

炼油装置工艺设计参考资料

催化裂化工艺设计

石油工业部第二炼油设计研究院编

石油工业出版社

炼油装置工艺设计参考资料

催化裂化工艺设计

石油工业部第二炼油设计研究院编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书结合我国炼油厂催化裂化装置生产实际,较全面系统地介绍催化裂化技术进展,以及催化裂化的工艺设计。主要包括:催化裂化原料、工艺流程、反应器、再生器、旋风分离器等主要设计的计算及设计计算中一些问题。还介绍再生烟气能量回收等。

本书收集国内外资料较全,适合炼油厂、设计、科研等有关专业工程技术人员阅读,也可供有关大专院校师生参考。

炼油装置工艺设计参考资料

催化裂化工艺设计

石油工业部第二炼油设计研究院编

石油工业出版社出版

(北京安定门内大街136号)

轻工出版社印刷厂排版

北京顺义燕华营印刷厂印刷

787×1092毫米 16开本 20¹/₄印张 507千字 印1-2,000

1983年2月北京第1版 1983年2月北京第1次印刷

书号: 15037·2366 定价: 2.10元

前 言

流化催化裂化是炼油加工过程中一个重要的二次加工装置，可生产汽油和化工原料，40年代以来得到迅速的发展。以美国为例，根据1979年1月1日的统计，142套流化催化裂化装置的加工量为2.4亿吨/年，1980年流化催化裂化装置的加工量比上一年又提高了6.4%。60年代中期出现的分子筛催化剂迅速取代了无定形硅铝催化剂；为了发挥分子筛催化剂的优越性，床层裂化基本为提升管裂化所取代，再生技术也有了相当大的进步。为了节约能量、保护环境在催化剂研制方面出现了CO促燃催化剂、减少SO_x排放的催化剂，还出现了适应渣油催化裂化的抗重金属催化剂，提高汽油辛烷值催化剂。1965年我国第一套流化催化裂化装置投产，至今已有大小31套装置在运转。目前我们已经能够设计各种类型的规模5~200万吨/年的催化裂化装置，这些装置均可在建成后迅速投入正常运转。在催化剂研制方面我国也有了很大进步，我国自行研制的分子筛催化剂早已投入工业化生产，并在继续改进之中。CO促燃催化剂在我国已经试制成功，并投入批量生产，金属钝化剂尚在试制试用过程中。从事流化催化裂化生产、设计的同志迫切要求有一本介绍流化催化裂化知识方面，有一定深度和广度的参考资料，根据原石油化工部规则设计院下达的任务，我们进行了本书的编写。

1974年开始编写准备工作，编写提纲曾经寄往各有关单位征求意见，1975年正式开始编写，1977年7月完成初稿，其中三章曾分别在《炼油设计》1976年第2、3、4、5、1977年第4期刊登过。1977年10月根据初稿出版了征求意见稿，发往全国各有关单位征求意见。同年12月5日到11日在洛阳召开了有炼厂、科研设计单位、施工单位、院校参加的催化裂化设计技术交流会，在会上曾对征求意见稿作了审查，并提出了修改补充意见。1978年底完成修改稿，送交出版社，根据编辑意见又作了一些修改补充，形成了今天的《炼油设计参考资料催化裂化》一书。

本书共分十一章，第一、二、三章分别介绍流化催化裂化近年来的发展概况、催化裂化原料、催化裂化的工艺流程。第四章介绍裂化催化剂的一般知识。第五章介绍反应，讨论了影响催化裂化反应的主要因素，提升管、沉降器、汽提段的结构设计。第六章介绍催化剂再生，讨论了焦炭燃烧计算、焦炭燃烧速度、二次燃烧和完全再生以及再生器结构设计。第七章介绍了与反应、再生有关的流态化知识。第八章介绍了催化剂输送。第九章介绍了旋风分离器。第十章介绍了滑阀、塞阀、降压孔板和烟囱。第十一章介绍了再生烟气能量回收系统。各厂催化裂化装置的事故汇编则列入附录之中。

参加本书编写工作的有王惠民、李占宝、张立新、江希驹、阎振乾五位同志，稿件的改编、补充、修改等是由张立新、王惠民二人完成的。

在本书编写过程中我们得到了第二炼油设计研究院总工程师陈俊武同志、彭世浩同志的指导，又经规划院主任工程师李树钧同志校订各炼厂和规划设计院的同志也给了我们热情的帮助和支持，谨在此表示感谢。

由于编者水平有限，缺点错误在所难免，欢迎读者批评指正。

目 录

第一章 催化裂化装置发展概述.....	(1)
参考文献.....	(9)
第二章 催化裂化原料	(12)
第一节 我国原油特点及催化裂化原料	(12)
第二节 催化裂化原料性质的分析和计算	(20)
符号表	(23)
参考文献	(23)
第三章 催化裂化工艺流程	(25)
第一节 反应再生系统	(25)
第二节 分馏系统	(34)
第三节 吸收稳定系统	(40)
符号表	(46)
参考文献	(46)
第四章 裂化催化剂的一般介绍.....	(49)
第一节 对裂化催化剂的一般要求	(49)
第二节 催化剂的其他物理性质	(60)
第三节 流化催化裂化催化剂的种类	(62)
第四节 使用混合催化剂增产轻柴油问题	(92)
符号表	(94)
参考文献	(94)
第五章 反应	(96)
第一节 影响催化裂化反应的主要因素	(96)
第二节 提升管反应器	(110)
第三节 反应器和沉降器	(120)
第四节 催化剂的汽提	(123)
符号表	(125)
参考文献	(126)
第六章 再生	(129)
第一节 再生器焦炭燃烧计算.....	(129)
第二节 焦炭燃烧速度	(137)
第三节 二次燃烧和完全再生.....	(156)
第四节 再生器结构设计	(159)
符号表	(170)
参考文献	(172)
第七章 反应器和再生器流化床计算中的一些问题.....	(173)

