

文章编号:1673-5005(2007)01-0127-05

传统催化裂化提升管反应器的弊端与 两段提升管催化裂化

杨朝合, 山红红, 张建芳, 马 安

(中国石油大学 重质油国家重点实验室, 山东 东营 257061)

摘要:通过文献调研、实验研究和重油催化裂化工业装置现场采样,对传统重油催化裂化提升管反应器进行了研究。结果显示,传统重油催化裂化普遍存在反应时间过长、平均催化剂活性低和选择性差及不同反应组分之间存在恶性竞争等弊端。在此基础上,提出了两段提升管催化裂化新概念,并分析了其技术优势。

关键词:重油催化裂化; 提升管反应器; 两段提升管催化裂化

中图分类号:TE 624.41

文献标识码:A

Shortcoming of conventional RFCC reactor and advantage of TSRFCC technology

YANG Chao-he, SHAN Hong-hong, ZHANG Jian-fang, MA An

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum,
Dongying 257061, Shandong Province, China)

Abstract: According to the experimental results, industrial test data, as well as literature information, the traditional riser fluid catalytic cracking (RFCC) reactor was studied. The shortcomings of traditional RFCC reactor, such as the overlong reaction time, the low average activity and selectivity of catalyst, and the detrimental competitive adsorption and reaction among different feedstocks, were pointed out. Based on the analysis, the new concept of two-stage riser fluid catalytic cracking (TSRFCC) was proposed, and the advantage of the TSRFCC technology was analyzed.

Key words: catalytic cracking of heavy oil; riser reactor; two-stage riser fluid catalytic cracking (TSRFCC)

近年来,绝大多数催化裂化(FCC)装置都改造为重油催化裂化(RFCC)装置,并在原料雾化、油剂接触、油气与待生催化剂的快速分离、待生催化剂的高效汽提、反应温度控制,以及反应器形式等方面取得了巨大进步^[1-3],包括下行管反应器技术^[4-6]和 MSCC 技术^[7]。笔者通过理论分析、实验研究和工业装置现场采样对重油催化裂化提升管反应器进行探讨。

1 实 验

由于 RFCC 过程是一种气液固三相共存、催化剂快速失活、进行平行连串反应的多相流态化体系,其反应效果是复杂物理现象和化学反应规律共同作用的结果。关于 RFCC 过程反应特征的研究,大多

数是在实验室完成的,所使用的反应器包括固定流化床、小型提升管或小型下行管反应器。由于实验室条件的限制,在流态化体系特征、油剂接触状态、反应动力学参数的描述等方面与工业装置存在较大差距,从而限制了利用实验室研究信息对工业装置运转状况的预测。

为了了解工业 RFCC 提升管反应器内所发生反应的实际情况,重质油国家重点实验室开发了一种特殊的工业提升管在线采样系统,并建立了相应的样品处理和分析方法。在线采样系统如图 1 所示。探针一般用不锈钢管制造,其顶部具有一个倾斜面可使探针正对提升管内气流方向。探针具有足够的长度使探头前端伸到提升管的中心位置,终端有两

收稿日期:2006-10-18

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划和中国石油天然气股份有限公司重点项目

作者简介:杨朝合(1964-),男(汉族),山东梁山人,教授,博士,博士生导师,从事石油加工及催化反应工程方面的研究。

个小型球阀调节控制反吹风的压力和样品的引出流量,并通过一段耐高温软管将探针与油剂分离和冷凝系统连接,采样所得到的样品包括含油催化剂、液体和气体产物。在采样过程中需要采取的安全措施及具体步骤可参见文献[8]和[9]。

