

高等学校教学用书

石油炼制工程

下 册

华东石油学院炼油工程教研室编



石油工业出版社

内 容 提 要

本书的主要内容是从石油的性质和对石油产品的要求出发,阐述石油加工的方法、过程、设备及有关的理论。全书共分四篇,分上下册出版,每册各两篇。第一篇,石油及其产品的组成和性质;第二篇,炼厂蒸馏过程;第三篇,燃料的生产;第四篇,润滑油的生产。本书注意了炼油工业有关技术基础理论的介绍,同时也适当地介绍了在科研、生产方面最新技术的进展。

本书可作为石油院校教材,也可供从事炼油工程技术人员阅读。

石 油 炼 制 工 程 下 册

华东石油学院炼油工程教研室 编

石油工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $34\frac{1}{2}$ 插页 1 874千字 印数 1—6000

1981年8月北京第1版 1981年8月北京第1次印刷

书号 15037·2214 定价 3.60元

限 国 内 发 行

目 录

第三篇 燃料的生产	1
第一章 催化裂化	1
第一节 概述	1
第二节 烃类的催化裂化反应	5
第三节 催化裂化催化剂	23
第四节 裂化催化剂的再生反应	33
第五节 流态化基本原理	40
第六节 催化裂化工艺流程	57
第七节 催化裂化的设备	72
第八节 反应-再生系统工艺计算	95
第二章 催化重整	112
第一节 概述	112
第二节 重整原料的选择	117
第三节 重整原料的预处理	122
第四节 催化重整的化学原理	129
第五节 重整催化剂	145
第六节 重整反应器	156
第七节 重整反应器的工艺计算	162
第八节 国外催化重整发展情况简介	181
第九节 芳烃抽提	185
第三章 催化加氢	209
第一节 概述	209
第二节 烃类和非烃类在加氢过程中的化学反应	212
第三节 加氢催化剂	225
第四节 加氢过程的反应速度和影响反应速度的主要因素	239
第五节 加氢过程的反应热及反应器热平衡	248
第六节 加氢过程工艺流程和操作条件	254
第七节 渣油加氢脱硫	266
第八节 加氢过程氢耗量的计算	276
第九节 加氢反应器及其它重要高压设备	284
第四章 热破坏加工	299
第一节 石油烃类的热反应	299
第二节 热裂化	305
第三节 减粘裂化	307
第四节 焦炭化	308

第五章 石油气体的加工	320
第一节 石油气体及其利用	320
第二节 气体脱硫	321
第三节 叠合过程	324
第四节 烷基化过程	329
第五节 异构化过程	336
第六章 燃料产品精制	341
第一节 轻质燃料脱硫醇	343
第二节 酸碱精制	345
第三节 燃料添加剂	349
第四篇 润滑油	361
第一章 摩擦与润滑	361
第一节 摩擦与磨损	361
第二节 润滑的基本概念	361
第三节 润滑的类型	363
第二章 润滑油的分类和规格	365
第一节 发动机润滑油	365
第二节 机械油	371
第三节 电气用油	371
第四节 齿轮油	372
第五节 液压油	374
第三章 润滑油的流变学	376
第一节 粘度	376
第二节 粘度与温度、压力的关系	381
第三节 混合物的粘度	385
第四节 稠化油	387
第五节 非牛顿液体的流动特性	393
第六节 非牛顿式润滑剂在使用中的问题举例	398
第四章 表面现象	406
第一节 表面张力及有关问题	406
第二节 润湿现象	411
第三节 固体表面上的吸附层及防锈作用	412
第四节 油品的耐负荷性能	414
第五章 润滑油的电性质	420
第一节 导电率和有关现象	420
第二节 绝缘强度	421
第三节 介电损失	421
第四节 油品在电场下的反应	423
第六章 润滑油的氧化性	426
第一节 烃类的氧化链反应和氧化产物	426

第二节	润滑油和其烃类的氧化动力学	428
第三节	润滑油的化学组成和氧化性的关系	434
第四节	抗氧化剂	436
第五节	发动机润滑油的操作性质	440
第六节	发动机润滑油添加剂	442
第七节	发动机润滑油添加剂的配伍与试验	446
第七章	丙烷脱沥青	457
第一节	丙烷脱沥青的原理	457
第二节	脱沥青溶剂	459
第三节	丙烷脱沥青的提取系统	460
第四节	丙烷脱沥青的溶剂回收系统	462
第五节	丙烷脱沥青的工艺流程	464
第八章	润滑油的溶剂精制	468
第一节	溶剂和润滑油的溶解度	468
第二节	溶剂精制工艺	473
第三节	糠醛精制过程	482
第四节	酚精制过程	485
第九章	润滑油的脱蜡	488
第一节	蜡的结晶	489
第二节	蜡-油-溶剂混合物的过滤	495
第三节	溶剂在脱蜡过程中的作用	498
第四节	溶剂脱蜡的工艺过程	501
第五节	尿素脱蜡	505
第十章	润滑油的加氢	508
第一节	化学反应	509
第二节	润滑油加氢的催化剂	511
第三节	操作条件的影响	513
第四节	加氢精制的工艺过程	514
第十一章	白土补充精制	525
第十二章	润滑脂	527
第一节	润滑脂的构造	527
第二节	构成润滑脂的物质	530
第三节	润滑脂的试验室试验	535
第四节	皂基润滑脂	539
第五节	润滑脂的制造	544

