

NFRA
NFRA
NFRA

年度报告选集

1988



1988

**美国石油炼制者协会
年会报告选集**

烃加工出版社

内 容 提 要

本书从1988年美国石油炼制者协会年会报告中选译了37篇文章,汇集成册。它反映了国外炼油技术的新近发展。主要内容包括催化加工等炼油工艺、催化剂技术、产品质量改善、降低操作费用 and 环境保护等,对发展我国石油炼制技术水平有一定参考价值。

本书可供从事石油炼制和石油化工的生产、科研、设计人员、管理干部以及高等院校师生参考。

1988

美国石油炼制者协会

年会报告选编

·
烃加工出版社出版

北京燕山印刷厂排版

北京燕山印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 22¹/₄印张 582千字 印1—1000

1990年4月北京第1版 1990年4月北京第1次印刷

ISBN 7-90443-120-7/Z·006 定价4.20元

目 录

1. 用戴维森循环式提升管中试装置来模拟工业化催化裂化装置的收率	(1)
2. 流化催化裂化装置提高马达法辛烷值的方法	(16)
3. 提高减压渣油质量的超级裂化工艺	(27)
4. 原料类型和催化剂活性对FCC过裂化的影响	(36)
5. ART工艺的新应用方案	(46)
6. VisABC过程——一种可供选用的获得渣油最大转化率的方法	(56)
7. 提高中间馏分油收率的渣油加氢转化新技术	(66)
8. 用于渣油深度转化和精制的HYVAHL F和T工艺	(73)
9. 加氢裂化生产优质柴油	(82)
10. 阿莫科公司LC-Fining渣油加氢裂化工业装置的产率和性能的相关性	(91)
11. 加氢裂化: 活性和选择性与工艺条件和催化剂类型的关系	(96)
12. 流化催化裂化装置轻循环油	(106)
13. DIESELMAX工艺: 一种可供选择的改善柴油生产的转化技术	(117)
14. 连续重整工艺的进展——第二代连续重整	(127)
15. UOP新的单程临氢Penex异构化技术——轻石脑油异构化经济新展望	(136)
16. 全异构化过程 (TIP) 的革新	(145)
17. 用催化蒸馏进行催化裂化干气中烯烃与芳烃的烷基化	(152)
18. 甲基叔丁基醚——炼油者未来汽油生产的关键	(155)
19. 由HF烷基化改造为 H_2SO_4 烷基化: 原因、利益和资金考虑	(163)
20. 从轻馏分生产汽油	(168)
21. 回收炼厂气体烃类, 增加烯烃生产	(173)
22. 逆流静电混合的原油脱盐	(178)
23. 90年代美国汽油辛烷值的展望	(188)
24. 辛烷值短缺是现实还是虚构	(200)
25. SG润滑油——曲轴箱用油提高质量	(209)
26. 润滑油供需: 世界展望	(216)
27. 一种新的流化催化裂化用金属钝化剂	(236)
28. 流化催化裂化催化剂设计及最佳性能选择	(246)
29. 金属钝化采用有机锑化物与采用五氧化二锑分散剂的效果探讨	(262)
30. 催化裂化催化剂中沸石/基质的协合作用	(271)
31. 如何从镍钝化方案中获得最大收益	(279)
32. 立法和市场趋势对增辛烷值催化剂选择的影响	(290)
33. 用新一代加氢裂化催化剂提高中间馏分油的产率和质量	(304)
34. 先进的FCC烟道气脱硫技术	(314)
35. 改进过滤器可降低费用80%	(322)
36. 实现新型无铬冷却水的化学处理	(331)
37. 油浆防垢剂的应用和效果	(345)

用戴维森循环式提升管中试装置来 模拟工业化催化裂化装置的收率

George W. Young等著

李树钧 译

(W.R. Grace & Co., Davison Chemical Division)

有多种型式的实验室中试装置被用来预测催化裂化装置对操作条件、原料性质或催化剂的改变所引起的收率变化。这些试验装置的规模可以从简单的、用来测定微反活性⁽¹⁾、只装有几克催化剂的小型固定床反应器到催化剂藏量达100kg的大型绝热式全循环提升管反应器。一般都直观地认为中试装置的规模愈大、在设备结构型式上愈接近所模拟的工业化装置,由试验结果所预测的数据的可靠性也愈大。然而,随着工业化催化裂化装置数量及类型的增加,中试装置必须具有能模拟较宽的操作范围的灵活性,这是很重要的。此外,如试验的主要目的是研究催化剂的性能,那末使用催化剂藏量小于5kg的中试装置量较为合适。

虽然在使用中的流化催化裂化中试验装置有很多种类型,但将不同中试装置进行比较或将中试数据与工业化装置运转结果进行对比并加以发表的,则甚少。我们在1983年发表的参考文献⁽²⁾中,提供了三种常用的试验装置(微反活性、固定流化床和循环式提升管),在基本相同的操作条件下评定了两种不同催化剂并进行了相互对比。其他也有人发表了有关不同类型试验装置的理论 and 实际情况的文章^(3~6),但没有一篇详细谈到如何用中试装置来与工业运转结果相对应,也没有论及中试装置的操作变数在改变产品收率和选择性方面的微妙作用。

在本文中,由于得到了马拉松(Marathon)石油公司罗宾逊(Robinson)炼厂人员的合作,我们将叙述重新设计的戴维森循环式提升管中试装置(DCR)如何被用来首先使它的试验结果与该厂的VOP并列式催化裂化装置的运转结果相接近,然后再向炼厂人员提供一些在操作条件上可供变化的潜力方面的信息。

