

国外催化裂化技术问答

北京石油化工总厂东方红炼油厂编译

石油化学工业出版社

国外催化裂化技术问答

北京石油化工总厂东方红炼油厂编译

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了美国炼油工作者协会二十年会议上关于流化催化裂化，特别是分子筛提升管裂化工艺、设备、仪表、自动化等问题的讨论。

本书可供炼油厂、设计、科研等有关专业的工人和工程技术人员参考。

国外催化裂化技术问答

北京石油化工总厂东方红炼油厂编译

石油化学工业出版社 出版
(北京和平里七区十六号楼)

七二一九工厂印刷
新华书店北京发行所 发行

开本 787×1092¹/₃₂ 印张 10 ¹/₄
字数 226千字 印数 1—6000
1976年5月第1版 1976年5月第1次印刷
书号15063·油24 定价1.05元

说 明

为了帮助我国石油炼制工人和技术人员了解国外催化裂化技术情况，特编译《国外催化裂化技术问答》一书。

本书是根据美国国家炼油工作者协会（NPRA）和西部炼油工作者协会（WPRA）1952~1973年历届年会讨论的催化裂化问题摘译整理的。这些讨论记录先后发表在美国《油气杂志》、《烃加工》（H.P.）、《石油加工》（P.P.）等刊物上，1971年会议记录印有单行本，书名为《1971 NPRA炼油工艺和计算机应用问答》。

本书主要是根据《油气杂志》发表的讨论记录摘译整理的，同时还参阅了有关杂志，1971年问答是根据会议单行本进行摘译整理的。为了便于阅读，本书把流化催化裂化问答编成四部分：反应、催化剂再生、催化剂损耗及回收、催化剂性能及其它。文中每个提问后的日期，除特别注明者外，皆为《油气杂志》发表的日期，为了便于查阅原文出处和作者，故以英文缩写刊出解答人的姓名。

本书主要由北京石油化工总厂东方红炼油厂李祖辉同志编译，刘海燕同志审校，最后并请石油化学工业部规划设计院李树钧同志做了技术审校。

由于编译水平所限，定有不少不妥和错误之处，希读者批评指正。

北京石油化工总厂东方红炼油厂
一九七五年一月

目 录

反 应 部 分

| | |
|--------------|---------|
| 一、分子筛提升管裂化 | (1) |
| (一) 发展趋势 | (1) |
| (二) 开工注意的问题 | (2) |
| (三) 老装置改造 | (3) |
| (四) 操作参数及其影响 | (8) |
| (五) 裂化原料及产品 | (43) |
| 生产无铅汽油 | (43) |
| 生产中间馏分油 | (44) |
| 增产烯烃 | (48) |
| 直馏和焦化瓦斯油裂化 | (50) |
| 石脑油裂化 | (61) |
| 重油裂化 | (63) |
| 加氢处理 | (67) |
| 催化裂化汽油加氢处理 | (74) |
| 催化裂化汽油脱硫醇 | (75) |
| 二、密相床流化催化裂化 | (77) |
| (一) 操作参数及其影响 | (77) |
| (二) 裂化原料及产品 | (99) |
| 瓦斯油裂化和回炼操作 | (99) |
| 原料和产品的加氢处理 | (106) |
| 扩大原料范围 | (108) |
| 三、汽提段的设计和操作 | (114) |
| 四、分馏塔及油浆系统 | (123) |
| 五、机械设备方面问题 | (134) |

催 化 剂 再 生 部 分

| | |
|-----------------|---------|
| 一、超再生 | (139) |
| 二、富氧再生 | (142) |
| 三、热平衡 | (144) |
| 四、再生温度、压力等参数的影响 | (149) |
| 五、再生催化剂含炭量及其影响 | (156) |
| 六、炭堆积 | (177) |
| 七、二氧化碳与一氧化碳的比例 | (179) |
| 八、二次燃烧 | (184) |
| 九、催化剂粒度分布 | (187) |
| 十、密相输送 | (195) |
| 十一、仪表与自动控制 | (199) |
| 十二、机械设备方面的问题 | (206) |

催 化 剂 损 耗 及 回 收 部 分

| | |
|---------------|---------|
| 一、催化剂损耗 | (217) |
| (一) 再生器催化剂的损失 | (217) |
| (二) 反应器催化剂的带出 | (231) |
| (三) 催化剂连续加料 | (234) |
| 二、催化剂回收系统 | (238) |
| (一) 内部旋分器 | (238) |
| (二) 外部三级分离器 | (256) |