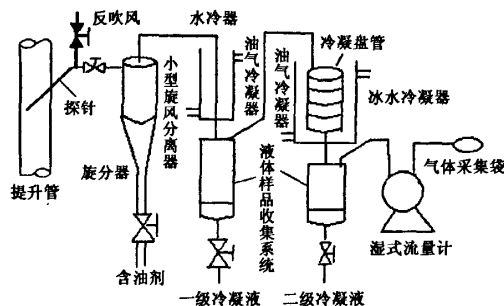


图1 RFCC提升管反应器采样系统流程图

含油催化剂通过溶剂萃取、溶剂回收,得到萃取油并进行模拟蒸馏分析,催化剂通过高温水蒸汽汽提或用不同溶剂萃取后进行定碳和微反活性分析;通过两级冷凝收集得到液体产物混合后,称重并进行模拟蒸馏分析;对经过体积计量的气体产物进行组分定量分析。最后,根据RFCC反再系统热平衡计算得到的剂油比,以及采样所得不同产物的质量和分析结果,可以计算出在提升管不同采样位置的产物分布。具体分析和计算方法可参见文献[9]。

在中国石化胜利油田石油化工总厂60万t/a RFCC装置和中国石化青岛石油化工厂100万t/a RFCC装置上分别进行了工业提升管的现场采样工作,采样点的位置根据现场的具体情况确定,详细情况如图2所示。

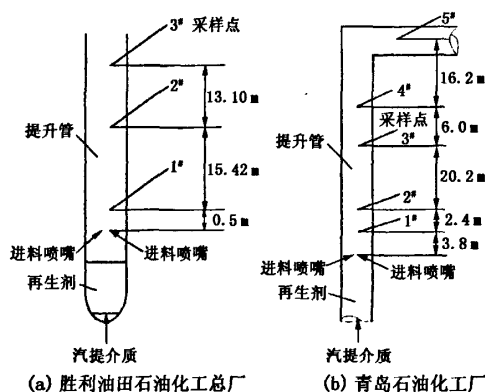


图2 RFCC装置提升管采样点分布示意图

2 结果讨论

根据文献调研、工业装置现场采样和实验室研究结果,对催化裂化装置的传统工业提升管反应器内的反应历程进行了分析,发现其存在反应时间过长、平均催化剂活性低,以及不同反应组分之间存在恶性竞争等弊端。

2.1 反应时间过长

尽管重油催化裂化的原料不同于馏分油催化裂化,它具有较高的沸点、较高的胶质和沥青质含量、较高的污染物浓度,但至今所使用的提升管反应器与馏分油催化裂化相同。一般认为,馏分油催化裂化,其原料在与高温再生催化剂接触时可以充分气化,属于气固催化裂化反应,而RFCC由于部分大分子、高沸点组分的存在,属于气、液、固三相同共存催化反应体系。在催化裂化反应过程中,化学键的断裂主要发生于链状烃和环烷烃、苯环侧链,以及连接环状结构的桥键,而且反应物的分子越大,裂化反应越容易发生。因此,RFCC所需要的反应时间应该小于馏分油催化裂化。这一观点已为石油加工科研工作者所接受,从而开发成功了各种油剂快分技术和MSCC技术,并致力于下行管反应器的开发研究。高永灿等^[10]以减压蜡油掺兑常压渣油或减压渣油为原料,在ACE-Model-R小型固定流化床反应器中研究了热裂化和催化裂化反应性能,考察了反应时间、剂油比和反应温度对热裂化和催化裂化反应性能的影响,研究结果表明较短的油剂接触时间可以明显抑制不利热裂化反应。

胜利油田石油化工总厂60万t/a RFCC装置的提升管长48 m,现场采样对其产物分布沿提升管高度的变化研究表明,重质原料转化为汽柴油馏分的轻质化反应主要在提升管的前半段完成^[11-12]。1#采样点(图2(a))距进料喷嘴仅0.5 m,大约60%的原料转化为柴油及更轻的组分,在2#采样点原料的转化率达到80%。图3中给出了产物分布沿提升管高度的变化趋势预测结果。在提升管的前15 m,汽油和柴油产率达到最大值;继续进行反应,转化率的增加则主要以柴油的损失为代价,干气和焦炭的产率增加。