第三篇 燃料的生产

第一章 催化裂化

第一节 概 述

一、催化裂化在炼油工业中的地位和作用

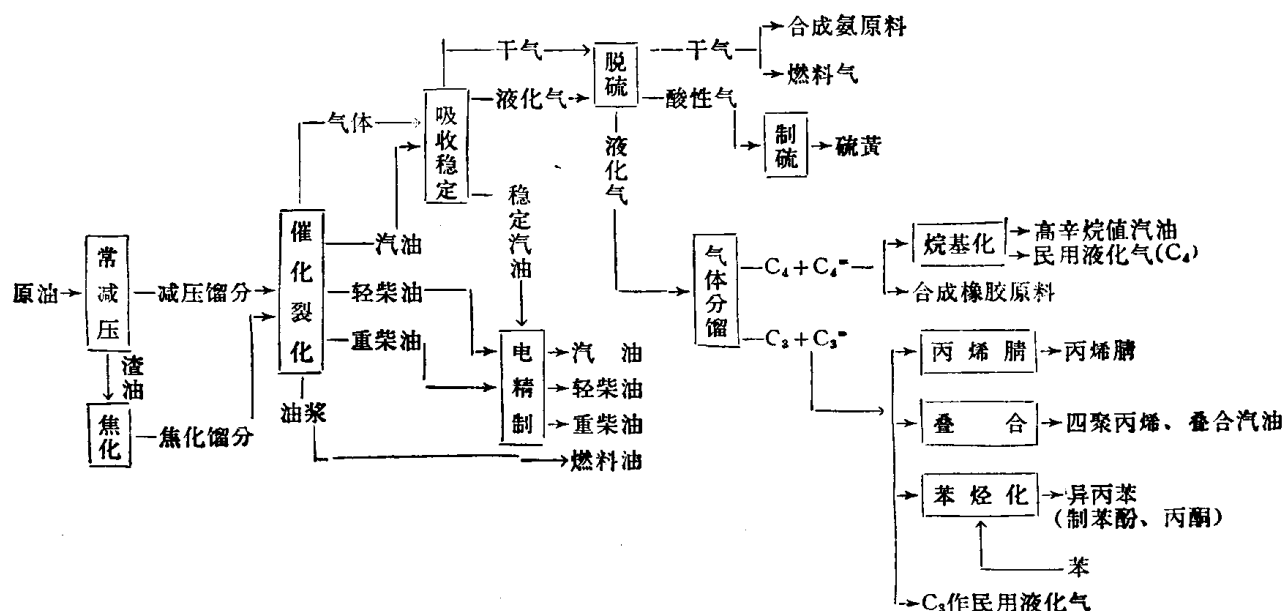
一般原油经常减压蒸馏后可提供10~40%的汽油、煤油及柴油等轻质油品，其余的是重质馏分和残渣油，如果不经过二次加工，它们只能作为润滑油原料或重质燃料油。但是国民经济和国防上需要的轻质油量是巨大的，以我国目前的需要情况为例，对轻质燃料油、重质燃料油和润滑油三者需要的比例大约是20:6:1，这个比例在其它国家则各因其国情不同而异。另一方面，由于内燃机的发展对汽油的质量提出更高的要求，而直馏汽油则一般难以满足这些要求。例如目前国内的解放牌汽车要求汽油的辛烷值在70以上，红旗牌轿车要求汽油的辛烷值在85以上，而直馏汽油的辛烷值一般只在40~60左右，不能满足要求。原油经简单加工所能提供的轻质油品的数量和质量同生产发展所需要的轻质油品的数量和质量之间的矛盾促使了催化裂化过程的产生和发展。在最近十几年，促进催化裂化发展的因素中除了继续更好地解决上述的矛盾以外，还有像如何满足石油化工原料的需要，如何节约能源以及减少环境污染等新的因素对促进催化裂化的发展也起了重要的作用。

1936年，催化裂化实现了工业化，它的主要目的是解决对汽油的供求之间的矛盾。催化裂化使用重质馏分油，例如减压馏分油、焦化重馏分油等作为原料。在生产航空汽油时多以柴油馏分为原料。常压重油也可以作原料，但是要解决重金属污染催化剂及生成焦炭较多的问题。原料在450~530℃、1~3大气压及与催化剂接触的条件下，经裂化反应生成气体、汽油、柴油、重质油（可循环作原料）及焦炭。在反应条件或催化剂性能不同时，各产品的产率和性质亦不同。在一般工业条件下，气体产率约10~20%，其中主要是C₃、C₄，且其中烯烃含量可达50%左右；汽油产率约30~60%，汽油的辛烷值（马达法）约70~80，安定性较好；柴油产率约0~40%，柴油的十六烷值较直馏柴油的低，因为其中含有较多的芳香烃；焦炭产率约5~7%，焦炭是裂化反应的缩合产物，它的碳氢比很高，其原子比大约是C:H=1:0.6~2，它沉积在催化剂表面上，只能用空气烧去而不能作为产品分出。催化裂化气体中含烯烃多，所以可采用叠合或烃化的方法使之合成高辛烷值汽油（马达法辛烷值可达100），从而进一步提高汽油的产率和质量。

由以上的产品分布和产品质量情况可见：催化裂化的主要作用是将重质油品转化成高质量的汽油。目前，在资本主义世界，催化裂化的发展仍然是围绕着如何提高汽油的产率和汽油的辛烷值这一个目标。在我国，由于社会制度和生产发展情况与外国不同，因此，需要的

情况也有所不同。我国不片面追求发展小轿车而是主要发展公共交通运输事业，尤其是为了实现农业机械化这一宏伟目标，需要大量的柴油，而汽油的需要量相对来说则较小。同时，为了大力发展石油化工，我们需要更多的含烯烃多的催化裂化气体作为石油化工的原料。我们在学习外国的有关催化裂化的经验时，必须注意到把重质油品转化为轻质油品和气体这一共同点的同时，特别注意到我国更需要柴油和含烯烃气体这一特殊点，不应当盲目地抄袭外国的经验。

催化裂化自从1936年工业化以来，发展很快，现在它已经成为石油二次加工中最重要的一个加工过程。例如在美国，1976年催化裂化装置的加工能力占总原油加工能力的27.9%左右。在我国，催化裂化几乎在所有的炼厂中都是最重要的二次加工手段。图Ⅲ-1-1的炼厂流程说明了催化裂化的重要性。



图Ⅲ-1-1 催化裂化在炼厂中的地位

二、催化裂化的工业型式

原料油在催化剂上进行催化裂化反应时，一方面通过分解等反应生成气体、汽油等较小分子的产物，另一方面同时发生缩合反应生成焦炭。这些焦炭沉积在催化剂的表面上使催化剂的活性下降。因此，经过一段时间的反应后，必须烧去催化剂上的积炭以恢复催化剂的活性。这种用空气烧去催化剂上积炭的反应叫做“再生”。由此可见，一个工业催化裂化装置必须同时包括反应和再生两个部分。

裂化反应是吸热反应，在一般工业条件下，对每公斤新鲜原料的反应大约需吸热100千卡，而再生反应是强放热反应，每公斤焦炭燃烧时约放出热量8000千卡。为了维持一定的温度条件，必须在反应时向系统供给热量，而在再生时则又要从系统中取走热量。因此，一个工业催化裂化装置必须解决周期性地反应和再生、同时又周期性地供热和取热这一个问题。如何解决反应和再生这一对矛盾就成为促进催化裂化工业装置型式发展的主要推动力。

