在 TCC 装置中,原料油进入反应器底部,与由反应器顶部进入的催化剂逆流接触,当催化剂移到反应器下部时,其表面上已沉积了一定量的焦炭,故由底部导出,用机械斗提升至再生器顶部,然后在再生器内向下移动进行再生。再生过的催化剂经另一组机械斗又提升至反应器顶部,反复循环。TCC 使用 $\phi 3 \sim 6 \text{ mm}$ 的小球催化剂。TCC 靠催化剂循环起到热载体的作用,因而反应器内可不设加热管。但在再生器内由于烧焦时放热量大,为了维持再生温度,因此还要分段装设取热盘管产生高压蒸汽带走剩余热量。

1944 年小球合成硅铝催化剂的开发是催化裂化过程的重大改进,但还存在机械斗式提升

的缺点,使剂油比只能保持在 1.5 左右,使 TCC 只能采用气相进料,难以与液相重质进料的流化催化裂化相竞争。

1948 年 HPC 公司开发了 Houdriflow 移动床催化裂化过程,并于 1950 年投产了第一套工业化装置,处理量 350 kt/a,位于 Toledo 炼油厂,属 Sun 石油公司。其主要特点是反应器放在再生器顶部,只要一套提升系统而且采用空气提升,如图 1-5 所示^[10]。

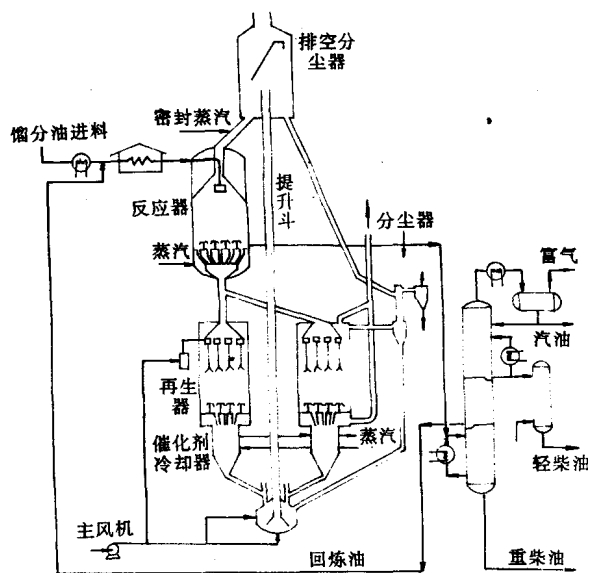


图 1-5 Houdriflow 移动床催化裂化装置原则流程图

在 Houdry Proces 公司开发空气提升管的同时期,Socony Vacuum 石油公司也开发了空气提升式 Thermoform 移动床催化裂化工艺,第一套工业装置于 1950 年在 Beaumont 炼油厂投产,处理量 750 kt/a。这两种工艺都能使剂油比达到 4^[8]。

TCC 与 Houdry 固定床相比有下列优点:

(1)在移动床系统中由于裂化和再生反应分别在不同的设备内进行,因而不要求再生器和反应器都承受苛刻的操作条件。

(2)再生时所放出的热量由装在再生器内的蒸汽盘管从循环催化剂中取走,而不需要复杂昂贵的熔盐系统和温度控制系统。

(3)催化剂置换简单。

(4)反应器和再生器的操作都是连续的,不需要象 Houdry 过程那样的复杂阀门、控制设备和安全系统。

(5)裂化产品的产率和质量不象固定床过程那样在每一循环中都发生变化,而是基本保持不变。

流化催化裂化的开发最初是从螺旋输送机输送粉剂这一重大开发项目开始的。粉剂的应用是发明流化催化裂化和各种流化床的关键。

1938 年 10 月,Standard Oil of New Jersey、Standard Oil of Indiana、M. W. Kellogg 和德国 I. G. Farben 等四家公司组织了催化研究协会(CRA),从事开发一项不会侵犯 Houdry 固定床催化裂化专利的工艺,Anglo-Iranian、Royal Dutch-Shell、Texas 和 UOP 等公司加入了这一协会,I. G. Farben 公司在 1940 年退出了这个协会。

