



第四屆國際石油會議
報告論文集

石油工業出版社



第四屆國際石油會議 報告論文集

第五卷

下冊

石油及頁岩油的加工

FOURTH WORLD PETROLEUM
CONGRESS

根据 CARLO COLOMBO PUBLISHERS

1955年羅馬版翻譯

統一書号：15037·327

第四屆国际石油會議報告論文集

第 五 卷

下 册

石油及頁岩油的加工

*

石油工业出版社出版（地址：北京六鋪炕石油工業區內）

北京市書刊出版營業許可證出字第083號

北京市印刷一厂排印 新华書店发行

*

787×1092 $\frac{1}{16}$ 开本 * 印張14 $\frac{5}{8}$ * 373千字 * 印1—1,050册

1958年1月北京第1版第1次印刷

定价(11)3.60元

中譯本出版說明

1955年6月在意大利首都——羅馬召开了第四屆国际石油會議。被邀参加會議的有44个国家的著名学者、科学家和工程师。在会上討論了自1951年第三屆国际石油會議以来，石油工業在地質勘探、鑽井、采油、煉制、儲运以及油品应用和分析等方面的發展情况。會議共进行了10天。閉会后，曾將会上所宣讀的專題报告按照專業彙編成集出版。

这个报告論文集的中譯本是根據羅馬版原本并参考莫斯科版俄文本翻譯的。为了便利讀者閱讀，中譯本將分10卷出版：

- 第1卷——地質；
- 第2卷——地球物理勘探及測井；
- 第3卷——鑽井；
- 第4卷——石油及天然氣开采；
- 第5卷——石油及頁岩油的加工(上下册)；
- 第6卷——石油化学加工；
- 第7卷——石油及石油产品的性質和研究；
- 第8卷——油品的应用；
- 第9卷——煉油厂設備、金屬材料及其防腐；
- 第10卷——油品的儲运。

这部报告論文集对于我国的广大石油工作者以及其他有关工業部門中的工程技術人員和科学研究人員，都有很大的参考价值。



本卷上下兩册的翻譯工作，是由石油工業部北京石油煉制研究所（筹建处）技術室負責組織的，并且对全部譯文作了审查工作，特此致謝。

目 录

滅活因素对硅鋁裂化催化剂活性的影响	N.J.H. 司莫尔等(1)
胡得利浮落(Houdriflow)催化裂化法的現狀	H.D. 諾耳等(12)
流化床催化裂化的进展	E.J. 郭尔(22)
塞摩福催化裂化的新發展	E.V. 拜尔格斯特郎等(31)
催化裂化和其他催化方法对于意大利煉油厂产品量在国内、 外市場上的影响	G. 德桑蒂斯(43)
固体催化剂的活性和选择性的改进	E.W. 納吉尔斯坦(54)
联合过程的实际应用	J.A. 貝格斯等(63)
殘油的流化床焦化	A. 伏奥涅斯(70)
黑斯特(Hoechst)連續焦化法	H. 克勒凱廉尔(88)
与脫硫有关的汽油处理方法的几个問題	J.W. 李諾貝尔(96)
瀝青吹制法的原理	J.M. 高佩尔等(103)
科罗拉多頁岩干餾技术的發展	B. 奇特利(113)
瑞典的頁岩油工業	C. 吉罗特等(127)
西班牙頁岩油的加氢精制。潤滑油餾分的研究	R. 桑契斯等(133)
以色列油頁岩的試驗工厂燃燒实验	E. 巴斯維等(143)
煉油厂污水中化学产品含量的測定	D.G. 捷如則耳等(151)
关于中东原油煉制中的空气污濁問題	A.W.W. 啓尔比(158)
空气污染的問題及其控制	I. 馬克魯姆等(168)
煉油厂廢水的去臭	I. 馬克魯姆等(174)
石油的加氢精制	W.E. 白拉地里等(183)
德国的原油加氢及其与裂化联合生产的情况	M. 尔皮(191)
石油殘油深度加氢的联合操作法	K.П. 拉夫洛夫斯基等(203)
含硫原油高沸点餾分在硅酸鋁催化剂上的裂化	A.B. 阿特奉洛夫等(206)
高速裂化的理化探討	K.П. 拉夫洛夫斯基等(216)
高温及高氢压下烴类在氧化物-金屬催化剂上的轉化	H.N. 苏伊金(220)

減活因素对硅鋁裂化催化剂活性的影响

N. J. H. 司莫尔, P. H. S. 基卡尔特, A. 牛頓*著

摘要 每天加入于工業化流化床催化裂化装置中去的新鲜合成催化剂的活性会很快地消失。为了估計几种主要減活因素对活性消失所起的不同作用,我們曾就催化剂之活性,选择性及表面性質对热、蒸汽、金屬及炭的个别影响进行研究。由热所引起的活性消失的程度由時間及温度所决定,活性消失的結果往往导致催化剂表面性質的巨大的改变以及少量水分的丧失。在实验室工作中,只有經過剧烈的热处理才能把催化剂的活性減到平衡催化剂的水平。水蒸气能加速热处理所产生的老化作用,但在工業温度条件下,試样变质程度不能达到平衡催化剂的水平。試驗結果認為金屬对已經丧失了部分活性的催化剂的性能有很大的影响,但对其表面性質却無甚影响。由于重金屬所造成的选择性及活性的丧失表現在汽油产率的降低,大量炭沉积以及气体与汽油比例的增加等現象上。

鈉破坏催化剂的活性,但不影响其选择性,并且所得的結果是与催化裂化的煙基陽碳离子理論符合的。催化剂的活性愈大,炭沉积程度亦愈重。炭的去除可以使平衡催化剂的活性增加几个單位。总起来講高温是平衡催化剂的主要成因。根据这个論点提出一个机理,按这个机理作者認為当去除大量炭的时候顆粒的表面可能产生非常高的温度。由于这种高温使金屬得以陷入催化剂本体中,因此催化剂的选择性就大大的降低了。

一、引言

在工業化催化裂化操作中必須經常加入新鮮催化剂以維持在运转中全部催化剂的活性,但是由于減活因素的影响,每次所加入的新鲜催化剂的活性很快地降到一个平衡值。这些因素一般認為就是:热、蒸汽、金屬及炭。根据我們所知它們曾使新鲜催化剂的活性降到表1(b)所示的水平。

