

胜利炼油厂编
华东石油学院

石油催化裂化

燃料化学工业出版社

m

内 容 提 要

本书简明、扼要的介绍了石油催化裂化基本知识。全书共分八章，阐述了催化裂化化学反应规律、基本原理、催化剂以及工艺流程和操作。对生产航空汽油的基本知识也作了介绍。

本书从现场需要出发，还收集了一些生产数据和经验，内容较实际。可供石油炼厂催化裂化工人使用，也可供炼厂技术人员和石油院校师生参考。

石 油 催 化 裂 化

(只限国内发行)

胜 利 炼 油 厂 编
华 东 石 油 学 院

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

北京印刷八厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $3^9/_{16}$

字数 74 千字 印数 1—15,200

1973年5月第1版 1973年5月第1次印刷

* * *

书号 15063·内548(油-12) 定价 0.29 元

毛主席语录

为什么人的問題，是一个根本的問題，原則的問題。

我們的文艺，既然基本上是为工农兵，那末所謂普及，也就是向工农兵普及，所謂提高，也就是从工农兵提高。

我們能够学会我們原来不懂的东西。我們不但善于破坏一个旧世界，我們还将善于建設一个新世界。

我們的方針要放在什么基点上？放在自己力量的基点上，叫做自力更生。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

前 言

解放前,由于三座大山的压迫,我国石油工业十分落后。解放后,炼油工业虽然有了很大发展,但是直至1958年以前,原油二次加工的主要手段仍然是三十年代水平的热裂化过程。

1958年,在兰州炼油厂建立起第一套移动床催化裂化装置,第一次生产出高辛烷值的车用汽油和航空汽油。但是当时所用的催化剂仍然依赖进口。

1960年以后,英雄的大庆人在毛主席的自力更生思想指引下,开发了第一流的大庆油田。随着大庆油田的开发,炼油工业也突飞猛进,从而永远结束了我国使用洋油的时代。

1965年,我国自己设计、自己制造设备、自己施工投产的第一套Ⅳ型流化催化裂化装置在石油二厂投产,打破了美帝国主义对流化催化裂化技术的垄断。在建设第一套Ⅳ型流化催化裂化装置时,我国的工人阶级发扬高度的革命精神,攻克了一个个技术难关。保证了新装置迅速投产。

为了抵制社会帝国主义和其他帝国主义国家对我们的封锁,我国的炼油工人自力更生发展催化剂制造工业。在短短的几年中,生产出了供移动床用的小球硅铝催化剂,又生产出了供流化床用的微球硅铝催化剂,不仅保证了国内的需要,而且还向友好国家出口。目前,新型的分子筛硅铝催化剂也正在试制中。

在第一套Ⅳ型流化催化裂化装置投产后的几年里,相继又有好几套投产。新投产的装置不仅在处理能力上扩大了,

而且采用了管道反应器，四器（一个再生器与三个反应器）联合流化等新技术。在建设、投产及运转中也积累了较丰富的经验，有许多创造。由于催化裂化生产的产品不断增加，我国使用的汽油的辛烷值水平提高了一大步。同时也由于催化裂化生产大量高质量的气体烃类，大大促进了我国的有机合成工业的发展，一个个新型的石油—化工联合企业正在我国各地相继建立。

展望宏伟的第四个五年计划，在毛主席提出的“**鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义**”总路线的指引下，我国的石油产品产量将飞速地增长，新的大型现代炼油——化工综合利用厂将在全国如雨后春笋般地矗立起来，催化裂化的生产能力和生产技术必然也随着极为迅速地发展。

为了适应这一新形势，在工人同志的带动和直接参加下，我们编写了“石油催化裂化”一书。本书的内容主要是根据操作人员讨论的要求来编写的，由于考虑到生产航空汽油是催化裂化的一个重要方面，因此专列一章介绍有关生产航空汽油的基本知识。

