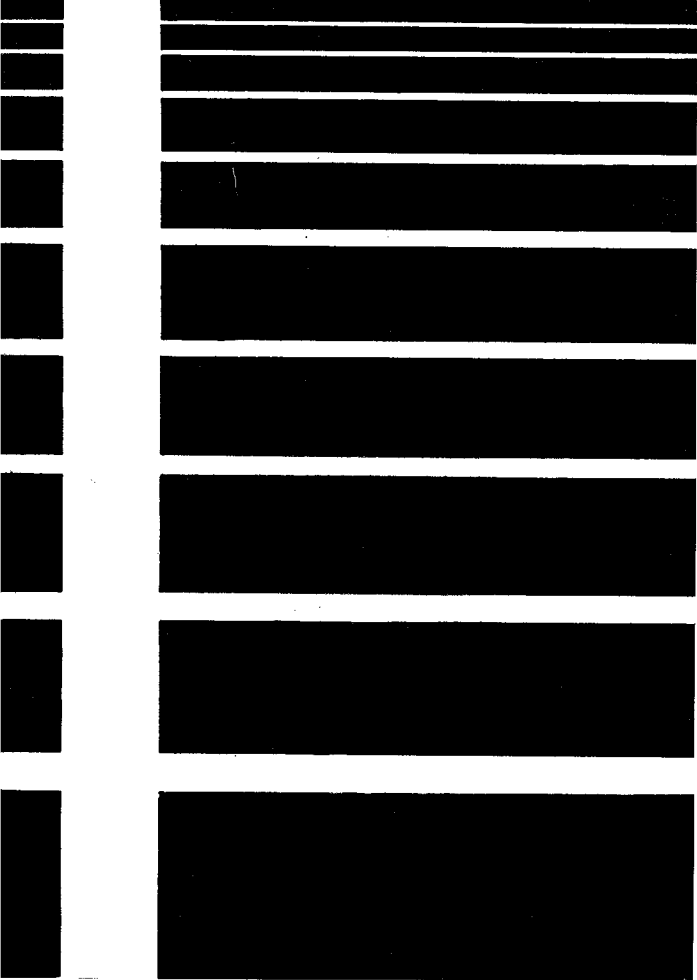




石油炼制工程

下册

(第二版)

林世雄 主编

GC 12/27

石油工业出版社

内 容 提 要

本书是在一版的基础上,作了较大的增删与修改。大部分章节进行了重新编写。主要内容是从石油的性质和对石油产品的要求出发,阐述石油加工的方法、过程、设备及有关的理论。全书共分四篇,分上、下两册出版。上册包括:第一篇,石油及其产品的组成和性质;第二篇,炼厂蒸馏过程。下册包括:第三篇,燃料的生产;第四篇,润滑油。本书注意了对石油加工过程有关技术基础理论的阐述,同时也注意到适当介绍第一性资料、经验总结以及科研和生产上的最新技术进展。

本书为高等学校教材,也可供炼油工程技术人员参考。

石 油 炼 制 工 程

下 册

(第 二 版)

林世雄 主编

★

石油工业部教材编译室编(北京902信箱)

石油工业出版社出版发行

(北京安内门外安华西里二区一号楼)

北京吴海印刷厂排版印刷

★

787×1092毫米 16开本 35³/₄印张 1插页 883千字 印 1—12,000

1988年6月北京第1版 1988年6月北京第1次印刷

书号: 15037·2901 定价: 6.56元

ISBN 7-5021-0050-4/TK·50

目 录

第三篇 燃料的生产	(1)
绪论	(1)
第一章 催化裂化	(3)
第一节 概述	(3)
第二节 烃类的催化裂化反应	(7)
第三节 催化裂化催化剂	(24)
第四节 裂化催化剂的再生反应	(34)
第五节 流态化基本原理	(40)
第六节 催化裂化工艺流程	(57)
第七节 渣油催化裂化	(64)
第八节 催化裂化的设备	(70)
第九节 反应-再生系统工艺计算	(90)
第二章 催化重整	(109)
第一节 概述	(109)
第二节 重整原料的选择	(113)
第三节 重整原料的预处理	(119)
第四节 催化重整的化学原理	(127)
第五节 重整催化剂	(142)
第六节 重整反应器	(154)
第七节 重整反应器的工艺计算	(161)
第八节 催化重整发展概况	(185)
第九节 芳烃抽提	(190)
第三章 催化加氢	(210)
第一节 加氢精制	(210)
第二节 加氢裂化化学原理	(224)
第三节 加氢催化剂的预硫化与再生	(233)
第四节 加氢过程的动力学模型及影响过程的因素	(250)
第五节 加氢过程的工艺流程和操作条件	(250)
第六节 渣油加氢脱硫	(261)
第七节 加氢过程的工艺计算	(267)
第八节 加氢反应器及其它高压设备	(283)
第四章 热破坏加工	(298)
第一节 石油烃类的热反应	(298)