表 1

催化剂类型	重量活性	比表面積 米 ² /克	平均孔隙 直徑, Å	平均假比重 克/毫升	重量 % < 53 μ
a. 新催化剂	90—100	400—600	35—55	0.45—0.55	45—55
b. 平衡催化剂	10—20	40—80	90—125	0.78—0.85	約 67

除了上面所說的一些显著的变化而外,平衡催化剂亦会受到微量金屬及在裂化过程中生成的炭沉积的污損。催化剂的一般金屬含量为 Fe 0.40—0.10; V 0.10—0.02; Ni 0.05—0.01; Na 0.10—0.02; Cu 0.02—0.005; Pb 0.004—0.002; 再生后之碳含量为 0.4—1.0,偶尔可增加到2.0 (以上数字都是重量%)。这些催化剂中的金屬不論在实验室裂化装置中或工業装置中都显示它們有毒性。

許多人曾对氧化硅-氧化鋁催化剂的性能作过很广泛的試驗,但他們不曾得出有系統的結論并以之解决工業运转中所發生的問題。热、蒸汽、微量金屬及炭是裂化催化剂老化(aging)的主

* Research Laboratory, Trinidad Leaseholds Limited, Pointe à-Pierre, Trinidad, B. W. I.

要因素，本研究对它們进行了考察。这些老化因素的相对重要性，通过每一因素对催化剂单独影响的研究以及某一因素与另几个因素的共同影响的試驗，予以評定。

实驗室的工作是在一个标准流体化催化裂化装置中进行的，反应温度为 496°C ，再生温度为 577°C 。在这个装置中約有 1.5% 的催化剂損失，需要每日更換，这亦就是說如果催化剂混和得很均匀，并且沒有某一种新催化剂特別容易損失的現象，則估計經過 44 天后，所加入的催化剂將損失掉一半。每經一个週期，催化剂在反应器及再生器間的气提器中与蒸汽混合，再生器中往往用驟冷水来控制事后燃燒。

实驗室所用的催化剂試样曾經過長期的热处理，情形与工業装置一样，在若干情形中为了明了若干特殊問題，曾做了加速的热处理試驗。經過热处理后的催化剂样品的活性及选择性在一个 25 毫升(催化剂容积)的固定床裂化装置中測定。所用原料为貝特洛利 (Petrolea) 重粗柴油，床層温度为 482°C 。每个催化剂試样曾在空間速度为 4 的条件下进行多次試驗以求得轉化成气体和汽油的轉化率。在試驗之前先用一个标准催化剂測定达到某一轉化率所需的空間速度，以后其他催化剂的活性即定为空間速度与上述标准空間速度之比。

比表面积是用干氮气吸附方法測定的，測定压力为 56.8 毫米水銀柱及 21.6 毫米水銀柱二种，測定温度液态氧气常压下之沸点。

單層 (monolayer, V_m) 的体积，根据簡化的 B. E. T. 方程式計算而得，假定每毫升的体积为 $4.60 \text{ 米}^3 [1]$ ，即可算出比表面积。比孔体积是用氧气的吸附方法来測定的，測定压力为 735 毫米水銀柱，温度为液态氧气的温度，平均孔隙直徑可用下式計算：

$$\text{平均孔隙直徑}(\text{\AA}) = \frac{4 \times 10^4 \times \text{孔隙体积, 毫升/克}}{\text{比表面积, 米}^2/\text{克}}$$

在試驗中还用了催化剂的假比重及粒度分佈来解釋減活效应，表面酸度很少測定，其方法將在后面敘述。

二、热处理对于工業裂化催化剂的影响

曾把催化剂常时期地放置在准确地保持在一定温度的馬弗爐內以測定热对合成硅酸鋁的影响。样品的活性及表面性質在热处理前、后分別作了測定。

由催化剂制造厂所生产的工業催化剂含有約 10% (重量) 的被吸附的揮發物，因此在作热对減活因素的影响的試驗以前，必須把試样在 600°C 下加热 2 小时以去除这类揮發物。

如果不經過預处理，則不能求得催化剂的原始活性及比表面积。

本試驗工作是在下列条件下研究硅酸鋁催化剂的性能。

a) 600°C 时之热处理。

裝有不含揮發物的催化剂的大型氧化硅燒杯放置在馬弗爐內。在 $600 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的温度下处理 800 小

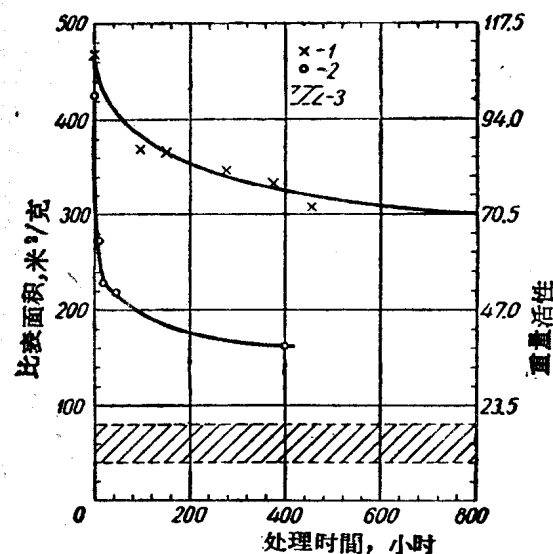


圖 1 600°C 时催化剂的热处理及蒸汽处理
1— 600°C 时之处理；2— 600°C 下在水蒸汽中之处理；3—未处理之平衡催化剂之正常范围。

时。时而搖动燒杯以使徹底混和。定时取出催化剂試样，以測定其活性及表面性質。

試驗結果見圖 1 及表 2。

600°C 时的 热 处 理

表 2

指 标	处 理 时 间 , 小 时										
	2	48	96	144	197.5	277	323	372	439	465.5	807
重量活性	104.4	—	—	—	79.4	—	63.6	—	55.5	—	59.6
平均假比重,克/毫升	0.52	—	—	—	0.59	—	0.61	—	0.57	—	0.61
比表面积,米 ² /克	466	405	369	354	—	345	—	333	—	307	300
孔隙体积,毫升/克	0.496	0.467	0.439	0.441	—	0.419	—	0.426	—	0.388	0.360
平均孔隙直径,Å	42.5	46.1	47.6	48.4	—	50.2	—	51.2	—	50.5	48.0
重量% < 53μ	52.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55.5