催 化 剂 性 能 及 其 它 部 分

| | |
|--------------------|---------|
| 一、催化剂的性能 | (266) |
| (一) 分子筛催化剂的工艺性能 | (266) |
| (二) 分子筛催化剂的抗硫、抗氮性能 | (275) |
| (三) 分子筛催化剂抗金属中毒性能 | (280) |

| | |
|-------------------------|---------|
| (四) 无定形催化剂的工艺性能····· | (290) |
| (五) 无定形催化剂抗金属中毒性能····· | (296) |
| (六) 无定形催化剂的抗硫、抗氮性能····· | (307) |
| 二、其 它····· | (310) |
| (一) 气体回收系统····· | (310) |
| (二) 设备污垢及结焦····· | (312) |
| (三) 计算机控制····· | (315) |
| (四) 烟气污染····· | (321) |

反 应 部 分

一、分子筛提升管裂化

(一) 发 展 趋 势

1. 催化裂化今后是否仍为炼厂的骨干或者是被加氢裂化所取代? (1971NPRA)

B: 在1960年, 曾预计加氢异构裂化最终会取代催化裂化。但是, 以后看来并非如此。随着分子筛催化剂和提升管裂化的发展, 以及循环油的苛刻加氢, 催化裂化仍然是许多炼厂的骨干装置。老的装置已改造采用新催化剂和新工艺, 新装置正在建设中。

R: 只要是汽油和高辛烷值是对炼厂的主要需求, 我认为催化裂化仍继续是炼厂的骨干。我们会看到越来越多的催化原料进行加氢处理。加氢裂化的原料也需要加氢处理。如果你从优质汽油生产的观点来比较这两套装置, 流化催化裂化将占上风。

D: 催化裂化仍然是今后炼厂主要的加工手段。催化裂化具有许多经济上的好处, 特别是加工高沸程原油。在过去, 流化催化裂化一般在第一次投资和操作费用较加氢裂化便宜, 但是随着更严格的污染规定要求, 这种费用上的优越将会降低。随着利用天然气或其它原料气制氢的发展, 加氢裂化的作用将增加。

R: 采用高强度重整, 烷基化和戊烷-己烷异构化的方

法可以满足生产无铅汽油的要求。用分子筛催化剂和提升管裂化的高强度催化裂化将继续是炼厂的骨干，随着对喷气燃料要求的增长，将有加速扩大加氢裂化能力的趋向。

最近五年，催化裂化回炼比将随高活性分子筛催化剂的采用而继续下降，已从1967年的28.5%降到1971年的24.6%。流化催化裂化能力1970年增长3.3%，而其他类型催化裂化则已下降，总加工能力为5,968,410桶/天(298,420,500吨/年)。

1970年加氢裂化增长21.2%，今年也差不多是这样的速度。处理能力增长的速度下降，1969年为21%，1970年为9%，预计1971年仅为6%。到1971年1月1日加氢裂化总加工能力为731,505桶/操作日(34,380,735吨/年)，预计七十年代后期会增到2百万桶/天(100,000,000吨/年)。第八届世界石油会议发表了几篇关于加氢裂化的文章，有一篇为城市服务公司写的题为“重油的加氢裂化”，可参阅。

B:《油气杂志》1970年6月8日登载了凯洛格公司关于这方面的一篇很好的文章。

(二) 开工注意的问题

2. 一个装置开工后，最困难的操作问题是什么？如何检查？检查出来后如何进行控制？(1971NPRA)

C:对我们装置来说，装置开工时，需要考虑解决以下问题：

(1) 控制再生器的温度和二次燃烧。这要求调节风量以供给足够空气以保持最低的残炭，同时又不致有太多的空气而造成过分的二次燃烧，你应找到再生器内最敏感的地区，在那里温差(ΔT)将反映二次燃烧和风量的控制。观

察温差 (ΔT) 和再生催化剂的烧焦程度。

(2) 滑阀操作和装置的压力平衡。确信控制压力平衡的所有阀门工作情况良好和通过催化剂的滑阀压降正常。

(3) 油浆系统的操作, 确信整个系统操作良好, 没有堵塞现象。确信油浆沉降器在有效地发挥作用, 油浆中细粉沉降, 蒸汽发生器已经正常运转。

(4) 尽量减少再生器和反应器的催化剂排出量, 观察静电除尘器和分馏塔细粉收集的情况, 确信这个区域所有设备运转正常。

(三) 老 装 置 改 造

3. IV型装置是否已改装成提升管裂化? 汽油产率增加而得到的选择性改善如何? 在多大转化率下操作? (1974. 3.11)

H (埃索公司): 我们还没有把我们公司自己的任何IV型装置改装成100%提升管裂化。其理由我以前曾谈过, IV型装置在建造时离地面很近, 限制了提升管的长度, 这样就不能仅靠提升管裂化得到所希望的转化率。