在这段工作过程中(利用罗宾逊炼厂催化裂化装置的原料和催化剂),我们中试装置的汽油收率和工业装置一样,但辛烷值要高得多。这就引导我们去研究,究竟是中试装置的哪些操作变数会影响辛烷值,这些研究结果可以为工业装置的设计人员提供一些补充的意见。

1. 戴维森的循环式提升管(DCR)装置

DCR是第二代的、非绝热循环式提升管中试装置,它是W.R.格来斯公司戴维森化学部的专利。1977年投入试用的第一代中试装置的情况,详见在1983年北美催化剂协会(North American Catalyst Society)上发表的一篇文章⁽²⁾。在DCR装置中,保留了原设计的很多基本特点。

图1为DCR的流程图。原料油自两个储罐中的任一个被转入一个与计算机控制的操作系统相联系的计量罐中。采用两个原料罐的目的,是便于在操作时能从一种原料很快切换到另一种。可用一台能精确控制进料量的泵将原料自计量罐抽出,送经预热器后进入喷嘴。与计算机相连的计量罐可随时显示进料量。氮气或水被用作进料的分散剂,可以经由一台单独的预热/气化器注入系统。被分散了的原料由与来自再生器的高温催化剂混合后,进入一根直的

提升管。提升管反应器被分成五个区段进行加热，使反应可在虚拟的绝热条件下或恒温状态下进行。反应器任何一段的温度都可以加热到 593°C 以上并可控制在 $\pm 1.1^{\circ}\text{C}$ 的范围内。通过内插式热电偶可沿着整个提升管监测催化剂与油气的实际混合温度。在提升管上还装有一些测压点以测定压降(ΔP)，而它是与反应器内催化剂藏量成正比的，因此可测出实际的重时空速。油气、催化剂和分散剂通过提升管进入汽提沉降器。自汽提段出来的产品进入一被冷却的稳定塔，并通过一个用于保持系统压力〔通常为 103kPa (表)〕的控制阀。待生剂进入垂直的汽提立管，然后呈密相状慢慢往下流至汽提段的滑阀。这一滑阀用于控制自汽提段至再生器的催化剂循环量，并将这段输送管的压降作为控制的给定值。催化剂循环量的调节，主要靠调整这一给定值来进行。

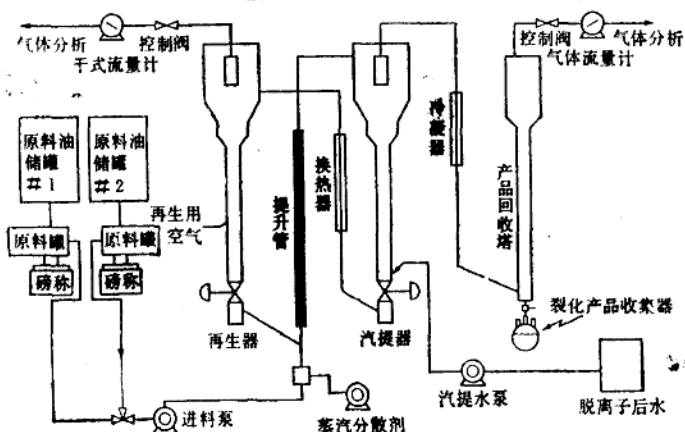


图1 DCR流程图

自汽提段至再生器的待生催化剂输送管，有一段为带夹套的换热器（高温催化剂走管内，冷空气走夹套）。通过对换热器传热量的计算，可以提供直接而准确可靠的方法来连续不断地显示催化剂的循环量。将此数据与瞬时的进料量关联起来，就可知道操作中的剂/油比。

在再生器中（也是处于流化密相床），待生剂上的焦炭为一定量的空气所烧掉。过剩空气和燃烧物一起通过控制阀，自再生器出来，被冷却后再连续测定其中的氧和二氧化碳含量，然后再经流量计计量，并间断取样进行色谱分析。这套系统也具有连续测定烟气中 SO_x 和 NO_x 的能力。

自再生器下部出来的再生剂，流经一滑阀后进入可单独加热的催化剂返回线。这一滑阀用再生器的压降(ΔP)作为给定值，以保证在操作时再生器内的床高恒定。再生器也分成多段进行加热以使再生器的整个温度（及温度分布）得到控制。

再生器出口的控制阀可使汽提段与再生器之间的压差保持在 1.25kPa 左右。自反应器出来的油气经过稳定塔后，可将 C_4 和 C_5 以上的产品分开。 C_4 和 C_5 以上的产品冷凝后被收集起来，然后再加以蒸馏以得到汽油、柴油(LCO, $221\sim 343^{\circ}\text{C}$)和 343°C 以上的塔底油(CSO)，再分别测定它们的性质。气体产品经计量后通常也被收集起来进行色谱分析。之所以采用间断批量处理的办法，一方面是可尽量减少稳定塔的周转时间，另一方面可避免使用连续分馏的在线分析仪。

这套系统的仪表配备很齐全，而且用计算机进行控制和监测，另外还有支持和数据采集系统。在计算机中还能储存历史性数据记录（温度、压力等），从而可以画出这些参数的变

化趋势。要做一典型的物料平衡（进料量为 1 kg/h），需持续一小时。虽然产品处理部分的能力只允许半小时的试验时间，但仍可取得完整的产品性质的数据。物料平衡的准确度一般都超过 97%，常常在 99% 以上。催化剂在提升管中的停留时间约 6 秒，油气停留时间为 3 秒。

