

催化裂化

工艺与工程

(第二版)

◎ 陈俊武 主编

中国石化出版社

催化裂化工艺与工程

(第二版)

陈俊武 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书由多位炼油专家撰写而成。系统总结了世界范围内催化裂化技术的发展,也注意介绍我国催化裂化技术的工业实践和我国学者的贡献。内容包括催化裂化发展历史、催化裂化化学、裂化催化剂、催化裂化原料和产品、气固流态化、操作变量与热平衡、裂化反应工程和结焦催化剂的再生,对催化裂化装置内部的节能与用能、环境保护、技术经济以及催化裂化装置在炼油厂的作用也作了简要介绍。

本书内容新颖,叙述系统,学术性和实用性强,是一本具有一定理论水平的专著。主要读者对象是从事炼油行业的广大科技工作者,包括教育、科研、设计、基建和生产等方面的专业人员以及大专院校学生。

图书在版编目(CIP)数据

催化裂化工艺与工程/陈俊武主编. —2版.
—北京:中国石化出版社,2005
ISBN 7-80043-537-7

I. 催… II. 陈… III. 石油炼制—催化裂化
IV. TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 131193 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 87 印张 2218 千字
2005 年 3 月第 2 版 2005 年 3 月第 2 次印刷
定价:320.00 元

《催化裂化工艺与工程》

(第二版)

主编 陈俊武

作者 邓先樑 刘太极 沙颖逊 李再婷 陈祖庇

陈俊武 范仲碧

《催化裂化工艺与工程》

(第一版)

主编 陈俊武 曹汉昌

作者 陈俊武 曹汉昌 陈祖庇 沙颖逊 刘太极

李再婷 邓先樑 贾宽和 朱惟雄 林楚峤

第二版序

自从本书第一版问世以来，转瞬经历了十个春秋。这期间，石油工业持续发展，炼油工艺和技术仍有长足进步。尤其在生产符合更严格环境保护标准的清洁燃料方面，涌现了一批新催化剂和新加工工艺。催化裂化汽油组分和柴油组分的质量面临着严峻考验。国内外科研工作者及时地研究开发了多种前加工、在线加工和产品后加工工艺，有的可降低催化裂化汽油的硫含量、烯烃含量，保持了辛烷值；有的可降低催化裂化柴油的芳烃含量，提高十六烷值。总之，在世纪之交，催化裂化技术已成功应对了挑战，保持住原先在石油加工工艺中的地位。此外一系列由催化裂化派生的旨在多产丙烯等低碳烯烃的技术相继开发，使炼油厂能提供更多的石油化工产品，从而使催化裂化成为“油化结合”的纽带，扮演了十分重要的角色。

由于催化裂化技术的进步，本书原有内容已不能满足新形势的要求，有些需要充实和更新。因此在保持原框架结构基本不变的前提下，根据十年来技术进步的具体情况，对各章节内容酌量增删。遗憾的是当本版开展工作的前期，原主编之一曹汉昌先生不幸去世。在原作者之一邓先樑先生的大力协助下，我努力完成主编的任务，使本版得以顺利脱稿付梓。

本版各章节的作者如下：第一章陈俊武，第二章李再婷，第三章第一、二节陈祖庇，第三、四节范仲碧，第五、六、八节陈俊武，第七节邓先樑，第四章曹汉昌、邓先樑，第五章第一至第十节刘太极，第十一节陈俊武，第六章邓先樑，第七章沙颖逊，第八章陈俊武。

由于作者的业务水平和工作质量尚有不足之处，本版仍会有遗漏和错误，敬请广大读者们审阅指正！

最后感谢中国石化出版社对本书再版工作的热心支持和帮助！

陈俊武

2004年12月

第一版序

催化裂化是一项重要的炼油工艺，其总加工能力已列各种转化工艺的前茅，其技术复杂程度也位居各类炼油工艺首位，因而催化裂化装置在炼油工业中占有举足轻重的地位。

经历了 50 余年的发展，越过了若干个具有历史意义的里程碑，迄今催化裂化工艺和工程已积累了一套比较完整的技术和比较成熟的经验，并且仍在继续发展。近年来在相关的技术交流会上和公开出版刊物以及内部出版物上发表的有关催化裂化工艺、工程和催化剂方面的文章达数百篇，公布的专利文献也在百项以上，丰富和充实了人类的知识宝库并为社会创造了巨大财富。然而令人不无遗憾的是国内外公开出版的关于催化裂化工艺和工程的专著却寥若晨星，而且在论述的广度和深度上也存在这样或那样的不足之处，难以满足从事催化裂化专业的科技人员的需要。

