

★書是我們的好朋友
我們要好好愛護它

发动机燃料制造

下

北京石油学院

江苏工业学院图书馆
藏书章

第三篇

石油化学加工方法的科学基础

第一章

石油化学加工之物理化学原理

(I) 加热反应及催化反应

在石油化学加工中应用的化学反应可以分做加热反应和催化反应两类。催化反应已在很大的程度上替代了热反应，虽然在大多数炼油厂中都还有热裂化设备，但新建的现代化炼油厂中，除了焦炭化和渣油改粘分解以外，加热反应已经差不多绝迹了，相反地，催化反应的应用日益广泛，不但催化裂化和磷酸叠合是普遍采用的过程，氢压下的催化改质和烃化过程的应用也很广泛，其他如加氢精制、破坏加氢、烷烃异构化和去氢等过程也在炼制工业中佔据了重要的地位，因此我们在本章中主要着重讨论这些催化过程的物理化学原理。

(II) 简单反应与复杂反应

石油加工中应用的化学反应，一般都是比较复杂的。这首先是由于加工所用原料一般都是比较复杂的混合物；在一定的操作条件之下，原料中不同的化合物常常承受不同的转化，不但如此，即使原料比较单纯，在很多化学加工过程中也经常有几个不同的反应并行地或相继地发生，在炼油工业中应用的热反应都是很复杂的，例如，热裂化、焦炭化、热解、加热烃化等过程都包含了很多不同的反应。催化过程的化学反应，一般也是比较复杂的，即使在加氢性催化过程中，也只有低温低压下用镍催化剂进行的异辛烯饱和和加氢的过程最接近于一个真正的「简单反应」。因为操作温度低于 200°C ，在镍催化剂上分解、叠合、缩合之类的副反应，都几乎可以完全避免，实际

所得的异辛烷产率可达理论产率的98%左右，

其次，丁烷异构化也还可以说是一个比较简单的反应。

原料一般是比较纯的正丁烷，而正丁烷较易为异丁烷的反应在实际过程中佔绝对主要的地位，但即使在这个过程中也还有少量的低分子气体形成，说明有分解反应同时进行，至于在较高分子的烷烃的异构化过程中分解反应就更为显著了。

其他例如烷烃去氢过程中通常同时发生显著的分解反应，烷化过程中有叠合、缩合反应同时进行，烯烃叠合中有共叠合、加氢—去氢叠合等副反应等。

大环烷去氢，用铂或钯催化剂在300°C.的操作温度下进行时是一个「简单反应」。但是我们在工业上并不先从石油中分出纯的大环烷来去氢，而是应用同时含五环烷和烷烃的宽馏分，因此也有环化、异构化等反应同时进行，过程仍是比较复杂的，在二位式催化剂上和500°C左右温度下进行的烷烃环化过程更为复杂。分解和缩合等副反应都是很显著的。

由上可见，即使在选择性催化过程中所进行的化学反应一般也是相当复杂的，选择性催化剂的功用是在几个热力学可能的反应中促进某一个反应的速度，使原料能大部转化成为人所希望得到的产物，现有的催化剂常常是不能完全符合这个要求的，例如前述的烷烃异构化过程通常用三氯化铝催化剂，而三氯化铝同时也强烈地催化分解反应，因此虽然异构化过程的操作温度通常只不过150°C，或更低，分解反应在三氯化铝存在之下也具有显著的速度。用硫酸铝催化剂进行异构化时，也有相类似的情况发生，我们知道，裂化、异构化、叠合等反应在酸性催化剂存在之下，都能加速进行，因此，要寻找一种催化剂只催化其中某一反应，而完全不使其他反应加速，是很困难的。

发现和利用选择性更高的催化剂使化学反应能照人的愿望沿着一个单纯的方向进行是石油催化加工的一个发展方向，但

从上面所举的例子可以看出，要完全避免副反应几乎是不可能的。现代的一个新趋势是使用多作用催化剂。这种催化剂能同时催化几个人所希望进行的反应，依靠催化剂的几个组成的适当配合，可以使不同的反应进行到不同的程度，例如破坏加氢、催化改质等过程都已採用了双作用或多作用的催化剂，多作用催化剂的使用使人们能更好地駕馭复杂的化学反应，使复杂的原料能轉化为合乎人的願望的产品，因此，我们在第一章里面要着重地研究复杂反应的原理。

人的願望如果違反了自然規律是不可能實現的，而在化学反应中首先要考慮的是热力学的規律，也就是說要考慮反应系統的化学平衡。

(III) 簡單反应按照平衡状态的分类.