第一节 流化床计算的基本概念	(173)
第二节 理论沉降高度和气体的饱和携带量	(177)
第三节 两器床层密度和其他操作变量的关系	(183)
第四节 分布板和分布管的工艺设计	(188)
第五节 限流孔板的计算	(197)
符号表	(198)
参考文献	(199)
第八章 催化剂输送	(200)
第一节 催化剂的输送特性	(200)
第二节 稀相输送	(201)
第三节 密相输送	(216)
第四节 压力平衡	(220)
符号表	(224)
参考文献	(225)
第九章 旋风分离器	(227)
第一节 旋风分离器内气体的流动形态	(227)
第二节 旋风分离器的性能	(230)
第三节 催化裂化装置使用的工业旋风分离器	(246)
第四节 旋风分离器系统的压力平衡	(266)
符号表	(268)
参考文献	(268)
第十章 滑阀、塞阀、降压孔板和烟囱	(269)
第一节 单动滑阀	(269)
第二节 双动滑阀	(271)
第三节 塞阀	(281)
第四节 双口滑阀	(290)
第五节 降压孔板	(291)
第六节 烟囱	(292)
符号表	(293)
参考文献	(293)
第十一章 再生烟气能量回收系统	(294)
第一节 三级旋风分离器	(294)
第二节 膨胀透平	(301)
第三节 系统控制与操作维护	(310)
符号表	(311)
参考文献	(311)
附录 催化裂化装置典型事故汇编	(312)

第一章 催化裂化装置发展概述

催化裂化装置是炼油工业发展最迅速的二次加工装置之一。第一套催化裂化装置是在1936年出现的。当时使用天然白土作为催化剂，采用固定床反应器，操作是间断的。当催化剂表面积上焦炭后，再切断进料，通入空气进行再生。为了避免再生温度过高，要设置金属盘管，用熔盐取走烧焦过程中放出的热量。设备结构复杂，工艺过程繁琐，操作和控制很困难。尽管如此，把催化剂用于裂化过程，从一开始就显示出了优越性。四十多年来，在催化剂制造，装置的投资和消耗指标，加工原料的范围，节能、环保和自动控制等方面都有了突飞猛进的发展，催化裂化装置的面貌发生了一系列根本性的变化，已成为炼油工业发展最迅速和最重要的二次加工装置之一。

催化裂化发展历史中的重大改进如表 1-1 所示。

表 1-1 催化裂化的重大改进

时 期 , 年	主 要 内 容	参 考 文 献
1936	用天然白土作为催化剂,建立第一套催化裂化装置。	[1]
1940	第一批合成硅铝催化剂工业化生产。	[2]
1941	第一套 I 型流化催化裂化装置建成。	[1]
1942	第一套移动床小球催化裂化装置建成。	[1]
1952~1954	Ⅳ型流化催化裂化装置和同轴式催化裂化装置投产,装置的基建指标大大降低,生产控制得到完善。	[1,3,4,5]
1954	合成 X 型分子筛并实现了工业化。	[6,7]
1959	合成 Y 型分子筛并实现了工业化。	[7]
1962	把分子筛载于担体上,制成分子筛裂化催化剂,使催化裂化过程发生了重大变化。	[2,8,9,10]
1967~1972	再生烟气能量回收膨胀透平及三级旋风分离器的设计和使用。	[17,18,19]
1971	提升管催化裂化装置投产,最充分的利用分子筛催化剂,使气体和焦炭产率减少,轻质油收率提高,各项经济指标显著改善。	[11,12]
1975	CO 促燃催化剂在工业装置上使用,可在再生器内将 CO 完全燃烧为 CO ₂ ,节约能耗,提高产率和选择性,降低再生烟气的污染。	[13,14,15]
1976	金属钝化添加剂出现,为进一步扩大催化裂化原料,实现重油直接催化裂化,创造了有利条件。	[16]
1977	降低再生烟气 SO _x 污染的催化剂在工业装置上使用,可使 SO _x 的污染减少 60~75%。	[20,44]

现就有关催化裂化装置发展概述如下:

一、催化剂的发展及其对催化裂化工艺过程的影响

和其他的催化加工过程一样,催化剂制造上的突破,都直接影响催化裂化装置的发展,往往会使工艺过程发生根本性的变化。裂化催化剂的发展大约可分为四个阶段。与此相应,催化裂化工艺过程的变化也可以分为四个阶段。

(一) 天然白土催化剂

为了提高原油的加工深度,使重质油品转化为轻质的汽油和柴油,早在1912年就已经有

了比较成熟的热裂化工艺过程〔21〕。1936年第一次将天然白土用作裂化催化剂后，立即显示出了催化裂化的巨大优越性，如轻质油收率高，产品安定性好，汽油辛烷值高等等。但天然白土催化剂是粉末状的，强度很低，只能采用固定床裂化工艺，因而裂化反应和催化剂的再生只能间断进行。为了控制再生温度，设备的结构十分复杂，投资和消耗指标高，操作效率低。