第二节	热裂化	(305)
第三节	减粘裂化	(306)
第四节	焦炭化	(308)
第五章	石油气体的加工	(322)
第一节	石油气体及其利用	(322)
第二节	气体脱硫	(323)
第三节	叠合过程	(326)
第四节	烷基化过程	(332)
第五节	异构化过程	(338)
第六章	燃料产品精制	(344)
第一节	酸碱精制	(346)
第二节	轻质燃料脱硫醇	(350)
第三节	燃料添加剂	(352)
第四篇	润滑油	(365)
第一章	摩擦和润滑的基本概念	(365)
第二章	润滑油的流变学	(372)
第一节	粘度	(372)
第二节	粘度与温度、压力的关系	(378)
第三节	混合物的粘度	(386)
第四节	非牛顿液体的粘度	(388)
第五节	稠化油	(391)
第六节	油品中出现固相	(399)
第三章	表面现象	(405)
第一节	润滑油的表面张力	(405)
第二节	乳化液	(409)
第三节	润滑油的抗泡沫问题	(414)
第四节	液固表面的润湿现象和吸附	(416)
第五节	防锈问题	(419)
第六节	油品的承载能力	(421)
第四章	润滑油的氧化性	(430)
第一节	烃类的氧化链反应和氧化产物	(430)
第二节	润滑油的氧化动力学	(432)
第三节	润滑油的化学组成和氧化性的关系	(437)
第四节	抗氧化剂	(440)
第五节	发动机润滑油的操作性质	(445)
第六节	发动机润滑油的添加剂	(448)
第五章	脱沥青过程	(455)
第一节	溶剂脱沥青的原理	(455)
第二节	影响溶剂脱沥青的因素	(457)

第三节	溶剂脱沥青的工艺流程	(462)
第四节	丙烷脱沥青的主要设备	(469)
第六章	润滑油的溶剂精制	(474)
第一节	溶剂和润滑油的溶解度	(474)
第二节	溶剂精制过程的影响因素	(480)
第三节	溶剂精制工艺	(484)
第四节	糠醛精制过程	(491)
第五节	酚精制过程	(493)
第七章	润滑油脱蜡	(495)
第一节	概述	(495)
第二节	溶剂脱蜡原理	(495)
第三节	酮苯脱蜡的原理流程	(501)
第四节	酮苯脱蜡过程的影响因素	(502)
第五节	酮苯脱蜡各系统工艺流程和设备	(510)
第六节	尿素脱蜡	(520)
第八章	润滑油的加氢	(523)
第一节	化学反应	(524)
第二节	润滑油加氢的催化剂	(527)
第三节	操作条件的影响	(529)
第四节	加氢精制的工艺过程	(530)
第九章	白土补充精制	(543)
第十章	润滑油	(547)
第一节	润滑油的构造	(547)
第二节	构成润滑油的物质	(550)
第三节	润滑油的试验室试验	(555)
第四节	皂基润滑油	(559)
第五节	润滑油的制造	(564)

第三篇 燃料的生产

绪 论

在石油产品构成中,燃料在数量上占绝大部分,因此,石油是一种重要的能源。轻质燃料如汽油、煤油、柴油等主要用于交通运输,重质燃料如燃料油等则除用于部分船舶外,还用于锅炉和发电。由于石油价格上涨和石油资源逐渐枯竭,许多国家都在努力寻找能替代石油的新能源。寻找新能源的工作近年来虽已取得很大进展,但是至少在几十年内,由石油生产的轻质液体燃料仍然是不可能代替的,而且对它的需求量还不断增大。表Ⅲ-0-1说明了这个趋势。

表 Ⅲ-0-1 1970 年至 1990 年日本、西欧石油产品构成的变化, %

	汽油、石脑油	煤油、柴油	燃料油
日本	25↗30	38↗41	36↘29
西欧	22↗29	20↗34	57↘37

从原油蒸馏得到的直馏轻馏分的数量有限,远不能满足对轻质燃料的要求。例如轻质原油含 $<300^{\circ}\text{C}$ 馏分约50~60%,其它原油含 $<300^{\circ}\text{C}$ 馏分仅20~30%或更少,而世界石油市场上轻质原油的比例还不到一半。我国主要油田生产的原油一般都含轻馏分较少。表Ⅲ-0-2列出几种重要的国产原油的轻馏分含量。有的原油,例如大庆原油的密度虽然并不大,但是轻馏分的含量也较低,这主要是因为含蜡量高的缘故。

表 Ⅲ-0-2 国产原油的轻馏分含量

原 油	胜 利	任 丘	大 庆	大 港	玉 门	中 原
密度, ρ_{20}	0.907	0.883	0.855	0.889	0.870	0.837
$<350^{\circ}\text{C}$ 含量, %	25.1	20.0	28.8	34.9	41.5	44.6