M (凯洛格公司): 我们也未将IV型改装, 但我们期望这样做, 我们曾用折叠式提升管设计来得到所需的接触时间。这不是我们主要关心的, 我们主要关心的是IV型装置催化剂循环是否通畅和流量足够大, 而不用滑阀来控制提升管出口温度。我们曾在一套装置上进行过研究, 并感到虽然提升管出口温度波动较用滑阀大, 但其波动还不至于大到影响分馏塔操作的合理控制的程度。

S: 什么叫做提升管裂化? 如果稀相裂化和提升管裂化是同义字, 我们已把一套IV型装置改造成提升管裂化, 改

造前用硅铝催化剂转化率为60~65%，改造后，焦炭减少20%。一部分的焦炭都变成汽油了，此外，我们曾用过高活性分子筛催化剂，达到82%转化率。

4. 老催化裂化装置改装成提升管裂化，是否曾遇到转化率的限制？为了达到最高转化率，是否需要有一定限度的床层裂化？（1974.3.4）

M（凯洛格公司）：提升管裂化的转化率主要决定于提升管长度和提升管出口温度。有些老装置，由于它们的构型（结构型式）要达到所希望的提升管长度是很困难的，可以用“折叠”式提升管。我们从未发现需要用床层裂化，如果在提升管一次通过，裂化不能达到最佳转化率，稍增加回炼较用床层裂化好。

N：即使把进料预热温度提到最高，我们也仍遇到转化率限制的问题。使用提升管改善了选择性但是产焦量不足以供给反应需要的热量，把催化剂循环量提到最高，反应温度受到限制。我们曾恢复少量床层裂化来提供燃料以保持平衡，我们提升管构型提供了这样做的灵活性。

L（戴维逊化学分部）：我们曾看到有几套催化裂化装置未能达到希望的转化率，可采用以下几种技术措施来提高转化率：（1）最简单的是用活性更高的催化剂；（2）是用提高提升管的压降增加催化剂在提升管内的停留时间；（3）可以采取增加提升管长度的办法。在改装提升管时，在达到所希望的转化率前还有一些其他限制因素，如气体回收装置或催化剂循环量的限制。在改装成提升管后，通常需要补充预热以防止催化剂循环量过大，而使再生温度下降。我们曾看到有一或两套装置也曾恢复一定程度的床层裂化，准备进一步改造以改善这种状况。

H (埃索公司)：主要从降低改装费用考虑，大部分用提升管裂化而同时保留一部分床层裂化。

E：我们的老装置改装成提升管裂化未遇到转化率限制的问题，但是受到气体回收装置的限制，不需要恢复任何床层裂化。

D：在1967年我们把老装置进行了改造，原为一套老式UOP装置，我们的外提升管约有10呎（3米）长。我们未遇到转化率的限制，转化率可高达90%。我们用回炼比1.4并试图使转化率保持85%，这可以得到最高产率。我们也曾试过用高活性催化剂不很成功。原因之一是我们用高活性催化剂在低或高回炼比时，当与返回提升管的回炼油浆混合时，产生了过量的焦炭。高活性催化剂促进焦炭的生成并生成大量干气。

5. 现有装置如何改造以便得到更多的提升管反应？ (1968.3.11)

B：我们建在1943年的休斯敦炼厂建有一个流化装置，由于其内部结构使其反应料面不能低于3呎（0.9米），汽提段设计很差。在此装置有一个短的提升管，所有这些内部结构现在都拿掉了，提升管在反应器内向上延伸30呎（9米）以便得到更多的提升管反应。新的汽提段汽提效率更好。我们现在在反应器内没有床层采用零料位操作，由于得到更多的提升管反应及采用了较少的床层裂化，转化率提高了约5~10%，这个设计是由环球油品公司作的。

J (菲利浦斯石油公司)：提升管反应与其它类型反应相比，并没有什么了不起的东西。当再生催化剂含炭在0.25%以下，分子筛才能显出其最大优点。同时反应段的炭量也要低，比如是0.8%，而采用提升管反应就很容易达到