(二) 合成硅铝催化剂和流化床催化裂化

第二次世界大战的发生，使得航空汽油、车用汽油和柴油的需要量大大增加，迫切需要提高轻质油的收率，从而加速了催化裂化工艺过程的发展。1940年第一批合成硅铝催化剂工业化生产成功。合成硅铝催化剂强度高、耐磨性能好，可以处于剧烈的运动状态而不会产生严重的磨损，这样也就不再受到必须采用固定床裂化的限制，随之而产生了移动床和流化床催化裂化装置。反应和催化剂再生在两个设备中进行，生产过程实现了连续化。1941年，出现了第一套I型流化催化裂化装置。由于流化技术的应用，再生烧焦过程中所放出的大量热量可以通过催化剂带到反应器，供给原料预热和裂化反应所需的热量，使装置的能量消耗大大降低。同时，可以不必再使用取热盘管之类的设备，再生器的结构大大简化，生产控制显著改善。这样，催化裂化的优越性得到了充分的发挥，立即取得了迅速的发展。各种装置的形式迅速出现，工艺过程不断更新。到了五十年代初期，已由I型流化催化裂化装置发展到了IV型流化催化裂化装置。和I型相比，IV型流化催化裂化装置的高度降低了近一半，投资节约了三分之一以上，生产过程完全成熟。与此同时，还发展了同轴式催化裂化工艺过程。催化裂化已成为炼油厂加工中提高轻质油收率的主要手段。

(三) 分子筛催化剂和提升管催化裂化

1. 分子筛催化剂的采用

在五十年代，先后合成了X型分子筛和Y型分子筛，发现它们的裂化活性比一般的无定形硅铝催化剂高 $10^3 \sim 10^4$ 倍〔22, 23, 24〕。后来，人们进一步发现，在氧化硅-氧化铝担体上掺入少量的分子筛，可以得到具有高活性、高稳定性和价格比较低的裂化催化剂〔2, 9, 10〕。1962年，以硅铝为担体的分子筛催化剂开始了工业化生产，使催化裂化工艺过程再一次产生了飞跃的进展。

和无定形硅铝催化剂相比，分子筛催化剂的主要优点有：

(1) 轻质油收率提高，选择性改善

分子筛催化剂的突出优点之一，是干气和焦炭产率低，汽油等轻质油品收率高。也就是说，用同样的原料，可以得到更多的价值高的产品。表1-2和表1-3是一些比较典型的数据。

国内许多催化裂化装置的标定数据也证明，和无定形硅铝催化剂相比，分子筛催化剂的

表 1-2 和无定形催化剂相比，分子筛裂化催化剂的优越性〔10〕

	和无定形硅铝催化剂相比，选择性的变化	
	含26.9%REHX	含10%REHX
C ₃ 汽油，% (体)	+7.1	+5.9
C ₄ , % (体)	-3.5	-1.3
干 气，% (重)	-2.5	-1.5
焦 炭，% (重)	-2.1	-2.2

表 1-3

产率结构的比较^[25]

转化率80% (体) 时的产率	无定形高铝催化剂	分子筛催化剂XZ-25	与无定形催化剂的差额
氢, % (重)	0.08	0.04	-0.04
C ₁ +C ₂ , % (重)	3.8	2.1	-1.7
丙烯, % (体)	16.1	11.8	-4.3
丙烷, % (体)	1.5	1.3	-0.2
总C ₃ , % (体)	17.6	13.1	-4.5
丁烯, % (体)	12.2	7.8	-4.4
异丁烷, % (体)	7.9	7.2	-0.7
正丁烷, % (体)	0.7	0.4	-0.3
总C ₄ , % (体)	20.8	15.4	-5.4
汽油, % (体)	55.5	62.0	+6.5
轻燃料油, % (体)	4.2	6.1	+1.9
重燃料油, % (体)	15.8	13.9	-1.9
焦炭, % (重)	5.6	4.1	-1.5
汽油研究法辛烷值	94	89.8	-4.2

轻质油收率可以提高 5~10%。

(2) 装置处理量提高

影响催化裂化装置处理量的一个关键问题, 是再生器的负荷。和无定形硅铝催化剂相比, 分子筛催化剂的焦炭产率一般约降低20%, 再生器的负荷显著降低。此外, 由于分子筛催化剂的活性高, 回炼比显著减少, 反应所需的热量大大降低, 因而不需要大量的投资就可以使装置的处理量提高约20%左右^[26]。

(3) 产品质量改善

和无定形硅铝催化剂相比, 分子筛催化剂的氢转移活性高, 裂化所得的汽、柴油烯烃含量低, 硫、氮含量低, 贮存的安定性较好, 汽油感铅性好^[25, 27]。

(4) 抗重金属中毒能力强

当镍、钒、铁等重金属化合物吸附在催化剂表面时, 会使焦炭和干气的产率增高, 产品质量恶化, 这种现象称为催化剂重金属中毒。这个问题一直是催化裂化装置在进一步扩大原料范围中遇到的主要问题。由于分子筛催化剂的裂化活性很高, 因而重金属中毒的影响相对降低。例如当重金属镍当量为 3000ppm 时, 分子筛催化剂由于重金属中毒所增加的焦炭产率, 只有无定型催化剂的1/3^[28]。分子筛催化剂抗有机氮化物中毒的性能也很好^[9, 10]。由于这些性能的改进, 为催化裂化装置进一步扩大原料范围, 加工重质原料, 创造了有利条件。