根据解决反应和再生这一对矛盾的基本方式的不同，工业催化裂化装置可分为固定床、移动床及流化床三种类型（图Ⅲ-1-2）。

最先在工业上采用的是固定床催化裂化装置（1936年）。在固定床催化裂化装置中，催化剂是小球状或片状，预先放在反应器内。预热至400℃左右的原料进入反应器内反应，通常

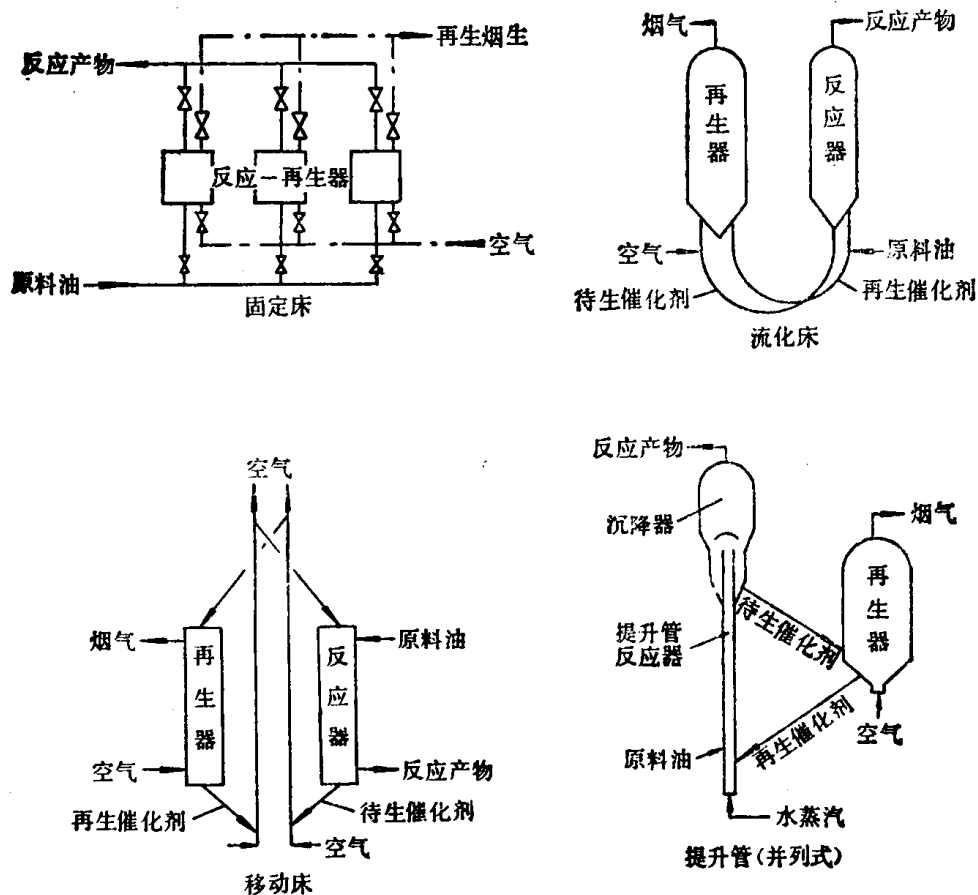


图 III-1-2 工业催化裂化装置型式

只经过几分钟到十几分钟，催化剂的活性就因表面积炭而下降，这时，停止进料，用水蒸汽吹扫后，通入空气进行再生。因此，反应和再生是轮流间歇地在同一个反应器内进行。为了在反应时供热及在再生时取走热，在反应器内装有许多小管子，管内循环一种融盐作热载体，融盐的成分一般是40%NaNO₂、7%NaNO₃及53%KNO₃。为了使生产连续化，可以将几个反应器组成一组，轮流地进行反应和再生。

固定床催化裂化的设备结构复杂，消耗钢材多，生产连续性差，因此，在工业上已被其它类型淘汰，但是在试验研究中它还有一定的使用价值。

在四十年代初期，移动床催化裂化和流化床催化裂化差不多是同时发展起来的。

在移动床催化裂化装置中，原料油与催化剂同时进入反应器的顶部，它们互相接触，一面进行反应，一面向下移动。当它们移动至反应器的下部时，催化剂表面上已沉积了一定量的焦炭，于是油气从反应器的中下部导出而催化剂则从底部下来，再由气升管用空气提升至再生器的顶部，然后，在再生器内向下移动的过程中进行再生。再生过的催化剂经另一根气升管又提升至反应器。为了便于移动和减少磨损，催化剂做成 $\phi 3\sim 6$ 毫米的小球。由于催化剂在反应器和再生器之间循环，起到热载体的作用，因此，移动床反应器内可以不设加热管。但是在再生器中，由于再生时放出的热量很大，虽然循环催化剂可携带走一部分热量，但还不能维持住合适的再生温度，因此，在再生器内还需要分段安装一些合金钢管，里面通入高压水进行循环，产生高压蒸汽以取走剩余的热量。

流化床催化裂化的反应和再生也是分别在两个设备中进行，其原理流程与移动床相似，只是在反应器和再生器内，催化剂与油气或空气形成与沸腾的液体相似的流化状态。为了便于流化，催化剂制成 $\phi 20 \sim 100$ 微米（1微米 $=10^{-3}$ 毫米）的微球。由于在流化状态时，反应器或再生器内温度分布均匀，而且催化剂循环量大，可以携带的热量多，减小了反应器和再生器内温度变化的幅度，因而不必再在设备内专设取热设施，从而大大简化了设备结构。

同固定床催化裂化相比较，移动床或流化床催化裂化都具有生产连续、产品性质稳定及设备简化等优点。在设备简化方面，流化床的优点更突出，特别是流化床更适用于大处理量，目前在工业上已有年处理量为600万吨的大型流化床催化裂化装置。由于流化床催化裂化的优越性，在近三十年的发展中，它在催化裂化装置的各种类型中已占主导地位，在世界催化裂化装置的总加工能力中，流化催化裂化占绝大部分。我国的情况也是如此。

催化剂在催化裂化中起着十分重要的作用。在催化裂化发展的初期，主要是利用天然的活性白土作催化剂。1940年开始采用人工合成的硅酸铝。由于合成硅酸铝的热稳定性、耐磨性等使用性能较好，所以在工业上被广泛采用。在60年代又出现了分子筛催化剂，由于它具有活性高、选择性好等特点，引起了极大的重视，近十几年来在工业上已被大量采用，并且促进了催化裂化装置的流程和设备的重大改革。由于分子筛催化剂的某些特性，原来的流化床反应器不能最充分地发挥它的长处，于是发展了提升管反应器。原料油和催化剂由底部进入提升管反应器后，以每秒十几米的高速同时向上流动，经过几秒钟的反应后就由顶部离开反应器，然后反应产物即同催化剂分离，分离出的催化剂送至再生器再生。在使用硅酸铝催化剂时，一般只要求再生后的催化剂的含炭量降至约0.5%，但是对分子筛催化剂则要求再生催化剂含炭量降至0.2%以下或更低。为了达到这样的再生要求，在再生工艺和设备方面还发展了两段再生、高效再生、完全再生等新技术。