对青岛石油化工厂100万t/a RFCC装置提升管反应器进行现场采样和分析,得到了各个采样点(图2(b))的产物分布数据,如图4所示。汽油产率在提升管的中部达到最大值,而柴油的产率在提升管的初始阶段就达到最大值。在提升管的前半

段,重油的收率沿提升管高度迅速降低,但在提升管的后半段没有明显变化。在提升管的初始阶段,重油收率从 90% 降低到 1[#] 采样点的 28.9%,大约 60% 的原料转化为汽油、柴油、气体和焦炭。这再次表明重油催化裂化提升管的初始阶段具有重要作用,改善原料和再生催化剂的接触状态,控制合适的反应条件是有效改善产物分布的关键。

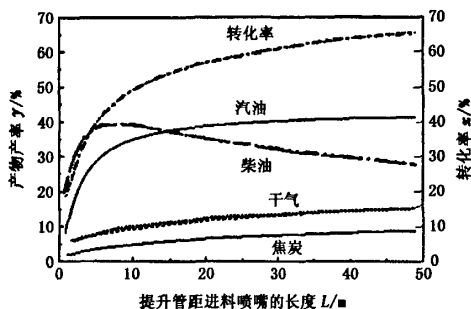


图3 胜利石油化工总厂原料转化率和产物产率沿提升管长度的变化(工业装置模拟计算结果^[12])

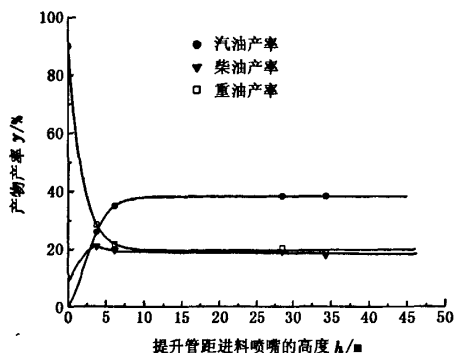


图4 青岛石化化工厂产物产率沿提升管高度的变化

目前 RFCC 提升管反应器内反应油气的停留时间大约为 3 s,上述研究表明在较短的反应时间内即可完成重油转化为柴油和汽油的轻质化反应。对于馏分油催化裂化过程,前人的研究结果同样表明不需要太长的反应时间即可完成重质油向汽油、气体和焦炭的转化。利用连续、恒温折返式催化裂化反应器,在剂油比为 4~8 和温度为 510~538 ℃ 条件下,Paraskos 等^[13] 研究了瓦斯油的催化裂化反应。瓦斯油转化为汽油、气体和焦炭的转化率与油剂在反应器内接触时间的对应关系如图 5 所示。在 3 s 之前,瓦斯油的转化率迅速增加并趋于稳定,可以预测油气和催化剂的接触时间在 2 s 之内即足以完成所需要的反应。在我国柴油被作为催化裂化过程的一个目的产品,将瓦斯油高选择性转化为柴油和汽

油所需要的接触时间应该小于 2 s。

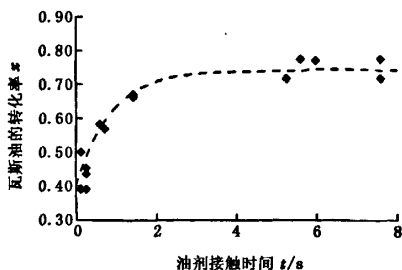


图5 瓦斯油转化率与油剂接触时间的关系

在一个长 30 m 的工业催化裂化装置的提升管反应器上,Shah 等^[14] 在距提升管底部分别为 8.8, 15.0, 23.8 m 的位置进行了采样研究。研究的原料为常压瓦斯油和减压瓦斯油的混合物,目的产品是汽油,所选择的反应条件为剂油比 6.6~7.1,反应温度 480~520 ℃。根据在每个采样点所得到的物料平衡,绘制得到了类似的瓦斯油转化率与接触时间的对应关系,见图 6。在提升管的初始阶段,转化率快速增加,而后趋于平缓。