二次世界大战开始后,为加速催化裂化的发展,以生产战时所需要的大量航空汽油和车用汽油,CRA 实施了由美国航空汽油咨询委员会批准的“41 号推荐书”,I 型流化催化裂化装置是该协会的第一个产物^[8,11]。

实际上早在这—协作开始之前,美国麻省理工学院的 W. K. Lewis 就提出“利用磨粉催化剂沉降分离的特性,采用一种密相流化床反应器”。根据这一意见,建立了一套磨粉催化剂的小型流化催化裂化实验装置和一套 5 kt/a 的中型装置进行实验。实验的结果是:可用密相流化床从密相底部抽出催化剂;可将液态而不是气态的油喷入循环催化剂;装置热量可以自己平

衡。Ⅱ型流化催化裂化装置就是按这一原则设计的,Ⅰ型装置和Ⅱ型装置的投产仅差两年^[9]。

Ⅰ型是流化催化裂化最初的一种类型,是并列式,如图 1-6 所示。第一套是 Standard (N. J.) 石油公司所建,位于 Baton Rouge 炼油厂。在第一套Ⅰ型装置设计的同时,在 Standard Oil of New Jersey 的 Bayway 炼油厂和 Humble 石油公司的 Baytown 炼油厂也在进行类似装置的设计。只有这三套装置是按Ⅰ型装置设计和建造的,而当时的其它装置均为Ⅱ型。第一套和第二套Ⅰ型装置在 1942 年投产,1943 年投产了第三套。

第一套Ⅰ型装置设计能力为 630 kt/a,在当时是一个大型装置,耗费了 6000t 钢材,128 km 管线,2 676 m³ 混凝土,203 套仪表和 63 台电动机,有 19 层楼高。汽油产率 43.6%(体),MON 为 79.2。其他主要参数见表 1-2,原则流程见图 1-6^[12,15]。

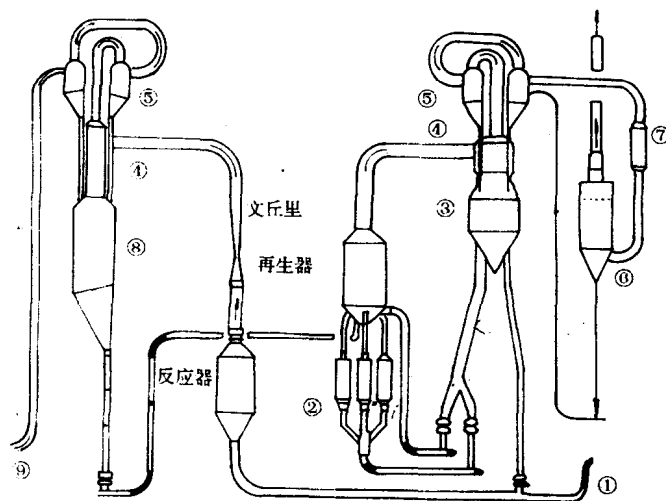


图 1-6 Ⅰ型流化催化裂化装置原则流程图

1—原料;2—热交换器;3—再生催化剂斗;4—一级旋风分离器;5—二级旋风分离器;
6—Cottrell 沉降器;7—烟气冷却器;8—待生催化剂斗;9—油气

表 1-2 第一套Ⅰ型装置的主要参数

主 要 参 数	反 应 器	再 生 器
直径,m	4.6	6.0
高度,m	8.5	11.3
操作温度,℃	488	566
气体流速,m/s		0.8
床层密度,kg/m ³	104	144
催化剂藏量,t	19	68
催化剂耗量,kg/m ³		1.37
待生催化剂含碳,%(重)		1.14
再生催化剂含碳,%(重)		0.5
催化剂平均粒径,μm		58
转化率,%(体)	53.5	
烧碳强度,kg/(t·h)		55