我国开发催化裂化技术落后于先进国家 20 余年，但已有了 30 年的历史，在前石油工业部和现在的中国石油化工总公司的得力领导下，奋起直追，目前在装置总加工能力上已跃居世界第二位，在科研、生产、设备和催化剂制造的技术方面取得了长足的进步。为了和已有的地位相适应，出版一部专著是十分必要的，这就形成了编著本书的契机。

本书旨在为从事催化裂化科研开发、工程设计和工业生产的中、高级科技人员在加工工艺和化学工程方面提供有益的资料，给予正确的引导，帮助树立明确的概念和掌握系统的知识。本书的特点是：①系统性——对石油化学、炼制工艺、反应工程、流态化工程、催化剂研制和应用工程等方面，从历史发展到今后的展望进行了全面的阐述；②新颖性——尽可能从文献报道中提供最新信息并展示工艺、工程、催化剂、原料和产品的发展趋势；③学术性——对不同工艺的优缺点尽可能公正地对比，对不同学者的学术观点和成果尽可能做出客观的介绍、进行必要的评论和指出待解决的问题，与此同时启发读者的思路；④实用性——努力做到理论与实践并重，列举代表性的工业数据，展示适用的关联式，争取用已知理论解释工业实践中的问题，力求更好地体现技术与经济的结合，对重要课题做出技术经济评价。此外，本书一方面充分反映国外的技术发展，另一方面注意报道我国的工业实践和我国学者的贡献。

但是应该指出：按照编者的意图，本书既不是科学普及读物，又不是纯信息性的文献汇编，更不是纯应用型的工具书或手册。它略去了繁冗的计算公式、图表和计算机软件程序，也不包括与其他炼油工艺具有共性的化学工艺和化学工程的内容，因此就整个催化裂化装置而言，本书内容是不够完整的，但就催化裂化工艺的核心——反应-再生部分和催化剂而论，本书在选材上力求完善和翔实。

第一章对催化裂化的发展过程和催化裂化工业装置做了综合介绍。它既包括了装置内部的用能与节能、环境保护和技术经济等内容,也包括了在炼油厂中与催化裂化有关的上、下游工艺装置的介绍以及产品应用中的环境保护内容。

第二章从化学角度对催化裂化过程中涉及的纯烃、馏分油和渣油的化学反应机理、化学动力学、催化剂的表面酸性和晶胞结构与催化活性和选择性的关系作了系统的描述。

第三章全面论述了催化裂化催化剂的研究开发、配方设计和工业制造的基本知识,介绍了催化剂的性能评价、使用中的失活与活性平衡、粉碎和粒度平衡等应用工程学的内容,最后叙述了各种助剂以及催化剂和助剂的使用设施。

第四章从油品性质角度分别叙述了催化裂化的原料油和各种产品,并介绍了原料的性质参数对催化裂化反应性能、产品产率和产品性质的影响。

第五章属于流态化工程范畴。其特点是密切结合催化剂的性质以及反应-再生部分的操作条件,按照流态化工程的内容系统地展开,并着重讨论了实验室研究成果和工业实践的对比。本章对我国学者的工作给以足够的重视。在催化裂化中具有重要意义的气-固分离技术列为本章中的一节。

第六章分别阐述了装置内反应与再生间的热量平衡,各种操作参数(变量)对转化率、产品分布和产品质量的影响以及操作变量间的相互关系,最后列出了以我国为主的18套代表性工业数据。

第七章首先从裂化反应和生焦反应的宏观化学动力学出发,介绍了有关数学模型及其应用情况,继而从裂化反应工艺与工程角度论述了反应器的物料衡算、反应热及反应器各部分的设备结构对气-固接触效率、气-固分离效率和汽提效率等方面的影响。

第八章的前半部分从烧焦的反应工程学角度叙述了结焦催化剂的单一颗粒烧焦模型、烧焦反应动力学和流化床烧焦数学模型,后半部分则叙述了工业应用的各种再生工艺以及再生器的设备结构特点。本章对我国在再生技术上的贡献作了介绍。

各章末均有所引用的文献目录,有些章还附有符号表。书末附有与催化裂化有关的英语略语词汇和本书中的主题词索引。

由于作者的业务水平和工作质量尚有不足之处,本书在文字论述、文字风格和图表公式等方面会有遗漏、错误或不妥之处,敬请读者们审阅指正!