2. 要与罗宾逊炼厂催化裂化装置的收率相符

中试装置所用原料油和平衡催化剂都取自罗宾逊炼厂催化裂化装置，其性质分别见表 1 和表 2，在同一天还取得了该装置的物料平衡数据，见表 3。

表1 原料油性质

	罗宾逊炼厂催化进料	冬季用原料油	中试装置用标准原料油
	F87-59	F87-75	F85-107
重度, °API	25.6	23.6	22.7
苯胺点, °C	90	92.2	101.7
康氏残炭, % (重)	0.4	0.72	0.89
硫, % (重)	0.5	0.53	0.82
镍, ppm	≤1.0	≤1.0	0.2
钒, ppm	≤1.0	≤1.0	0.3
CN, %	21.8	—	20.3
CA, %	16.5	—	18.7
CP, %	61.7	—	61.0
UOP K	11.9	12.0	12.0
D1160			
初馏点, °C	284	337	306
5 %	311	362	396
10 %	327	376	412
20 %	375	402	436
30 %	398	428	454
50 %	448	467	483
70 %	486	504	516
80 %	508	529	533
90 %	541	554	553
95 %	553	—	—
终 馏 点	561	—	—

表2 催化剂性质

	罗宾逊炼厂的平衡催化剂	高活性催化剂 ^①
Al ₂ O ₃ , % (重)	35.2	35.2
Na ₂ O, % (重)	0.26	0.33
Ni, ppm	410	40
V, ppm	530	—
比表面积, m ² /g	137	205
晶胞常数, Å	24.29	24.31
微反活性, % (重)	67	72

①试验室的蒸汽老化设备和罗宾逊炼厂用的一样。水蒸气老化条件为 815°C，100% 水蒸气，2 小时。

表3 DCR与罗宾逊炼厂比较

	罗宾逊炼厂的基本操作情况	DCR第一次试验	DCR第二次试验
提升管出口温度, °C	522	521	521
提升管入口温度, °C	—	566	554
再生器密相层温度, °C	697	677	677
催化剂返回温度, °C	—	660	621
系统压力, kPa (表)	159	181	103
进料温度, °C	371	—	—
提升管蒸汽量, % (对新鲜进料)	1	0	1
CO ₂ /CO	6.7	∞	∞
剂/油比	4.9	—	—
收率, % (体)			
C ₂ , % (重)	3.7	6.2	3.2
丙 烷	1.9	4.1	2.5
丙 烯	6.9	9.9	8.0
异丁烷	4.2	4.4	4.4
正丁烷	1.1	1.5	1.2
丁 烯	9.4	9.8	8.8
C ₃ 汽油 (干点221°C)	60.0	51.6	59.4
重度, °API	59.0	55.5	57.6
RONC	91.3	95.8	94.5
MONC	79.2	81.5	80.8
柴油 (221~343°C实沸点)	16.4	15.4	15.6
重度, °API	24.3	21.5	22.0
塔底油 (343°C实沸点)	10.5	11.0	11.1
重度, °API	10.6	5.5	7.0
焦炭, % (重)	3.8	3.7	3.3
转化率, % (体)	73.1	73.6	73.3

在表3中还列有工业装置的一些有用的操作条件,用于确定中试装置初期的试验条件。

中试装置总的试验目的是要得到一条收率(对转化率)与催化剂循环量的关系曲线,而其他操作变数均保持不变。

在起初一系列实验中,为了能使收率与罗宾逊炼厂催化裂化装置的收率相接近,提升管反应温度的分布曲线呈直线下降,从第一段的566°C降至提升管出口的521°C。再生器密相床温度定为677°C,自再生器出来的温度为660°C。第一次试验的详细操作条件与所能取得的罗宾逊炼厂的实际操作条件的对比,见表3。DCR的收率与转化率的关系见图2至图6,在图上也列有罗宾逊炼厂的数据。对工业装置的收率需进行适当的校正以反映实沸点蒸馏的结果。DCR的收率数据和物料平衡也调整到和工业装置一样的转化率,两者的比较见表3。从对比的结果可清楚看出,在第一次试图与工业装置收率相符的试验中,在收率上有几个主要的差别,表现为汽油、干气(C₂以下)和C₃上,此外,在DCR试验中,干气随转化率的增加而减少。在第一次试验中,DCR的操作表明收率主要受热裂化反应(干气和烯烃收率

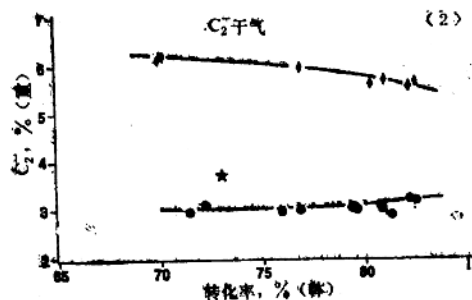
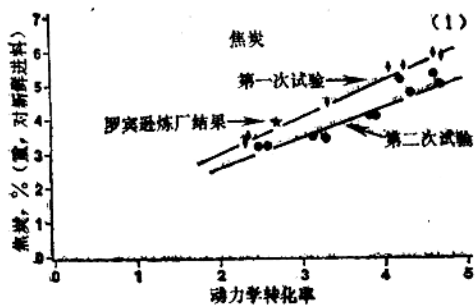