由上述可见,燃料生产中的一个重要问题是如何将原油中的重质馏分油甚至是渣油转化成轻质燃料产品的问题。因此,一个燃料型炼厂的生产过程主要由原油蒸馏、重质油轻质化以及轻质油品精制等几个部分构成,而无论在技术上、投资上或能耗等方面,重质油轻质化过程都占有很重要的地位。

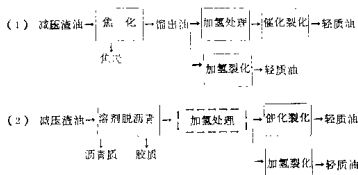
轻质油与重质油的最重要的差别在于分子量不同和 H/C (氢碳比) 不同。表 III-0-3 列出各类油品的大约氢碳比。

表 III-0-3 石油及石油产品的 H/C 比 (原子比)

油品	普通原油	重质原油	天然气	轻质油	减压渣油	废烧脱沥青青	石油焦
H/C	1.8	1.5	3.9	1.8~2.0	1.4~1.7	1.1~1.2	0.9~0.4

一般来说, 从重质油转化为轻质油, 除了从大分子分解为较小分子外, 还从低 H/C 的组成转化成较高 H/C 的组成。分子量的变化主要依靠分解反应 (热反应或催化反应), 而 H/C 的变化则不外乎通过两个途径: 脱碳和加氢。所谓脱碳, 即脱去其中 H/C 最低的部分, 例如溶剂脱沥青等; 或经化学转化使一部分产物的 H/C 降得更低, 而另一部分产物的 H/C 有所提高, 例如催化裂化、焦炭化等。至于加氢则是借助于外来的氢来提高整个产物的 H/C , 例如加氢裂化等。对于减压馏分油的轻质化, 一般都采用催化裂化或加氢裂化, 对于重质油的轻质化, 则根据原料的特点可以有多种加工方案。

为了充分利用石油资源, 重质油加工问题已成为石油加工技术发展中的重要研究课题。除了上述的分子量和 H/C 的问题外, 重质油加工还遇到金属 (如钠、镍、钒等) 含量高和硫、氮含量高的问题。金属会污染或毒害催化剂, 使催化剂的活性和选择性下降; 而硫、氮化合物则影响产品的质量。对于金属含量较低、 H/C 比较高的重油可以考虑直接催化裂化或加氢裂化的加工方案, 但对于质量较差的重质油则要采用比较复杂的加工方案, 例如:



方案 (1) 中的焦化可以是延迟焦化、灵活焦化, 也可以是其它热加工过程, 如Eureka、非催化临氢裂化等过程; 方案 (2) 中的溶剂脱沥青可以是超临界抽提、ROSE过程或DEMEX过程等。

生产燃料的重质油轻质化、轻质油品精制、气体烃合成高辛烷值组分等过程中, 绝大部分都是化学反应过程, 而且许多是催化反应过程。因此, 在本篇中, 着重讨论各主要过程的化学反应 (反应的热力学和动力学)、催化剂和催化作用、以及反应器设计等问题。

减少能耗、防止污染在燃料生产过程中也是重要的问题, 但限于篇幅, 本篇不作专门讨论。

第一章 催化裂化

第一节 概 述

一、催化裂化在炼油工业中的地位和作用

一般原油经常减压蒸馏后可得到10~40%的汽油，煤油及柴油等轻质油品，其余的是重质馏分 and 残渣油。如果不经过二次加工，它们只能作为润滑油原料或重质燃料油。但是国民经济和国防上需要的轻质油量是很大的，以我国目前的需要情况为例，对轻质燃料油、重质燃料油和润滑油三者需要的比例大约是20:6:1。这个比例在其它国家则随其国情不同而异。另一方面，由于内燃机的发展对汽油的质量提出更高的要求，而直馏汽油则一般难以满足这些要求。例如目前国内解放牌汽车要求汽油的辛烷值在70以上，红旗牌轿车要求汽油的辛烷值在85以上，而直馏汽油的辛烷值一般只有40~60左右，不能满足要求。原油经简单加工所能提供的轻质油品的数量和质量同生产发展所需要的轻质油品的数量和质量之间的矛盾促使了催化裂化过程的产生和发展。在最近十几年，促进催化裂化发展的因素中除了继续解决上述的矛盾以外，还有像如何满足石油化工原料的需要，如何节约能源以及减少环境污染等新的因素对促进催化裂化的发展也起了重要的作用。