在编写中，由于我们马列主义、毛泽东思想学得还不够好，实践经验与理论知识都很浅薄，因此难免有很多缺点和错误，诚恳地希望读者提出批评和宝贵意见，以便进一步修改。

目 录

前言

第一章 概述	1
第二章 催化裂化的化学反应	5
第一节 单体烃在催化裂化催化剂上的化学反应	5
第二节 石油馏分在催化裂化催化剂上的化学反应	8
第三节 掌握烃类催化裂化反应规律的实际意义	12
第三章 催化裂化催化剂	15
第一节 催化裂化催化剂的组成和结构	16
第二节 硅铝催化剂的使用性能	17
第三节 硅铝催化剂的重金属污染	20
第四节 分子筛催化剂	22
第四章 催化裂化操作因素分析	25
第一节 名词解释	25
第二节 催化裂化反应操作因素分析	28
第三节 催化剂再生操作因素分析	36
第四节 操作因素综合分析举例	39
第五章 固体流化基本原理	42
第一节 流化床的形成	42
第二节 密相输送基本原理	44
第三节 流化床反应器的特点	46
第四节 流化床反应器的改进	49
第六章 催化裂化装置的工艺流程及操作	53
第一节 催化裂化装置工艺流程	53
第二节 催化裂化装置的平稳操作及特殊事故	58

第三节	催化裂化反应器的主要型式	65
第七章	航空汽油的生产	70
第一节	航空汽油的规格要求	70
第二节	移动床催化裂化生产基础油	77
第三节	流化床催化裂化生产基础油	80
第四节	航空汽油的调合	90
第八章	反应器-再生器工艺核算	92

第一章 概 述

催化裂化过程主要是满足国防和国民经济对高辛烷值汽油要求的一种炼油过程，同时也是生产有机合成原料的一种重要生产过程。它是目前原油二次加工过程中最重要的一种。通常是以重质馏分油^①——例如减压馏分、焦化柴油及蜡油等为原料。它的主要产品是辛烷值在70以上的车用汽油以及有机合成的重要原料——含烯烃较多的碳氢化合物气体。在生产航空汽油基础油（航空汽油的基本组分）时，则多以直馏轻柴油为原料。在以重质馏分为原料时，还可以同时生产一部分轻柴油和燃料油。

催化裂化在催化剂上进行，一般反应温度在450~500℃，反应压力为1~2公斤/厘米²（绝对压力）。在裂化反应过程中，除生成气体和油以外，还生成一部分焦炭沉积在催化剂表面上。在很短的时间内（例如几分钟到十几分钟），催化剂的活性就由于表面上的炭沉积增加而大大下降。这时，必须停止反应，转用空气烧去积炭以恢复催化剂的活性。这一烧去焦炭的过程称为“再生”。催化裂化反应是吸热反应，因此在反应时需要供给热量；催化剂再生反应是强放热反应，因此在再生时又必须取走巨大的热量，否则就会引起温度升高过多而烧坏催化剂及设备。由此可见，一方面是必须周期性地反应和再生，另一方面又需周期性地由吸热转为放

① 在一些催化裂化技术资料中，常用“瓦斯油”这一名词。瓦斯油是对从柴油馏分到最重的减压馏分油中各种馏分油的泛称，沒有一定的规格。有时则按其沸程高低区分为重瓦斯油和轻瓦斯油。

热。如何解决这个矛盾就成为催化裂化工业装置发展的基本推动力。

工业上采用催化裂化过程始于1936年。在三十多年的发展中，出现过几十种型式的工业装置，其中目前还广为使用的就有近十种。根据解决反应-再生这个矛盾的基本方式不同，可以把现有的工业催化裂化装置区分为三大类：固定床、移动床和流化床。图 1 列出它们的原理流程。