图2 DCR试验结果与罗宾逊炼厂收率的比较

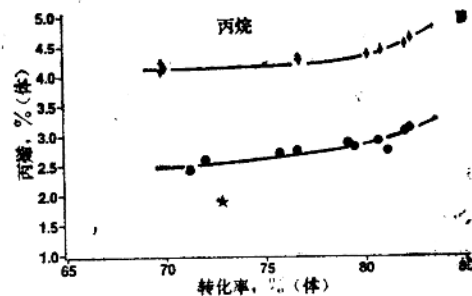
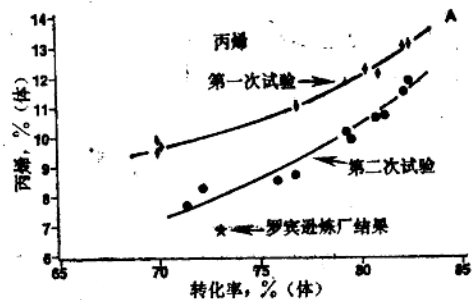


图3 DCR试验结果与罗宾逊炼厂收率的比较

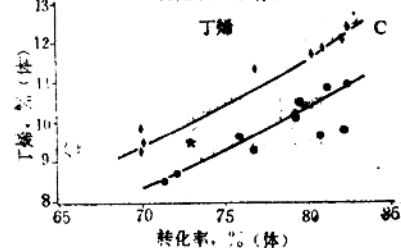
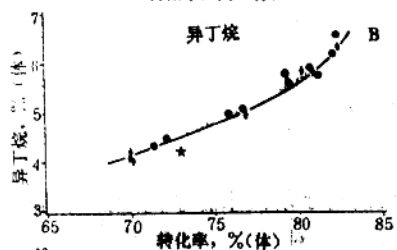
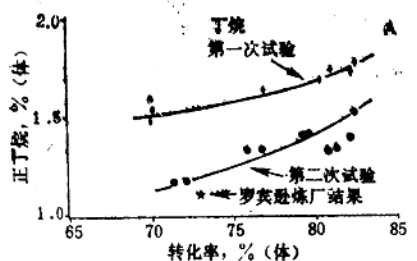


图4 DCR试验结果与罗宾逊炼厂收率的比较

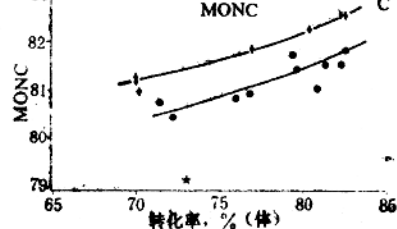
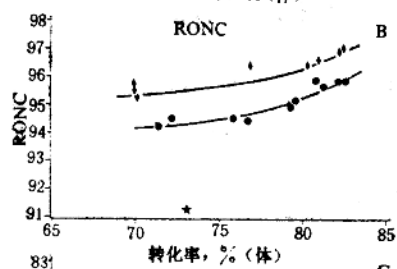
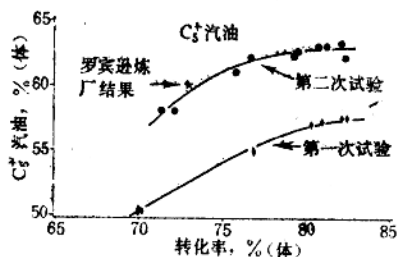


图5 DCR试验结果与罗宾逊炼厂收率的比较

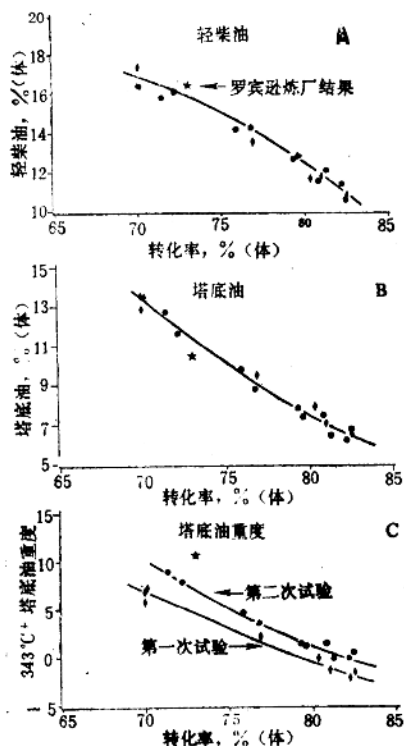


图6 DCR试验结果与罗宾逊炼厂收率的比较

高) 和汽油二次裂化反应(液化气收率高)的影响。这是由于混合段的温度和平均反应温度过高的关系。

为减少热裂化反应(主要在混合段), 将再生器出来的催化剂温度降低了 38.9°C , 达到 621°C ; 混合段温度降至 554°C ; 反应温度分布也很快降至 521°C (图7中曲线B), 目的是试图模拟绝热反应的温度分布曲线^[7]。原料油预热温度没有改变, 但除用氮气作分散剂外还加了1%的蒸汽。

按照这一新的操作条件, 又重复做了试验并得到一组收率曲线(与前一次试验相隔三个星期)。这些数据也画在图2至图6中, 并在表3中将第二次试验结果也列上, 以供比较。第二次试验的结果与罗宾逊炼厂的收率一般都比较吻合。采用蒸汽作分散剂后, DCR所得焦炭收率低于工业装置(部分是由于汽提效率不同所引起, 在中试装置上由于催化剂在汽提段停留时间长, 故汽提得很彻底)。C₃中丙烯/丙烷之比也较高, 而且C₃的收率也比工业装置高[10.5%对8.8%(体)]。此外, 在上述条件下, DCR所得汽油的RON增加了3个单位; MON增加了1.5个单位, 虽然催化剂的选择性很接近, 这一点将在后面再进行详细讨论。由于我们在试验计划的安排上有些问题, 因此汽油辛烷值的试验数据不能立刻得到。但我们认为在第二次试验中所采用的DCR的操作条件足以代表工业装置的情况, 因可得到几乎相同的收率。因此, 随之而来的工艺方面的研究, 都是在这样的条件下进行的。