在 600°C 时用水蒸汽处理

表 3

指 标	处 理 时 间 , 小 时					
	0	5	15	40	141.25	403.5
重量活性	105.6	64.0	50.5	47.5	38.1	33.7
平均假比重,克/毫升	0.60	0.57	0.61	0.58	0.58	0.58
比表面积,米 ² /克	426.0	278.5	228.9	218.3	180.4	132.4
孔隙体积,毫升/克	0.480	0.418	0.362	0.395	0.368	0.302
平均孔隙直径,Å	45	60	63	72	82	75
重量% < 53μ	53	—	—	—	57	52

850°C 时的 热 处 理

表 4

指 标	处 理 时 间 , 小 时							
	0	1	3	6	9	12	48	200

試 样 A

重量活性	104.4	62.4	63.8	51.7	42.4	46.4	33.9	30.1
平均假比重,克/毫升	0.52	0.63	0.66	0.64	0.69	0.69	0.77	0.80
比表面积,米 ² /克	466	269	233	255	239	210	136	104
孔隙体积,毫升/克	0.496	0.347	0.327	0.334	0.318	0.299	0.203	0.173
平均孔隙直径,Å	42.5	51.5	56.2	52.4	53.3	56.9	62.8	66.5
重量% < 53μ	52.9	—	—	—	—	—	56.2	65.9

試 样 B

重量活性	105.6	68.2	38.2	35.9	—	26.2	—	15.8
平均假比重,克/毫升	0.59	0.60	0.67	0.71	—	0.73	—	0.84
比表面积,米 ² /克	426	283	157	144	—	108	—	51
孔隙体积,毫升/克	0.480	0.375	0.257	0.245	—	0.200	—	0.101
平均孔隙直径,Å	45.1	53.1	65.7	68.2	—	74.1	—	79.6

在 600°C 时,發現時間愈長,催化劑之假比重及孔的直徑愈大,但活性,比表面積及孔隙体积愈小。粒度分佈的变化很小。

所用溫度(600°C)是比工業裂化所用的溫度略高的,但在 800 小時后,催化劑的老化速度很

金屬对催化剂性質

指 标	催 化 剂 中 的 金									
	0	鎳			鈳			鉄		
		0.047	0.121	1.03	0.042	0.211	0.847	0.14	0.334	0.929
重量活性	37.1	28.8	25.0	17.8	35.0	26.7	13.0	34.5	25.1	13.9
产物(100毫升原料):										
汽油, 毫升	19.6	15.4	13.9	8.3	18.4	13.4	7.0	18.7	13.0	7.0
气体, 毫升	2533	2300	2350	2800	2952	3290	2916	2075	3025	3200
气体中氫含量, 毫升	184.9	627.9	818.3	1528.8	450.2	1503.5	1627.1	215.8	1216	1309
炭沉积, 克	0.274	0.259	0.412	0.607	0.291	0.376	0.585	0.302	0.431	0.495
气体与汽油之比	129.2	143.4	169.8	337.3	161.0	245.5	416.6	111.0	232.7	437.1
催化剂的酸度, 毫克 KOH/克	38.74	39.99	37.78	36.69	38.58	—	39.29	—	38.80	37.72
比表面积, 米 ² /克	133.6	—	122.6	124.4	—	—	—	—	—	—
孔隙体积, 毫升/克	0.183	—	0.185	0.187	—	—	—	—	—	—
平均孔隙直径, Å	54.8	—	58.6	60.1	—	—	—	—	—	—

慢, 因此欲使催化剂破坏到表 1 (a) 所示数字必需極長的时间。

b) 在 600°C 时于蒸汽中进行热处理。

把一个約 400 毫升的新鲜裂化催化剂試样置于一不銹鋼管中心, 二端用石棉灰塞住。管应置于一爐中, 爐温为 600°C, 把新鲜蒸汽从下向上通过催化剂床層。冷凝水不断从頂部导出管收集之, 用以証明在整个处理过程中, 催化剂是处在水蒸汽中的。热处理进行了 400 小时, 此时, 常取出減活試样以測定催化剂之活性及表面性質, 所得之結果如表 3 圖 1。

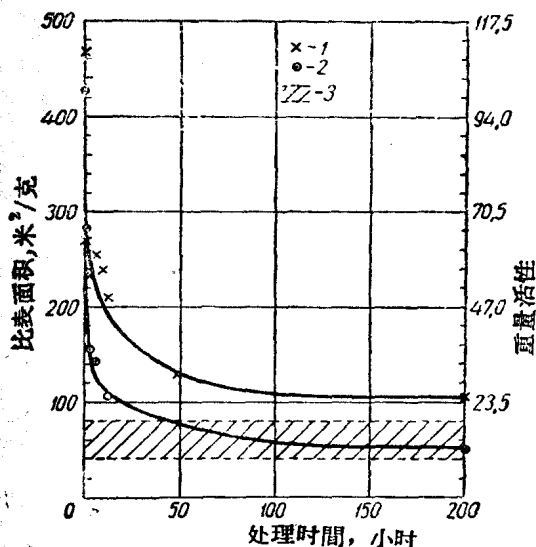


圖 2 850°C 时催化剂之热处理
1—催化剂試样 A; 2—催化剂試样 B; 3—未处理之平衡催化剂之正常范围。

表 3 及圖 1 指出蒸汽加速正常老化的速率, 但在 400 小时以后, 減活物質与平衡催化剂的性質就很少有相似之处了。

蒸汽对硅鋁裂化催化剂的減活性能与格蘭納尔研究的蒸汽对微晶高嶺石的影响相同 [2]。

c) 850°C 时的热处理。

选用两个不含揮發物的催化剂試样, 在 850°C 进行稳定性試驗。

样品 A 是普通活性的催化剂, 但試样 B 是在工業裂化裝置中具有特殊性能的催化剂, 它对热处理有显著的敏感性。几个裝有試样 A 及 B 的氧化硅燒杯, 放置在一个瓷盤上, 放入馬弗爐。