陈俊武 曹汉昌

1993年8月于洛阳

目 录

第一章 绪 论

第一节 催化裂化的发展史	(1)
一、流化催化裂化的诞生	(1)
二、流化催化裂化的发展	(7)
三、催化剂	(24)
第二节 催化裂化装置的组成	(31)
一、反应 - 再生部分	(31)
二、产品分馏及原料预热部分	(32)
三、吸收稳定部分	(37)
四、催化裂化装置规模	(39)
第三节 催化裂化在炼油工艺中的地位和作用	(44)
一、主要产品的地位	(44)
二、催化裂化的上游工艺	(49)
三、催化裂化型炼油厂	(58)
四、催化裂化的下游工艺	(65)
第四节 能量消耗及节能	(77)
一、概述	(77)
二、装置用能特点及用能过程剖析	(77)
三、典型装置能耗分析	(82)
四、装置用能评价	(84)
五、合理用能的若干问题	(85)
六、能量回收设备	(87)
第五节 环境保护	(91)
一、大气污染的防治	(91)
二、水污染的防治	(96)
三、产品应用中的环境保护	(101)
第六节 技术经济	(105)
一、工业装置的建设费用	(105)

二、加工费用和经济效益·····	(108)
三、掺炼渣油的技术经济·····	(111)
四、原料油预处理的技术经济·····	(112)
五、清洁燃料的技术经济·····	(115)
六、装置内部的技术经济·····	(118)
参考文献·····	(119)

第二章 催化裂化的化学

第一节 催化裂化的化学反应·····	(126)
一、催化反应·····	(126)
二、非催化反应·····	(128)
第二节 催化裂化理论·····	(129)
一、正碳离子的性质及其形成机理·····	(130)
二、正碳离子的反应·····	(131)
三、正碳离子理论的应用·····	(137)
第三节 热力学·····	(138)
一、平衡时基本上进行完全的反应·····	(139)
二、平衡时进行不完全的反应·····	(139)
三、不能有效发生的反应·····	(139)
第四节 纯烃的催化裂化·····	(141)
一、烷烃·····	(141)
二、烯烃·····	(143)
三、环烷·····	(144)
四、芳烃·····	(146)
五、不同烃类裂化反应的比较·····	(149)
第五节 馏分油的催化裂化·····	(150)
一、不同烃类组成馏分油的催化裂化·····	(150)
二、馏分油裂化的一次反应及二次反应·····	(151)
三、几种主要的二次反应·····	(154)
第六节 渣油的催化裂化·····	(159)
一、沥青质与胶质的裂化·····	(159)
二、渣油中杂质对反应的影响·····	(163)

第七节 催化剂表面酸性与催化活性的关系	(164)
一、质子酸与非质子酸	(164)
二、催化剂酸性与活性的关系	(166)
三、质子酸与非质子酸对馏分油催化裂化的影响	(168)
第八节 扩散限制与择形催化	(169)
一、扩散限制	(169)
二、择形催化	(170)
参考文献	(179)

第三章 催化剂与助剂

第一节 催化剂的研究及开发	(182)
一、沸石(分子筛)	(182)
二、Y型沸石的改性	(193)
三、超稳Y型沸石的基本性质	(203)
四、催化剂的基质	(214)
五、全白土型催化剂	(222)
第二节 催化剂的配方设计	(225)
一、重油催化裂化催化剂	(225)
二、生产高辛烷值汽油的催化剂	(240)
三、提高柴油收率的催化剂	(244)
四、增产低碳烯烃的催化剂	(244)
五、生产清洁催化裂化汽油的催化剂	(253)
六、适应短接触反应的催化剂	(259)
第三节 工业裂化催化剂	(260)
一、几种代表性的工业裂化催化剂	(260)
二、几种典型的生产流程及工艺	(270)
三、工业平衡催化剂的性质	(276)
第四节 裂化催化剂的分析评价	(280)
一、化学及物理性质分析	(281)
二、反应性能评价	(287)
第五节 催化剂的失活和活性平衡	(302)
一、催化剂的失活	(302)

二、水热稳定性·····	(306)
三、金属中毒失活·····	(310)
四、工业装置的活性平衡·····	(322)
第六节 催化剂的粉碎和粒度平衡 ·····	(333)
一、强度、磨蚀与粉碎·····	(334)
二、平衡粒径分布·····	(340)
三、催化剂的粒度和外观管理·····	(343)
第七节 裂化催化剂助剂 ·····	(344)
一、一氧化碳助燃剂·····	(344)
二、辛烷值助剂·····	(348)
三、金属钝化剂·····	(354)
四、钒捕集剂·····	(358)
五、SO _x 转移助剂·····	(359)
六、降低再生烟气 NO _x 助剂·····	(365)
七、降低 FCC 汽油烯烃助剂·····	(368)
八、降低 FCC 汽油硫含量助剂·····	(372)
九、其他助剂·····	(376)
第八节 催化剂和助剂的使用设施 ·····	(379)
一、催化剂的储存和装卸·····	(379)
二、助剂的加剂设施·····	(381)
三、系统催化剂的置换·····	(382)
四、平衡催化剂和废催化剂的处置·····	(384)
参考文献 ·····	(390)