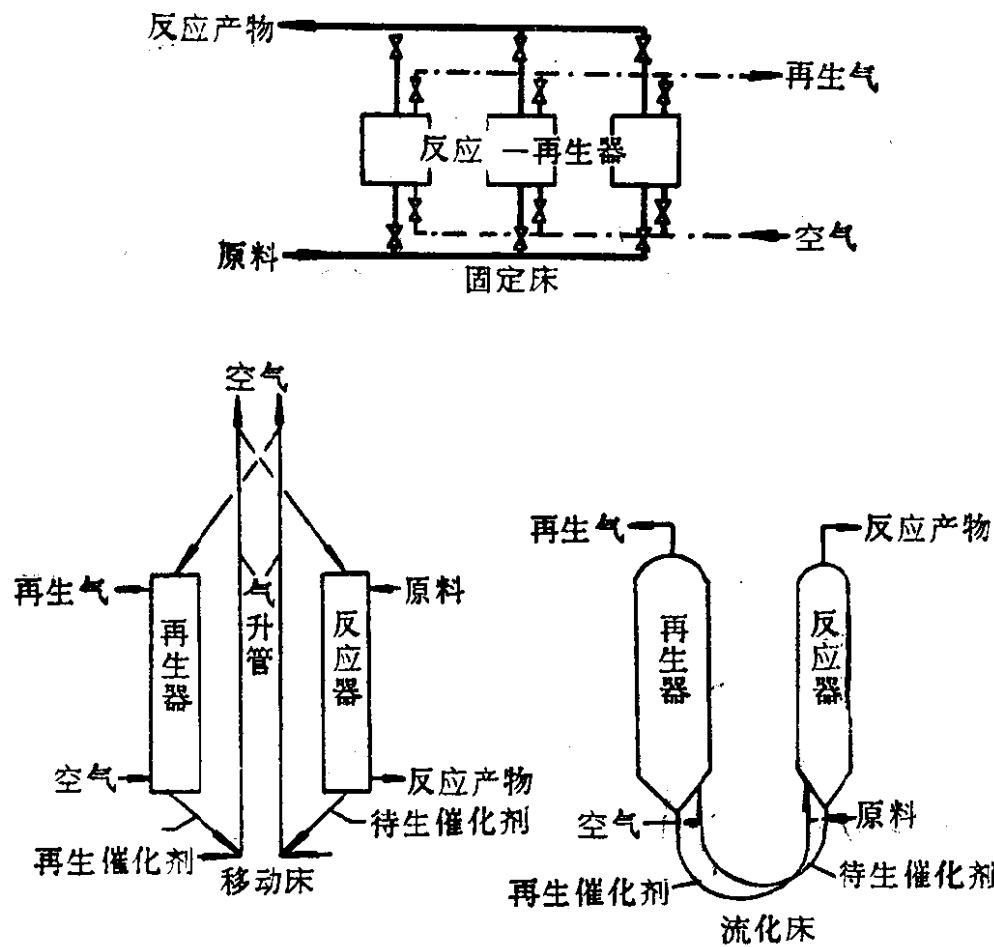


图 1 催化裂化反应-再生系统原理流程

在固定床催化裂化装置中，催化剂为小球状或片状，预先放在反应器内。预热过的原料进入反应器内反应，通常只经过几分钟到十几分钟，催化剂表面就因焦炭沉积而使活性

下降，这时，停止进料，通入空气进行再生。因此，在反应器内是经常周期性地反应和再生。为了使整个装置能连续生产，用好几个反应器组成一组，轮流地进行反应和再生。为了在反应时供给热量以维持一定的反应温度以及在再生时取走烧焦炭所放出的巨大热量，在反应器内部装有许多套管，在套管中循环一种融盐。融盐的成分是 NaNO_2 40%， NaNO_3 7%， KNO_3 53%。

固定床催化裂化的设备结构复杂，消耗钢材多，操作麻烦。因此，除了有少数过去留下的老装置外，在炼油工业中已被淘汰，只是在试验研究中还有应用。

在移动床催化裂化装置中，原料油与催化剂同时进入反应器，他们互相接触，一面反应，一面向下移动。到反应器的下部时，催化剂表面上已沉积一定量的焦炭，于是两者分离，催化剂由气升管提升至再生器上部进入再生器内进行再生。再生过程中，催化剂也是不断向下移动，到再生完后离开再生器又由气升管提升至反应器内。为了便于移动，催化剂一般是做成 $\phi 3\sim 6$ 毫米的小球。再生器分为好几段，每段都装有许多高合金钢管，其中通入高压水进行循环，产生高压蒸汽以取走再生时放出的热量。