1936年，催化裂化实现了工业化，它的主要目的是解决对汽油的供求之间的矛盾。催化裂化使用重质馏分油，例如减压馏分油、焦化重质馏分油等作为原料。在生产航空汽油时多以柴油馏分作为原料。某些常压重油也可以直接作原料，但是要解决重金属污染催化剂及生成焦炭较多的问题。原料在450~530°C、1~3大气压及与催化剂接触的条件下，经裂化反应生成气体、汽油、柴油、重质油（可循环做原料）及焦炭。在反应条件或催化剂性能不同时，各产品的产率和性质亦不同。在一般工业条件下，气体产率约10~20%，其中主要是C₂、C₄，且其中烯烃含量可达50%左右；汽油产率约30~60%，汽油的辛烷值（马达法）约70~80，安定性较好；柴油产率约0~40%，柴油的十六烷值较直馏柴油的低，因为其中含有较多的芳香烃；焦炭产率约5~7%，焦炭是裂化反应的缩合产物，它的碳氢比很高，其原子比大约是C:H=1:0.3~1，它沉积在催化剂表面上，只能用空气烧去而不能作为产品分出。催化裂化气体中含烯烃多，所以可采用叠合或炔化的方法使之合成高辛烷值汽油（马达法辛烷值可达100），从而进一步提高汽油的产率和质量。

由以上的产品分布和产品质量情况可见，催化裂化的主要作用是将重质油品转化成高质量的汽油。目前，在资本主义世界，催化裂化的发展仍然是围绕着如何提高汽油的产率和汽油的辛烷值这一个目标。在我国，由于社会制度和生产发展情况与外国不同，因此，需要的情况也有所不同。我国的公共交通运输和农村需要大量的柴油，因此，催化裂化在生产汽油的同时，还要生产较多的柴油。我们在学习外国的有关催化裂化的经验时，应当注意到自己的特点而不应当盲目地抄袭外国的经验。

催化裂化自从1936年工业化以来，发展很快，现在它已经成为原油二次加工中最重要的一个加工过程。在我国，催化裂化几乎在所有的炼油厂中都是最重要的二次加工手段。图

图-1 的炼厂流程说明了催化裂化的重要性。

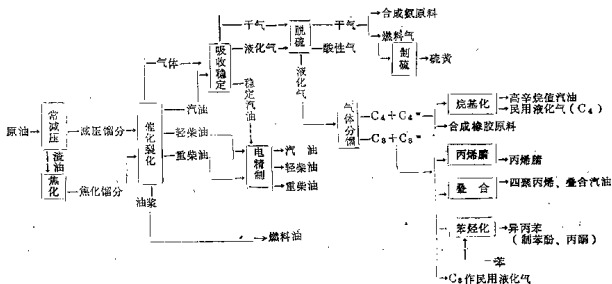


图 Ⅱ-1-1 催化裂化在炼厂中的地位

二、催化裂化的工业型式

原料油在催化剂上进行催化裂化反应时，一方面通过分解等反应生成气体、汽油等较小分子的产物，另一方面同时发生缩合反应生成焦炭。这些焦炭沉积在催化剂的表面上使催化剂的活性下降。因此，经过一段时间的反应后，必须烧去催化剂上的积炭以恢复催化剂的活性。这种用空气烧去催化剂上积炭的反应叫做“再生”。由此可见，一个工业催化裂化装置必须包括反应和再生两个部分。

裂化反应是吸热反应，在一般工业条件下，对每公斤新鲜原料的反应大约需吸热 400 千焦；而再生反应是强放热反应，每公斤焦炭燃烧时约放出热量 33500 千焦，为了维持一定的温度条件，必须在反应时向系统供给热量，而在再生时则又要从系统中取走热量。因此，一个工业催化裂化装置必须解决周期性地反应和再生、同时又周期性地供热和取热这一个问题。如何解决反应和再生这一对矛盾就成为促进催化裂化工业装置型式发展的主要推动力。

根据解决反应和再生这一对矛盾的基本方式的不同，工业催化裂化装置可分为固定床、移动床及流化床三种类型（图 Ⅱ-1-2）。

最先在工业上采用的是固定床催化裂化装置（1936 年）。在固定床催化裂化装置中，催化剂是小球状或片状，预先放在反应器内。预热至 400°C 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，催化剂的活性就因表面积炭而下降，这时，停止进料，用水蒸汽吹扫后，通入空气进行再生。因此，反应和再生是轮流间歇地在同一个反应器内进行。为了在反应时供热及在再生时取走热，在反应器内装有许多小管子，管内循环一种融盐作热载体，融盐的成分一般是 40% NaNO₂、7% NaNO₃ 及 53% KNO₃。为了使生产连续化，可以将几个反应器组成一组，轮流地进行反应和再生。

固定床催化裂化的设备结构复杂，消耗钢材多，生产连续性差，因此，在工业上已被其它类型取代，但是在试验研究中它还有一定的使用价值。

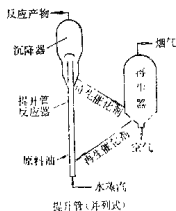
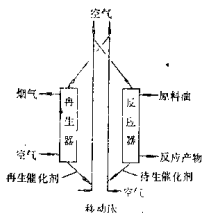
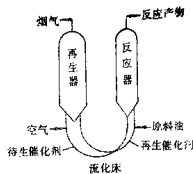
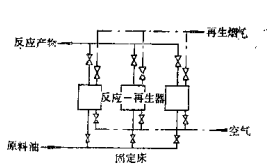