3. 工艺研究的评价

为提高罗宾逊炼厂催化装置的效益, 考虑了三种潜在的、能在操作中实现的情况。

(1) 减少催化进料中原有的轻组分量并将这部分馏分作为轻质馏出油的调合组分, 以尽可能提高轻馏分油的产量。这样, 进催化的原料将变得更重, 为此需研究对催化操作的影响。

(2) 这套催化装置的操作受其下游加工的制约。曾进行了解决卡脖子问题的可行性研究, 包括提高提升管出口的温度。用DCR装置来观察提高温度对汽油收率的影响(二次裂化及汽油辛烷值)。希望在较高转化率下增加汽油收率, 以抵消损失掉的汽油选择性, 使汽油产量不变而辛烷值却更高。

(3) 这个炼厂的平衡催化剂活性一般保持在66^[2]。由于原料油的金属含量适中, 催化剂补充量仅为 $0.51\text{kg}/\text{m}^3$ 。炼厂的管理部門要求知道, 在增加催化剂补充量因而可保持较高的催化剂活性的情况下, 能否提高炼厂的效益?

对上述每个项目(除(1)因受原料的限制外), 我们用DCR装置在进料量恒定的条件下改变催化剂循环量, 从而取得了一组收率曲线。利用这些选择性数据, 就可以直接对由于选

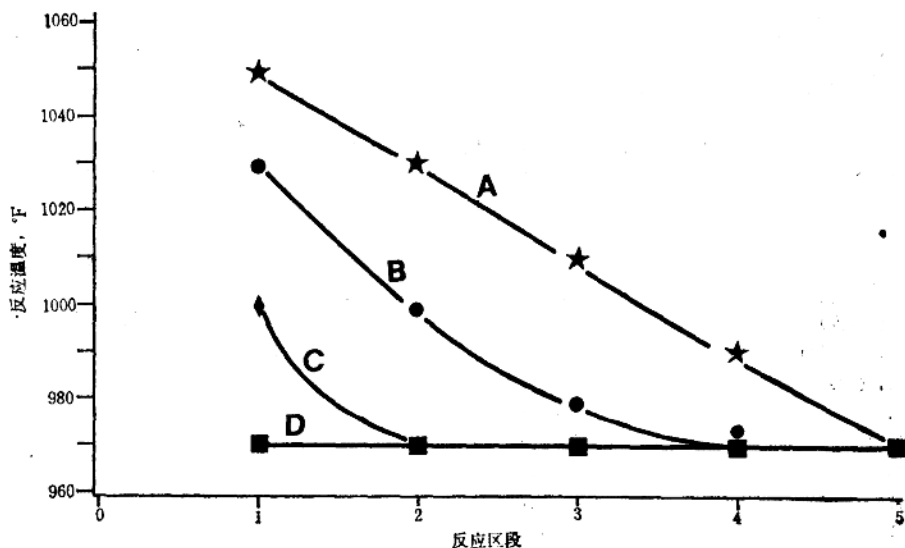


图 7 反应温度分布曲线

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9}(t^{\circ}\text{F} - 32)$$

择性改变而引起的收率变化进行定量的估计。将这些结果和戴维森的催化裂化模拟模型(用于进行热平衡和物料平衡计算)联用,就可为炼厂的操作提供具体的答案。对上述每个问题都分别进行了讨论,包括对工业装置模拟预测的结果。为简便起见,只将试验条件比较合适的收率数据列在报告中,以便和工业装置的预测结果进行比较。

3.1 原料油的比较

在我们的实验室制备了一种在冬季使用的催化原料,即把占基础原料油12%(体)的柴油馏分切割掉。这一馏分可直接送至轻馏分的调合部分与催化柴油调合,这样催化装置加工的是较重的原料。假如催化装置的原料供应不受限制,则可使装置满负荷运转。在这种情况下,这是一个颇有吸引力的加工方案。但是,原料变重后,催化裂化装置的操作将如何来适应?

由于受原料油量的限制,只进行了一种苛刻度的催化裂化试验。起初,DCR装置用的是基础原料油,剂/油比为5.5。在取得重复性较好的物料平衡数据后,就切换到试验用原料油并在这些条件下取得可重复的物料平衡数据。表4为基础原料油的平均收率数据,同时也列出了在相同的试验条件下,用较重的原料油时在收率上的差距。唯一的主要差别表现在柴油收率上,要比基础原料油少1.7%(体),重度也要小些,塔底油的收率则增加了1.5%(体)。柴油的重度小和苯胺点低,说明它的芳烃含量高。以此为基础,我们预测了原料油变化带来的影响并将数据列于表4。

在工业装置上,当进料相同时如要使收率和DCR一致,预计再生器温度稍需提高(5°C)、剂/油比略有下降使转化率大约降低0.7%(体)、柴油收率下降0.8%(体)(柴油的损失,部分可由低转化率所抵消)、塔底油增加了1.5%(体)。

如这种原料的供应不受限制,那末在表5中所估计的、由这一变化所带来的产品产量上的好处,是轻质馏分油的产量增加了而且质量也提高了,而汽油产量的损失不大。但如原料量只限于原来的进料量,则催化装置的处理量将大大下降。这样做是否有利,主要取决于馏