第二套 I 型装置处理量 $620 \text{ kt/a}^{[12]}$, 属于上流式, 分再生和反应两大部分。系统内所有循环催化剂都自下而上地通过反应器和再生器, 催化剂和反应油气或烟气一起从反应器或再生器顶部出来。I 型装置有很多缺点, 例如, 催化剂的输送管线过长, 压力降较大; 催化剂磨损严重, 损失较大; 装置过高, 达 60 m , 比较笨重; 操作弹性小, 只能加工轻质原料等。

由于 I 型装置有很多缺点, 只建成 3 套后就推出了 II 型装置(见图 1-7)。II 型的特点是反应器接近地面, 再生器位置高于反应器, 并用弯管与反应器相联。有一条粗的输送管线, 将再生后的催化剂和原料油送入反应器密相床层, 在系统内的几个点采用了滑阀。II 型属下流式, 与 I 型装置相比, 其主要改进有:

- (1) 催化剂由再生器和反应器下部引出, 简化了催化剂输送系统;
- (2) 反应器和再生器保持了密相床层;
- (3) 催化剂的输送由滑阀控制;
- (4) 装置的高度由 I 型的 60 m 降到 $50 \sim 55 \text{ m}$, 节省了钢材和投资。

第一套 II 型装置也由 Standard 石油公司建在 Baton Rouge 炼油厂, 于 1944 年投产。II 型陆续建成了 31 套^[8,11]。

Standard(N. J) 石油公司在总结 II 型装置优缺点的基础上, 率先成功地设计了 III 型装置(见图 1-8)。III 型仍为并列式, 第一套于 1947 年投产。其特点有^[16]:

(1) 再生器的操作压力比 I 型装置和 II 型装置高。I、II 型再生器的操作压力为 $0.015 \sim 0.03 \text{ MPa}$ (表), 因此为了防止油气倒窜, 再生器位置就要比反应器高得多, 才能保证再生器立管有足够的压头(立管长 $23 \sim 25 \text{ m}$)。在 III 型装置设计中, 自动控制和滑阀结构都有较大的改进, 可提高再生器的操作压力, 使其和反应器的操作压力相近。这样两器就可以并列地放置在高度差不多相同的位置上。因此, III 型的高度就由 II 型的 $50 \sim 55 \text{ m}$, 降低到 $37 \sim 40 \text{ m}$ 。这不仅可节约钢材, 而且也给操作和检修带来方便。

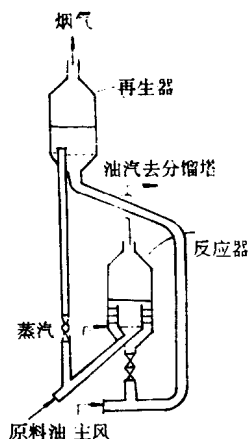


图 1-7 II 型流化催化裂化装置原则流程图

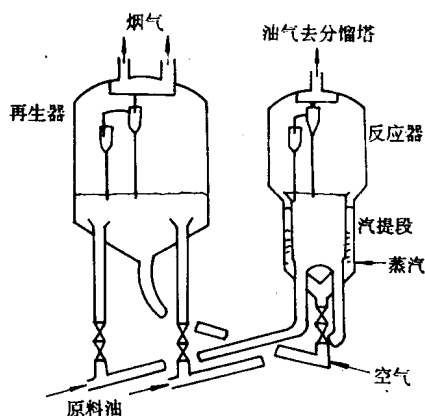


图 1-8 III 型流化催化裂化装置原则流程图

(2) 两器内的旋风分离器, 由 II 型的一级改为二级。同时, 由于采用了微球催化剂, 旋风分离器的效率大大提高, 取消了电除尘器。

III 型建成的套数较多, 1967 年在美国 Baytown 炼油厂建成的单套处理能力为 6 Mt/a 的 III 型装置, 仍然是目前世界上最大的流化催化裂化装置之一。其反应器直径为 13.7 m , 再生器