第四章 原料和产品

第一节 原料的来源 ·····	(400)
一、催化裂化过程对原料的要求·····	(400)
二、原料的来源·····	(402)
第二节 原料的特性 ·····	(408)
一、馏程、密度和特性因数·····	(408)
二、族组成·····	(410)
三、结构参数·····	(415)

四、氢含量	(424)
五、残炭	(428)
六、非烃化合物	(432)
第三节 原料性质对催化裂化的影响	(434)
一、特性因数	(434)
二、分子量、平均沸点和馏程	(435)
三、芳碳	(436)
四、族组成	(436)
五、硫含量	(439)
六、氮含量	(440)
七、氢含量	(444)
八、原料性质变化的灵敏度	(456)
第四节 产品	(459)
一、气体	(459)
二、汽油	(461)
三、轻柴油(轻循环油)	(480)
四、回炼油(重循环油)	(483)
五、澄清油	(483)
六、催化裂化多产低碳烯烃工艺的产品	(485)
参考文献	(489)

第五章 流态化与气-固分离

第一节 气-固流态化概述	(491)
一、气-固流态化过程中颗粒的物理特性与分类	(491)
二、气-固流态化域及域图	(505)
三、A类颗粒流态化域转变速度的关联式	(512)
四、不同流态化域的流态化行为	(517)
五、温度、压力对流化系统的影响	(522)
六、气-固流态化的模拟方法简述	(524)
小结	(525)
第二节 散式流化床与鼓泡床和湍动床	(526)
一、散式流化床	(527)
二、鼓泡床与湍动床	(530)
小结	(578)

第三节 颗粒夹带和扬析	(579)
一、颗粒夹带机理和影响夹带的因素	(580)
二、输送分离高度	(584)
三、气相饱和夹带量	(586)
四、扬析和夹带率	(590)
小结	(602)
附录 1	(602)
附录 2 模型的用法	(603)
附录 3 模型方程的应用	(604)
第四节 快速床	(605)
一、快速床的流态化特性	(605)
二、快速床几何形状对颗粒与流体动力学的影响	(615)
三、快速床流动模型	(616)
小结	(634)
第五节 输送床与气固并流下行循环床	(635)
一、气固并流上行循环床、密相气力输送床与稀相气力输送床的流态化特性	(635)
二、气固并流下行循环床的流态化特性	(642)
三、气固并流上行循环床(提升管反应器)及气固并流下行循环床反应器 流动模型	(647)
附录 湍流气粒两相流动模型	(666)
第六节 流化床的传热	(693)
一、颗粒与气相传热	(693)
二、散式流化床内气体颗粒间传热	(694)
三、鼓泡床传热	(695)
四、鼓泡床与器壁传热	(696)
五、快速床传热	(703)
六、气动输送与壁面传热	(717)
小结	(718)
第七节 流化床的传质	(718)
一、流体与固体颗粒间传质与传热的类比律	(718)
二、散式流化床传质	(719)
三、鼓泡床与湍动床传质	(720)
四、快速床传质	(732)
小结	(732)

第八节 立管输送——固体颗粒向下流动	(733)
一、流动区域的划分	(735)
二、压力降	(740)
三、工业立管	(742)
四、汽提段	(760)
五、催化剂输送类型	(764)
六、催化剂流动的稳定性的稳定性	(768)
七、提高 FCC 装置催化剂循环速率技术	(771)
小结	(772)
第九节 工业提升管和颗粒气力输送	(773)
一、稀相垂直气体输送系统流型	(773)
二、稀相输送的特点	(774)
三、垂直管稀相输送中噎塞等问题	(775)
四、垂直输送系统压降	(782)
五、稀相水平管、斜管及弯头输送压降	(786)
六、稀相输送适宜速度的选择	(789)
七、密相提升管	(790)
小结	(791)
第十节 反应器—再生器间的压力平衡	(792)
一、概述	(792)
二、由待生和再生催化剂线路分别计算系统压力平衡法	(793)
三、循环回路压力平衡法	(798)
第十一节 气—固分离	(801)
一、惯性分离器	(801)
二、旋风分离器	(803)
三、烟气除尘旋风分离器	(813)
四、反应器专用旋风分离器	(822)
符号表	(824)
参考文献	(832)

第六章 操作变量与热平衡

第一节 裂化和再生反应的热平衡	(846)
一、基本热平衡	(847)
二、影响热平衡的变量	(852)