这点。

K（联合油品公司）：年初我们已将洛 杉 矾 炼 厂 流 化 装 置 完 全 改 造 为 提 升 管 裂 化 装 置。很 显 然，这 就 要 取 消 反 应 床 层 并 放 进 一 个 较 大 的 提 升 管 反 应 器，才 能 适 应 更 大 的 循 环 剂 量。

F（谢夫隆研究公司）：我们改造了两个Ⅳ型装置。第一套装置主要是生产炉用燃料油，在这个装置，我们将一、二级料腿延伸到分布板下面，使我们能按密相零料面操作。这个装置实际上在低转化率下操作，运转良好。

第二套装置我们改了提升管使它变成全提升管裂化，把一个20呎（6米）长的锥形提升管段穿过分布板直接连接在原稀相提升管上，现在的密相床层实际上成了汽提段的延长。

这个装置操作的不好，所以后来又取下提升管并还原到原来的样子。这次操作虽然增加了平均反应温度和提高了汽油马达法F-2辛烷直，但转化率却低了。不过，它有一个大的好处，它与过去密相操作相比氢气减少了一半。当装置还原后，氢产率又恢复了。

6. 新的或现有的催化装置在设计上如何改进就更适于分子筛？操作规程如何变化？（1967.2.6）

W：在分子筛出现前很久，环球油品公司就为高活性的硅铝催化剂作了设计。这样的设计准则今天还适用。现在有很多UOP装置用两种催化剂，同样操作得很好。主要的特点是：提升管裂化反应和汽提段设计问题，对于良好的操作和高的收率很重要。当然，我们也更多的采用高合金旋分器及料腿。明显趋向于采用不锈钢旋分器和较高的再生温度——1250°F（675°C）。我们的管式分布器这些年来有所改

进，汽提段也有所改进，使操作搞得更好。另一趋势是向低藏量发展，这从催化剂加入量来看是很重要的。

N：问一个与流化床设计无关的问题。流化床装置有三个设计要点：（1）焦炭沉积；（2）气体产量；（3）新鲜进料加回炼油……即总进料。

我们都已知道：在一定转化率下，分子筛催化剂能减少回炼，降低焦炭，降低干气产率。所以我的问题是，设计一个流化装置。对于一个已知的新鲜进料和一定转化率，采用分子筛催化剂后，比高铝催化剂的装置能节省多少钱？

W：首先要决定设计基础，包括进料性质、处理量和估计的产率分布。假定某炼厂指定采用一种催化剂，我们对该剂不了解或无数据，就需要求催化剂生产厂提出产率估计。成本节省多少主要决定于装置的烧焦能力，这是由于这一条是影响催化装置成本的最主要的因素。对于一定转化率，假如这个催化剂比另一个催化剂的产炭减少，则再生设备成本肯定就节省了。

7. 从普通流化催化裂化装置改造成输送管型，有什么进展？（1964.6.8）

P：我们没有改变UOP烟囱式装置的设备结构，但是我们已使反应器藏量降至最低，我们已把汽提段料面降低，但未得到什么好处，降低料面肯定对再生温度有所帮助，可以控制汽提段料面来操作，但设备污垢机会增高。

E：在1961年阳光公司的土耳其萨炼厂催化裂化装置进行了改造，装了大型提升管和立管，这样做可以减少磨损，增加新鲜原料加工能力和增加转化率，这样改造使床层裂化改装成提升管裂化装置。看来立即产生了效果，在恒定转化率下，生焦量减少0.5%（重），C₂和轻质烃减少0.2%

(重), C_3 、 C_4 烯烃增加1.0%(重), 这种变化主要是由于用36吋(0.9米)提升管取代了两根23吋(584毫米)提升管。

8. 谁曾搞过进料管裂化? 与床层裂化比较有何好处? 汽油和重质油产品安定性如何? (1957.2.P.P.)