三、我国自力更生发展催化裂化的简况

解放前，旧中国的炼油工业十分落后，基本上没有催化加工过程。1958年，在兰州炼油厂建成了移动床催化裂化装置，生产出高辛烷值的车用汽油和航空汽油。但是当时还没有能甩掉洋拐棍，催化裂化并没有在我国迅速地发展。1960年，用毛泽东思想武装的中国石油工人高速度、高质量地拿下了我国第一个大油田——大庆油田，庄严宣布中国人民使用洋油的时期一去不复返了！大庆油田的开发，促进了我国炼油工业的高速发展，在毛主席的自力更生思想的指导下，1965年，我国自己设计，自己制造设备及施工的第一套流化催化裂化装置在石油二厂建成投产，打破了帝国主义对流化催化裂化技术的封锁和垄断。此后，在不到十年的时间里，我国所有的大型炼厂几乎都建立了流化催化裂化装置。目前，不仅在大型炼厂中有60万吨/年、120万吨/年规模的大装置，而且在中小型炼厂中也有12万吨/年、5万吨/年、2万吨/年的中小装置。催化裂化已成为我国炼厂中最重要的二次加工过程，而且有力地促进了石油化工的发展。

1974年，我国第一套使用分子筛催化剂的提升管催化裂化装置胜利投产。随后，除了新建的装置以外，一些原有的流化床催化裂化装置也改造成提升管催化裂化。

为了抵制帝国主义对我国的封锁，我国自力更生发展催化剂制造工业，不仅生产出供移动床用的小球硅酸铝催化剂和供流化床用的微球硅酸铝催化剂，而且还能生产几种供提升管用的分子筛催化剂，保证了生产发展的需要。

催化裂化技术在工业上虽然已经有四十年的发展历史，但是目前它仍然还处在一个正在

发展中的过程，还有很多问题需要进一步研究解决并提高水平。

第二节 烃类的催化裂化反应

石油馏分在催化剂和高温的作用下转化为气体、汽油及焦炭等，而且气体中的 C_3 、 C_4 较多，汽油的辛烷值较高、安定性较好等等。为什么会有这些现象？其中有什么内部规律性？怎样才能掌握好生产使之达到我们的要求？为了完全地反映整个的事物，反映事物的本质，反映事物的内部规律性，就必须从感性认识跃进到理性认识，对催化裂化化学反应有一个较深入的认识。

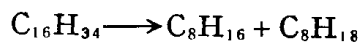
一、单体烃的催化裂化反应

石油馏分是由多种烃类所组成，因此，我们先讨论各种单体烃在裂化催化剂上的反应，然后在此基础上再讨论石油馏分的化学反应。

1. 各类单体烃的催化裂化反应

(1) 烷烃

烷烃主要是发生分解反应，分解成较小分子的烷烃和烯烃。例如：



生成的烷烃又可以继续分解成更小的分子。烷烃分子中的C—C键的键能随着其由分子的两端向中间移动而减小，例如： C_1-C_2 为72千卡、 C_2-C_3 为64千卡、 C_3-C_4 为63千卡、 C_4-C_5 及其它中部的C—C键为62.5千卡。因此，烷烃分解时多从中间的C—C键处断裂，而且分子越大也越易断裂。同理，异构烷烃的反应速度又比正构烷烃的快。例如，在某一相同的反应条件下，正十六烷的反应速度是正十二烷的2.3倍，而2,7-二甲基辛烷是正十二烷的3倍。

(2) 烯烃

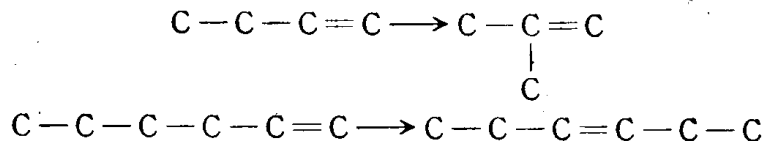
烯烃的主要反应也是分解反应，但还有一些其它重要的反应。

① 分解反应

分解为两个较小分子的烯烃。烯烃的分解反应速度比烷烃的高得多，例如在同样条件下正十六烯的分解反应速度比正十六烷的高一倍。与烷烃分解反应的规律相似，大分子烯烃的分解反应速度比小分子的快，异构烯烃的分解速度比正构烯烃的快。

② 异构化反应

烯烃的异构化反应有两种，一种是分子骨架结构改变，正构烯烃变成异构烯烃；另一种是分子中的双键向中间位置转移。例如：



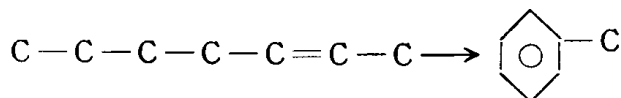
③ 氢转移反应

环烷烃或环烷-芳烃（如四氢萘、十氢萘等）放出氢使烯烃饱和而自身逐渐变成稠环芳烃。两个烯烃分子之间也可以发生氢转移反应，例如两个己烯分子之间发生氢转移反应，一个变成己烷而另一个则变成己二烯。可见，氢转移反应的结果是一方面某些烯烃转化为烷烃，另一方面，给出氢的化合物则转化为芳烃或缩合程度更高的分子，直至缩合至焦炭。氢转移反应是造成催化裂化汽油饱和度较高的主要原因。氢转移反应速度较低，需要活性较高

的催化剂。在高温下,例如 500℃ 左右,氢转移反应速度比分解反应速度低的多,所以高温时,裂化汽油的烯烃含量高;在较低温度下,例如 400~450℃,氢转移反应速度降低的程度不如分解反应速度降低的程度大(因分解反应的反应速度常数的温度系数 k_t 较大),于是在低温裂化时所得汽油的烯烃含量就会低些。了解这些规律性对指导生产是有实际意义的。例如在生产低碘值的航空汽油基础油时,需要采用较低的反应温度和较高活性的催化剂。又如在生产上可以提高反应温度使裂化汽油的烯烃含量增加,从而提高汽油的辛烷值。