分油和汽油的价格。实验室数据清楚表明,在收率上的损失主要反映在柴油/塔底油之比上,尽管原料油较重,催化装置的操作和选择性变化不大。

表4 加工冬季用原料油的结果(提升管出口521°C, 1%蒸汽)

	DCR 结 果		工业装置的预测
	基础原料油	冬季用原料油 ^①	冬季用原料油
收率, % (体)		收率变化	与基础数据的差别(表3)
转化率, % (体)	79.6	+0.2	-0.7
C ₂ , % (重)	3.2	0	0
丙 烯	10.1	0	+0.1
丙 烷	2.9	0	0
丁 烯	10.3	-0.1	+0.2
异丁烷	5.7	0	+0.1
正丁烷	1.4	0	0
C ₅ 汽油(干点221°C)	62.5	-0.1	-0.5
RONC	95.1	+0.2	0
MONC	81.2	0	0
柴油(实沸点221~343°C)	12.8	-1.7	-0.8
重度, °API	19	-1.8	-1.3
塔底油(实沸点343°C*)	7.6	+1.5	+1.5
重度, °API	1.5	+0.8	-0.1
焦炭, % (重)	4.0	+0.1	0

对操作条件变化的预测

再生器密相温度 +5 °C
剂/油比 -0.12
焦炭, % (重) +0.025
进 料 量 恒 定
原料油重度 -2.0

①试验条件和基准方案一样

表5 冬季用原料油的评价简化了的物流量^①

m³/d

	基 准 进 料	冬 季 用 原 料	
		供应不限	供应有限(总量 3975m ³ /d)
催化进料量	3975	3975	3498
柴 油 量	652	620	545
汽 油 量	2385	2365	2081
液 化 气	934	950	836
塔 底 油	417	477	420
调合用柴油量(来自原料)	0	542	477
总的柴油量(221~343°C)	652	1162	1022
汽油+柴油总量	3037	3527	3103

①假定基准进料量为3975m³/d, 而不是炼厂目前的进料量。

3.2 提高反应温度的影响

为模拟反应温度由521°C提高到538°C的影响, 每个反应段的温度都增加了17°C, 催化剂的输送温度也由621°C升至638°C。这些温度的变化所引起的转化率和收率的变化见表6。转化率在71.8%的基础上增加了3.1% (体)。随着转化率的增加, 焦炭产率也增加了0.3% (重), 干气和液化气也增加了。虽然汽油的选择性下降了很多, 但汽油产率实际上增加了约0.7% (体)。汽油的RON即使原来已很高 (94.4), 又提高了0.8个单位, MON增加了0.2个单位。转化率增加后, 汽油的溴价也增加了5个单位。柴油 (和塔底油) 收率在高转化率的情况下减少了。利用模拟模型预测到催化裂化装置的再生器温度将增加13.3°C, 而选择性将有类似的变化。由于工业装置所产汽油的辛烷值要比DCR得到的辛烷值低得多, 预计RON将增加1.4个单位而MON将增加0.5个单位。提高反应温度的主要缺点是干气和液化气增加较多, 分别为0.9%和2.0% (体)。既然我们的主要目的是在不牺牲汽油产率的条件下提高汽油辛烷值, 因此反应温度能提高多少取决于下游气体加工部分的能力。

表6 提高提升管温度 (分散用蒸汽量1%)

	结 果		工业装置的预测值与 基准相比的变化 (表3)
	基准方案	高 温	
操作条件			
提升管出口温度, °C	521	538	+17
提升管入口温度, °C	554	571	—
再生器密相床温度, °C	677	677	+13.3
剂/油比	—	—	+0.36
转化率, % (体)	71.8	74.9	+3.0
碳 差	—	—	-0.01
收率, % (体)	基准方案	收率差值	收率差值
C ₂ , % (重)	3.1	+0.8	+0.9
丙 烯	8.1	+1.0	+0.9
丙 烷	2.5	+0.3	+0.2
丁 烯	8.6	+0.8	+0.9
异丁烷	4.4	0	0
正丁烷	1.3	-0.1	0
汽油 (干点321°C)	58.2	+0.7	+0.5
重质, °API	57.4	-0.6	-1.4
RONC	94.4	+0.8	+1.4
MONC	80.6	+0.2	+0.5
柴油 (实沸点331~343°C)	15.9	-1.0	-1.1
重质, °API	23.1	-1.6	-0.6
塔底油 (实沸点343°C)	12.3	-2.2	-1.9
重质, °API	8.4	-3.4	-1.3
焦炭, % (重)	3.3	+0.3	+0.2

3.3 催化剂的影响

为了模拟活性较高的平衡催化剂 (在工业装置上可采用增加催化剂补充量的办法来达到), 取了同类型的催化剂样品, 在实验室中用100%水蒸气在316°C处理2小时。表2列有与作为基准的平衡催化剂性质的对比数据。我们估计要使平衡催化剂活性达到实验室蒸汽老化的催化剂水平, 新鲜催化剂的补充量需增加70%。

在表7中列有用蒸汽老化的催化剂的DCR试验结果和基准结果的对比数据。催化剂活性愈高（因分子筛含量较高），生成的焦炭、干气和液化气愈少。催化剂活性愈高，汽油选择性可得到改善。这些变化与催化剂中分子筛/基质比愈高的影响是一致的⁽⁸⁾。

表7 催化剂活性对选择性的影响在转化率恒定时DCR的收率比较
(提升管出口521°C, 1%蒸汽)