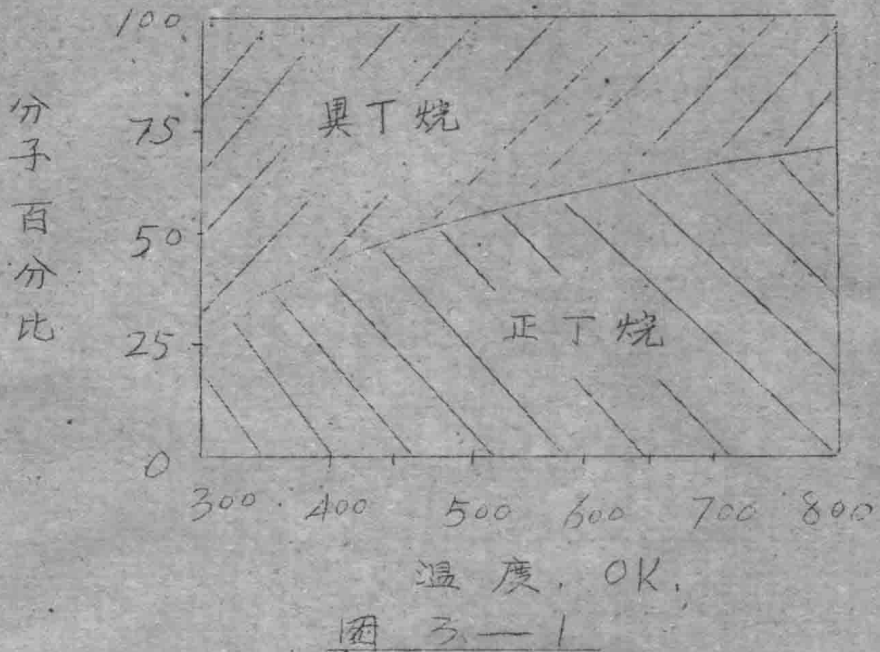
应用在工业过程中的化学反应可以按照系統的平衡状态分成單向不可逆反应和双向可逆反应两类，而后一类又可以分成两类、一类反应是在工业上有可能选择适当的条件使平衡向一方推动，因而使轉化接近于完全的，另一类是到目前在工业上还不能使平衡足够的向一方推动的反应。这样的分类法对研究比較簡單的化学工业过程来说是有帮助的，因为每一类的反应有它的工艺特点，可以大致概括如下：

- I. 第一类是單向不可逆反应，这类反应在可能考慮的工业操作条件范围之内平衡总是非常有利的，逆反应的速度非常小，可以不考慮，因此具体的温度压力等操作条件是根据反应速度或其他因素来选择的，而不是由热力学計来确定的这种反应的轉化率，如果反应时间无限地长，是可以达到百分之一百的，但是一般反应速度随着反应物的浓度之降低而减少，因此为了提高过程强度（即單位時間內單位反应体积的产量），通常只要求接近

化学計量产率，而不要求完全达到理論产率。

II, 第II类是可逆的能向一方推动的反应：在确实这类过程的工业操作条件时，需要根据各种条件对于平衡的影响来考虑如何使实际产率能接近于化学計量产率，例如对于一个体积减小的放热反应来说：就应当採用低温高压，如果反应物不止一个，也可以用加大某一个反应物的浓度（分压）来提高另一个反应物的转化率：例如烯烃的饱和加氢就可采用提高压力降低温度和循环大量氢气的办法来使烯烃几乎全部转化为饱和烃，为了提高过程强度，可以允許在反应器的一大部分里面採用較高的温度，而只在靠近反应器出口，才把温度降低到平衡更为有利的温度。

III, 第III类是可逆的而不能向一方推动的反应：这类工业过程的特点是必須应用循环来使反应物全部转化，例如丁烷和異丁烷在不同温度下的平衡关系，图3-1可以看見是属于这一类的，反应是放出少量热的，降低温度对异构化有利，但即使在室温也不可能使正烷完全转化为異烷，压力对平衡没有影响。因此，在工业上为了要使正烷完全转化就必须将未转化的正丁烷循环，在 150°C 和有 AlCl_3 存在的条件下应用循环可以使正丁烷有約90%转化为異丁烷（其余10%起分解作用。）但如不用循环的方法，由于平衡的限制在 150°C 異丁烷产量最多也只能达到50%左右至于实际的單程转化率是由經濟平衡来决定的，如果用較小的空间速度，反应可以几乎达到平衡，循环的数量較少，动力消耗較小，分离正丁烷和異丁烷的精餾装置也較小，但是由于当接近平衡时反应速度大为降低，反应器的生产强度較小，需要較大的反应体积，相反地，如果用很大的空间速度，單程转化率还



