

石油的催化裂化

苏联 Б·И·邦达联柯等著

石油工业出版社

石油的催化裂化

苏联 B·H 邦达联柯等著

劳特夫等译

苏联石油工业部劳动工资司批准作为
培养和提高催化裂化装置操作工的教材

石油工业出版社

內 容 提 要

這本書是培養和提高催化裂化裝置操作工的教材。書中對於催化裂化現代裝置的流程、所用設備的構造、操作條件、工藝過程的控制方法、裂化產品的產量和質量、原料的準備、催化劑質量的檢查、催化裂化裝置的安全技術和勞動組織都作了較詳細的敘述。對催化裂化方法的原理與特點也進行了討論。

這本書的特點是比較結合實際，實例、圖、表很多，內容明白易懂。

這本書除了給催化裂化裝置操作工作教材外，還可供石油工業部門有關專業的技术員及大專學生參考。

Б.И.БОНДАРЕНКО

Д.Д.НИКУЛИН, В.П.СУХАНОВ

КАТАЛИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

根據蘇聯國立石油燃料科技書籍出版社(ГОСТОПТЕХИЗДАТ)

1956年莫斯科版翻譯

統一書號：15037·458

石油的催化裂化

男 特 夫等譯

*

石油工業出版社出版(社址：北京大柵廠石油工業部內)

北京市書刊出版業營業許可證出字第093號

石油工業出版社印刷廠印刷

新華書店發行

*

850×1168 $\frac{1}{32}$ 開本 * 印張6 $\frac{3}{4}$ * 164千字 * 印1—3,000冊

1958年11月北京第1版第1次印刷

定價(10)1.05元

譯 序

本書主要供催化裂化裝置的操作人員應用，石油工業部門的技術人員及專科學生亦可作為參考。本書內容比較着重實際應用，對於設備構造、操作條件、控制方法、原料及產品性質、技術保安等均結合實際，敘述甚詳，實例圖表很多，內容明白易懂，這是本書的優點。

此外，我們提出兩點請讀者注意：

一、書中第二章關於催化裂化理論系採取多位（活性中心）學說。根據現代蘇聯及美國的研究，用硅酸鋁為催化劑的催化裂化，應用氫離子机理，可以得到較完滿合理的解釋。氫離子机理的大意是：硅酸鋁系酸性催化劑，烴分子被吸附於其上後，即與一個氫離子化合，生成相應的烴離子，然後裂化，生成較小的烴分子與烴離子，此烴離子又與原料烴分子化合，進行鏈鎖反應。關於離子催化學說，讀者如欲作詳細了解，可查閱石油化學方面有關的專書與文獻。

二、第十一章中談到蘇聯採用工資制度為計件獎金制，這一點不一定適合於我國的客觀條件。我國在報章上曾對此問題討論過，因此，本書所述僅供參考。

本書翻譯者：序、引言、第五章為黎樹勛，第一章為李再婷，第二、三、十、十一、附錄各章為劉濟瀛，第三、四、六、七、八、九各章為勞特夫，全書由黎樹勛校對。

由於譯者對於催化裂化缺乏實際經驗，謬誤之處在所難免，希讀者指正。

原 序

本書特別着重敘述採用球狀催化劑循環的催化裂化系統。有關採用粉狀及微球狀催化劑的裂化裝置說明較少，對於採用固定床催化劑及周期性操作反應器的裂化系統（胡得利裝置及其他裝置）則完全沒有討論。

書中闡述了有關催化裂化裝置的原料油、催化劑、產品產率及質量、設備及其他裝置等等對於操作人員必需的資料，對於其中進行的過程與控制管理的方法也作了說明。

設備及技術上的細節，在此未作特別詳盡的敘述，因為無論是欲提高技術的操作人員、或進行生產實習的學生，在工廠車間中，均可通過技術資料進行了解，並可根據特為該具體裝置制訂的生產規程得到指導。