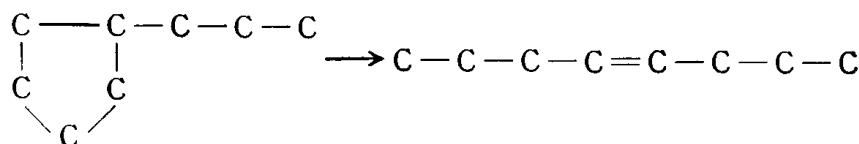
④ 芳构化反应

烯烃环化并脱氢生成芳香烃。例如:



(3) 环烷烃

环烷烃的环可断裂生成烯烃,烯烃再进行上述各项反应。例如:



与异构烷烃相似,环烷烃的结构中有叔碳原子,因此分解反应速度较快。如果环烷烃带有较长的侧链,则侧链本身也会发生断裂。

环烷烃也能通过氢转移反应转化成芳烃。带侧链的五员环烷烃也可以异构化成六员环烷烃,再进一步脱氢生成芳香烃。

(4) 芳香烃

芳香烃核  在催化裂化条件下十分稳定,例如苯、萘就难以进行反应。但是连接在苯核上的烷基侧链则很容易断裂生成较小分子的烯烃,而且断裂的位置主要是发生在侧链同苯核连接的键上。

多环芳香烃的裂化反应速度很低,它们的主要反应是缩合成稠环芳烃,最后成为焦炭,同时放出氢使烯烃饱和。

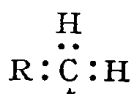
由以上列举的化学反应可以看到:在催化裂化条件下,烃类进行的反应不仅仅是分解这一种反应。在烃类的催化裂化反应中,不仅有大分子分解为小分子的反应,而且有小分子缩合成大分子的反应(甚至缩合至焦炭)。与此同时,还进行异构化、氢转移、芳构化等反应。在这些反应中,分解反应是最主要的反应,催化裂化这一名称就是因此而得。

2. 烃类催化裂化的反应机理

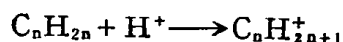
前面我们讨论了在催化裂化条件下,各种烃类进行哪些反应,为了了解这些反应是怎样进行的并解释某些现象,例如裂化气体中 C_3 、 C_4 多、汽油中异构烃多等,我们进一步讨论烃类在裂化催化剂上进行反应的历程,或称反应机理。

到目前为止,碳离子学说被公认为解释催化裂化反应机理比较好的一种学说。其它虽然也有一些理论在某些方面是正确的,但是不能像碳离子学说解释问题的范围那样广泛。

所谓碳离子,是指缺少一对价电子的碳所形成的烃离子,如:



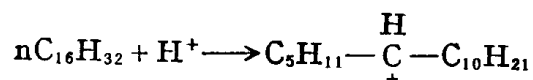
碳离子的基本来源是由一个烯烃分子获得一个氢离子 H^+ 而生成。例如：



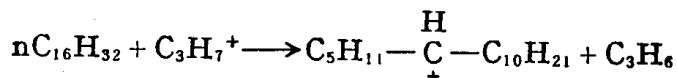
氢离子来源于催化剂的表面。催化裂化催化剂如硅酸铝、分子筛催化剂等的表面都具有酸性，所以能提供氢离子。

下面我们通过正十六烯的催化裂化反应来说明碳离子学说。

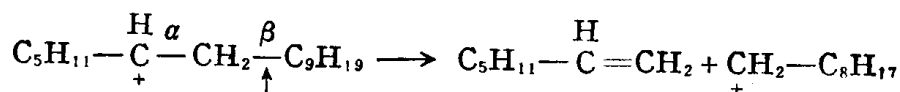
(1) 正十六烯从催化剂表面或已生成的碳离子获得一个 H^+ 而生成碳离子：



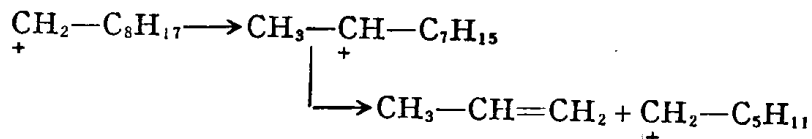
或



(2) 大的碳离子不稳定，容易在 β 位置上断裂：

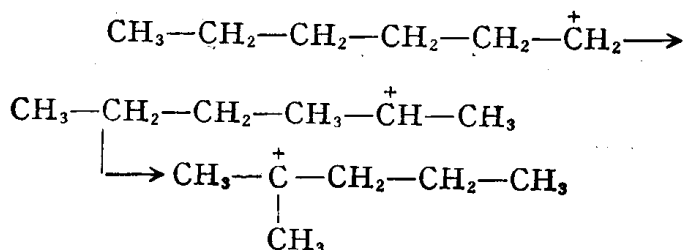


(3) 生成的碳离子是伯碳离子，不够稳定，易于变成仲碳离子，然后又接着在 β 位置上断裂：

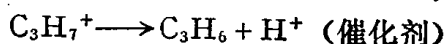


以上所述的伯碳离子的异构化、大碳离子在 β 位置上断链、烯烃分子生成碳离子等反应可以继续下去，直至不能再断裂的小碳离子（即 $C_3H_7^+$ 、 $C_4H_9^+$ ）为止。

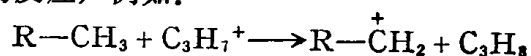
(4) 碳离子的稳定程度依次是叔碳离子 > 仲碳离子 > 伯碳离子，因此生成的碳离子趋向于异构成叔碳离子，例如：