移动床使反应连续化，在设备、操作等方面比固定床有了很大的改进，但是仍然存在设备复杂、消耗钢材多等缺点。

流化床催化裂化装置的反应和再生也是分别在两个设备中进行，其原理流程与移动床相似，只是在反应器和再生器中，催化剂与油气或空气形成外观与流体相似的流化状态。所用催化剂是 $\phi 20\sim 100$ 微米^① 的微球。由于在流化状态时，

① 1微米=0.001毫米，以符号 μ 表示。

温度分布均匀，催化剂的循环量大，减少了再生时温度的变化幅度，因而大大简化了再生器的取热方式。

流化床催化裂化设备结构简单，操作方便，处理能力大，因此被广泛地采用。但是世界上一切事物都是一分为二的，流化床催化裂化也有它的缺点，例如由于床层内的返混现象，再生时会有部分催化剂再生不完全，反应时各部分原料反应深度有的过深，有的过浅等。

目前在全世界范围内，流化床催化裂化装置的处理能力占总的催化裂化处理能力的一半以上，其次为移动床催化裂化，而固定床催化裂化的处理能力则只占很小的比例。

第二章 催化裂化的化学反应

催化裂化工业装置的型式尽管有着多种差别，但是在催化裂化过程中，原料所进行的化学反应则基本上是相同的。正是由于这些化学反应使原料油能产生高辛烷值的汽油、高质量的气体烃以及焦炭等。也正是由于这些化学反应决定了在过程中催化剂必须周期性地反应-再生等等。为了掌握催化裂化过程的规律性并使之服务于革命和生产，我们必须首先了解原料油在催化裂化过程中所进行的化学反应。

催化裂化不是一种单一的化学反应。各种烃类在裂化催化剂表面上的化学反应是复杂的，由于裂化原料又是各种烃类的复杂混合物，就使得反应更复杂化了。但是，客观世界是可以认识的，随着生产和科学实验的发展，我们必然会认识有些目前还不清楚的规律性。

石油馏分是由多种烃类所组成。因此，我们先讨论各种单体烃在催化裂化催化剂上的化学反应，在此基础上再讨论石油馏分的化学反应。

第一节 单体烃在催化裂化催化剂上的化学反应

一、烷烃和烯烃

烷烃在裂化催化剂上首先分解为较小分子的烷烃与烯烃。例如：



生成的烷烃与烯烃又可以连续进行分解及其他反应。

烷烃的分子越大，其分解速度也越大。例如，在某一相同的反应条件下，正十六烷的分解速度是正十二烷的2.3倍。异构烷烃的分解速度又比正构烷烃的大。

烯烃的反应比较复杂，主要的有下列几种：

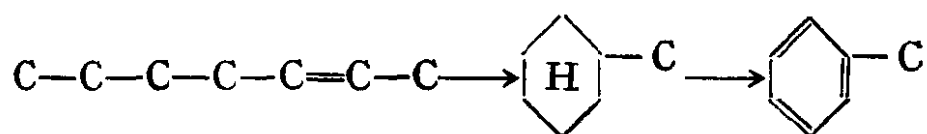
1. 分解反应 分解为两个较小分子的 烯烃。烯烃的分解反应速度比烷烃大得多。与烷烃分解的规律相似，大分子烯烃的分解速度比小分子烯烃的快，异构烯烃的分解速度比正构烯烃的快。

2. 异构化反应 烯烃的异构化反应 包括 两种：一种是正构烯烃变成异构烯烃；另一种是处于分子两端的双键位置向中心移动，例如：



3. 氢转移反应 由一部分高分子缩合物放出氢原子，使烯烃饱和变成烷烃，同时高分子缩合物进一步缩合而生成焦炭。所谓缩合反应就是小分子聚合成大分子并同时放出氢，所生成的含氢很少的大分子就叫缩合物。氢转移反应在较低温度下就能进行，在活性高的催化剂上，此反应进行得更激烈。