書中討論了催化裂化方法的原理與特點，以及裂化設備反應器部分的運轉，並闡述了反應器及再生器操作間的相互關係以及催化裂化設備與相鄰車間的聯繫。

如果操作人員在讀過本書之後，不僅能夠充實自己對於催化裂化方面的知識，而且還能夠更好地與實踐結合，來提高裝置的生產率，增加產量，降低產品成本並提高其質量，作者將認為盡到了自己的責任。

本書是三個人合寫的，系根據國內外發表的各種技術文獻，作者們在催化裂化裝置生產中搜集的資料，以及他們在操作中的親身經驗寫成。由於在石油加工方面，缺乏明確規定的術語，編寫時感到很困難；書中採用的名詞，系作者認為在最適當及通用的名詞中加以選定的。

本書第一及第五章，第二章第1節及第2節，第三章第2，

3, 4 节由 Б.И. 邦达联柯执笔, 第四, 六, 七, 八, 九, 十, 十一章及第三章第 1 节由 Д.Д. 尼庫林及 В.П. 苏哈諾夫执笔, 第二章第 3 节由 В.П. 苏哈諾夫及 Б.И. 邦达联柯执笔, 同章第 4 节由 Б.И. 邦达联柯及 Д.Д. 尼庫林执笔。

本書的讀者, 如能提出寶貴的意見, 作者將無限感激。

引 言

催化裂化方法在工業上主要是用来从煤油及索拉油餾出物制取高品質車用汽油。在許多場合下催化裂化汽油再繼續加工，可獲得航空汽油的主要成品組分，即所謂基体汽油。

裂化所得的輕質副產品——丁烷-丁烯及丙烷-丙烯餾分——對於生產重要的航空及車用汽油組分以及生產石油化學品，都是寶貴的原料。丁烷-丁烯餾分是烴化及疊合車間的原料：在烴化裝置中可由丁烯及異丁烷制取航空用烴化油，用來作為高品質航空汽油的一種組分。丙烷及丙烯可加工成為乙烯及醇類，而正丁烷則可製成丁二烯等。

將煤油、索拉油餾出物催化裂化，比熱裂化可得到更有價值、品質更好的產品。這是催化裂化在石油加工工業中普遍而迅速發展的原因。

近十年來在各煉油廠中建立了許多催化裂化設備，並已開工生產，其原料油處理能力由每日數百噸至每日數千噸的大生產單位不等。這些設備均有很長的運轉期，並可充分迅速地達到正常操作條件，當原料質量、催化劑等等有所變動時，操作條件也很容易調節。

現代的催化裂化工業方法並不是一下子就建立起來的，在它們的發展過程中曾經克服了很大的困難，解決了無數的問題。其中主要的有：選擇活性好、穩定性高並易于再生的催化劑；制定裂化反應器的結構；制作燒焦用的再生器（焦炭是在裂化時沉積在催化劑粒子的孔隙中）；選定反應器與再生器之間催化劑輸送及循環用設備，以及排除催化劑粉末的設備（催化劑粉末是在循環時因磨損而生成）；選擇移除燒焦時所生的大量燃燒熱的方法

及設備結構，並找出適當措施以防止催化劑在燒焦時被過熱及破壞。除了在工業中運用催化裂化方法之外，還發展了大規模生產本法所用催化劑的方法，並建立了催化劑工廠。

在催化裂化發展的最初階段，工廠里所建立的裝置，是采用周期操作的固定床催化劑的反應器。在運轉時反應器必須經常從一種單元操作(裂化)切換到另一種單元操作(再生)。這種系統被稱為固定床催化裂化。

現用的循環催化劑裂化系統，在其構成上與固定床催化裂化系統有着根本的區別。連續操作的反應器及再生器的現代裝置不僅比舊式結構的裝置投資較小，而且在使用上更加靈活。在這種裝置中碳氫化合物的裂化及催化劑的再生過程既可在較緩和的溫度條件下，也可在較劇烈的溫度條件下進行，而進入反應器的催化劑的活性也可借在系統中加入新鮮催化劑來經常保持在同樣的預定水平。