与器壁紧紧接触的热电偶对在整个試驗过程中指示为 $850 \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度。时而取出个别試样以測定其表面性質, 其結果列于表 4 及圖 2 中。

虽然样品 A 及 B 的組成, 經分析發現都是正常的, 但二者对热減活的阻力有着差別。

从表 4 可知, 催化剂在 850°C 下經過 200 小时的热处理后, 在假比重、活性、表面性質及粒

及裂化結果的影响

表 5

屬 含 量, % 重 量									硅膠中的金屬含量, % 重 量		
銅			鉛			鈉			0	鎳	鈉
0.06	0.20	2.0	0.06	0.20	2.0	0.06	0.20	2.1		0.12	0.2
28.3	26.8	16.0	33.3	28.4	25.5	35.4	30.9	5.5	2.1	4.1	1.7
16.0	14.5	7.7	17.7	16.3	14.1	19.1	17.9	3.8	0.73	1.48	0.4
1800	2216	2750	1987	2000	2813	2075	1688	350	300	733	240
373	538	932	196	223	1015	172.8	180.6	12.3	0	202.3	—
0.279	0.326	0.607	0.248	0.264	0.317	0.225	0.200	0.045	<0.05	0.177	0.029
112.5	152.8	355.7	112.2	122.7	199.5	108.6	94.3	92.1	410.9	495.2	600
39.65	40.13	36.32	—	38.40	37.15	36.83	35.93	15.82	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	133.5	103.7	408.3	383.5	269.4
—	—	—	—	—	—	—	0.189	0.153	0.295	0.280	0.238
—	—	—	—	—	—	—	59.6	60.9	28.6	29.2	35.4

度分佈方面, 就与工業裝置中的平衡催化剂十分相似。

三、金屬对裂化活性的影响

金屬对硅鋁裂化催化剂的活性及选择性下降的影响, 經定量的測定后, 証实了密尔斯[4]的結果, 并可把他的結果用本作者的試驗室所采用的活性測量法来表示之。密尔斯發現在金屬的作用下, 选择性被破坏了, 但他未測定这一減活因素影响的程度, 未与其他減活因素作出对比。密尔斯及貝克、却司納特、維尔[5]曾論及鈉对硅鋁裂化活性的有害作用。目前的試驗証明鈉显著地破坏了活性, 而不影响其选择性, 这可用催化剂表面上酸度的丧失来解釋。

把一大批的工業催化剂拿来后首先进行热減活, 然后把減活后的催化剂用不同量的, 在裂化原料油中常見的金屬浸漬。鈉用偏鈉酸鉍, 鈉用其醋酸鹽, 其他金屬用硝酸鹽浸漬。所用的鹽类都具有尽可能最高的純度, 如果可能就采用安納勒(Analar)試剂。在每一情形中把含有适量金屬鹽的水溶液加到 100 克的催化剂去, 使加入的液体被吸收, 多余的無須蒸干。应当注意液体体积不应用得太少, 并力求使催化剂表面获得均匀的浸漬。金屬鹽的溶液以經重复蒸餾的蒸餾水制成, 而所有的容器在使用前須用同样蒸餾水徹底洗滌, 因此外来的有害物質的含量可以被降到最低的限度。

浸漬后之样品在 90°C 时烘干, 并在 600°C 加热 2 小时, 以除去揮發物及使金屬鹽分解为氧化物。每一样品須用比色分析法[6]檢查。

四、催化剂酸度的測量

催化剂之酸度是按湯姆斯的方法測定的[7]。一个經准确計量的催化剂样品置于 0.1 当量的 KOH 的溶液中約一小时, 其間时而震搖。然后把混合物過濾, 以便將悬浮的催化剂顆粒除去, 把濾液的整分部分用 0.1 当量的 HCl 溶液滴定(以酚酞为指示剂)。酸度用每克催化剂所須的 KOH 的毫克数来表示。

密立根, 密尔斯及沃勃拉特[8]建議用泰姆勒(引文同上)所發展的方法。在这一方法中, 催

化剂悬浮在不含水的溶液中，然后用正丁基胺滴定以对二甲基氨基偶氮苯(p-dimethylaminoazobenzene)为指示剂。然而就目前所研究的对象，即金属对于催化剂酸度而言前述的办法却较方便。

每一个试样在标准裂化试验中所获得的产品分佈如表5所示，图3、4、5是金属对酸度与炭沉积的关系。

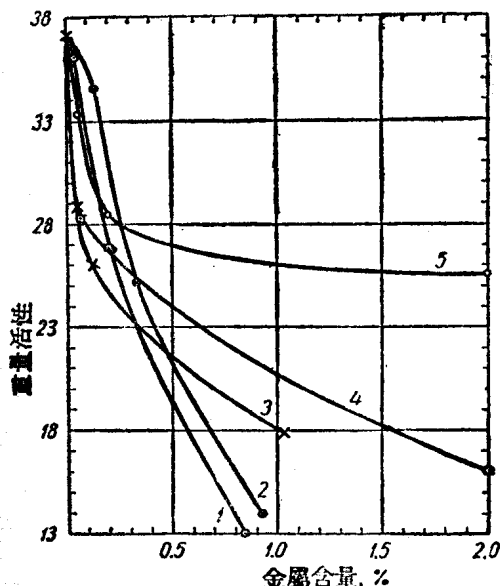


图3 重金属含量对于试验室浸渍催化剂裂化活性的影响

1—钨；2—铁；3—镍；4—铜；5—铅。

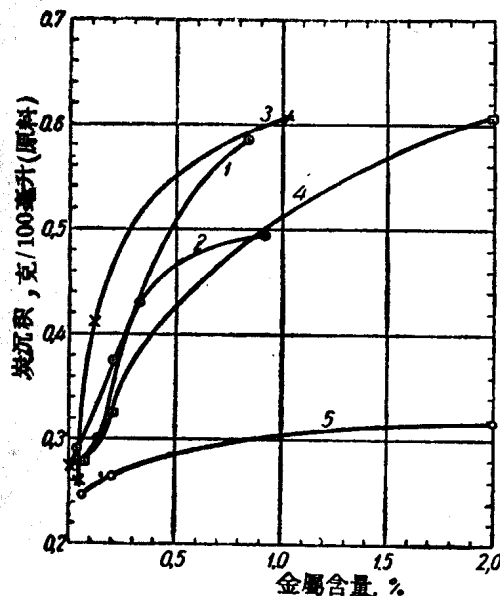


图4 重金属含量对试验室浸渍催化剂之炭沉积的影响

1—钨；2—铁；3—镍；4—铜；5—铅。

金属对于裂化催化剂性能的影响可分为二类：1)重金属型，这类催化剂不但破坏了选择性且降低催化活性，其降低的程度与浸渍的深度成正比；2)钠型，这类催化剂使催化性能降低，但选择性没有改变。