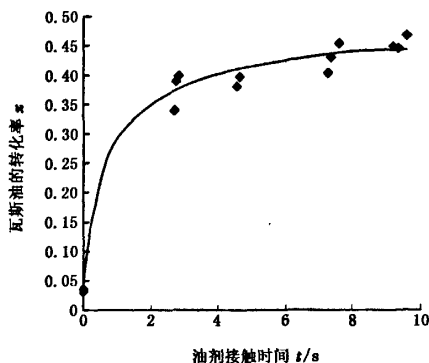


图6 工业 FCC 装置瓦斯油转化率与接触时间的关系

无论对于馏分油催化裂化,还是重油催化裂化,原料向目的产品的转化在较短的时间内即可完成,特别是在我国柴油作为目的产品的情况下,必须严格控制反应时间,否则将导致柴油和汽油的过裂化,使产物分布恶化。

2.2 催化剂活性低、选择性差

在催化裂化过程中,热裂化和催化裂化同时共存,其贡献大小取决于催化剂的性质和反应温度、剂油比、接触时间等操作条件。催化裂化可以得到良好的产品分布,但要抑制热裂化反应。过长的反应时间和过高的反应温度将导致热裂化反应加剧,产生过量的低分子气体,降低目的产品的收率。在适宜的反应温度和接触时间条件下,催化剂的性质,

尤其是微反活性,是强化催化裂化反应的关键。

高永灿等^[10]给出了催化剂上焦炭沉积量对热裂化和催化裂化反应的影响,如图7所示。其中, R_c 代表催化剂的活性, R 是气体产物中($C_1 + C_2$)与 $i-C_4$ 的比值,反映热裂化和催化裂化贡献的相对变化。随催化剂上焦炭沉积量的增加,催化剂的活性逐渐降低,热裂化反应越来越重要,催化剂的选择性将逐渐变差。

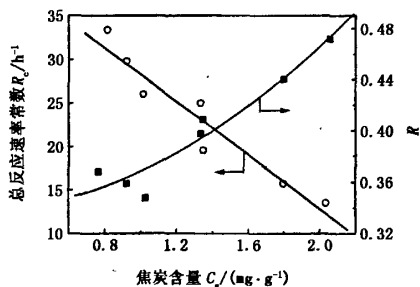


图7 焦炭沉积对热裂化催化裂化反应的影响^[11]

对于馏分油催化裂化,通过在工业提升管不同位置的在线采样研究,Shah等^[14-15]得到了催化剂上的焦炭含量沿提升管高度的变化规律,如图8所示。催化剂上的焦炭含量在提升管的前半段迅速增加,在8 m左右达到一个稳定值,在提升管的后半段基本维持不变。根据高永灿等的研究结果,经过提升管前半段的反应,催化剂的活性将降低到一个较低的水平,在其后半段热反应所占的比重增加,将恶化产物分布。

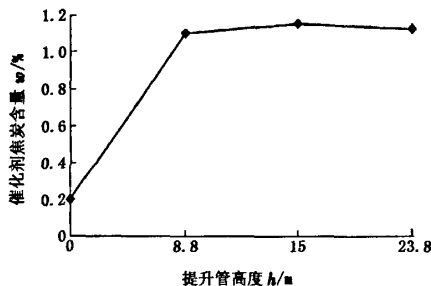


图8 馏分油催化裂化工业装置催化剂焦炭含量沿提升管高度的变化^[15]

对于重油催化裂化,通过在胜利油田石油化工总厂和青岛石油化工厂 RFCC 装置上的在线采样,得到了图9所示的催化剂微反活性沿提升管高度的变化规律。在图9(a)中,在原料和再生催化剂的混合区,催化剂的活性迅速降低到一个最低值,然后稍微增加到一个最大值,最后又沿提升管高度逐渐降低。在提升管反应器中,催化剂的平均微反活性约