收率, % (体)	DCR 结 果		工业装置的预测
	基准收率	收率差高活性催化剂	与基准的变化(表3)
C ₂ , % (重)	3.1	-0.8	-0.3
液化气	24.8	-0.5	+0.3
汽油 (干点221°C)	58.2	+2.2	+1.8
重度, °API	57.4	+1.3	+0.4
RONC	94.4	0.3	0
MONC	80.6	0	0
柴油 (实沸点221~343°C)	15.9	-0.6	-1.3
重度, °API	23.1	+0.8	-0.6
塔底油 (实沸点343°C ⁺)	12.3	+0.5	-0.1
重度, °API	8.4	+1.0	0
焦炭, % (重)	3.1	-0.2	0
转化率, % (体)	71.8	71.9	+1.4
操 作 条 件 预 测 的 变 化			
	再生温度		+10.6°C
	催化剂加入量, %		+70
	剂/油比		-0.3
	碳 差		+0.05

利用这些结果就能预测到催化裂化装置的变化，见表7。如使用一种活性更高的催化剂，碳差将增加约0.05，其结果是密相床温度会增加10.6°C。由于原料油预热温度是恒定的，剂/油比将有所下降，但总转化率将增加1.4%（体），使汽油收率增加而柴油和塔底油的收率下降。既然碳差和再生器温度将随催化剂活性的提高而提高，那必有一个需达到的最佳点⁽⁹⁾。也就是说，如进一步将活性提高，增加的活性将为剂/油比的下降而抵消掉或再生器将达到温度上限。因此，对每套具体的催化装置，应有一最佳活性。

4. DCR的操作变数对辛烷值的影响

上面讨论到的三种操作情况表明，中型试验对研究操作流程具有广泛的用途。但也很明显，微妙的操作参数不仅能对收率产生很大的影响，而且从中试装置出来的产品性质也很不同，例如汽油的辛烷值。

既然提高汽油的辛烷值几乎是每家炼厂的重要目标，而我们从中试装置上观察到的汽油辛烷值，在汽油产率和选择性与罗宾逊炼厂催化装置基本相同的条件下，要比工业装置高得多（RONC高3个单位，MONC高1.6个单位）。这就促使我们要对中试装置上的某些操作变数与辛烷值-汽油选择性的关系进行研究。大部分试验研究用的都是罗宾逊炼厂的原料油和催化剂，虽然其中有一种情况用的是我们中试装置的标准原料油（表1）。在某些情况下，我们对每一个选定的工艺条件都取得了收率曲线，同时使转化率保持恒定，以便对选择性的影响进行比较。我们所研究的工艺变数为：

(1) 返回反应器的催化剂温度的影响。在工业化催化裂化装置上, 再生器密相床温度预计会影响这一参数。

(2) 在提升管出口温度恒定的情况下, 提升管反应器内温度分布的影响。

(3) 雾化蒸汽的影响 (与氮气相对照)。

(4) 系统压力的影响。

5. 催化剂输送温度的影响

原料和催化剂用的都是罗宾逊炼厂的, 提升管反应器第一段温度保持在538℃。反应器其他各段包括提升管出口都保持在521℃, 而催化剂返回温度则由538℃升至660℃。在进行这些试验时, 用氮气作分散剂。在大致与罗宾逊炼厂相同的转化率下, 结果(表8)表明, 返回反应器的温度愈低, 热裂化产品(C_2 、 C_3)减少很多, 而汽油收率增加了5%(体), 但RONC降低了2.2个单位。有趣的是, C_4 馏分影响很小。在剂/油比保持恒定的情况下, 催化剂返回线的温度增加后, 转化率只增加了0.9%(体)。将这些收率数据与罗宾逊炼厂的收率进行比较(表8), 显示出DCR的辛烷值在较高的汽油收率时, 仍然要比工业装置的高。这清楚说明, 在我们的中试装置上, 混合段的催化剂温度对产品选择性的影响是很大的。在工业化装置上也发生过类似的结果^[7], 为此有些新设计的催化裂化装置允许很高的再生剂温度^[10]。反之, 如使用催化剂冷却器以提高装置操作的灵活性, 也会使汽油选择性增加但辛烷值要下降。

表8 催化剂返回温度对产品选择性的影响转化率恒定时的比较^①
(提升管出口521℃, 用氮气作分散剂)

催化剂返回温度, °C	DCR 收 率	
	660	538
收率, % (体)		
C_2 , % (重)	4.4	2.7
丙 烯	8.5	7.1
丙 烷	3.7	2.4
丁 烯	8.8	8.4
异丁烷	5.0	4.9
正丁烷	1.5	1.3
汽油 (干点221°C)	55.5	60.2
重度, °API	56.6	58.0
RONC	94.9	92.7
MONC	81.0	80.4
柴油 (实沸点221~343°C)	16.2	16.1
重度, °API	22.5	22.5
塔底油 (实沸点343°C ⁺)	10.9	10.9
重度, °API	6.1	5.5
焦炭, % (重)	3.3	3.6
转化率, % (体)	72.9	73.0

① 剂/油比恒定, 538°C时转化率下降0.9%(体)。

6. 提升管温度分布的影响

DCR的优点之一是它具有能按预先安排好的提升管温度分布来进行操作的功能。由于工业化催化装置都是绝热式装置，它们都不具备这一功能，而且整个提升管温度一般只能根据出口温度来定。Yen在这篇文献中指出⁽⁷⁾，从混合段到提升管总长10%处，温度下降得很快，几乎达到提升管出口的温度。