低于平衡转化率，正丁烷循环量就增大，动力消耗增加，精馏设备需要加大，但是由于反应器中的平均反应速度加大，反应体积可以减小，所以应当选用一个折中的，最经济的单程转化率。

以上讨论虽然是针对着丁烷异构化这特殊的例子的，但大体上也同样可以适用于其他的简单的第Ⅲ类反应。

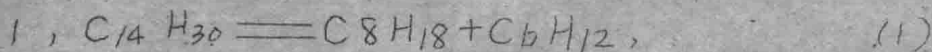
(四) 包含复杂反应的几种主要的石油加工过程的具体分析。

如前所述，石油化学加工过程中通常包含着复杂的反应，时常很难按照上列的热力学方法去严格地分率。在确定操作时也时常要考虑到如何避免不良的副反应，以及各个并行或相继反应的反应速度之间的关系等，有时很难找到各个过程之间的兼容性，因此我们要把一些主要的石油化学加工过程分别地根据物理化学原理和该过程的化学原理加以具体的分析，说明各个过程的特殊性及其间的某些共同性，特别要着重讨论的是如何根据热力学及动力学观

点来确定操作条件的问题。

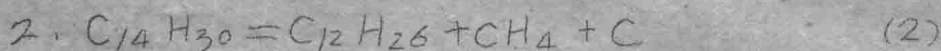
(A) 热裂化及催化裂化

我们都知道裂化过程中牵涉的反应是很复杂的，很多反应在裂化条件下都是具有热力学的可能性的分解和去氢反应的标准等压位可以举例如下：



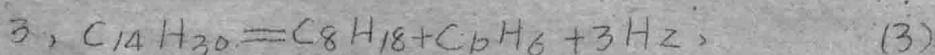
$$\Delta Z^{\circ}_T = 1.5700 - 33T, \text{ 当 } T = 800^{\circ}K = 527^{\circ}C \text{ 时,}$$

$$\Delta Z^{\circ} = 10700$$



$$\Delta Z^{\circ}_T = -7.450 - 27T, \text{ 当 } T = 800^{\circ}K \text{ 时,}$$

$$\Delta Z^{\circ} = -14.150$$



$$\Delta Z^{\circ}_T = 53.900 - 108T, \text{ 当 } T = 800^{\circ}K \text{ 时,}$$

$$\Delta Z^{\circ} = -32.500$$



$$\Delta Z^{\circ}_T = 31.640 - 40.6T, \text{ 当 } T = 800^{\circ}K \text{ 时,}$$

$$\Delta Z^{\circ} = -840$$

上述反应的标准等压位在 $800^{\circ}K$ 时都是负数，因此在一般瓦斯油热裂化的条件下是具有热力学可能性的，而且除了公式 (4) 所表示的去氢反应以外，其他三个反应在 $800^{\circ}K$ 时平衡都是很有利的，而究竟每一类反应进行到多大程度不是由该反应的热力学特点决定的，而是由反应动力学的特点决定的，例如反应 (1) 的反应速度较快，生成甲烷及元素碳的反应 (2) 的反应速度是很慢的，其他生成元素碳的反应也是很慢的，在一般的热裂化过程中几乎没有元素碳的形成。