(5) 热稳定性和水蒸气稳定性改善

高温和水蒸气的长期作用会使裂化催化剂的活性降低。和无定形硅铝催化剂相比, 分子筛催化剂抗热和抗水蒸气的稳定性要高得多^[9, 10, 29], Y型分子筛比X型分子筛稳定性更好^[26]。以三价的稀土进行交换可得到对高温和水蒸气的最大稳定性^[9, 10, 45, 46]。在 1000℃ 以上仍具有高表面积 (800~1000米²/克) 的热稳定性已有报导^[47, 48, 49]。

由于上述一系列的优点, 分子筛催化剂一出现以后, 就立即得到普遍采用。1966年美国发表的经济研究报告表明, 采用分子筛催化剂后, 仅对当时炼制者每年的节约即达两亿五千万美元。到1969年, 美国已有90%以上的催化裂化装置采用了分子筛催化剂^[1]。在分子筛催化剂出现以前, 加氢裂化一度发展得较快。分子筛催化剂出现以后, 使催化裂化有了更强

的竞争能力，再一次取得了新的发展势头。

2. 提升管催化裂化的采用

随着分子筛催化剂的采用，使催化裂化工艺过程本身也发生了一系列的根本性变化。这些变化主要有：

(1) 从床层裂化过渡到提升管裂化

分子筛催化剂的活性很高，反应时间只需要1~4秒。如果继续采用床层裂化，容易产生二次反应，使汽、柴油进一步裂化，气体和焦炭产率增加。为了充分发挥分子筛催化剂活性高、选择性好的优点，从六十年代初期开始，逐步的由床层裂化过渡到了全提升管催化裂化。以凯洛格公司同轴式催化裂化装置为例，在五十年代所建设的 21 套A型和B型催化裂化装置均为床层裂化^[30, 31]。1960~1968 年间建成的七套C型催化裂化装置，则采用了新鲜原料和回炼油分开的两根提升管，新鲜原料提升管伸入反应器的稀相，不再进行床层裂化，而回炼油提升管的出口位置则在密相床层内，使回炼油能在床层内进一步裂化^[32]。在1938~1974年间建设的 8 套催化裂化装置则为全提升管型，回炼油和新鲜原料合用一根提升管，取消了床层裂化^[33]。1975年以后，凯洛格公司建设的 F 型同轴式催化裂化装置，回炼比已很小，近于单程裂化^[34]。

随着分子筛催化剂的普遍采用和活性的不断提高，进一步还发展了快速终止反应的概念，并实现了工业化。所谓快速终止反应，就是使催化剂和油气在提升管出口迅速分离，以尽量减少反应产物的二次裂化。实现快速终止反应的方法可以是在提升管出口采用粗旋风分离器^[44]，也可以在提升管出口采用 T 形或倒 L 形的弯头，详见第五章。

(2) 不断强化再生过程

分子筛催化剂的活性虽然很高，但是，随着催化剂积炭的增加，活性和选择性会迅速下降。在这方面，分子筛催化剂比无定形硅铝催化剂要敏感得多^[35, 36]。在再生催化剂含碳量0.1~0.4%范围内，含碳量每增加0.1%，转化率就要下降3.2%左右^[37]。因此，随着分子筛催化剂的出现及其活性不断提高，为了充分发挥它的优越性，对催化剂再生的要求也越来越高。再生温度和再生压力不断增加。目前再生压力一般已提高到 2.8~3.4 公斤/厘米²（绝）。1972年美国只有少数几个装置的再生器在700℃左右操作，而到 1976 年，美国已有 30% 以上的装置将再生温度提高至700~760℃。美国107套催化裂化装置再生催化剂含碳量的统计结果如表 1-4 所示。

表 1-4 美国催化裂化装置再生催化剂含碳量统计

再生催化剂含碳量 % (重)	<0.05	0.05~0.1	0.1~0.2	0.2~0.3	0.3~0.4	0.4~0.5	0.5~0.6	0.6~0.7	0.7~0.8	0.8~0.9
1970年6月装置数	0	1	17	35	40	10	2	0	0	2
1976年1月装置数	10	10	25	25	21	10	3	2	1	0

随着再生烟气温度和压力的提高，充分利用再生烟气的能量问题更加迫切，这又进一步促进了再生烟气能量回收工艺的发展。为了强化再生过程，还发展了两段再生等工艺，最后导致完全再生和CO 促燃催化剂的发展。

(3) 分馏和吸收稳定系统的变化

采用分子筛催化剂后，由于汽油产率增加，回炼比降低，使催化分馏塔的负荷分配发生

很大变化。催化分馏塔的上部负荷增加，下部负荷减少，塔顶冷凝冷却负荷增加^[36, 43]。由于回炼油减少，可用于重沸器、进料预热及发生蒸汽的热源减少，使催化裂化装置的换热系统也要发生一系列的变化。