图 III-1-2 工业催化裂化装置型式

在四十年代初期，移动床催化裂化和流化床催化裂化差不多是同时发展起来的。

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的顶部，它们互相接触，一面进行反应，一面向下移动。当它们移动至反应器的下部时，催化剂表面上已沉积了一定量的焦炭，于是油气从反应器的中下部导出而催化剂则从底部下来，再由气升管用空气提升至再生器的顶部，然后，在再生器内向下移动的过程中进行再生。再生过的催化剂经另一根气升管又提升至反应器。为了便于移动和减少磨损，催化剂做成 $\phi 3 \sim 6$ 毫米的小球。由于催化剂在反应器和再生器之间循环，起到热载体的作用，因此，移动床反应器内可以不用设加热管。但是在再生器中，由于再生时放出的热量很大，虽然循环催化剂可带走一部分热量，但还不能保持合适的再生温度，因此，在再生器内还需要分段安装一些合金钢管，里面通入高压水进行循环，产生高压蒸汽以取走剩余的热量。

流化床催化裂化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内，催化剂与油气或空气形成与沸腾的液体相似的流化状态。为了便于流化，催化剂制成 $\phi 20 \sim 100$ 微米（1 微米 = 10^{-3} 毫米）的微粒。由于在流化状态时，反应器或再生器内温度分布均匀，而且催化剂循环量大，可以携带的热量多，减小了反应器和再生器内温度变化的幅度，因而不必再在设备内专设取热设施，从而大大简化了设备结构。

同固定床催化裂化相比较，移动床或流化床催化裂化都具有生产连续，产品性质稳定及

设备简化等优点。在设备简化方面,流化床的优点更突出,特别是流化床更适用于大处理量,目前在工业上已有年处理量为 600 万吨的大型流化床催化裂化装置。由于流化床催化裂化的优越性,在近三十年的发展中,它在催化裂化装置的各种类型中已占主导地位,在世界催化裂化装置的总加工能力中,流化催化裂化占绝大部分。我国的情况也是如此。

催化剂在催化裂化中起着十分重要的作用。在催化裂化发展的初期,主要是利用天然的活性白土作催化剂。1940 年开始采用人工合成的硅酸铝,由于合成硅酸铝的热稳定性,耐磨性等使用性能较好,所以在工业上被广泛采用。在 60 年代又出现了分子筛催化剂,由于它具有活性高、选择性好等特点,引起了极大的重视,近二十年来在工业上已被大量采用,并且促进了催化裂化装置的流程和设备的重大改革。由于分子筛催化剂的某些特性,原来的流化床反应器不能最充分地发挥它的长处,于是发展了提升管反应器。原料油和催化剂由底部进入提升管反应器后,以每秒十几米的高速同时向上流动,经过几秒钟的反应后就由顶部离开反应器,然后反应产物即同催化剂分离,分离出的催化剂送至再生器再生。在使用硅酸铝催化剂时,一般只要求再生后的催化剂的含炭量降至约 0.5%,但是对分子筛催化剂则要求再生催化剂含炭量降至 0.2% 以下或更低。为了达到这样的再生要求,在再生工艺和设备方面还发展了两段再生、高效再生、完全再生等新技术。

三、催化裂化技术发展的趋势

自 1936 年工业化以来,催化裂化技术发展很快。目前,在许多国家中,催化裂化已成为最重要的石油二次加工过程之一。例如在美国,催化裂化加工能力占原油加工量的 29.9% (1982 年),在我国,这个比例已达 23% (1984 年)。四十多年来,催化裂化技术经历了天然活性白土-固定床反应器、合成硅酸铝-移动床和流化床反应器以及分子筛催化剂-提升管反应器等几个重要的发展阶段。迄今,催化裂化仍然是技术发展最活跃的石油加工过程之一。从近十年的情况来看,在目前和今后一段时期内,催化裂化技术将会围绕着以下几个方面继续发展:

1. 加工重质原料。过去的催化裂化原料限于减压馏分油。由于对轻质油的需求量不断增长以及原油价格的提高,利用催化裂化技术加工重质油例如常压重油、脱沥青残渣油等可以得到较大的经济效益。因此,最近十年来,催化裂化掺炼渣油或直接炼常压重油的技术有很大的发展。

以渣油为裂化原料主要遇到的困难有二:其一是渣油含有较多的沥青质、多环芳烃,裂化时焦炭产率较高;其二是金属污染催化剂,降低催化剂的选择性和活性。解决这些困难主要靠发展催化剂和工艺技术。例如,在催化剂方面,研制新型的抗金属污染、选择性高、稳定性好的催化剂以及钝化金属的技术。在工艺技术方面,在研究生焦过程机理的基础上改善工艺条件和设备以减少焦炭产率、对劣质原料采用两段法催化裂化技术以及提高再生器效率和解决取走再生器过剩热量的问题等等。