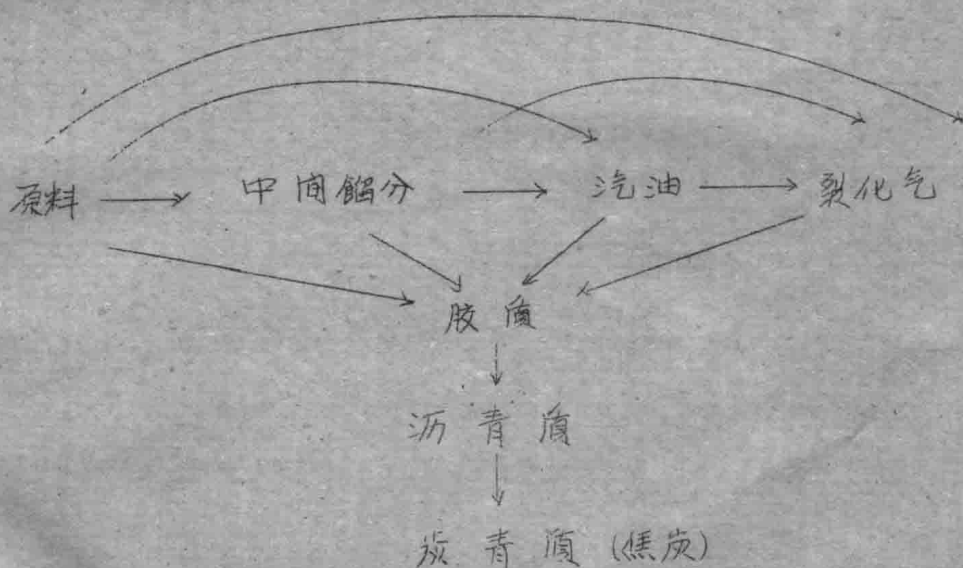
既然裂化的方向和机理是由各种可能反应的反应速度

所决定的，那么很显然催化剂不但会改变裂化速度，也会改变反应的机理，因催化剂对不同反应的速度是有不同的影响的，例如在有粉状镍化剂存在时，烷烃在不到 400°C 的温度即已能迅速地分解成为碳和氢气，硫酸铝催化剂则有选择地使比较靠近链中间的 $\text{C}-\text{C}$ 链减弱而分裂，同时也催化异构化等反应，而氧化铝类型的催化剂则有选择的催化 $\text{C}-\text{H}$ 链的分裂。

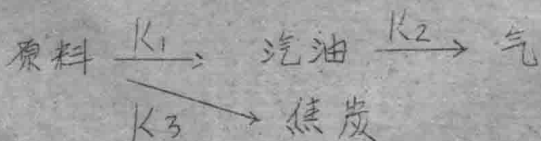
在不同的温度下，各类反应的反应速度常数的比例也是不同的，因此也影响反应的方向和机理。

由此可见裂化过程的操作条件是不能由热力学计算来确定的，而必须从主要产物的产率、品质、设备生产能力以及操作周期等方面来具体的加以分析。

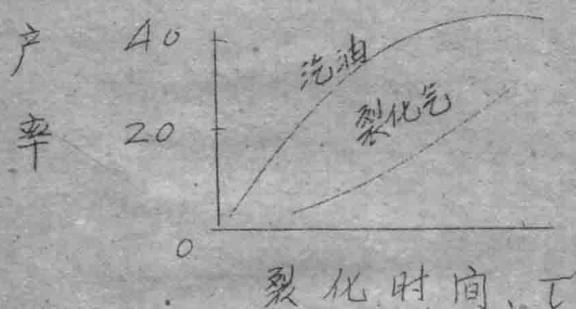
裂化过程大体上可以用下列图式来表示：



为了把问题简化一些，我们如果认为裂化过程中的主要反应是：



也尚能代表实际情况，就是说，过程中的主要反应是顺序反应（相继反应），而我们的目的，要使分解反应的中间产物的产率（汽油）尽可能提高，气体产率尽可能减少。除去这个顺序的分解反应以外，还有与分解并行的缩合反应，我们知道一个典型的不可逆的顺序反应的中间产物产率随转化深度的加深（例如在恒温下加长时间）而达到一个最大值，超过此点后，加深转化深度反而使中间产物产率降低。（顺序反应之动力学计算见参考书「发动机燃料之制造」）。裂化过程也是服从这个规律的。（如图3-2）。但是在实际的裂化过程中。



瓦斯油裂化的产率与时间的关系

图 3-2

单程转化深度这个操作因素，不是决定于汽油产率的最高点，而是决定于分解反应并行的缩合反应，当转化深度还远没有达到最高汽油产率之前，生成焦炭的数量已可能比较显著，而在生成显著数量的焦炭以前，裂化反应炉炉管结焦的问题可能已经严重到使操作不能长期继续的程度。因为在炉膛内壁上面的油膜会由于粘滞在管壁上、流动很慢，而造成焦炭，所以实际在工厂应用的单程裂化深度常只达最高汽油产率的一半左右。例如双炉裂化的轻油炉的裂化深度时常限制在16-20%（重量）以下而可能达到的最高汽油产率（根据炉进料），实际上比这个数字可能大一倍左右；