目 录

譯序

原序

引言

第 一 章	碳氢化合物及其裂化	1
第 1 节	碳氢化合物	1
第 2 节	碳氢化合物的裂化	7
第 二 章	催化裂化的原料和催化剂	17
第 1 节	原料	17
第 2 节	取得催化裂化原料的方法	23
第 3 节	催化裂化用的催化剂	38
第 4 节	催化裂化装置的催化剂循环流程	51
第 三 章	催化裂化工艺的原理	56
第 1 节	催化裂化的产品	56
第 2 节	催化裂化过程产品的产率	66
第 3 节	催化裂化过程的条件	74
第 4 节	催化剂的再生	83
第 四 章	用球状催化剂循环的催化裂化装置	90
第 1 节	装置的工艺流程	90
第 2 节	球状催化剂循环催化裂化装置的设备	93
第 3 节	催化裂化装置的控制—测量仪表及自动化	104
第 五 章	用粉状催化剂循环的催化裂化装置	117
第 六 章	用球状催化剂循环的催化裂化装置的运转	131
第 1 节	装置的启动	131
第 2 节	装置在运转情况下的管理	142
第 3 节	装置的正常停工	144

第4节	生产中的故障及其消除措施	145
第七章	汽油的催化精制	151
第1节	原料	151
第2节	催化精制的产品	153
第3节	催化精制时产品的产率	156
第八章	催化裂化装置中实验室的检验工作	158
第1节	原料品质的检验	158
第2节	工艺过程的检验	159
第3节	催化剂品质的检验	160
第九章	催化裂化汽油的稳定和气体的分馏。商品航空汽油的制造	165
第1节	汽油的稳定和气体的分馏	165
第2节	商品航空汽油的制造	168
第十章	操作催化裂化装置时的技术保安	175
第1节	操作催化裂化装置时基本的安全规程	175
第2节	在设备准备检修及检修时的一些技术保安规程	177
第3节	炼制含硫原料时的补充保安规程	180
第4节	工厂在冬季条件下操作时某些保安规程	183
第5节	防御闪电重现及静电	184
第6节	辅助设备运转的基本保安规程	185
第十一章	劳动组织和生产组织	186
第1节	工段成员的基本职责	188
第2节	接班和交班	189
第3节	工人的工资及工作定额	190
附录1		192
附录2		196
本书引用的文献		201
推荐参考书		203

第一章 碳氢化合物及其裂化

第 1 节 碳氢化合物

石油、石油气及其加工产品，像其它物质一样，是由分子组成的。

分子经常处于运动状态，温度愈高，运动的速度也愈大。

分子在液体中的排列，比在气体中紧密。由于液体分子排列紧密，而分子间又有相互吸引力的缘故，液体中分子的运动是受到限制的。

在气体中分子的间距，比在液体中大得多。气体分子向着各种方向运动，当它们与其它飞躍的分子相碰撞后，运动的方向就改变了。气体或蒸气在设备或输送管中的压力，就是由于大量运动着的分子不断地撞击内壁而引起的。为了使设备能经受住这个压力，设备应该是充分坚固的，所有连接的地方也都应紧密，以避免分子漏到外界。

分子运动可说明很多现象，如液体的蒸发、空气被汽油蒸气饱和及液体或气体分子透过固体孔隙等等。

固体分子间的相互吸引力，比液体和气体分子间的吸引力大得多。因此，与气体和液体相反，固体有一定的形状。晶体分子和它们的部分，彼此更以相等的距离，按一定的规则排列着。