为再生催化剂的50%。在图9(b)中,催化剂的微反活性迅速降低到一个稳定值,此后沿提升管高度几乎不再发生变化。经正戊烷萃取后的催化剂活性反映了提升管反应器中的实际情况,提升管反应器中催化剂的平均活性只有再生催化剂的40%。尽管原料和催化剂性质,以及操作条件会影响催化剂活性沿 RFCC 提升管高度变化的具体细节,但其共同现象是,在提升管的初始阶段,催化剂的活性急剧降低,提升管内的后续反应将在活性低、选择性差的结焦催化剂上进行。

因此,提高 RFCC 提升管反应器内催化剂的平均微反活性,从而提高其目的产物的选择性,是开发新型 RFCC 技术的关键。

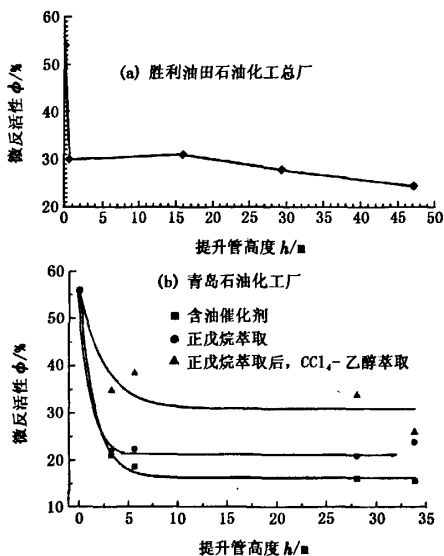


图9 RFCC 装置催化剂微反活性沿提升管高度的变化

2.3 不同反应组分的恶性竞争

在重油催化裂化过程中,总是有一定的循环油(回炼油和回炼油浆)从分馏塔底部抽出,输送到提升管反应器进一步进行反应。循环油与新鲜进料的比例取决于所加工原料的性质和工业生产的产品方案。RFCC 新鲜进料含有许多高沸点的重质组分,这些组分的相对分子质量较大,容易发生裂化反应,但其气化和迁移到催化剂微孔的内表面比较困难。而循环油含有大量的芳香烃组分,进行裂化反应比较困难,但其沸点范围较窄,易于气化和扩散而优先占据催化剂微孔内的活性位,因此,影响 RFCC 新鲜进料的吸附和反应。在传统 RFCC 过程中,新鲜原料和循环油在同一个反应器内进行反应,必然存在

吸附和反应的恶性竞争,从而影响重油的单程转化率,并使产品分布变差。理想的选择就是使新鲜原料和循环油在两个反应器中,各自选择适宜的反应条件进行反应。

图10中给出了新鲜原料和循环油分别进料,以及混合进料反应结果的对比数据。新鲜原料和循环油分别进料是指新鲜原料和循环油分别作为催化原料在提升管反应器内进行2次实验,根据循环油的比例(40%),通过2次实验的物料平衡数据的加权,计算得到分别进料的反应结果;混合进料是指首先按照一定的比例(新鲜原料:循环油=6:4)配置混合原料,在剂油比接近的前提下进行催化裂化实验。由图10可以看出,在控制重油收率相近的条件下,分别进料与混合进料相比可明显增加柴汽比,降低干气和焦炭的收率,提高目的产品产率,显著改善产品分布。

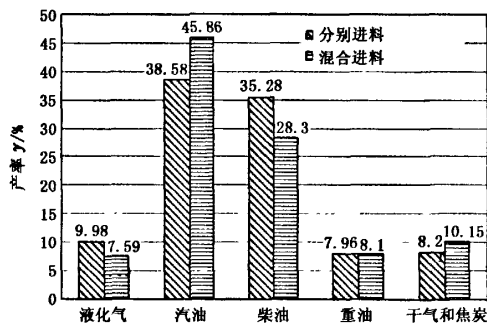


图10 恶性竞争对RFCC产品分布的影响

3 两段提升管催化裂化

根据上述对常规催化裂化提升管反应器弊端的分析,通过分段反应和催化剂接力,可以避免不同反应组分的恶性竞争,提高催化剂的平均有效活性和选择性;通过缩短反应时间和其他反应条件的调节,可以实现对催化裂化这一复杂平行连串反应转化程度的最优控制。为此,提出了如图11所示的两段提升管催化裂化(TSRFCC)技术^[15]。