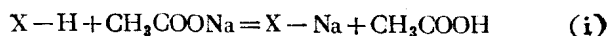
比表面积，孔隙体积及孔隙直径不受上述二类金属很大的影响，但从表5可知，钠使催化剂的酸度受到很大的损害。

催化剂中毒的深度是与有害物质的性质有关的，重金属中毒的效能按下列次序递减：Ni, V, Fe, Cu, Pb。

镍(浓度在0.3%重量以下时)的毒性比其他金属大，但在一般工业裂化操作条件下镍、钨及铁所能达到的浓度足以使其成为显著的有害物质。

从表5可知，沉积在催化剂表面上的重金属没有使催化剂的酸度改变，它在催化剂的表面形成一层膜，因而影响催化性能。这层表面膜由于其脱氢及生炭的性能使得催化剂不能发挥其最大的裂化效能。用氧化硅做试验的结果证实当裂化反应不发生时镍有生成碳及氢的本领(表5)。

钠对催化剂所发生的中毒作用与所观察到的一些重金属不同。增加钠的含量使催化剂的活性受到一定的损失，但却不影响裂化产物的分佈。这一现象与表面酸度的消失有直接关系，可能钠是靠置换酸性质子而进入硅铝结构中的。在用醋酸钠的处理过程中，发现醋酸钠在催化剂上有以下作用：



(式中X表示催化剂结构的其他部分)置换过程生成醋酸，这一点在常温时固能察觉到，但在温度较高的情况下就更为显著。在研究NaOH对微晶高岭石的影响中，巴洛特，巴兹维奇，费尔特曼及弗洛斯特曾观察到相类的置换反应，司特来特及丹福司证明LiOH对合成硅铝催化剂的裂化活性产生不规则的影响。其他一些人所做的基本研究工作[3, 7, 11, 12]建立了催化裂化的机理，根据这个机理，从催化剂表面的酸性中心提供了质子以稳定烷基阳碳离子的瞬息寿命。密尔斯曾用含有氧化重氢(deuterium oxide)的催化剂很巧妙地证实了质子交换的存在。以上所解释的钠的毒性，与已经公认的理论完全符合，因为在反应(i)中钠离子的置换作用将减低催化剂与烷基阳碳离子间质

子交換的可能性，并随着浸滲的程度的增加，催化性質將受到均衡的破坏。

五、硅鋁催化劑活性与碳含量的关系

在實驗室中用催化活性为 25—100 的未中毒的催化劑作裂化試驗証明炭沉积是与裂化深度有关系的，高活性的試样有最大的炭沉积(圖 5)。活性及炭沉积之間所表示的关系須与含鈉試样相似。当催化劑中存在着重金属时，催化劑的选择性的破坏程度及炭沉积是与重金属的性質含量有关系的(圖 4 及 5)。此一情形亦可自表 5 見之，在此表中可以看出在中等活性的催化劑及氧化硅上重金属是炭沉积的因素。此处所用的氧化硅原先活性非常小并且几乎没有什么炭沉积。

在炭含量有变化而操作条件是相当恒定的情况下，取 5 个星期中的試样进行測定炭对工業裂化裝置上的催化劑的影响。所得的結果符合已知的事实：炭对于裂化活性有不良的影响。准确的关系可自圖 6 見之，此圖表示炭含量是活性的倒影。圖 7 活性与炭含量成一直綫关系，在五週之末，由于其他影响活性的变数的改变使得直綫走了样。

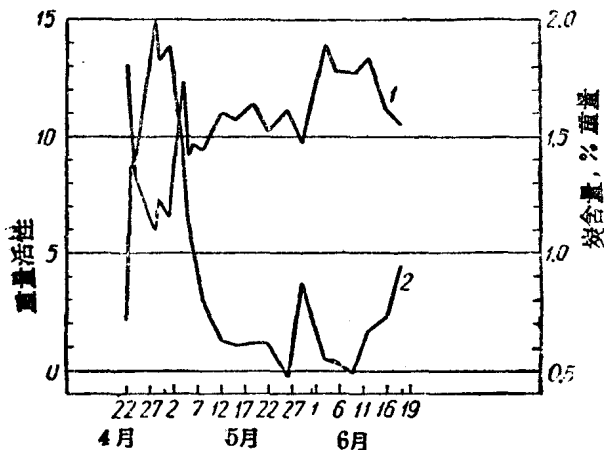


圖 6 工業平衡催化劑的活性及炭含量，在三個月期間連續取出試样
1—重量活性；2—炭含量。

断的取出来，并用标准裂化試驗來測定試样的活性。在試驗中發現最后 0.5% 炭对于活性的影响最大。

b)曾对 57 个已除炭及未除炭的工業催化劑进行活性的測定，每 0.5% 炭的增加对于平均活性的降低亦予以評定。五个代表性的結果可自表 6 見之，在試驗中采用了很多的試样試驗以便降低个别試驗的不正确性。