分子也是由更小的，称为原子的质点所组成。组成一个分子的原子数可以各不相同。

原子和分子都很小，甚至在放大能力特别强的显微镜中，最大的分子看起来也像点一样。虽然如此，分子仍有着相当复杂的结构。

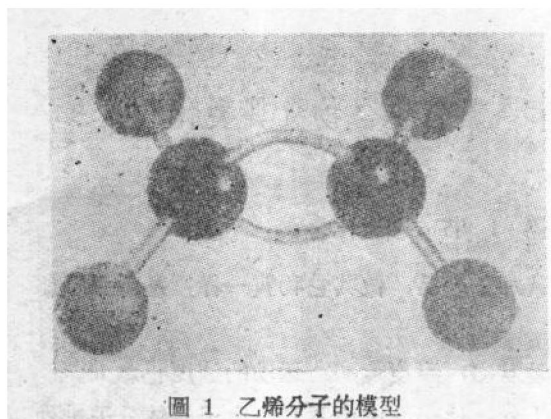


圖 1 乙炔分子的模型

对于石油工作者来说，碳、氢、氧、硫等原子特别重要，因为它们包含在构成石油的各种化合物的分子中。含硫极少的轻馏分和矿物油，几乎完全由只含碳和氢原子的分子所组成。

石油的胶质化合物，除碳和氢外，还含有氧、硫及微量的其它原子。

仅由碳和氢两种原子组成的物质称为碳氢化合物或烃。字母 C 表示碳原子，字母 H 表示氢原子。最简单最轻的烃类——甲烷（气体），由一个碳原子和四个氢原子组成。甲烷的分子式是 CH_4 。

重的液体和固体烃类分子，由大量的碳和氢原子组成。

催化裂化原料（索拉油馏分）由大量各种不同的烃类组成，这些烃类的分子含有 20—26 个碳原子和 40—50 个氢原子，组成一个甲烷分子的原子总数为 5 个，组成索拉油分子的原子数为 60 和 60 个以上。分子中的原子数愈多，分子量也愈大。

分子结构可以制成模型表示。图 1 为气体烃乙烯（分子式为 C_2H_4 ）分子的模型。图 2 为较复杂的液体烃环己烷分子的模型，它是由 6 个碳原子和 12 个氢原子组成的（分子式为 C_6H_{12} ）。

作用于原子间的力，联系着分子中的各原子，在图中假想用弹簧来代表，而以小球表示原子。实际上各原子之间的距离是很接近的。

组成煤油、索拉油和润滑油馏分的烃类分子，比图 1 和图 2 中所表示的分子，要大得多和复杂得多。每一个这种分子都有数

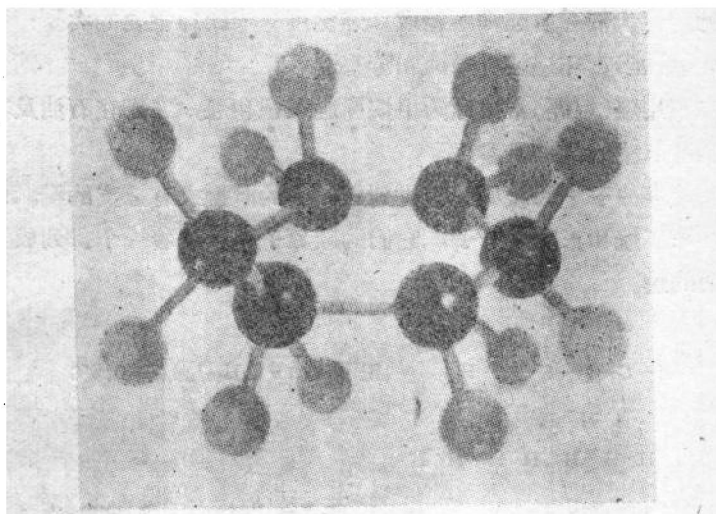


圖 2 环己烷分子的模型

十个原子。但是，如上所述，对所有烃类共同的一点是它们的分子都只含碳和氢两种原子。

人們已知道了大量的烃类，它们的物理和化学性质——沸点、密度、粘度、热稳定性等均各不相同。烃类性质的差别，不仅是因其碳氢原子数量的不同，而且也由于其分子结构不一样（即碳、氢原子彼此间的排列位置不同）。分子中的原子数愈多，则它们之间也有愈多的不同的空间排列方式。具有相同的化学组成和原子数量，但在分子中原子的相对排列不同的化合物，称为同分异构物。