裂化深度是温度和时间函数，在不同操作温度下可以控制裂化时间而保持裂化深度不变，在裂化深度不变时，温度愈高则生成的裂化气对汽油的重量比愈大，汽油产率愈低；这是因为生成气体的反应速度常数 k_2 的温度系数比生成汽油的反应速度常数 k_1 的温度系数大，温度升高时，生成气体的速度比汽油生成的速度的增加更多。相反地，温度的提高，对缩合反应速度的影响不如对分解反应速度的影响大，因此当裂化深度不变时，生成胶质、沥青质和焦炭的倾向减少，因而可能提高汽油产率，对于轻的原料来说，缩合的作用是次要的，因此当裂化深度保持不变时，提高裂化温度一般会使汽油产率降低一些。而对于重的原料（例如真空蒸馏残油）来说，提高温度可能使缩合作用相对的减少，而汽油产率可以提高，「高速裂化」的方法（在 500° 的温度下进行，裂化时间不超过十分之一秒）就是应用了这个原理，因而和同样原料进行裂化到焦炭或焦炭化相比较所得的焦炭产率降低，而汽油产率，可以提高。

由上可见热裂化过程的操作条件主要是由生成焦炭或炉管结焦的问题所决定的。

催化裂化中操作条件的影响也有同样的情况，作为一个顺序反应（原料 $\rightarrow$ 汽油 $\rightarrow$ 气），当保持反应温度不变时，转化率随空间速度的减小而不断地升高，但是汽油产率却会达到一个最高点。然后随反应时间的增长而下降，但当操作温度较低时，相当于这个最高点的空间速度非常小，时常不容易被观察到，现代的催化裂化设备时常在 500° 或更高的温度之下操作，在这种条件之下，相当于最高汽油产率的空间速度是比较高的，如图3-3所示，用28号催化剂在 500° 时，如果把空间速度由1.8液体进料体积/小时/单位体积催化剂降低到1/2的时候，不但处理量降低1/3，汽油产率并不增加，反而可能

减少一些，但在 460° 时，同样用28号催化剂，则当把空间

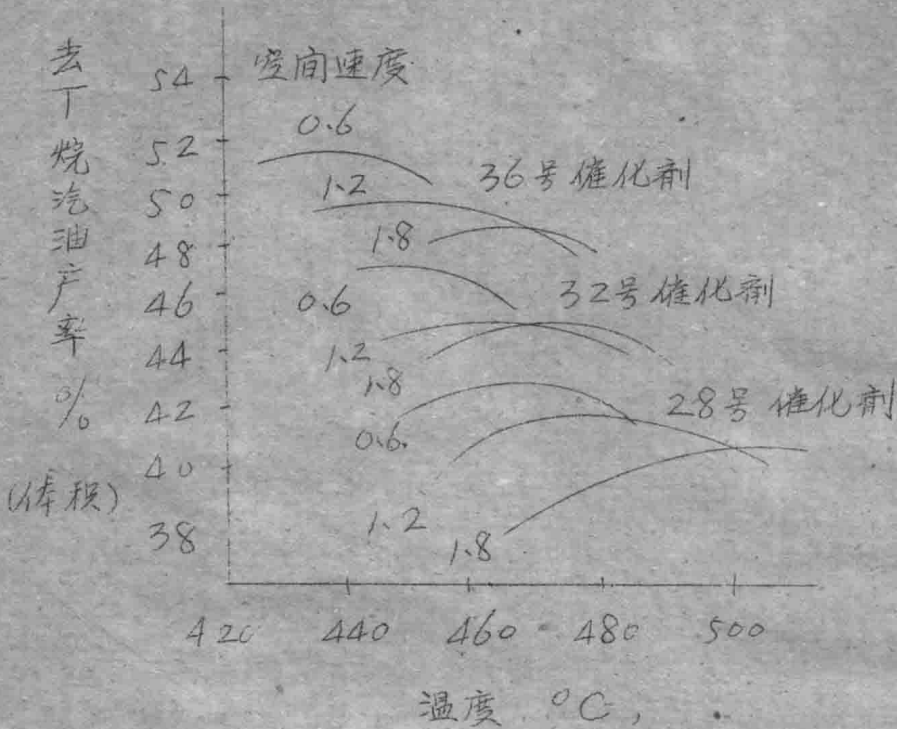


图 3-3.