从 a 及 b 的結果可以看出每 0.5 碳含量的降低，活性增加了三个單位。

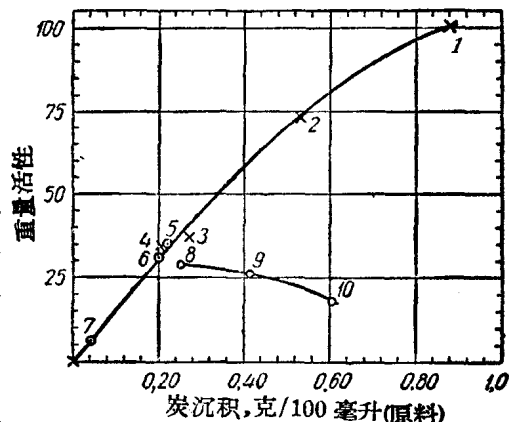


圖 5 炭沉积与中毒及未中毒催化劑活性的关系

1—新鮮催化劑；2—蒸汽处理后催化劑；3,4—热減活后催化劑；5—热減活后催化劑 + 0.06% Na；6—热減活后催化劑 + 0.20% Na；7—热減活后催化劑 + 2.1% Na；8—热減活后催化劑 + 0.047% Ni；9—热減活后催化劑 + 0.121% Ni；10—热減活后催化劑 + 1.03% Ni。

由于炭沉积而丧失的活性可用两个方法来估計。

a)把一种炭含量(1.25%重量)較高的催化劑从工業反應器取出，在實驗室設備中进行連續再生。当炭含量連續降低时，把試样繼續不

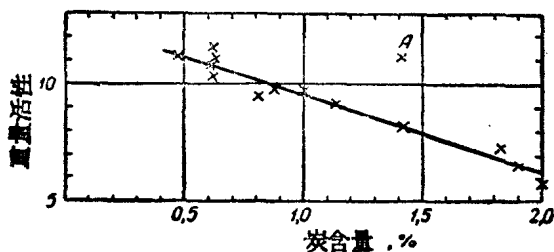


圖 7 在穩定操作期間炭含量与催化劑活性的关系
A点—加入大量新鮮催化劑。

炭含量对催化剂活性的影响

表 6

取 样 日 期	未处理过的试样		在 600°C 下加热 2 小时的试样		降低 0.50% 炭时, 活性的增加数
	炭含量, %重量	重量活性	炭含量, %重量	重量活性	
6/IV 1954 年	0.64	11.8	0	15.6	2.97
13/IV 1954 年	0.73	11.3	0.15	16.2	4.23
20/IV 1954 年	0.59	9.8	0.03	13.8	3.92
22/IV 1954 年	0.66	11.1	0	14.8	2.81
26/IV 1954 年	0.64	13.4	0	16.5	2.42
				平 均	3.27

六、討 論

各滅活因素分別的影响經試驗証明, 可按其重要性大小排列如下: 高温, 中温与蒸汽, 中温, 金屬, 炭。

但是, 在工業操作中, 这些因素并非彼此無关的, 因此此处有必要来討論一下, 某一种滅活因素受其他各种滅活因素的影响情况。为了闡釋这一点必須考虑到 850°C 左右的温度在工業裝置中是不曾見到过的, 然而實驗室中的試驗証明只有在剧烈的加热条件下才能使活性(重量), 表面性質, 平均假比重及粒度分佈等發生变化。

有人曾提出当炭从具有一般活性的催化剂或从已为金屬所中毒的催化剂表面上除去的时候可能發生高温。試驗証明炭在活化表面上的沉淀十分厉害, 而金屬为炭生成的因素。因此新鮮催化剂及中毒后的催化剂的滅活速度一定很高。这就限制了活化顆粒的数目, 也說明在全部催化剂中, 一小部分的表面温度高, 并不一定需要在工厂中記錄下来。

蒸汽是一种重要的滅活因素, 在温和的温度条件下, 催化剂的活性, 当其与蒸汽相接触时, 比單用热处理办法降得更快, 更厉害。由此可見, 蒸汽加速正常的老化作用, 但在 600°C 时尚不致把试样降低到平衡催化剂的程度。

在裝置中所用的中等温度对于催化剂只有微弱的影响, 与平衡催化剂的形成条件無关。然而在中等温度时, 粒度分佈可能有些变化, 因为在工業裝置中催化剂的循环所造成的粉化会产生与

在催化剂各种中毒情况下裂化产品的产率

表 7

催 化 剂	重量活性	产 物/100 毫 升 进 料				
		汽油, 毫升	瓦斯, 毫升	瓦斯中氫含量, 毫升	炭 沉 积	瓦斯/汽油比
a. 催化剂(X) (未中毒, 热滅活)	13.3	10.2	825	86.4	0.065	80.8
b. 催化剂(X) (含有 0.04Ni, 0.066V, 0.034Na 重量%)	5.9	2.8	925	513.4	0.131	330.0
c. 去炭, 再生后之催化剂 (含有 0.039Ni, 0.069V, 0.25Fe, 0.025Na 重量%)	18.1	11.1	700	152.4	0.064	63.0
d. 去炭, 再生后之催化剂 (含有 0.033Ni, 0.067V, 0.22Fe, 0.033Na 重量%)	15.8	9.2	685.3	332.5	0.091	74.2

熱滅活同类的效应。

用中毒催化剂所作的試驗証明，現有的二种中毒机理是可能的，并証明只要少量的金屬就能产生对活性及選擇性十分有害的影响。因此，从工業裝置所得的平衡催化剂中毒很少，是很可奇的。甚至催化剂中含有不少金屬时情形亦如此。表7示用同等表面面积及金屬含量的工業及實驗室浸漬催化剂的产物分佈。

除了氫的产量增加以外，平衡催化剂中的金屬对于選擇性的影响很小，并从重量活性及比表面积的关系看来，平衡催化剂的活性亦很少受到影响。理由似乎是，在催化剂加入的早期，金屬很快地沉积在催化剂表面，而这些金屬在連續的再生中就被活性表面封塞。發射光譜的分析証明金屬是这样陷在催化剂中的。一种从流化床催化裂化裝置中所得的再生后的催化剂曾用一种改良的密耳旁及哈特来的粉末进料法[14]来激發，發現当在激發前把試样磨細后所得的微量金屬的發射光綫比較密。

元素.....	Ni	V
波長, Å.....	3414	3102
未磨細的試样.....	0.056	0.257
磨細后的試样.....	0.320	0.400