三、热平衡操作区·····	(854)
第二节 关键操作变量对转化率和产品分布的影响 ·····	(855)
一、独立变量·····	(855)
二、非独立变量·····	(877)
第三节 操作变量对汽油、轻柴油的产率和质量的影响 ·····	(886)
一、操作变量影响汽油产率和辛烷值·····	(886)
二、操作变量对汽油烯烃含量的影响·····	(891)
三、操作变量影响柴油的产率和性质·····	(893)
第四节 操作变量的相互关联 ·····	(895)
一、催化裂化的操作“窗”·····	(895)
二、利用简化热平衡方程关联操作变量·····	(896)
第五节 催化裂化工业装置的操作数据 ·····	(900)
参考文献 ·····	(912)

第七章 裂化反应工程

第一节 催化裂化反应数学模型的特点 ·····	(913)
一、各类烃化合物的裂化反应动力学特征·····	(913)
二、催化裂化反应数学模型的特点·····	(915)
三、Blanding 方程及其应用·····	(918)
第二节 近代关联模型的开发和应用 ·····	(925)
一、关联模型的基本形式·····	(925)
二、ESSO 关联模型的改进·····	(935)
三、Amoco 关联模型·····	(937)
四、Profimatics 关联模型·····	(940)
五、我国关联模型的开发和应用·····	(942)
第三节 集总动力学的研究和有关模型 ·····	(946)
一、集总动力学基本理论概述·····	(946)
二、三集总动力学模型的开发·····	(949)
三、六集总动力学模型的研究·····	(959)
四、十集总动力学模型的开发·····	(962)
五、十一集总动力学模型的开发·····	(968)
六、十三集总动力学模型的开发·····	(975)
第四节 结构转化模型和综合数学模型的研究 ·····	(982)
一、分子结构转化模型的发展·····	(982)

二、提升管综合数学模型的研究·····	(1001)
第五节 生焦动力学和裂化催化剂的暂时失活 ·····	(1018)
一、裂化催化剂上焦炭的结构分布和分类·····	(1018)
二、生焦动力学·····	(1027)
三、结焦失活动力学·····	(1033)
四、碱氮化合物对失活的影响·····	(1045)
第六节 催化裂化装置的优化和控制 ·····	(1053)
一、催化裂化装置的优化·····	(1054)
二、催化裂化装置的控制·····	(1065)
三、催化裂化装置的稳定性分析·····	(1088)
第七节 反应器的有关工艺和工程问题 ·····	(1102)
一、工艺方案和物料平衡·····	(1102)
二、热效应和温度分布·····	(1143)
三、提升管反应器·····	(1153)
四、热裂化反应及其影响·····	(1185)
五、汽提段的效率·····	(1198)
六、下行管式反应器·····	(1212)
七、提高催化裂化装置的可靠性和灵活性·····	(1214)
参考文献 ·····	(1219)

第八章 结焦催化剂的再生

第一节 结焦催化剂颗粒的再生模型 ·····	(1234)
一、气体-颗粒反应的一般模型·····	(1234)
二、催化剂颗粒的烧焦炭模型·····	(1237)
三、效率因子、Thiele 模数和 Weisz 模数·····	(1243)
第二节 催化剂再生动力学 ·····	(1246)
一、焦炭燃烧的化学反应·····	(1246)
二、焦炭中碳的燃烧动力学和机理·····	(1247)
三、催化剂上碳燃烧的研究情况简述·····	(1249)
四、金属对烧碳速度的影响·····	(1256)
五、焦炭中氢的燃烧·····	(1257)
六、焦炭中氮的燃烧·····	(1259)
七、焦炭中硫的燃烧·····	(1262)
八、烧焦中一氧化碳的生成和二氧化碳的均相氧化·····	(1263)

九、一氧化碳非均相催化氧化·····	(1268)
十、烧焦动力学小结·····	(1270)
第三节 流化床烧焦 ·····	(1270)
一、再生器模型分类·····	(1270)
二、经验模型·····	(1271)
三、机理模型·····	(1273)
四、常规再生器分区模型·····	(1282)
五、快速床模型·····	(1289)
六、一氧化碳燃烧模型·····	(1295)
第四节 催化剂再生工艺 ·····	(1298)
一、单段再生·····	(1299)
二、两段再生·····	(1311)
三、循环床再生·····	(1322)
第五节 催化剂再生工程和技术评价 ·····	(1330)
一、再生器的工程特点·····	(1330)
二、几种再生技术的综合评价·····	(1343)
符号表 ·····	(1349)
参考文献 ·····	(1354)
题目索引 ·····	(1360)