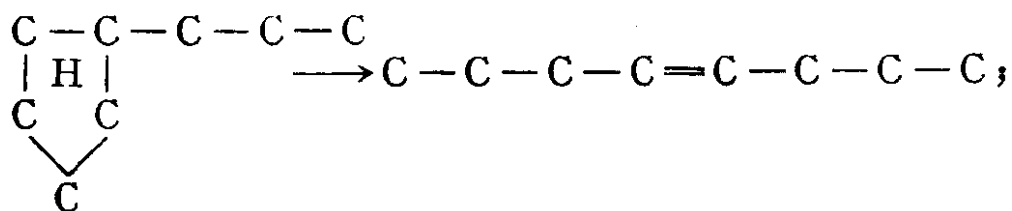
4. 芳构化反应 烯烃可以环化并脱氢生成 芳香 烃，例如：



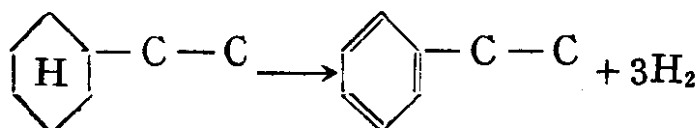
在催化裂化反应条件下，烯烃的主要反应是分解反应。氢转移反应使反应产物中的烯烃，尤其是二烯烃含量减少，提高油品的安定性。因此，在某些情况下，氢转移反应是被重视的一种反应。

二、环 烷 烃

主要反应有两种：一种是环断裂生成烯烃，烯烃再继续
进行反应，例如：



另一种是脱氢生成芳香烃，例如：



带侧链的环烷烃也可以在侧链上发生分解反应。此外，
带侧链的五元环烷烃也可以异构化成六元环烷烃，进一步脱
氢生成芳香烃。

环烷烃的分解反应速度与异构烷烃相似。

三、芳 香 烃

简单的芳烃如苯在催化裂化条件下十分稳定，难以反应。
但是带侧链的芳烃的烷基侧链则很容易分解。

多环芳香烃如萘等的裂化反应速度甚小，它的主要反应
是缩合至焦炭，同时放出氢原子使烯烃饱和。

通过以上列举的反应，我们可以看到：即使是单体烃，
在裂化催化剂上进行的反应也是多种多样的，不是单一的分
解反应。其实烃类在没有催化剂存在的热裂化反应中也不仅
是分解反应，但是它与催化裂化反应有所区别。为了加深对
烃类的催化裂化反应的认识，我们在几个重要反应上同热裂
化作一比较。见表 1。

表 1 单体烃的催化裂化反应同热裂化反应的比较

反 应	催 化 裂 化	热 裂 化	结 果
分解反应	1. 反应速度快 2. 烯烃、环烷烃的反应速度比烷烃的大 3. 多在从分子两端数起的第三、四个碳原子处断链	1. 反应速度慢 2. 这几种烃的反应速度差不多 3. 多在分子的边上断链	1. 催化裂化处理能力大 2. 环烷烃是比较理想的催化裂化原料 3. 催化裂化气体中含C ₃ 、C ₄ 多；热裂化气体中C ₁ 、C ₂ 多
异构化反应	显著	不显著	催化裂化汽油中异构烃多，辛烷值高
芳构化反应	显著。烯烃、五元环烷烃也能生成芳烃	烯烃、五元环烷烃很少生成芳烃	催化裂化产品含芳烃多，汽油的辛烷值高
氢转移反应	显著	不重要	催化裂化汽油含二烯烃少，安定性好

由表 1 可见，烃类本身具有进行多种反应的可能性，但是在热裂化条件下，某些反应的速度很慢，在工业生产中并没有实际意义，而裂化催化剂则加速了某些我们所需要的反应，使它们具备了工业生产上的实际利用价值。正是由于这个缘故，近年来，热裂化过程已被催化裂化过程所淘汰。