B. 在森泰德装置曾搞过进料管裂化, 反应器仅成为催化剂的沉降段, 在油进入反应器前大部分是在稀相进行裂化, 所以催化剂积炭较少, 亨贝尔石油和炼制公司曾于1953年建造了一套所谓输送管型反应器, 他们曾有些进料管裂化的数据。

(四) 操作参数及其影响

9. 提升管反应器, 速度在很大范围内变化, 在75%的转化率和单程操作条件下, 典型的提升管长度和速度是多少? (1970.2.23)

R: 我们的催化裂化装置是一个UOP烟囱式装置, 我们的操作跟所提的问题不一致, 混合进料比是1.09, 转化率是80%, 上次停工我们拆掉了内径为36吋(914毫米)的提升管而换上一个新的提升管。新提升管为锥形, 底部内径为38吋(975毫米), 顶部内径为42 $\frac{3}{8}$ 吋(1.1米), 处理量为15300桶/天(2453米³/天), 我们算了一下, 在不考虑注入蒸汽的情况下, 在提升管底部进料汽化后的线速为13.2呎/秒(4.02米/秒); 混合进料在顶部转化后的线速为32.6呎(9.8米/秒), 提升管长度95呎(28.5米), 反应器最低藏量为5吨。我们改用此提升管后, 估计得到以下好处:

(1) C_6 以上汽油产率增加1.3%(体); (2) 烷基化产品不变; (3) 焦炭减少0.6%(重)。当然, 其他的一些变数也同样能够引起这些变化, 如减少油浆回炼, 较好的进料制

备。但我们认为上面的这些好处主要的还是改了提升管得到的。

F：我们的UOP装置由于设备结构的关系，里面装的是短的提升管反应器。我们也有一个锥形提升管反应器，用以增加接触时间。底部直径为2呎（0.6米），未转化新鲜原料的线速度为35呎/秒（10.5米/秒），顶部直径为4 $\frac{1}{2}$ 呎（1.35米），裂化产品线速为41呎/秒（12.3米/秒），催化剂在提升管内停留时间为5秒。

D：目前我们的UOP烟卤式装置操作用混合进料比1.1，提升管线速为10.2呎/秒（3.16米/秒），长度为65呎（19.5米），转化率是80~82%。

10. 如果流化催化裂化装置由于原料油的化学组成限制，是否可用高活性催化剂或增加提升管长度来改善产率和转化率？（1974.3.4）

M（凯洛格公司）：我认为化学组成的限制主要是指原料中的芳烃含量，如果你把转化率提高到由芳烃含量确定的最佳点以上，产率将会很快下降。

L：还没有一种流化裂化催化剂能很好地对付芳烃，但能很好对付轻物料。如你已达到所有环烷和烷烃的转化点，而对遗留的芳烃不去处理就会产生焦炭从而限制了催化剂的活性，然而，增加提升管长度也不会给你足够的停留时间来裂化芳烃，因此，需要一个密相床。裂化芳烃需要较长停留时间而不需要更高的活性。增加提升管长度可能是条正确途径，但为得到高转化率，用一些密相床裂化会更好些。

D：我们装置用含芳烃28%的焦化瓦斯油，如果把焦化瓦斯油量降低用提升管裂化可不用回炼油并能保持转化率在80%以上。用焦化瓦斯油，现在的装置还必须回炼操作，

我们没有密相床。曾试过密相床，但汽油发生二次裂化。用回炼比1.4~1.5，汽油产率最高。

F：老装置改造成提升管裂化决定于：裂化强度降低的程度，可用高温、剂油比、催化剂活性，混合进料比等来取代所降低的强度。除催化剂活性和床层高度外，还需要补充反应热量，它可使再生温度降低，催化剂含炭增高，反过来又使转化率降低，特别是在低转化率装置上，这样会造成恶性循环。也有许多情况需要采用一定程度的床层裂化，然而，这取决于各装置的具体情况。我认为还有其他更好办法，如用超催化再生工艺。

11. 如何增加提升管压降？（1974.3.4）

L：在提升管末端放一个帽子或者减少离开提升管的开孔大小，这样做仅能在限度以内，但是它有可能使滑落系数增加。

12. 反应器压力每增加5磅/吋²（0.35公斤/厘米²）产品分布是否有明显变化？（1968.3.11）

G：随着反应压力增加，转化率增高，焦炭增加，汽油降低，汽提段效率可能有所降低。

A：反应器压力在冬天和夏天变化3~4磅/吋²（0.21~0.28公斤/厘米²），没有看出产品分布有何变化。

J：催化剂带出到油浆系统将会减少。

F：在Ⅳ型装置是压力平衡，反应器压力增加将使再生器氧分压升高，有利于再生；如提高催化剂活性，反应器产品分布会改善。

13. 在一定的催化剂补充量时，是否剂油比或催化剂循环量与平衡催化剂的活性有直接的关系？（1971.4.12）

T：如欲保持恒定转化率，确实有这种关系，否则活