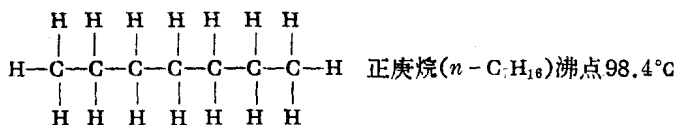
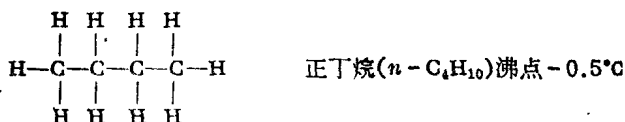
俄罗斯科学家 A.M. 布特列洛夫、B.B. 马尔可夫尼可夫等首先在确定石油的化学组成方面做了研究。以后学者们，其中有苏联院士——H.A. 泽林斯基、C.C. 纳苗特金和 C.B. 列别捷夫等人用自己的劳动大大地扩展了有关石油化学组成、烃类的性质和烃类转化反应等方面的知识。

石油是烃类和其它化合物的复杂混合物。从石油中所得的馏

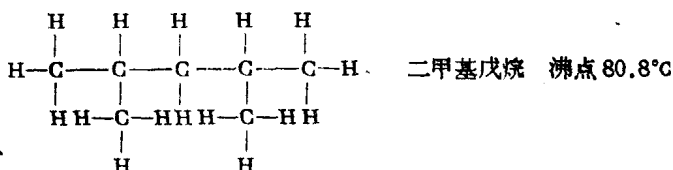
出物，極大部分由烴類所組成。烴類可分為四種主要的類型：石蜡烴(烷烴)、環烷烴、烯烴和芳香烴。

石蜡烃(烷烃)常被称为甲烷属烃或饱和烃,它们在石油及其加工产品中的含量很多。

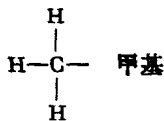
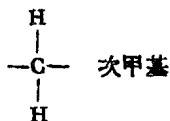
烷烴分子中的碳原子，排列成開着的直鏈或有分支的鏈。例如，正丁烷和正庚烷分子，它們的碳原子一個接着一個排列成不封閉的鏈。



二甲基戊烷或異庚烷($i\text{-C}_7\text{H}_{16}$)可作為異構烷烴的例子。



从烷烃的形式可看出它们的特点是含有次甲基羰基(CH_2)和甲基羰基(CH_3)。



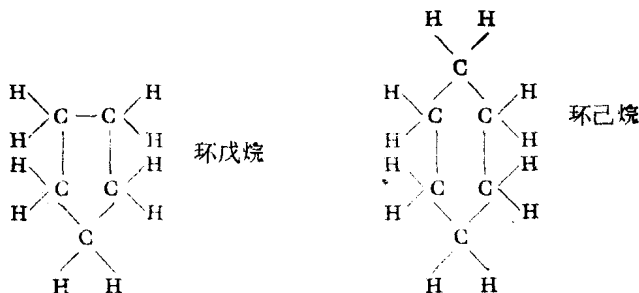
輕的烷烴(甲烷、乙烷、丙烷、丁烷)在常溫常壓下為氣體，較重的烴類(戊烷、己烷、庚烷及其它)為液體，從十六烷($C_{16}H_{34}$)開始為固體。

石油餾份的烴烴分子，所含碳原子數如下：

餾 份	近似的沸点範圍 °C	餾份中一個烴分子的碳原子數
汽 油	30—200°	5—11($C_5—C_{11}$)
煤 油	200—320°	12—20($C_{12}—C_{20}$)
索拉油	320—420°	20—25($C_{20}—C_{25}$)

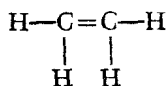
环烷烴在环烷烴分子中碳原子構成封閉的鏈(环)。每一个碳原子和兩個氫原子相連。換言之，环烷烴是由一些次甲基羣組成的环。因此，常称它为多次甲基的烴类。