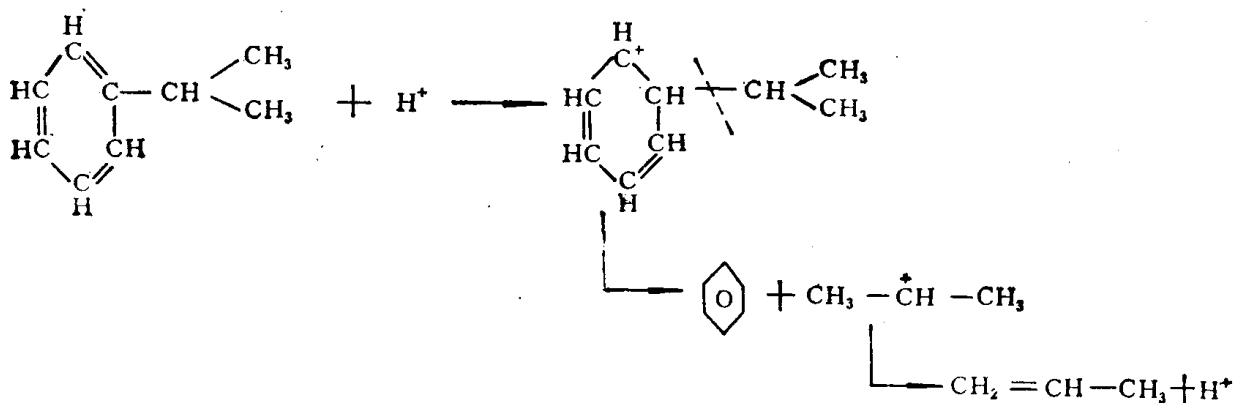
(5) 碳离子将 H^+ 还给催化剂，本身变成烯烃，反应中止，例如：



关于烷烃的反应历程可认为是烷烃分子夺取已生成的碳离子的 H^+ 而生成一个新的碳离子，然后再继续进行以后的反应，例如：



关于带烷基侧链的芳烃的反应历程可描述如下：



断裂的位置在烷基侧链与苯核连接的 C—C 键上。

碳离子学说可以解释烃类催化裂化反应中的许多现象，例如：由于碳离子分解时不生成 $< \text{C}_3$ 、 C_4 的更小的碳离子，因此裂化气体中含 C_1 、 C_2 少（催化裂化条件下总不免伴随有热裂化反应发生，因此总有部分 C_1 、 C_2 产生）；由于伯、仲碳离子趋向于转化成叔碳离子，因此裂化产物中含异构烃多；由于具有叔碳原子的烃分子易于生成碳离子，因此异构烷或烯烃、环烷烃和带侧链的芳烃的反应速度高，等等。碳离子学说还说明了催化剂的作用，催化剂表面提供 H^+ ，使烃类通过生成碳离子的途径来进行反应，而不像热裂化反应那样是通过自由基来进行反应，从而使反应的活化能降低，提高了反应速度。

碳离子学说是根据一些已被证明是正确的理论（例如关于电子作用、键能等理论）推论出来的，而且碳离子的存在早经电导试验所证实。实际发生的现象与由碳离子学说推论所得的结果也很相符。但是碳离子学说也还有不完善的地方，例如对于纯烷烃裂化时最初的碳离子是如何产生的等问题还没有十分满意的解释。

碳离子学说的发展已有三十多年的历史，它主要是根据对烃类在无定形硅酸铝催化剂上反应的研究结果来阐述的。关于烃类在结晶型分子筛催化剂上的反应机理，经过近十几年的

表 III-1-1 烃类的催化裂化同热裂化的比较

裂化类型	催化裂化	热裂化
反应机理	碳离子反应	自由基反应
烷烃	1. 异构烷烃的反应速度比正构烷烃的高得多 2. 产物中 $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ 多、异构物多、 $\geq \text{C}_4$ 的分子中含 α -烯少	1. 异构烷烃的反应速度比正构烷烃的快得不多 2. 产物中 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ 多、异构物少、 $\geq \text{C}_4$ 的分子中含 α -烯多
烯烃	1. 反应速度比烷烃的快得多 2. 氢转移反应显著，产物中烯烃尤其是二烯烃较少	1. 反应速度与烷烃的相似 2. 氢转移反应很少，产物的不饱和度高
环烷烃	1. 反应速度与异构烷烃的相似 2. 氢转移反应显著，同时生成芳烃	1. 反应速度比正构烷烃的还要低 2. 氢转移反应不显著
带烷基侧链 ($\geq \text{C}_3$) 的芳烃	1. 反应速度比烷烃的快得多 2. 在烷基侧链与苯环连接的键上断裂	1. 反应速度比烷烃的慢 2. 烷基侧链断裂时，苯环上留有 1~2 个 C 的短侧链

研究，大多数的研究结果证明它也是碳离子型反应，碳离子反应机理同样适用。分子筛催化剂的表面也呈酸性，能提供 H^+ 。也有一些研究者认为：置换 Na^+ 的多价阳离子如 Ce^{+++} 等与晶格的负电中心之间产生静电场，这个电场能使所吸附的烃类分子极化而具有较高的反应能

力。关于这种理论与镟离子反应之间的关系如何还没有详细的研究。此外，这个理论对于一些矛盾的现象还不能作出满意的解释。总之，对于烃类在分子筛催化剂上反应机理的研究目前还远落后于生产实际应用的发展，还有待于更深入的研究。

为了加深对烃类催化裂化反应的特点的认识，表Ⅲ-1-1根据实际现象和反应机理对烃类的催化裂化同热裂化作一比较。

二、石油馏分的催化裂化反应

石油馏分是由各种单体烃所组成，因此，在石油馏分进行催化裂化时，第一节里所述的单体烃的反应规律是石油馏分进行反应的根据，是第一位的因素。例如，石油馏分除了进行分解反应外，也进行异构化、氢转移、芳构化等反应；又如重馏分的反应速度比轻馏分的反应速度高等。但是，组成石油馏分的各种烃类之间又有相互影响，因此石油馏分的催化裂化反应又有它本身的特点。下面主要讨论两个方面的特点。

1. 各类烃之间的竞争吸附和对反应的阻滞作用

烃类的催化裂化反应是在催化剂表面上进行的。在一般催化裂化条件下，原料油是气相，因此，催化裂化反应是属于气-固相非均相催化反应。反应物首先是从油气流扩散到催化剂表面上(其中很重要的是催化剂的微孔中的表面)，并且吸附在表面上，然后在催化剂的作用下进行化学反应。生成的反应产物先从催化剂表面上脱附，再从这些微孔里扩散至油气流中，导出反应器。图Ⅲ-1-3是这一过程的示意图。