速度从1.8降到0.6时，汽油产率还有增加。

当空间速度不变时，温度升高使转化率一贯地提高，但汽油产率当温度过高时反而下降，从图3-3的一条曲线中都可看出这个趋势，这是由于当温度升高，生成气体的速度增长得比汽油生成的速度更快的缘故。这个因素的影响当我们保持转化率不变时可以更容易看出。我们知道，当变化操作温度时，我们可以适当的变化空间速度而使转化率不变，虽然转化率不变，汽油产率却随温度的增高而一贯地下降，如图3-4所示。

当催化裂化的转化率不变时，丁烷—丁烯馏份及乾气产率都随温度增高而上升、相反地，焦炭生成率却随温度之提高而略有下降。

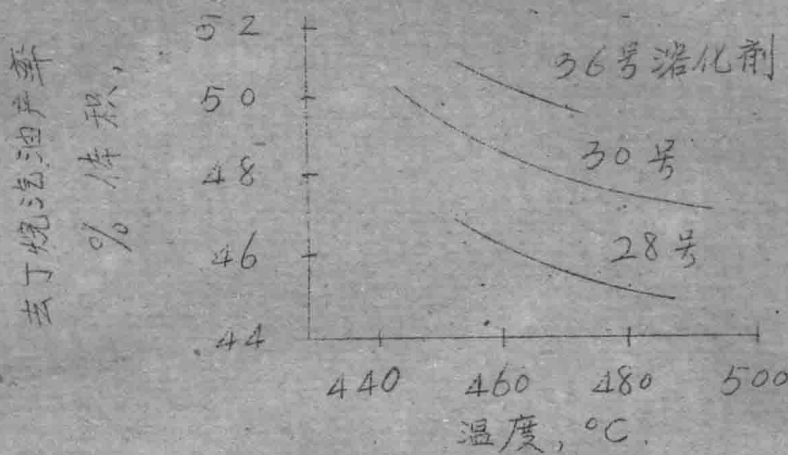


图 3-4

如上所述，在转化率相同时，随温度的变化各个产品的产率可能有很大的不同，或者说，温度对产品分佈是有很大的影响的。「产品分佈」这个名词指的就是各种产品的产率的比例。影响催化裂化产品分佈的最主要的因素，除了温度以外，就是催化剂的选择性。

成分不同的或是制备方法不同的硫酸铝催化剂不但在活性上有很大的不同（如图4—所示的28, 32, 36号催化剂就是活性上不同的三种催化剂），在选择性上也可能有相当大的差别。至于硫酸铝和硫酸镁以及硫酸铝镁催化剂的选择性更有所不同，例如MoAl₂Cl₂H₂OBA等国真空蒸馏所得馏分在450°及1.0升/升/时的空间速度下应用不同催化剂进行催化裂化所得的产品分佈及汽油组成如下表所示：

如果反应物是异丁烯，而产物是2, 4, 4, —三甲基戊烯—1的话，反应的标准等压位 $\Delta Z^{\circ}T = -22,700 + 42.4T$ 。当产物是2, 4, 4 —三甲基戊烯—2的时候， $\Delta Z^{\circ}T = -24,300 + 44.2T$ 。

叠合是放热的反应，当温度在 $260 \sim 270^{\circ}C$ 以下时，即使在常压之下。平衡也是有利于叠合物的生成的，正丁烯以及丙烯叠合反应的平衡即使在 300° 或甚至更高的温度下还是有利的。工业磷酸叠合是在较高压力之下进行的，很显然、升高压力对这个反应的平衡有利，但从这个角度来看，高压是没有必要的。

根据热力学数据计算，在一般的磷酸叠合的操作条件范围之内（ $160 - 260^{\circ}$ ， $10 - 80$ 大气压），无论是丙烯或丁烯叠合的理論转化率都可以接近 100% ，在具体选择操作温度和压力时，还要考虑其他因素。

1)，首先让我们考虑一下温度对于实际的烯烃转化百分比的影响，当其他条件不变时，实际转化率是随温度的升高（在一定范围内）而增加的，这是因为反应速度随温度之升高而提高的缘故。例如当用焦磷酸铜为催化剂时，使含烯烃的 45% 的 $C_3 + C_4$ 馏分中的烯烃叠合，如在 $205^{\circ}C$ ， 60 大气压及 1.5 空间速度（立升液体原料/小时/立升催化剂）下操作，转化率可达 90% 左右。如在 165° 操作，当其他条件不变时，由于反应速度降低，就只能有约 70% 转化，而理論转化率在 165° 时是颇为接近 100% 的。不论用哪一种磷酸催化剂，在工业上操作温度是不低于 160° 左右的，因为否则反应速度就太低了。