所涉及的光綫的密度曾用微測光法来測定，上面所引的数字是从下式来計算的：

$$D_{\text{元素}} = \log_{10} \frac{\text{光綫讀数}}{\text{背景讀数}}$$

催化剂中陷入炭的存在可以很容易用測定磨細前后的炭含量的办法来証明，較多的炭發現存在于磨細后的試样中。

从表7可知，由于热的燒結作用而陷入于平衡催化剂中的金屬很容易在裂化反应中除掉，因此不可能对于催化剂發生中毒作用，陷入金屬的影响亦曾于連續5个月的工厂数据中观察到。圖8表示为氫生成量，标准米³/米³（与瓦斯/汽油比相似）与进料中鈳間的关系很显著，但氫生成量与催化剂中鈳間的关系却不甚显著。在同一时期内用工業催化剂进行試驗所得的气体的密度是与工厂氫气生成量十分符合的。由于實驗室中所得的产物是从未含毒素的單純的柴油所生产的，工厂中之氫生成量可自催化剂的選擇性，而不是由不同原料的优先裂化来測定的。

在工厂的稳定操作时期內，可以观察到催化剂上金屬的积聚取决于进料中所含的毒素量。催化剂的平衡水准本来可以达到，但因进料很快的改变使得此一情形不能發生，因此催化剂的金屬量只按一般趋势变化。

表示进料性質的迅速改变很快地反映在生成氫气量上。如圖8所示，这就可以用来解釋只有当金屬剛沉积在催化剂上时，它才会对選擇性發生影响。因此在平衡催化剂上的活潑金屬的濃度与总的金屬含量無關，因为有一大部分已与活化表面隔开。

虽然平衡催化剂的全部金屬含量中只有一小部分会起中毒作用，这并不使金屬的滅活重要性

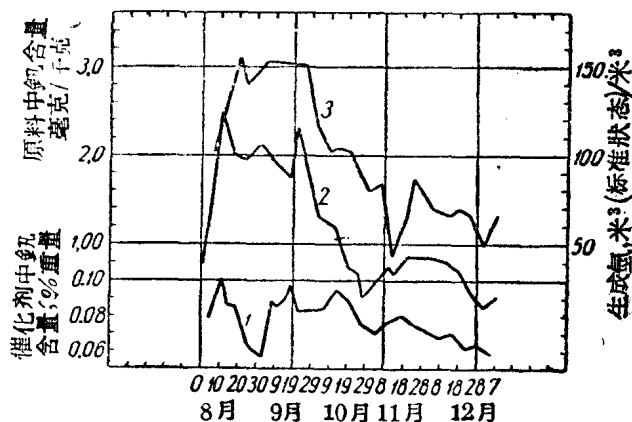


圖8 进料中毒程度对氫产量(标准米³/米³)及催化剂金屬含量的影响

1—催化剂中鈳含量；2—进料中鈳含量；3—氫的生成量。

降低。金屬之所以封閉在催化劑中，是由于催化劑自身所促成的燒結作用之故。可以加速它們的減活作用的一個辦法是增加炭沉積，隨之而來的可能性為在再生過程中產生高的表面溫度。另一個辦法是降低催化劑表面的燒結溫度，此一辦法在某種程度上已為二個同一來源的催化劑A及B的減活試驗所証實。試樣A不含有毒素，試樣B含有金屬，其量與表7(b)中所示者差不多。二個試樣同時進行減活試驗，因此都受着同樣的熱處理。在900°C下經過3小時後，含有金屬的試樣含有較低的比表面積。所得的數值分別為201及163米²/克。裂化試驗證明在試樣B上的金屬在減活過程後依然是活潑的毒素，這亦表示只有很少量的金屬被封塞，然而必須記住在實驗室的試驗中金屬是在一個時期中沉積在整個催化表面上的，在工廠中机理就完全不同。在這一情形中，在活潑催化劑表面上落有少量金屬，每一沉積的同時有大量炭的生成。在再生器中，此種炭的大量的去除造成高表面溫度，使得金屬及若干殘炭封塞于顆粒的孔隙中。未中毒的催化劑的孔隙同樣亦因高溫而封塞，孔隙愈小封塞愈早，這一過程可以說明減活後催化劑孔隙度較大的緣故。在工廠中少量金屬的重复沉積與封塞同實驗室二段方法比較起來是一種比較有效得多的從活潑表面去除金屬的方法。

結 論

高溫是新催化劑活性消失的主要原因。在現在的研究工作中發現只有熱處理才單獨會對重量活性，比表面積，孔隙體積，孔隙直徑，平均假比重及粒度分佈發生影響，其程度足與工廠操作的情形相比擬。

蒸汽使熱所引起的老化加速。

微量金屬對催化劑所引起的中毒情形可分為二類：a)對於催化劑的酸度沒有影響，但對於正常的裂化反應能加上一種脫氫及炭生成用的重金屬。b)鈉類。這類金屬通過置換酸性質子的方式進入硅鋁催化劑的結構，使得質子與催化劑及烴基陽碳離子間的交換可能性降低。

在平衡催化劑中只有總金屬含量的一部分被發現產生着中毒作用，其餘由于燒結而被封塞。催化劑中的金屬可能加速燒結作用即加速由于熱而產生的老化作用。

高活性催化劑的壽命是短的，這是由于在除去大量炭沉積時，過多的熱量的散發引起急速的燒結及熱減活作用。

參 考 文 獻

- [1] Brunauer, Emmet and Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
- [2] Grenall. Ind. Eng. Chem., 41, 1485, 1949.
- [3] Hansford. Ind. Eng. Chem., 39, 849, 1947.
- [4] Mills. Ind. Eng. Chem., 42, 182, 1950.
- [5] Baker, Chesnutt and Wier. J. Phys and Colloid Chem., 52, 1364, 1948.
- [6] Wrightson. Anal. Chem., 21, 1543, 1949.
- [7] Thomas. Ind. Eng. Chem., 41, 2564, 1949.
- [8] Milliken, Mills and Oblad. Discussions of Far. Soc., No 8, Heterogeneous Catalysis, 1950.
- [9] Баллод, Пацевич, Фельдман, Фрост. ДАН СССР, 57, 448, 1951.
- [10] Stright and Danforth. J. Phys. Chem., 57, 448, 1953.