2. 降低能耗。催化裂化装置的能耗较大,降低能耗的潜力也较大。重油催化裂化时焦炭产率高,能耗大的问题更为突出。据统计,1983 年全国催化裂化装置平均能耗为 327.5×10^4 千焦/吨原料,国内先进水平为 285×10^4 千焦/吨原料,而国外先进水平为 210×10^4 千焦/吨原料。由此可见,降低能耗的潜力还是不小的。降低催化裂化装置能耗的主要方向是降低焦炭产率、充分利用再生烟气中 CO 的燃烧热以及发展再生烟气热能利用技术等。

3. 减少环境污染。催化裂化装置的主要污染源是再生烟气中的粉尘、CO、SO₂和NO_x。随着环境保护立法日趋严格，消除污染的问题也日益显得重要。消除污染的途径可能是多方面的。近年来国外较多地采用CO助燃剂或高温完全燃烧解决CO污染的问题，采用硫转移催化剂解决SO₂的污染等。

4. 过程模拟和计算机应用。为了正确设计、预测以及使用计算机优化控制都需要有正确模拟催化裂化过程的数学模型。近年来这方面的工作有很大进展，但是由于催化裂化过程的复杂性，现有的模型主要是经验的或半经验的，适用范围常常有较大的局限性，还有待于更深入广泛的研究工作。

第二节 烃类的催化裂化反应

一、单体烃的催化裂化反应

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剂上的裂化反应，然后在此基础上再讨论石油馏分的化学反应。

1. 各类单体烃的催化裂化反应

(1) 烷烃

烷烃主要是发生分解反应，分解成较小分子的烷烃和烯烃。例如：



生成的烷烃又可以继续分解成更小的分子。烷烃分子中的C—C键的键能随着其由分子的两端向中间移动而减小，例如：C₁—C₂为301千焦、C₂—C₃为267千焦、C₃—C₄为264千焦、C₄—C₅及其它中部的C—C键为262千焦。因此，烷烃分解时多从中间的C—C键处断裂，而且分子越大也越易断裂。例如，在某相同的反应条件下，几种烷烃的相对裂化速率（以转化率表示）如下：n-C₇H₁₆，3%；n-C₁₂H₂₆，18%；n-C₁₆H₃₄，42%。同理，异构烷烃的反应速度又比正构烷烃的快。例如，在某一相同的反应条件下，正十六烷的反应速度是正十二烷的2.3倍，而2,7-二甲基辛烷是正十二烷的3倍。

(2) 烯烃

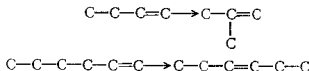
烯烃的主要反应也是分解反应，但还有一些其它重要的反应。

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的高得多，例如在同样条件下正十六烯的分解反应速度比正十六烷的高一倍。与烷烃分解反应的规律相似，大分子烯烃的分解反应速度比小分子快，异构烯烃的分解速度比正构烯烃的快。

② 异构化反应

烯烃的异构化反应有两种，一种是分子骨架结构改变，正构烯烃变成异构烯烃；另一种是分子中的双键向中间位置转移。例如：



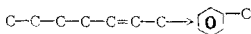
③ 氢转移反应

环烷烃或环烷-芳烃（如四氢萘、十氢萘等）放出氢使烯烃饱和而自身逐渐变成稠环芳烃。两个烯烃分子之间也可以发生氢转移反应，例如两个己烯分子之间发生氢转移反应，一

个变成己烷而另一个则变成己二烯。可见，氢转移反应的结果是一方面某些烯烃转化为烷烃，另一方面，给出氢的化合物转化为芳烃或缩合程度更高的分子，直至缩合至焦炭。氢转移反应是造成催化裂化汽油饱和度较高的主要原因。氢转移反应速度较低，需要活性较高的催化剂。在高温下，例如 500°C 左右，氢转移反应速度比分解反应速度低得多，所以高温时，裂化汽油的烯烃含量高；在较低温度下，例如 400~450°C，氢转移反应速度降低的程度不如分解反应速度降低的程度大（因分解反应的反应速度常数的温度系数 k_d 较大），于是在低温裂化时所得汽油的烯烃含量就会低些。了解这些规律对指导生产是有实际意义的。例如在生产低硫值的航空汽油基础油时，需要采用较低的反应温度和较高活性的催化剂。又如在生产上可以提高反应温度使裂化汽油的烯烃含量增加，从而提高汽油的辛烷值。