由此可见：烃类进行催化裂化反应的先决条件是在催化剂表面上的吸附。根据实验数据，各种烃类在裂化催化剂上的吸附能力按其强弱顺序大致可排列如下：

稠环芳烃 > 稠环环烷烃 > 烯烃 > 单烷基侧链的单环芳烃 > 环烷烃 > 烷烃。

在同一族烃类中，则大分子的吸附能力比小分子的强。

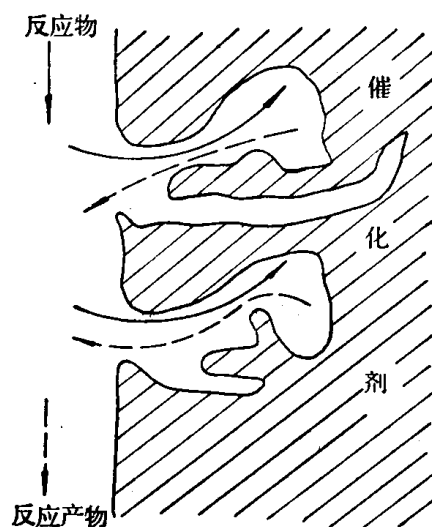
如果按化学反应速度的高低顺序排列，则大致情况如下：

烯烃 > 大分子单烷基侧链的单环芳烃 > 异构烷烃及环烷烃 > 小分子单烷基侧链的单环芳烃 > 正构烷烃 > 稠环芳烃。

显然，这两个排列顺序是有差别的，特别突出的是稠环芳烃和小分子单烷基侧链($<C_8$)的单环芳烃，它们的吸附能力最强而化学反应速度却最低。因此，当裂化原料中含这类烃类较多时，它们就首先占据了催化剂表面，但是它们却反应得很慢，而且不易脱附，甚至缩合至焦炭，干脆不离开催化剂表面了。这样就大大妨碍了其它烃类被吸附到催化剂表面上来进行反应，从而使整个石油馏分的反应速度降低。

认识这个特点对指导生产有现实意义。例如芳香基原料油、催化裂化循环油或油浆(其中含较多的稠环芳烃)较难裂化，要选择合适的反应条件或者先通过加氢使其中的稠环芳烃转化成环烷烃而变成优质的裂化原料。

2. 平行-顺序反应



图Ⅲ-1-3 气-固相催化反应示意图

单体烃在催化裂化时可以同时朝几个方向进行反应，而且初次反应的产物还可以继续进行反应。石油馏分也是如此。在工业生产中，常常是从几种主要产物的产率来考察石油馏分的催化裂化反应，所以对于重质石油馏分的催化裂化，我们可以用图Ⅲ-1-4作大致的描述。由图Ⅲ-1-4可见：原料朝着几个方向同时进行反应，这种反应叫平行反应。同时，随着反应深度的加深，中间产物又会继续反应，这种反应叫顺序反应。因此，石油馏分的催化裂化反应是一种复杂的平行-顺序反应。

平行-顺序反应的一个重要特点是反应深度对各产品产率的分配有重要影响。由图Ⅲ-1-5可见：随着反应时间的增长，转化率提高，最终产物气体和焦炭的产率一直增加，而汽油的产率开始时增加，经过一最高点后又下降，这是因为到一定反应深度后，汽油分解成气体的速度高于生成汽油的速度。在这里我们可以看到：汽油实际上是重馏分裂化时的中间产物。同理，对于柴油产率来说，也象汽油的产率曲线那样有一最高点，只是这个最高点出现在转化率较低的时候。通常我们把初次反应产物再继续进行的反应叫做二次反应。

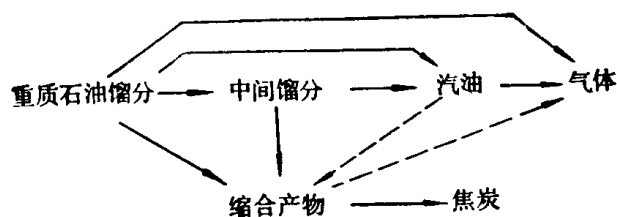


图 Ⅲ-1-4 石油馏分的催化裂化反应
(虚线表示不重要的反应)

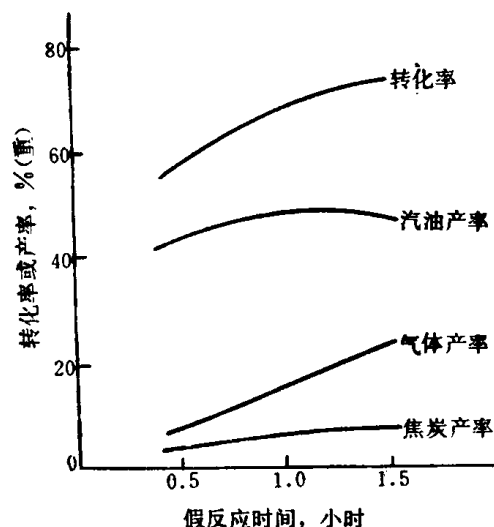


图 Ⅲ-1-5 克拉玛依原油320~510℃馏分的催化裂化结果

反应温度：450℃

图中转化率 = 气体、汽油、焦炭产率之和

催化裂化的二次反应是多种多样的，其中有些反应对产品是有利的，有些则是不利的。除了初次分解产物继续再分解外，还有其他的二次反应。例如，烯烃异构化生成高辛烷值汽油组分，烯烃和环烷烃氢转移生成稳定的烷烃和芳烃，这些反应都是我们所希望的。而烯烃进一步裂化为干气、丙烯和丁烯通过环烷烃的氢转移而饱和、烯烃及高分子芳烃缩合生成焦炭等反应则是我们所不希望的。因此，在催化裂化反应器中，应对二次反应加以适当的控制。

认识这个特点对指导生产有重要意义。例如在工业生产中，如果主要目的产品是汽油，应当选择在汽油产率最高点处的单程转化率(即原料一次通过反应器的转化率)，这个最佳单程转化率因原料性质的不同而异，通常是在50~70%之间。如果我们要求更多的原料转化成产品，则应当将反应产物分馏，然后再把“未反应的原料”与新鲜原料混合，重新送入反应器。这里所说的“未反应的原料”是指反应产物中沸点范围与原料相当的那一部分，工业上称为回炼油或循环油。回炼油中实际上是包括了相当多的反应中间产物，其中芳烃含量比新鲜原料高，所以它也比新鲜原料难裂化。

我国对柴油的需要量比对汽油的需要量大，因此大多数催化裂化装置希望尽可能多出柴

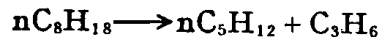
油。从上述情况可知,采用较缓和的反应条件使单程转化率低些,对多出柴油是有利的。目前我国的催化裂化装置采用的反应温度一般都比国外的低,主要原因就在于此。

三、烃类催化裂化反应的热力学特征

对于一个化学反应过程,通常需要从热力学和动力学两个方面去研究它。热力学主要是研究化学反应发生的方向、化学平衡和热效应,而动力学则主要是研究化学反应的速度。这些研究的结果对选择适宜的反应条件和设计反应器是必需的。

1. 化学反应方向和化学平衡

催化裂化反应采用的条件一般是400~500℃及约1大气压。在这个条件范围内,烃类分解反应的标准等压位变化 ΔZ° 是负值,而且平衡常数 K_P 很大,从热力学的观点来看,几乎可以全部分解成小分子的烷烃和烯烃($\leq C_2$ 除外),直至C和H₂(CH₄除外)。例如对正辛烷的分解反应:



在477℃(750°K)时,此反应的 $\Delta Z_{750}^\circ \approx -6905$ 卡/克分子, $K_P \approx 102.3$ 。 K_P 值很大,可以认为 nC_8H_{18} 几乎可能全部分解。因此,一般把烃类的分解反应看作是不可逆反应。或者说,烃类的分解反应实际上不受化学平衡的限制。烃类催化裂化中的另一些反应,如环烷烃脱氢生成芳烃、烷烃及烯烃环化生成芳香烃等反应的 K_P 值也很大,在实际生产条件下也远未达到化学平衡。因此,上述反应进行的深度主要地是由化学反应速度和反应时间决定的。

催化裂化中的另一些反应如异构化、某些氢转移反应、芳烃缩合反应等的 K_P 值不很大,在一般反应条件下不可能进行完全而受到化学平衡的限制。但是在反应速度不甚高以及反应时间不长的条件下,反应进行的深度还远未达到化学平衡时,则反应速度就成为决定反应深度的主要因素了。

某些反应如烃化、芳烃加氢、烯烃叠合等,在催化裂化条件下的 ΔZ° 是正值, K_P 很小,因此发生的可能性极小。

催化裂化中最主要的反应——分解反应,实际上不存在化学平衡限制的问题,因此,人们对催化裂化一般不研究它的化学平衡问题而只是着重研究它的动力学问题。

2. 反应热

烃类的分解反应、脱氢反应等是吸热反应,而氢转移反应、缩合反应等则是放热反应。在一般条件下,分解反应是催化裂化中最重要的反应,而且它的热效应比较大,所以催化裂化反应总是表现为吸热反应。随着反应深度的加深,某些放热的二次反应如氢转移、缩合等反应渐趋重要,于是总的热效应降低。此情景可参看图Ⅱ-1-6。

催化裂化的原料和反应产物的组成很复杂,因此,想从理论上根据原料及产品的生成热来计算反应热实际上是行不通的。曾有人从原料及产品(分为气体、汽油、回炼油、焦炭等)的燃烧热来计算反应热,所得结果与实际数据相差亦很远。因此,在工业生产中一般是采用经验方法计算。

对工业催化裂化装置,反应热的表示方式通常有三种:

(1) 以生成的汽油量或“汽油+气体”(＜205℃产物)量为基准,例如图Ⅱ-1-6中以千卡/公斤(＜205℃产物)来表示。

(2) 以新鲜原料为基准,在一般的工业条件下反应热约为70~100千卡/公斤新鲜原料。这种表示方式没有考虑到反应深度对反应热的影响,显然是很粗糙的。

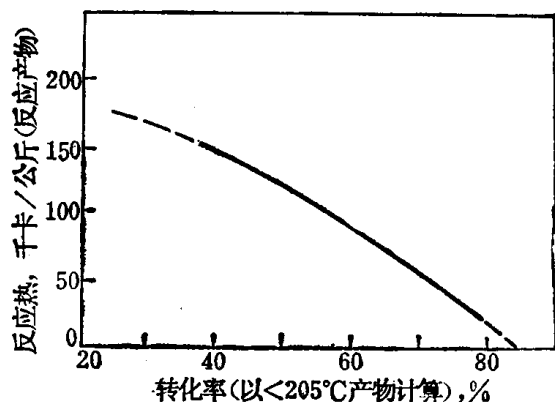


图 III-1-6 反应热与反应深度的关系

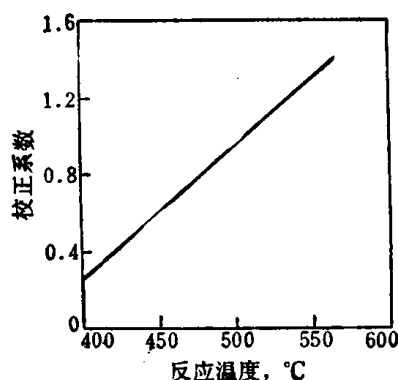


图 III-1-7 反应热的校正系数

(3) 以催化反应生成的焦炭量（只计算其中的C）为基准，一般采用的数据为2180千卡/公斤催化碳，如果反应温度不是510℃，则该值应乘以其它反应温度下的校正系数（查图 III-1-7）。

催化碳的计算方法如下：

$$\text{催化碳} = \text{总碳} - \text{附加碳} - \text{可汽提碳} \quad (\text{III-1-1})$$

式中 总碳——再生时烧去的焦炭中的总碳（C）量；

附加碳——由于原料中的残炭造成的焦炭中的碳，它不是由于催化反应中生成的，附加碳 = 新鲜原料量 × 新鲜原料的残炭% × 0.6；

可汽提碳——吸附在催化剂表面上的油气在进入再生器以前没有汽提干净，在再生器内也和焦炭一样烧了，但实际上它不是焦炭，这样形成的焦炭中的碳叫可汽提碳，可汽提碳 = 催化剂循环量 × 0.02%。

以上三种计算方法中，前两种比较粗糙，误差较大，目前国内的设计计算多采用计算催化碳的方法。催化碳法的反应热数据（2180 千卡/公斤催化碳）是根据国外的硅酸铝催化剂床层流化催化裂化所得的经验数据，在国内催化裂化装置技术标定计算中，常常发现这个数值偏低，这可能是由于我们采用柴油生产方案单程转化率较低，而国外是汽油生产方案单程转化率较高的缘故。在采用分子筛催化剂提升管反应器时，因分子筛催化剂的氢转移活性高，反应热会低些。关于反应热的准确数据还有待于进一步考察。

四、烃类催化裂化反应的动力学规律

动力学研究有关化学反应速度的规律性。在前一节我们讲到催化裂化的主要反应——分解反应，可以认为是一个不可逆反应，因此，催化裂化的反应深度只决定于反应速度和反应时间。换句话说，当处理量和反应深度确定后，反应器的大小就决定于反应速度。催化裂化是一个复杂的平行-顺序反应，所以各反应的反应速度还对产品分布及产品质量有重要影响。

1. 几个基本概念

(1) 转化率

催化裂化反应的反应深度以转化率表示。若以原料油量为100，则：

$$\text{转化率} = \frac{100 - (\text{未转化的原料})}{100} \times 100\% \quad (\text{III-1-2})$$

式中“未转化的原料”指沸程与原料相当的那部分油料，以前已提到过这部分“未转化