采用分子筛催化剂后，干气产率降低，汽油/气体比值增加，因此有可能作到仅用粗汽油就可取得良好的吸收效果，而不必再用稳定汽油作为补充吸收剂。在干气产率减少的同时，由于催化剂抗重金属中毒能力提高，氢气产率下降，再加上反应压力的提高，对降低富气压缩机的负荷是有利的。

(四) 完全再生和 CO 促燃催化剂

七十年代，催化裂化装置发展上的一次突破是实现了完全再生工艺，并研究采用 CO 促燃催化剂。

在催化剂再生过程中，要产生大量的 CO。一般 CO₂ 和 CO 的比例约为 1:1 左右。所谓完全再生，就是指在再生器内使 CO 完全燃烧为 CO₂，这样可以得到以下好处：

1) 每公斤碳燃烧为 CO₂ 所放出的热量，是燃烧为 CO 所放出热量的 3.3~3.6 倍。完全再生充分利用了碳燃烧的化学能，和一般再生相比，焦炭燃烧放出的总热量可以增加 50% 左右^[60]，节约了能量。据美国阿莫科公司报导，他们在怀亭的工业装置于 1971 年改造成完全再生以后，在生焦量降低 20~25% 情况下，原料预热温度还可降低 22~28℃，第一年在能量方面的节约就达 100 万美元^[39]。

2) 在过去，由于稀相催化剂浓度低，热容量较小，再生烟气中的大量 CO 一旦被引燃以后，温度往往很容易失去控制，而给设备带来严重的损害。从流化床催化裂化一出现，这个问题就始终存在。过去，设计和生产操作中的指导思想是用稀相喷水和喷蒸汽等方法千方百计避免 CO 在稀相燃烧，后来发展了用稀密相温差微调控制进入再生器的主风量的方法，使问题初步得到了解决。完全再生则是在指导思想上的突破，不是避免 CO 的燃烧，而是在有控制的条件下让 CO 完全燃烧为 CO₂。实现了完全再生，也就消除了 CO 在稀相二次燃烧可能给设备带来的严重损害。

3) 实现完全再生后，再生催化剂含碳量可以降低到 0.02~0.05%，有利于充分发挥分子筛催化剂的作用。

4) 在不设 CO 锅炉的情况下，烟气中的 CO 含量可以降低到 500ppm 以下，减少了污染。

5) 对新鲜原料的焦炭产率减少了 20~25%，其他产品的产率则相应增加。

6) 由于原料和高温催化剂接触，有利于增加气体中的烯烃产率和提高汽油的辛烷值。

7) 催化剂的循环量降低 25~50%，磨损减少，滑阀得以更好的控制。

8) 系统内的催化剂藏量可减少 20~40%。

在 1975 年以前，主要是在工艺、设备和控制等方面采取措施来实现完全再生^[39, 40, 41, 42]。阿莫科公司和环球油品公司都先后发表了完全再生的专利^[51, 52]，其他一些石油公司也都发展了他们的完全再生技术^[53, 54, 55]。

从 1975 年开始，戴维逊公司利用了飞马公司的专利，开始生产能促进 CO 燃烧的催化剂，并迅速在工业上得到应用，取得了显著的效果^[14, 15]。能对 CO 燃烧起显著促进作用的促燃剂，是一种依附于担体上的贵金属催化剂。贵金属可以用铂、铈、铈、钨、钨、铼等。使用方法有两种。一是把固态或液态的促燃剂直接送入再生器中，使用浓度小于 5 克促燃剂/公斤催化剂，成本低于 44 美元/公斤。另一种是把微量的促燃剂作为一般分子筛裂化催化剂的组分，这样得到的催化剂也叫做 CO 促燃分子筛裂化催化剂，或简称 CO 促燃催化剂^[14]。

CO促燃催化剂的出现,使催化剂再生问题得到了比较理想的解决。这种方法与从控制和设备方面采取措施实现完全再生相比,除了可以同样得到前述各项好处外,对问题解决得更为彻底,而且方法很简单,有以下的优点:

1) 从设备和控制方面采取措施实现完全再生^[51,52],都是在有控制的条件下使CO在稀相燃烧。由于稀相的热容量小,CO燃烧后造成的温升较高,可达760℃甚至更高,再生器的材质要求高,一般需要特殊改造。环球油品公司为了实现完全再生,还采用了输送床和第二密相床^[52],结构比较复杂,金属材料消耗也较多。一旦控制失败,还会有损坏设备的可能。而使用CO促燃催化剂,是在密相床内烧掉CO,由于有大量的催化剂作为吸热体,CO燃烧后的温度较低。使用CCZ型催化剂时,密相床温一般增加50~60℃^[14],设备不需要改动,控制大大简化,由于控制失败而可能超温损坏设备的事故得到了比较彻底的解决。

2) 对于设备条件使再生温度受到限制的装置,可以使用PCZ型催化剂,此时密相床的温升为15~30℃^[14],比较灵活。

3) 由于CO燃烧是在密相内进行的,因此再生烟气温度不会太高,旋风分离器不易受到损害,同时烟气带走的热量也较少,焦炭燃烧的化学能可以得到较充分的利用。

4) 可以通过调整CO促燃催化剂或助燃剂的补充量来调节再生效果,增加了生产控制手段。

由上述情况可以看出,催化剂对催化裂化工艺过程的发展有非常深刻的影响。催化剂的发展往往是催化裂化工艺过程发展的基础和先决条件。催化剂发展上的突破,就会带来工艺过程的一系列根本性的变化,催化裂化工艺过程发展的历史一再地证明了这一点。