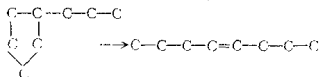
④ 芳构化反应

烯烃环化并脱氢成芳香烃。例如：



(3) 环烷烃

环烷烃的环可断裂生成烯烃，烯烃再继续进行上述各项反应。例如：



与异构烷烃相似，环烷烃的结构中有叔碳原子，因此分解反应速度较快。如果环烷烃带有较长的侧链，则侧链本身也会发生断裂。

环烷烃也能通过氢转移反应转化成芳烃。带侧链的五员环烷烃也可以异构化成六员环烷烃，再进一步脱氢生成芳香烃。

(4) 芳香烃

芳香烃核 C_6H_5 在催化裂化条件下十分稳定，例如苯、萘就难以进行反应。但是连接在苯核上的烷基侧链则很容易断裂生成较小分子烯烃，而且断裂的位置主要是发生在侧链同苯核连接的键上。

多环芳香烃的裂化反应速度很低，它们的主要反应是缩合成稠环芳烃，最后成为焦炭，同时放出氢使烯烃饱和。

由以上列举的化学反应可以看到，在催化裂化条件下，烃类进行的反应不仅仅是分解这一种反应。在烃类的催化裂化反应中，不仅有大分子分解为小分子的反应，而且有小分子缩合成大分子的反应（甚至缩合至焦炭）。与此同时，还进行异构化、氢转移、芳构化等反应。在这些反应中，分解反应是最主要的反应，催化裂化这一名称就是因此而得。

2. 烃类催化裂化的反应机理

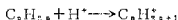
前面我们讨论了在催化裂化条件下，各种烃类进行哪些反应，为了了解这些反应是怎样进行的并解释某些现象，例如裂化气体中 C_2 、 C_3 、多、汽油中异构烃多等，我们再进一步讨论烃类在裂化催化剂上进行反应的历程，或称反应机理。

到目前为止，氢离子学说被公认为解释催化裂化反应机理比较好的一种学说。其它虽然也有一些理论在某些方面是正确的，但是不能像氢离子学说解释问题的范围那样广泛。

所谓碳离子，是指缺少一对价电子的碳所形成的烃离子，如：



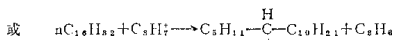
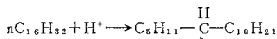
碳离子的基本来源是由一个烯烃分子获得一个氢离子 H^+ 而生成。例如：



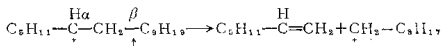
氢离子来源于催化剂的表面。催化裂化催化剂如硅酸铝、分子筛催化剂的表面都具有酸性，所以能提供氢离子。

下面我们通过正十六烯的催化裂化反应来说明碳离子学说。

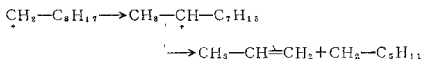
(1) 正十六烯从催化剂表面或已生成的碳离子获得一个 H^+ 而生成碳离子：



(2) 大的碳离子不稳定，容易在 β 位置上断裂：

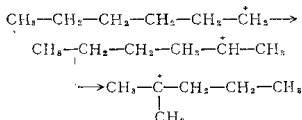


(3) 生成的碳离子是伯碳离子，不够稳定，易于变成仲碳离子，然后又接着在 β 位置上断裂：

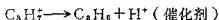


以上所述的伯碳离子的异构化、大碳离子在 β 位置上断裂、烯烃分子生成碳离子等反应可以继续下去，直至不能再断裂的小碳离子(即 C_3H_7^+ 、 C_4H_9^+)为止。

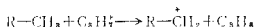
(4) 碳离子的稳定程度依次是叔碳离子 > 仲碳离子 > 伯碳离子，因此生成的碳离子趋向于异构成叔碳离子，例如：



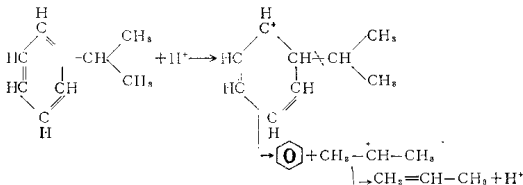
(5) 碳离子将 H^+ 还给催化剂，本身变成烯烃，反应中止，例如：



关于烷烃的反应历程可以认为是烷烃分子与已生成的碳离子作用而生成一个新的碳离子，然后再继续进行以后的反应，例如：



关于带烷基侧链的芳烃的反应历程可描述如下:



断裂的位置在烷基侧链与苯核连接的 C—C 键上。

碳离子学说可以解释烃类催化裂化反应中的许多现象,例如:由于碳离子分解时不生成 $<C_3, C_4$ 的更小的碳离子,因此裂化气体中含 C_1, C_2 少(催化裂化条件下总不免伴随有热裂化反应发生,因此总有部分 C_1, C_2 产生);由于伯、仲碳离子趋向于转化成叔碳离子,因此裂化产物中含异构烃多;由于具有叔碳原子的烃分子易于生成碳离子,因此异构烷烃或烯烃、环烷烃和带侧链的芳烃的反应速度高,等等。离子学说还说明了催化剂的作用,催化剂表面提供 H^+ ,使烃类通过生成碳离子的途径来进行反应,而不像热裂化那样是通过自由基来进行反应,从而使反应的活化能降低,提高了反应速度。