从转化率的角度来看，温度应当是愈高愈好，但温度高也有它的缺点。我们知道磷酸催化剂在约 350° 以上是要失水而丧失活性的，在那样高的温度之下，平衡也不够有利了，自然不

必致塞，但通常所造的操作温度比 350° 要低很多，这是因为催化剂上面形成胶质和炭沉积的速度也是随温度而增加的，一般须把温度限制在 260° 以下，否则催化剂就必须经常再生，是不经济的。

另外温度还影响叠合的选择性。我们知道各种气体烯烃叠合的速度是不同的，异丁烯最快，其次是丙烯和正丁烯。在制造双异丁烯的选择性过程中，为了保证叠合产品加氢成为工业异辛烷的辛烷值接近于100（91—97），只能容许原料（C₄馏分）中所含正丁烯的一部分和异丁烯共同叠合。如果温度过高，因为正丁烯叠合的速度随温度的增长比异丁烯更快，正丁烯叠合的比例就要加大，从而会降低加氢产品的辛烷值，因此选择性叠合一般在管式反应器中进行，尽量保持温度均匀，并且最高不使超过约 $190-200^{\circ}$ 。

2) 压力对叠合过程的良好影响是多方面的高压有利于平衡，但如上所述，在 200° 上下，平衡即使在常压下也已足够有利了，所以这不是使用较高压力的主要原因，高压也能提高反应速度，根据用膜式磷酸催化剂的经验，当转化深度不变时，每小时通过每单位体积催化剂的原料气体积是不随压力改变的，因此相当于任一转化深度的反应器处理能力是几乎和压力成正比的。

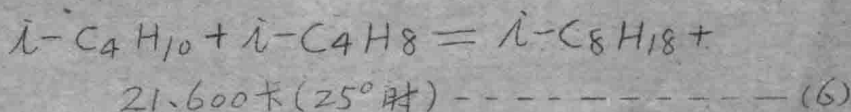
但是使用较高压力的意义主要在于减少胶质和焦炭沉积延长催化剂寿命上面，在高压下通过催化剂的物质（特别是反应产物——叠合汽油）有更多的一部分存在于液相，因此能把在催化剂表面上形成了的胶状物质洗下来，使催化剂能长期的保持活性，催化剂的使用期限可以用每公斤催化剂所能生产的汽油的数量来表示。它和压力的关系见下表：

压力, 大气压	10-20	35	70-84
温度, °C	190-285°	205-230	215-230
生产汽油量, 公斤/公斤催化剂	40-125	625	1,250-1,680

在低压下, 当催化剂活性下降过多后, 虽然还能再生两三次, 但催化剂的总寿命还是要比在高压下短得多。因此现代的叠合装置一般倾向于使用较高的压力。

总起来说, 叠合过程中虽然牵涉到不同的气体烯烃的聚合和共聚合反应, 反应可能生成二叠合物, 三叠合物或四叠合物, 并且可能有加氢聚合及减氢聚合等反应发生, 因而是复杂的反应, 但其基本过程可以认为是属于第Ⅱ类可逆的并可向一方推动的反应, 因此一次通过就可以使转化率达90%左右, 不需要将来转化的烯烃循环, 有时人们把分压叠合汽油以后的尾气循环, 目的是为了保持反应温度在较窄的范围之内, 而主要不是为了提高原料利用率。

烷烃被烯烃烷基化的过程, 和叠合相似, 也是放热的过程, 适于在较低温度下进行。



$$\Delta Z^\circ_T = -22,600 + 42.4T,$$

当T小于260°C、时 $\Delta Z^\circ < 0$,

为了在低温下能达到较高的反应速度, 通常应用浓硫酸或氟磺酸作为催化剂。在硫酸烷基化中, 反应温度通常保持在0-10°C, 左右, 远低于为了使平衡有利所必需的温度, 我们知道烯烃叠合也可以用硫酸作为催化剂, 在工业上硫酸叠合是在20-30°(冷酸法)或更高的温度(热酸法)之下进行的, 不需要冷冻, 而硫酸烷基化则需要使用冷冻。