在本组试验中，提升管出口温度保持在521℃，但提升管内的温度分布是变化的，从混合段保持566℃恒温到逐段成直线下降。图7表示了各反应段的温度分布。分散剂用氮气，催化剂返回线温度为660℃。对每一温度分布，都取得了收率数据并将结果都调整到大致恒定的转化率的条件。以虚拟绝热的温度分布曲线B作为基准（对数平均反应温度为529℃），表9表示了由提升管温度分布所引起的收率变化的情况。正如预计的那样，平均反应温度愈高，导致低分子气体和烯烃的收率增加、汽油收率减少和辛烷值提高。从呈直线的分布曲线A（对数平均温度为543℃）到虚拟绝热分布曲线B的变化为最大。降低提升管底部温度（曲线C和D），收率变化很小。在剂/油比恒定的情况下，曲线A的转化率可比其他条件下增加大约2.5%（体）。

7. 用蒸汽作分散剂的影响

有的报道⁽¹⁰⁾说，在裂化时如有水蒸气存在，会降低汽油中烯烃量。另一方面也有报道⁽¹¹⁾说，水蒸气可使RON稍有增加。为查明其效果，在DCR中我们比较了用1%水蒸气和用氮气作分散剂对收率和辛烷值的影响。试验是在提升管出口温度为521℃、混合段为538℃（图7曲线C）和催化剂输送管温度为538℃的条件下进行的。结果（表10）表明，用蒸汽

表9 DCR提升管的温度分布对产品选择性的影响在转化率恒定时的比较
（提升管出口521℃，用氮气作分散剂）

温度分布曲线 ^①	A ^②	B	C	D
对数平均温度，℃	543	529	524	521
收率，%（体）	与B相比的收率差	基准收率	与B相比的收率差	与B相比的收率差
C ₂ ，%（重）	+1.4	4.8	-0.2	-0.2
丙 烯	+1.4	8.5	0	0
丙 烷	+0.8	3.3	0	0
丁 烯	+0.7	9.1	-0.4	-0.4
异丁烷	0	4.4	0	0
正丁烷	0	1.5	0	0
汽油（干点221℃）	-4.1	55.7	+0.8	+0.8
重质，*API	-1.1	56.6	0	0
RONC	+0.8	95.0	-0.1	-0.2
MONC	+0.2	81.3	-0.3	-0.4
柴油（实沸点221~343℃）	0	15.4	+0.4	+0.4
重质，*API	-0.6	22.3	0	0
塔底油（实沸点221~343℃）	0	11.0	-0.4	-0.4
重质，*API	0	5.0	0	0
焦炭，%（重）	0	3.7	0	0
转化率，%（体）	0	73.6	0	0

①参考图7。

②剂/油比，较B、C、D下降0.5。

作分散剂后, 焦炭减少, 汽油选择性提高很多。辛烷值略有损失(下降了0.4个单位)。汽油的重度增加了很多而干气和液化气减少不多。如剂/油比恒定, 用水蒸气作分散剂, 我们试验的结果是转化率下降2%(体)。当使用水蒸气时, 对停留时间稍有影响。然而, 由于产品选择性有很大变化, 因此使用蒸汽后一定会影响到油和催化剂的混合情况, 很可能是油滴的大小。水蒸气的单独影响(也就是说除混合外)是汽油中烯烃少了, 溴价也有所降低, 由77变为72。

表10 DCR的原料分散介质对产品选择性的影响在转化率恒定时的比较^①
(提升管出口521°C)

分散介质	水蒸气(1%(重))	氮 气
油气接触时间, s	3.1	3.2
催化剂接触时间, s	6.2	6.5
收率, %(体)		
C ₂ , %(重)	2.1	2.7
丙 烯	7.1	7.2
丙 烷	1.6	2.5
丁 烯	7.5	8.3
异丁烷	4.3	4.9
正丁烷	0.8	1.3
汽油(干点221°C)	63.9	60.6
重度, °API	59.0	57.4
RONC	92.3	92.7
MONC	80.6	80.4
柴油(实沸点221~343°C)	16.0	16.0
重度, °API	22.0	21.6
塔底油(实沸点348°C*)	10.7	10.7
重度, °API	5.0	3.9
焦炭, %(重)	3.3	3.7
转化率, %(体)	73.3	73.3

①用蒸汽时, 剂/油比增加0.5。

8. 系统压力的影响

我们的DCR装置通常在103kPa(表)压力下操作, 要提高或降低压力都是可以的。在这次试验中, 我们观察了将系统压力升至172kPa(表)的结果。遗憾的是罗宾逊炼厂来的原料油用光了, 只能用中试装置的一种标准原料油(表1)和来自炼厂的平衡催化剂。提升管出口的温度为521°C按图7上的曲线C, 催化剂返回温度为538°C。将试验结果调整到转化率恒定时的情况, 列于表11。由表可看出, 提高系统压力后, 液化气中C₂、C₄的烯烃减少, 汽油增加(溴价降低), 但辛烷值下降。柴油/塔底油之比增加, 生焦选择性没有变化。这些结果与过去报道^(12、13)的油气分压提高和停留时间减少的结果是一致的。

另一方面, 通常都报道操作压力提高, 会导致汽油收率下降和焦炭收率上升⁽¹⁴⁾和1986、1987NPRA问答会。从表11中所报道的DCR的结果来看, 在操作条件恒定时, 提高压力的结果是转化率增加了(为便于在转化率恒定的条件下进行比较, 需降低剂/油比), 碳基也增加了。在工业装置上, 碳基加大将影响热平衡。以马拉松公司罗宾逊炼厂的催化裂化装置为例, 我们估计如将压力提高这么多, 将导致再生器温度上升16.7°C, 剂/油比减少0.4。其结