碳离子学说是根据一些已被证明是正确的理论(例如关于电子作用、键能等理论)推论出来的,而且碳离子的存在早经电导试验证实,实际发生的现象与由碳离子学说推论所得的结果也很相符。但是碳离子学说也还有不完善的地方,例如对于纯烷烃裂化时最初的碳离子是如何产生的等问题还没有十分满意的解释。

碳离子学说的发展已有四十多年的历史。它主要是根据对烃类在无定形硅酸铝催化剂上反应的研究结果来阐述的。关于烃类在结晶型分子筛催化剂上的反应机理,经过近二十几年的研究,大多数的研究结果证明它也是碳离子型反应,碳离子反应机理同样适用。分子筛催化剂的表面也呈酸性,能提供 H^+ 。也有一些研究者认为:置换 Na^+ 的多价阳离子如 Ca^{2+} 等与晶格的负电中心之间产生静电场,这个电场能使所吸附的烃类分子极化而具有较高的反应能力。关于这种理论与碳离子反应之间的关系如何还没有详细的研究。此外,这个理论对于一些矛盾的现象还不能作出满意的解释。总之,对于烃类在分子筛催化剂上反应机理的研究目前还远落后于生产实际应用的发展,还有待于更深入的研究。

为了加深对烃类催化裂化反应的特点的认识,表 II-1-1 根据实际现象和反应机理对烃类的催化裂化同热裂化作一比较。

二、石油馏分的催化裂化反应

石油馏分是由各种单体烃所组成,因此,在石油馏分进行催化裂化时,第一节里所述的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。例如,石油馏分除了进行分解反应外,也进行异构化、氢转移、芳构化等反应;又如重馏分的反应速度比轻馏分的反应速度高等。但是,组成石油馏分的各种烃类之间又有相互影响,因此石油馏分的催化裂化反

表 III-1-1 烃类的催化裂化同热裂化的比较

裂化类型	催化裂化	热裂化
反应机理	碳离子反应	自由基反应
烷烃	1. 异构烷烃的反应速度比正构烷烃的高得多。 2. 产物中的 $C_3 \sim C_4$ 多, 异构物多, $\geq C_4$ 的分子中含 α -烯少	1. 异构烷烃的反应速度比正构烷烃的快得不多 2. 产物中 $C_1 \sim C_2$ 多, 异构物少, $\geq C_4$ 的分子中含 α -烯多
烯烃	1. 反应速度比烷烃的快得多 2. 氢转移反应显著, 产物中烯烃尤其是二烯烃较少	1. 反应速度与烷烃的相似 2. 氢转移反应很少, 产物的不饱和度高
环烷烃	1. 反应速度与异构烷烃的相似 2. 氢转移反应显著, 同时生成芳烃	1. 反应速度比正构烷烃的还要低 2. 氢转移反应不显著。
带烷基侧链($\geq C_3$)的芳烃	1. 反应速度比烷烃的快得多 2. 在烷基侧链与苯环连接的键上新裂	1. 反应速度比烷烃的慢 2. 烷基侧链断裂时, 苯环上留有1~2个C的短侧链

应又有它本身的特点。下面主要讨论两个方面的特点。

1. 各类烃之间的竞争吸附和对反应的阻滞作用

烃类的催化裂化反应是在催化剂表面上进行的。在一般催化裂化条件下, 原料油是气相。因此, 催化裂化反应是属于气-固相非均相催化反应。反应物首先是从油气流扩散到催化剂表面上(其中很重要的是催化剂的微孔中的表面), 并且吸附在表面上, 然后在催化剂的作用下进行化学反应。生成的反应产物先从催化剂表面上脱附, 再从这些微孔里扩散至油气流中, 导出反应器。图 III-1-3 是这一过程的示意图。

由此可见, 烃类进行催化裂化反应的先决条件是在催化剂表面上的吸附。根据实验数据, 各种烃类在裂化催化剂上的吸附能力按其强弱顺序大致可排列如下:

稠环芳烃 > 稠环烷烃 > 烯烃 > 单烷基侧链的单环芳烃 > 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。

如果按化学反应速度的高低顺序排列, 则大致情况如下:

烯烃 > 大分子单烷基侧链的单环芳烃 > 异构烷烃及环烷烃 > 小分子单烷基侧链的单环芳烃 > 正构烷烃 > 稠环芳烃。

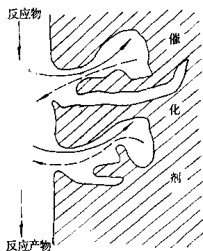


图 III-1-3 气-固相催化反应示意图