所谓分段反应就是让性质不同的反应物在不同的场所和条件下进行反应。TSRFCC技术的第一段提升管只进新鲜原料,目的产物从段间抽出作为最终产品以保证收率和质量,而循环油单独进入第二段提升管。当企业对汽油降烯烃要求迫切时,可以在第二段进行部分汽油回炼。

所谓催化剂接力是指当原料经过一个适宜的反应时间、由于积炭致使催化剂活性下降到一定程度

时,及时将其与油气分开并返回再生器,需要继续进行反应的中间物料在第二段提升管与来自再生器的另一路催化剂接触,形成两路催化剂循环。

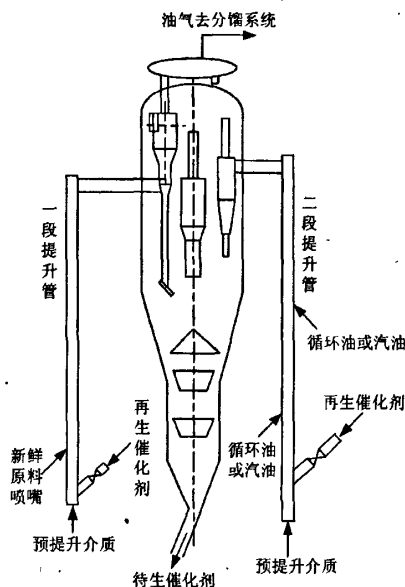


图11 两段提升管催化裂化技术示意图

TSRFCC技术采用分段反应,但要求每段的反应时间比较短,两段反应时间之和小于常规催化反应的时间,总反应时间一般为1.6~3.0 s。

TSRFCC技术采用分段反应,为提高目的产品,尤其是中间产物柴油的收率,需要控制第一段反应的转化程度,从而进入分馏塔再返回第二段提升管反应器的循环油的量增加;加之在进行汽油降烯烃时的部分汽油回炼,使循环催化剂对新鲜进料的剂油比得到提高,反应过程的催化作用进一步得到强化。

TSRFCC技术的特点为分段反应、催化接力、短反应时间和大剂油比,可以强化整个反应过程的催化作用,抑制过裂化反应,避免不同反应组分的恶性竞争,很好地解决了常规催化裂化提升管反应器的弊端,可以显著改善产物分布,增加装置的操作灵活性。

4 结论

(1)传统催化裂化提升管反应器存在反应时间过长、催化剂平均活性低、选择性差、不同反应组分存在恶性竞争等弊端,不利的过裂化和热裂化反应导致产物分布变差。

(下转第138页)

- XIANG Yang-dong, ZHANG Ji-lin, SHAN Ji-wen, et al. Optimizing the production of two-stage riser fluid catalytic cracking [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2006, 37(2): 16-19.
- [5] 谢朝钢, 钟孝湘, 杨铁男. 催化裂化工艺技术的发展近况[J]. *石油炼制与化工*, 2001, 32(3): 26-30.
- XIE Chao-gang, ZHONG Xiao-xiang, YANG Yi-nan. Latest advances in fluid catalytic cracking process [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2001, 32(3): 26-30.
- [6] WANG L Y, WANG G L, WEI J L. New FCC process minimizes gasoline olefin, increases propylene [J]. *Oil & Gas Journal*, 2003, 101(6): 52-58.
- (编辑 刘为清)

(上接第131页)

(2) 两段提升管催化裂化技术通过分段反应、催化接力、短反应时间和大剂油比, 可以强化整个反应过程的催化作用, 抑制过裂化反应, 避免不同反应组分的恶性竞争, 可以显著改善产物分布, 增加装置的操作灵活性。