下面兩種环烷烴——环戊烷(C_5H_{10})和环己烷(C_6H_{12})的結構，是許多已知环烷烴的代表。



烯烴是不飽和的化合物 为了表示烴类未被氫飽和，在写結構式时，引用了「双鍵」的符号(兩条平行的短綫)。裂化和热解产品中富含烯烴。

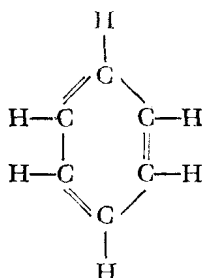
乙炔气(C_2H_4)是烯烴最簡單的代表，它由兩個碳原子和四个氫原子組成。結構式如下：



烯烴是較易起反应的烴类。

芳香烴的特点是有环狀的結構，在它的分子中具有六个碳原子構成的苯环，这些碳原子由單鍵和双鍵依次交替連接。

苯(C_6H_6)是芳香烴最簡單的代表，它的結構式如下：



在芳香烴和環烷烴的分子中，可以有烴側鏈與環連接。

下面是各種烴類的通式：

石蠟烴(烷烴)



環烷烴



烯烴



芳香烴



在所有這些通式中，字母 n 代表分子中的碳原子數。

當烷烴分子中有 7 個碳原子($n=7$)時，則其中氫原子數將為 16 (分子式為 C_7H_{16})。如芳香烴分子中也有 7 個碳原子時，則其氫原子數將為 8。這種芳香烴稱為甲苯，分子式為 C_7H_8 。

對一個碳原子所佔氫原子數量而言，烷烴最多，芳香烴最少，環烷烴和烯烴(不飽和烴)介於其間。

在各系烴類中，當分子中碳原子數增加時，也就是其原子總數增加時，烴類的分子量、沸點及比重均隨之增加。在此情況下，烴類的蒸氣壓減小了。蒸氣壓的大小是烴類揮發性的指標。

烴類的性質不僅決定於它們的分子量，以及它們是屬於那一類型，而且也決定於分子的內部結構。

關於烴類的結構和性質方面的詳細材料，讀者可參閱 Б. А. 車爾尼雪夫所著《石油加工中的物理和化學》一書^①(蘇聯國立石

① 中譯本為“物理和化學”(石油煉制基本知識)，石油工業出版社，1958年北京第一版。——編者

油燃料科技書籍出版社，1955年）。

由于石油和石油馏出物很复杂，同时將数量众多的單体烴类的混合物进行分离也十分煩难，因此欲研究它們的組成是非常困难的。除烴类外石油中还有含氧化合物及其它化合物，它們使得研究工作更复杂化。此外当原油加工时，还生成很多在原油中所沒有的新烴类。为了确定复杂烴类的構造，并对烴类的化学轉化有更明确的概念，在我們面前还有大量的工作等待完成。

科学机关和生产人員应共同进行研究，建立新的生产方法，并改进已知的和已在石油厂中采用的生产方法。

第 2 节 碳氢化合物的裂化

使分子中各个原子或原子团間保持联系的力(鍵力)是可以改变的。原子間鍵力的減弱可引起分子分裂，生成两个或更多較小的分子。在一定的条件下，相反的过程也可能进行——由較小的分子形成較大的分子。

烴类分子当加热到高温时会發生分裂。原子在分子中的相互吸引力是反抗分裂的。但当温度足够高时，原子間的鍵力会減弱，以致在原子震动的影响下發生了鍵的破裂。

温度高于 1000°C 时烴类分解为碳和氢。在 $700-800^{\circ}\text{C}$ 时，液体烴类大部分变成較輕的气体烴类和焦炭。即令在不太高的温度下，如 500°C 时，液体烴类如加热太長也会生成大量的、但不一定是合乎需要的产品——气体和焦炭。各种烴类对分解的稳定性随温度的升高而減小。

烴类的热稳定性随其沸点的增高而下降。在同系中，較輕的低沸点烴类比高沸点烴类难于分解。例如烷系烴中最耐热的是甲烷。除了分解以外烴类还遭受到另外的变化，一般称为轉化。某些烴分子不分裂，而只是失去其一部分氢原子。氢原子从烴类分子中脫离的过程称为去氢。与之相反的氢加入的过程称为加氢。