二、催化裂化在其他方面的进展

除了由于催化剂发展上的突破而给催化裂化工艺过程带来一系列的根本性变化外,催化裂化在其他方面也取得了一系列的进展。

(一) 原料范围不断扩大

催化裂化的原料范围一直在不断扩大^[56~59],其中特别是在渣油催化裂化上取得的进展最值得注意,这是进一步提高原油加工深度,多产汽、柴油等轻质油品的一个关键问题。渣油催化裂化的主要障碍之一是渣油几乎集中了原油所含的全部铁、镍、钒等重金属。这些重金属吸附在催化剂上,使催化剂中毒。为了解决这个问题,从三个方面作了努力,即提高催化剂本身抗重金属中毒的能力,采用溶剂脱沥青等预处理过程,使用重金属钝化剂。

在分子筛催化剂出现以前,由于无定形硅铝催化剂抗重金属中毒的能力差,为了解决催化剂中毒污染的问题,需要经常补充和更换大量的催化剂,渣油直接催化裂化在经济上是不现实的。分子筛催化剂出现后,催化剂抗重金属中毒的能力显著增加,渣油直接催化裂化有了可能,目前的发展趋势是进一步提高分子筛催化剂抗重金属中毒的能力。已经生产了GRZ-1和Filtrol-89等几种牌号的催化剂,在催化剂上重金属镍当量达2000~2500ppm情况下,仍对裂化性能无明显的影响^[60]。因此一部分重金属含量低的渣油,可以用这种催化剂进行直接催化裂化。随着催化剂抗重金属中毒能力的进一步提高,将会有更多的渣油可以直接催化裂化。

采用溶剂脱沥青工艺过程对渣油进行预处理,必须降低消耗指标和投资,才能使渣油预处理过程在经济上站住脚。目前的发展趋势是采用丁烷和戊烷作为溶剂,而不是用丙烷。丙烷脱沥青主要用于高粘度残渣润滑油的生产,它脱沥青的深度大,对不同类型烃的分离程度

较高。和生产残渣润滑油不同，催化裂化原料脱沥青时，按烃的类型的分离不需要那样严格。戊烷脱沥青和丙烷脱沥青相比，有以下主要优点：

- 1) 操作压力和剂油比大大降低，水、电、蒸汽及燃料费用可节约50%左右，投资可节约15~25%。
- 2) 脱沥青油收率高，可达80~85%。
- 3) 戊烷脱沥青的操作温度范围较宽，可以在连续的操作中分离沥青质、树脂和油，增加了沥青生产的灵活性，可以用调合法生产各种牌号的沥青。
- 4) 由于操作温度比丙烷脱沥青高，沥青质容易从设备中排放出来而没有堵塞现象，在管线中输送也很方便。

法国石油科学研究院对阿拉伯轻原油的减压渣油用不同溶剂得到的脱沥青结果如表 1-5 所示。

表 1-5 减压渣油用不同溶剂脱沥青效果

项 目		丙 烷	丁 烷	戊 烷
脱沥青油收率，%（重）		45.15	70.1	85.5
主要性质	原料油	脱沥青油	脱沥青油	脱沥青油
比重， d_4^{20}	1.003	0.933	0.959	0.974
粘度（98.9℃），厘沲	345	34.9	63	105
残炭，%（重）	16.4	1.65	5.30	7.90
镍，ppm	19	1.0	2.0	7.0
钒，ppm	61	1.4	2.6	15.5
硫，%（重）	4.05	2.55	3.30	3.65
氮，ppm	2875	1200	1950	2170
沥青性质				
比重， d_{25}^{25}		1.063	1.102	1.14
针入度，（25℃）1/10mm		11	0	0
软化点，℃		59.4	110	156

从1976年中开始，国外已采用一种主要成分为铈的重金属钝化添加剂，这种添加剂可以使催化剂上的镍、铁、钒等重金属失去活性。它以油溶性溶液的形式从催化裂化原料泵入口注入。在反应器和再生器中，这种添加剂吸附在催化剂上，不会被反应产物、污水或烟气带走。添加剂的注入量为64.7毫升/吨原料时，成本相当于0.205美元/吨原料。加工比重为0.926，重金属镍当量为21ppm的原料，平衡催化剂上的镍当量保持10000ppm时，采用添加剂前后的效果对比如表1-6所示^[61]。

对不同性质的重油的催化裂化加工方案，凯洛格公司提出了如表1-7所示处理方案^[62]。

从1961年开始，凯洛格公司就在菲利浦斯石油公司的博格炼油厂建立了一套渣油催化裂化装置^[63]，该装置一直运转至今。最近，凯洛格公司又在菲利浦斯石油公司的斯威利炼油厂建立了一套处理量为240万吨/年的渣油催化裂化装置^[64]，利用经加氢精制脱硫的减压渣油，进行催化裂化。

关于渣油催化裂化问题，在第二章还要进一步讨论。

表 1-6

采用重金属钝化添加剂的效果

项	目	加入添加剂前	加入添加剂后	变 化, %
装置处理量,	吨/日	3810	4390	+15
汽油收率,	% (重)	42.3	44.8	+ 6.0
焦炭产率,	% (重)	10.72	9.05	-15.8
氢气产量,	标米 ³ /吨原料	39.8	21.5	-46.1
干气产量,	标米 ³ /吨原料	73.9	54.1	-26.7