参考文献:

- [1] 侯美生. 21世纪我国催化裂化可持续发展战略[J]. *石油炼制与化工*, 2001, 32(1): 1-6.
- HOU Fu-sheng. The sustainable developing strategy of catalytic cracking for 21st century in China [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2001, 32(1): 1-6.
- [2] 苗毅, 关明华, 罗一斌, 等. 清洁燃料的开发与生产[J]. *石油炼制与化工*, 2000, 31(8): 1-7.
- MIAO Yi, GUAN Ming-hua, LUO Yi-bin, et al. Clean fuel development and production [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2000, 31(8): 1-7.
- [3] 谢朝钢, 钟孝湘, 杨铁男. 催化裂化工艺技术的发展近况[J]. *石油炼制与化工*, 2001, 32(3): 26-30.
- XIE Chao-gang, ZHONG Xiao-xiang, YANG Yi-nan. Latest advances in fluid catalytic cracking process [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2001, 32(3): 26-30.
- [4] TALMAN J A, GERIER R, REH L. Development of a downer reactor for fluid catalytic cracking [J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, 34(13/14): 2 123-2 130.
- [5] ALI G M, MOHAMMED A H, ABDULLAH M A, et al. Down-flowing FCC reactor increasing propylene gasoline make [J]. *Oil & Gas Journal*, 2000, 99(33): 66-70.
- [6] 邓欣. 下行床反应器催化裂解和催化裂化热态试验研究[D]. 北京: 清华大学化学工程系, 2001.
- [7] KAUFF D, BARTHOLIC D, STEVES C, et al. Successful application of the MSCC process [R]. NPRA Annual Meeting, San Antonio, 1996.
- [8] 徐春明, 吕亮功, 唐清林, 等. 工业提升管在线取样及反应历程分析[J]. *石油大学学报: 自然科学版*, 1997, 21(2): 72-75.
- XU Chun-ming, LÜ Liang-gong, TANG Qing-lin, et al. Catalyst cracking reaction pathway and online sampling in commercial riser [J]. *Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science)*, 1997, 21(2): 72-75.
- [9] 郑俊生. RFCC 提升管反应器内反应历程初步研究[D]. 东营: 石油大学化学化工学院, 2004.
- [10] 高永灿, 张久顺. 催化裂化过程中的热裂化与催化裂化[J]. *化工学报*, 2002, 53(5): 469-472.
- GAO Yong-can, ZHANG Jiu-shun. Thermal cracking and catalytic cracking in fluid catalytic cracking process [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2002, 53(5): 469-472.
- [11] 钮根林, 杨朝合, 徐春明, 等. 重油催化裂化装置提升管内反应历程研究[J]. *燃料化学学报*, 2002, 30(3): 249-253.
- NIU Gen-lin, YANG Chao-he, XU Chun-ming, et al. Study on reaction pathway in commercial riser of residuum catalytic cracking unit [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2002, 30(3): 249-253.
- [12] 董伟. 重油催化裂化提升管反应器内过程模型化和应用研究[D]. 东营: 石油大学化学化工学院, 2001.
- [13] PARASKOS J A, SHAH Y T, MCKINNEY J D, et al. A kinematic model for catalytic cracking in a transfer line reactor [J]. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1976, 15(1): 165-169.
- [14] SHAH Y T, HULING G P, PARASKOS J A, et al. A kinematic model for an adiabatic transfer line catalytic cracking reactor [J]. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1977, 16(1): 89-94.
- [15] 杨朝合, 山红红, 张建芳. 两端提升管催化裂化系列技术[J]. *炼油技术与工程*, 2005, 35(3): 28-33.
- YANG Chao-he, SHAN Hong-hong, ZHANG Jian-fang. Two-stage riser FCC technologies [J]. *Petroleum Refinery Engineering*, 2005, 35(3): 28-33.
- (编辑 刘为清)