第二节 石油馏分在催化裂化催化剂上的化学反应

以上所述是烃类各自单独进行反应时的情况。石油馏分是烃类的复杂混合物，在石油馏分进行催化裂化时，上述单

体烃反应的规律性是否还存在呢？毛主席教导我们：“事物内部的这种矛盾性是事物发展的根本原因，一事物和他事物的互相联系和互相影响则是事物发展的第二位的原因。”石油馏分是由各种单体烃所组成，因此，各单体烃的反应规律是石油馏分进行反应的根据，是第一位的因素，而组成石油馏分的各种烃类之间的相互影响则是第二位的因素，但也是一个不可忽视的因素，因为它会促进或阻滞某些反应的进行。

为了了解反应时各种烃类的相互影响，我们先研究一下烃类在催化剂表面上进行反应的过程。

裂化催化剂是一种多孔性物质，由于有很多细小的微孔，因而提供了很大的表面积让烃类在其上面进行反应。例如，一克重的新鲜微球硅铝催化剂的表面积达 $600 \sim 700 \text{ 米}^2$ 。如果没有很多微孔而只是计算每个颗粒的球表面，则所计算得的表面与 $600 \sim 700 \text{ 米}^2$ 相比，是很小的。反应物首先是扩散到这些表面上，并且吸附在表面上，然后进行化学反应。生成的反应产物先脱附，再从这些表面扩散至油气流中，导出反应器。因此，反应物进行催化裂化的先决条件是吸附到催化剂表面上去。如果某种烃类难以在催化剂表面上吸附，则尽管它的化学反应速度很高，但是它的总的反应速度也不可能快，因为此时影响反应速度的决定因素是吸附速度。

各种烃类在裂化催化剂上的吸附能力，按其大小顺序大致可排列如下：

稠环芳烃 > 稠环环烷烃 > 烯烃 > 单烷基侧键的单环芳烃 > 环烷烃 > 烷烃

在同一族烃类中，则大分子的吸附能力比小分子的强。

从第一节的讨论中，可以看到各族烃类的化学反应速度大致可以按以下顺序排列：

烯烃>异构烷烃和带侧链的环烷烃>正构烷烃>带烷基侧链的单环芳烃>稠环芳烃

这个顺序和上述吸附能力顺序是有差别的。从这两个顺序的比较，我们可以看到：芳烃，尤其是稠环芳烃的化学反应速度最低，但是它在催化剂上吸附的能力却最强。因此，当裂化原料中含较多的芳烃时，这些芳烃首先占据了催化剂表面，它不但反应得很慢而且不易脱附，尤其是稠环芳烃则更是缩合至焦炭，干脆附在催化剂表面上不走了。这样就大大妨碍了其他烃类来到催化剂表面上进行反应，从而使整个石油馏分的反应速度变慢。

芳烃或烯烃在各自单独进行催化裂化反应时，都能发生缩合反应直至生成焦炭。但是在两者同时存在时，烯烃与芳烃的缩合反应加剧，促使生成更多的焦炭。

前面我们是比较细致地从各种烃类的角度来观察石油馏

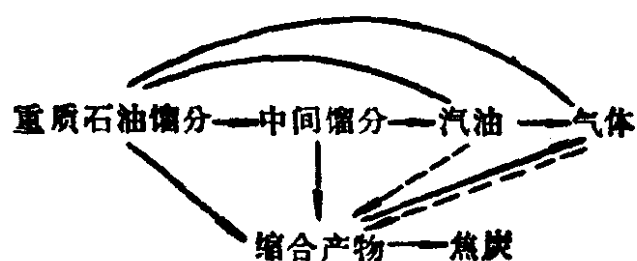


图 2 石油馏分的催化裂化反应
(虚线表示不重要反应)

分的催化裂化，这些是我们认识石油馏分的催化裂化反应的基础。在工业生产中，常常是粗略地直接从反应产物的变化来考察石油馏分的催化裂化反应。在以前所讨论的基础上，对于

重质石油馏分的催化裂化，我们可以用图 2 大致地描述。

从图 2 可见：原料朝着几个方向同时进行反应，这种反应叫平行反应。同时随着反应深度加深，中间生成的反应产物又会继续进行反应，这种反应叫顺序反应。因此，石油馏分的催化裂化反应是一个复杂的平行-顺序反应。