表 1-7

不同性质重油的催化裂化加工方案

原 料 性 质		加 工 方 法
镍+钒, ppm	残 炭, % (重)	
<10	4~5	可以直接催化裂化
10~50	5~10	采用脱金属或重金属钝化剂
>50	>10	必须增设渣油预处理装置

(二) 能量回收

随着再生温度和再生压力的提高，再生烟气的能量回收价值也增大了。对于设计良好的200万吨/年催化裂化装置,采用烟气膨胀透平，可回收11600千瓦的功率，占全装置总动力消耗的60%左右，数量是很可观的。

1973年以前，国外采用能量回收的催化裂化装置还不多。1973年以后，由于能源危机，使回收能量的要求更为迫切。另一方面，由于在三级分离器以及膨胀透平本身和耐磨材料等方面的改进，使能量回收设备的可靠性大大增加。现在,能量回收设备已能连续运转3~4年。据十一套已投产的能量回收设备的统计，它们的功率共计为 137851 马力，累计运行 50 万小时，运行可靠,作业率99.976%〔18〕。美国马丁内兹炼油厂催化裂化装置的能量回收 膨 胀 透 平从1967年12月开工，到1972年11月停工，在近五年的运转时间里，磨损量很小。停工前由于磨损而使透平输出功率降低的数值只有12%〔17〕。

据1977年初的统计，国外已有17套能量回收设备投产，还有12套正在设计和施工中。现在新设计的催化裂化装置绝大部分都采用了能量回收膨胀透平。国外有人对利用烟气膨胀透平驱动主风机进行了详细的经济比较。比较结果表明，对3,180米³/日的催化裂化 装 置，增设一级烟气膨胀透平或二级烟气膨胀透平，投资分别增加463万美元和475万美元。这两个动力回收方案增加的投资均可从操作费用的降低得到补偿。完税后的偿还期，一级烟气膨胀透平为3.2年，二级烟气膨胀透平为2.9年〔19〕。

(三) 开工周期

装置的开工周期是工艺、设备、机械和自动控制综合水平的反映。随着装置 规 模 的 增 大，对催化裂化装置的开工周期要求也更高。目前，国外催化裂化装置的平均开 工 周 期 为 3~4年，开工周期最长的达六年半〔65〕。在开工周期上我国和国外相比，差距还很大。

(四) 环境保护

随着生产技术的发展, 对环境保护的要求也越来越提高。从催化裂化装置直接排入大气的再生烟气, 是一个重要的污染源。除了烟气所夹带的催化剂细粉外, 再生烟气中的主要污染物是CO和SO_x。1974年美国公布的环境保护法规已规定, 一个新的排放源所排放的CO浓度不得超过500ppm, 一个原有的排放源, 则根据其情况为500~2000ppm^[66], 即烟气中的CO含量不能超过0.05~0.2%。这一规定也促进了CO完全燃烧技术的发展。

为了降低再生烟气中的SO_x排放量, 国外作了很多工作。在1974年就已经发现, 采用硅镁催化剂可以使再生烟气中含硫氧化物的污染减少85%^[67]。但是, 硅镁催化剂由于再生性能很差, 使应用受到限制。后来发现在分子筛催化剂中加入0.5%的镁以后, 可以使含硫氧化物在再生烟气中被吸收, 而在反应器内以H₂S形式放出, 使再生烟气中含硫氧化物的污染减少60%。但是加入镁后, 会导致干气和焦炭的产率增加, 催化剂的活性降低^[68, 69]。到1977年中, 美国阿莫科公司声称, 已经发展了一种新的催化剂, 和超催化裂化工艺结合起来, 可以使再生烟气中含硫氧化物的污染减少60~75%, 将来甚至有可能减少80~90%。这种催化剂中含有一种特殊物质, 在再生器中, 它和SO_x作用防止其从再生烟气中逸出。在反应器内, 催化剂上的硫转化为H₂S, 此特殊物质得到再生, 返回再生器后又能再和SO_x反应。这种方法的成本费用很低, 只有3美分/桶油。对同样减少再生烟气的SO_x污染而言, 再生烟气直接碱洗的费用为22~24美分/桶油, 原料加氢脱硫则高达27美分/桶油^[70]。

综上所述, 可以看出四十多年来催化裂化装置的发展是非常迅速的。1979年, 美国催化裂化装置的加工能力已达2.36亿吨/年, 占美国原油加工量的26.6%^[71]。催化裂化在我国炼油工业中也占有重要地位, 几乎每一个炼油厂都有一套催化裂化装置。催化裂化加工能力约占我国原油加工量的23~25%, 是我国目前二次加工装置中能力最大的一个装置。将来, 随着原油加工深度的进一步提高, 催化裂化装置还将发挥更大的作用。

参 考 文 献

- [1] Pet. Refiner, Vol. 31, No. 9, P. 263 (1952).
- [2] OGJ, Vol. 70, No. 13, P. 84 (1972).
- [3] Hydro. Process., Vol. 51, No. 5, P. 89 (1972).
- [4] J. A. Montgomery, Catalagram, Vol. 37, P. 3 (1971).
- [5] OGJ, Vol. 71, No. 41, P. 65 (1973).
- [6] R. M. Milton, in Molecular Sieves, Soc. chem. Ind., London, P. 199, (1968).
- [7] U.S. Patent, 2, 882, 244 (1959).
- [8] Proc. A. P. I. Div. Refining, Vol. 46, P. 165 (1966).
- [9] CEP Symp. Ser., Vol. 73, No. 63, P. 26 (1967).
- [10] IEC Prod. Res. Dev., Vol. 3, P. 165 (1964).
- [11] Catalysis, Vol. 6, Reinhold, New York, chap. 5, P. 407 (1958).
- [12] Hydro. Proce., Vol. 51, No. 5, P. 89 (1972).
- [13] Catalagram, Vol. 48, P. 1 (1975).
- [14] OGJ, Vol. 74, No. 20, P. 103 (1976).
- [15] OGJ, Vol. 74, No. 21, P. 66 (1976).