- [11] Tamele, Ryland, Rampino and Schlaffer. Proc. Third World Petroleum Congr., The Hague, 1951.
- [12] Greensfelder, Voge and Good. Ind. Eng. Chem., 41, 2573, 1949.
- [13] Mills, Oblad and Hindin. General papers presented before the division of petroleum chemistry of the Am. Chem. Soc., No 29, Los Angeles, Mar. 15-19, 1953.
- [14] Milbourn and Hartley. Spectrochim. Acta III (3, 4), 320, 1951.

本文由A. 牛頓于1955年6月8日宣讀。

討 論

J. W. 潘納(Payne)(Socony Vacuum Labs.-Paulsboro, N J, USA)(主席): 根据我的經驗, 我認为牛頓先生的論点一般說来是与我們自己以前就合成催化剂所發現的情形一样。但有些区别, 我們發現沒有催化剂时, 高温的稳定性比此处所示者大, 金屬中毒的程度与此处所示一样, 但我們从来不曾發現金屬因为封塞而丧失其活性, 这可能由于我們的金屬在催化剂上停留不久, 它們从表面上被磨去而以粉塵的形式从專門的裝置中放出来。我想問牛頓先生你們所用的催化是合成的还是天然的。

A. 牛頓: 此文所述的催化剂是工業用微球狀催化剂。

J. W. 海德(Hyde)(The British Petroleum Co. Ltd.-London, GB.): 請問原料油中金屬含量与其他性質例如殘炭間有否某种关系, 其次在餾出油中金屬含量是由蒸餾裝置所帶过来的还是由于存在着可揮發的金屬化合物的緣故?

A. 牛頓: 我認为金屬含量与殘炭間恐怕不会有什么关系, 除非进料及蒸餾都不变的时候。測定金屬含量的唯一可靠办法是直接測定法。就我們所用的一些試样而言干灰化方法(dry-ashing technique)是十分令人滿意的, 虽然在有些地方需要采用湿灰化方法。

至于第二个問題, 就我所知, 我可說, 釩基本上是不揮發的而鎳是很容易揮發的, 在一个真空裝置中裝了一个泡沫罩(entrainment blanket)降低了金屬含量約70%。

J. W. 潘納: 我对海德的問題發表我的意見。

我估計你的工厂中有金屬攜帶的現象(metal Carry-over)發生, 而你用了金屬罩降低这种金屬攜帶現象, 这就証實了牛頓先生所說的話。我們亦發現鎳及釩是揮發的, 并且亦不曾找到金屬含量与康拉特遜殘炭之間的关系。我們不曾發現金屬含量与餾程間的一种十分确定的关系。当增加沸点、真空度或提高温度时, 就可發現在餾出油中有較多的鎳及釩, 我們曾化費了很多的力量去阻止这种攜帶作用。我們相信金屬是可蒸餾出来的。

石油工業部 張鉄生 譯
石油設計管理局 何俊英校訂

胡得利浮落(Houdriflow)催化裂化法的現狀

H. D. 諾耳, J. C. 达尔特, R. E. 勃蘭德* 著

摘要 本文叙述胡得利浮落催化裂化法的現狀，着重报导最近所作的机械改进及过去几年来所得的生产經驗。所論及的并用圖表說明的主要机械元件包括：1. 反应器油气导出設備；2. 空气引入系統；3. 再生爐冷却管束；4. 催化剂放出系統；5. 催化剂气升系統。文中記載了兩個胡得利浮落生产厂的典型数据，以說明本法在处理各种十分不同的原料油的灵活性。此外，并列舉了其中一个厂当轉化率为90%以上的各項产率。本文指出，由于設備几乎没有磨損及腐蝕的緣故，胡得利浮落裝置的維護費用是很低的。文中載有处理量为1700米³/日的裝置大检修所需入力的典型数据(按工种划分)。現有全部胡得利浮落法的(包括已運轉的及正在建造的)总处理量为40,300米³/日。

一、引 言

石油加工方法的改进和更新，促使現代的石油工業日益發展，并且繼續以迅速的步伐向前迈进。由于人們需要新的产品品种，并力求改进原有产品的产率及品質，因而引起了这种进展；此外，在經濟上減少設備投資及生产成本的必要性，也是促使目前加工方法改进的一种动力。由于这些因素，使催化裂化方法在其被發現以后，立即得到应用；而在此法实现工業化以后，也一直刺激着使它得到改进。

催化裂化是一种使高沸点石油馏分轉化为優質車用汽油及低沸点馏分的現代方法。在1936年开工生产的第一个催化裂化工業裝置，不但証實了本法在工業上是可用的，而且显示了它的性能比热裂化法要优越得多。因此，自1936年以后，催化裂化工厂就被迅速地建立起来，到現在为止，本法在全世界所有的总处理能力，已經超过480,000米³/日。

正如人們所预料，这些年来，本法的改善得到了很大的成就，特别是在机械設計方面的成就更大。从最初的固定床設計修改而成的現代催化裂化方法具有兩種型式，一般称之为“移动床法”及“流化床法”。

許多主要石油公司的研究部門及工艺方法發展部門，以及独立的研究機構，都花費了大部分精力来研究如何进一步改进催化裂化方法。但是，直到今日，催化裂化方法在原則上，仍然不出欧根·胡得利(Eugene Houdry)最初提出的催化裂化概念的范疇。这也就是說，現代的催化裂化裝置，仍在与以前相同的溫度、空間速度、催化剂-原料比以及压力等的範圍內操作。对于催化裂化裝置可作的主要改进，与原始的固定床方法不同的地方，都是在設備的机械設計方面。而且值得注意的是，所有現代的催化裂化工厂所采用的催化剂，都与最初胡得利固定床法所發展和应用的催化剂相同(除粒度不同而外)。这些催化剂都屬於硅酸鋁一类，有的是合成硅酸鋁催化剂，有的是由天然白土制得的硅酸鋁催化剂。这些事实反映了最初从事于催化裂化的工作者們所作的貢獻是十分巨大的。

本文敘述胡得利浮落催化裂化法的現狀。此法系应用“移动床”操作。敘述重点放在自1951年第三届国际石油會議上所作的报告以来，对于机械方面的改进以及工業操作性能的数据。

* Houdry, Process Corporation, 1528 Walnut Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, USA.