- [16] OGJ, Vol.75, No.13, P.43 (1977).
- [17] Hydro.Pro.Vol.52, No.5, P.81 (1973).
- [18] 石化部第一石油化工建设公司炼油设计研究院,“能量回收参考资料”.
- [19] Hydro.Pro.,Vol.78, No.4, P.173(1980).
- [20] OGJ, Vol.75, No.26, P.141(1977).
- [21] Hydro.Pro.,Vol.48, No.2, P.77(1969).
- [22] P.B.Weisz,Science,179,433 (1973)
- [23] P.B.Weisz,Chem.Technol.,1973,498.
- [24] P.B.Weisz and J.N.Miale,J.Catal.,Vol.4,P.527 (1965) .
- [25] OGJ,Vol.69,No.45,P.66 (1971) .
- [26] Catalysis Review,1978,No.1,P.1.
- [27] OGJ,Vol.66,No.14,P.40 (1968) .
- [28] OGJ,Vol.71,No.47,P.49 (1973) .
- [29] Proc.A.P.I.Div.Refining,42 (Ⅱ) ,272 (1962) .
- [30] OGJ,Vol.50,No.16,P.200 (1952) .
- [31] OGJ,Vol.52,No.24,P.99 (1954) .
- [32] OGJ,Vol.69,No.50,P.67 (1971) .
- [33] Hydro.Pro.,Vol.53,No.9 (1974).
- [34] OGJ,Vol.74,No.32,P.69 (1976) .
- [35] Int.Chem.Eng.,Vol.13,No.3,P.522 (1973) .
- [36] OGJ,Vol.70,No.50,P.81 (1972) .
- [37] Prepr.Div.Pet.Chem.,Am.Chem.Soc.,Vol.16,No.3,A-55 (1971)
- [38] OGJ,Vol.75,No.21,P.66 (1977) .
- [39] Chem.Eng.,Vol.81,No.19,P.64 (1974)
- [40] OGJ,Vol.70,No.22,P.45 (1972) .
- [41] OGJ,Vol.75,No.3,P.70 (1977) .
- [42] OGJ,Vol.74,No.20,P.103 (1976) .
- [43] Prepr.Div.Pet.Chem.,Am.Chem.Soc.,Vol.17,No.3,B-66 (1972) .
- [44] OGJ,May 22, (1978) .
- [45] Proc.Eighth World Pet.Congr.,Vol.4,P.245 (1971) .
- [46] R.L.Kofler,Paper Presented at the AIChE Materials Conference in Philadelphia, March (1968) .
- [47] Hydro.Pro.Vol.47,No.2,P.125 (1968) .
- [48] Chem.Ind.,Vol.51,No.11,P.1173 (1969) .
- [49] ICE,Vol.13,No.2,P.324 (1973) .
- [50] OGJ,Vol.74,No.20,P.115 (1976) .
- [51] Republic of South Africa Patent 727924 (1972) .
- [52] U.S.Patent 3844973.
- [53] German Patent 2330802.
- [54] "Orthoflow Model F Fluid Catalytic Cracking Unit" brochure from M.W.Kellog Co., Houston,P.4.
- [55] 1974 NPRA Q & A "Session on Refining and Petrochemical Technology," Pet. Publishing Co.,Tulsa,P.78.
- [56] OGJ,Vol.75,No.3,P.70 (1977) .

- [57] OGJ, Vol. 72, No. 2, P. 52 (1974) .
- [58] OGJ, Vol. 70, No. 50, P. 81 (1972) .
- [59] U. S. Patent 3, 542, 668.
- [60] OGJ, Vol. 75, No. 16, P. 66 (1977) .
- [61] OGJ, Vol. 75, No. 13, P. 43 (1977) .
- [62] クミカル, エンジニアリング, 1979年4月号, P. 31~35.
- [63] OGJ, Vol. 72, No. 2, P. 53 (1974) .
- [64] Pullman Kellogg "Heavy Oil Cracking".
- [65] OGJ, Vol. 72, No. 18 (1974) .
- [66] Chem. Eng., Vol. 81, P. 64 (1974) .
- [67] Healy, J. M., et al. "Sulfur Distribution in Catalytic Cracking Significance of Process Variables", Presented at ACS Meeting, Atlantic city, Sept. 18~23, (1949) .
- [68] OGJ, Vol. 75, No. 16, P. 62 (1977) .
- [69] U. S. Patent 3835031.
- [70] OGJ, Vol. 75, No. 26, P. 141 (1977) .
- [71] OGJ, Vol. 77, No. 53, P. 70 (1979) .