

文章编号:1673-5005(2006)02-0110-05

提升管反应器中催化裂化与热裂化反应的模拟

王 刚, 高金森, 徐春明, 冯 钰, 曾 海

(中国石油大学 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要:利用小型提升管催化裂化实验装置对工业提升管中的催化裂化和热裂化反应进行了实验模拟研究,考察了反应停留时间、反应温度和剂油比对催化裂化和热裂化反应的影响,在此基础上对催化裂化反应工艺条件进行了分析。结果表明,缩短反应停留时间和提高剂油比可有效抑制提升管反应器中热裂化反应的发生,提高轻质油收率;提高反应温度虽然可在一定程度上提高轻质油收率,但反应温度过高会使热裂化反应加剧,从而使产物分布变差;当采用高温、大剂油比操作时,缩短反应时间,尽量消除提升管反应后期的热裂化反应,是改善催化裂化产物分布的关键。

关键词:重油催化裂化; 提升管; 热裂化反应; 反应时间; 剂油比

中图分类号:TE 624.4

文献标识码:A

Simulating experiments on catalytic cracking and thermal cracking reactions in riser reactor

WANG Gang, GAO Jin-sen, XU Chun-ming, FENG Yu, ZENG Hai

(State Key Laboratory of Heavy Oil in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Thermal cracking and catalytic cracking reactions which occurred in riser reactors were studied using a pilot riser-type fluid catalytic cracking unit. The effects of residence time, reaction temperature and catalyst/oil ratio on thermal cracking and catalytic cracking reactions were also investigated in detail. Optimization on the operation conditions of residuum fluid catalytic cracking(RFCC) process with high-temperature, high catalyst/oil ratio and short residence time was carried out. The experimental results show that shortening residence time and increasing catalyst/oil ratio can decrease thermal cracking reactions in riser reactor and increase light oil yield. Properly high temperature in riser reactor can increase light oil yield, but too high temperature will lead to worse product distribution. Under the operation conditions of higher temperature and catalyst/oil ratio, shortening residence time to suppress undesirable thermal cracking is the key to obtain better product distribution in RFCC process.

Key words: residuum catalytic cracking; riser reactor; heat cracking reaction; reaction time; catalyst/oil ratio

重油催化裂化(RFCC)是炼油企业提高经济效益的关键技术,其工艺方面最突出的特点是采用高温、大剂油比操作^[1]。然而对于渣油加工,油气在提升管内停留时间过长,在提升管下游部位存在非理想的二次反应和热裂化反应等^[2]。重油催化裂化采用高温、大剂油比的操作工艺时,导致产物中干气和焦炭增加,轻质油收率下降,增大了反应设备和管线内结焦的可能性。笔者研究反应停留时间、反应温度和剂油比对提升管反应器中催化裂化和热裂

化反应的影响,并在此基础上,对高温、大剂油比催化裂化反应工艺条件进行优化。

1 热裂化与催化裂化反应的表征

从反应的机理来看,在催化裂化过程中,热裂化是在高温下按照自由基机理进行的,热裂化产物中含有大量的乙烯、甲烷和 α -烯烃,异构烃类较少,烯烃与烷烃之比也较少;而催化裂化反应是通过催化剂表面上的酸性活性中心作用以碳正离子机理进行

收稿日期:2005-10-28

基金项目:中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目(020801-01)

作者简介:王刚(1975-),男(汉族),河南平顶山人,博士研究生,从事重质油加工方面的研究。

的,催化裂化产物中 C_3 、 C_4 和异构烃类较多,烯烃含量较高。根据热裂化和催化裂化产物的不同特性,热裂化反应程度可采用 Mauleon 提出的“ $w(C_1 + C_2)/w(i-C_4)$ ”的比值 R 表示^[3,4],当 R 值小于 0.6 时,反应主要以催化裂化为主; R 在 0.6~1.2 表明催化裂化和热裂化反应均势; R 大于 1.2 时,反应以热裂化为主。

对于提升管中的催化裂化反应,可采用 Bland-ing 方程^[4,5],引入催化裂化综合反应速率常数来表征催化裂化反应的程度。由于反应在常压下进行,

可近似忽略压力对反应的影响,即

$$K_c = \frac{x}{100 - x} s_w$$

式中, x 为反应的转化率; s_w 为重时空速, s^{-1} ; K_c 为催化裂化综合反应速率常数。

2 实 验

2.1 原料油

实验采用华北常压渣油掺减压蜡油(按 3:2 混合)作为原料油,其主要性质见表 1。

表 1 原料油性质

密度(20 ℃)	运动粘度 $\gamma/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$		重金属含量 $c_m/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		质量分数 $w_1/\%$						
$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	80 ℃	100 ℃	V	Ni	C	H	N	S			
0.8986	25.21	14.49	0.3	7.0	86.27	13.20	0.22	0.25			
残炭质量 分数 $w_2/\%$	族组成质量分数 $w_3/\%$				馏程 $\theta/^\circ\text{C}$						
	饱和烃	芳香烃	胶质	沥青质	HK	5%	10%	30%	50%	70%	81.5%
4.01	68.7	18.9	12.4	<0.1	302	384	420	475	515	543	568

2.2 催化剂

实验采用中石油华北石化分公司提供的工业平

衡剂 TOM Centurion MAX FCC2 作为催化剂,其性质见表 2。

表 2 催化剂的性质

微反活性 A/%	化学组成 $w/\%$		金属含量 $c_m/(\mu g \cdot g^{-1})$				比表面 $S/(m^2 \cdot g^{-1})$	孔体积 $V/(mL \cdot g^{-1})$	堆积密度 $\rho/(g \cdot mL^{-1})$	粒径分布 $\varphi_L/\%$			
	Al_2O_3	Re_2O_3	Ni	V	Cu	Fe				0~20 μm	20~40 μm	40~80 μm	>80 μm
65	46.70	1.33	18248	446	22	0.59	94	0.024	0.88	1	15	51	33

2.3 实验装置

实验在高低并列式小型提升管催化裂化实验装置上进行,装置示意图见图 1。

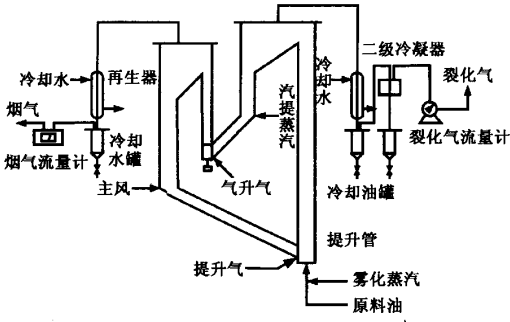


图 1 提升管催化裂化实验装置

由于该装置是电加热的,操作变量能够独立于热平衡,即反应温度、再生温度、催化剂的循环量(或剂油比)都可以独立改变。装置采用连续反应-再生循环模式,可以获得稳定的样品。原料喷嘴采用套管式简易喷嘴,油气、烟气与催化剂的快速分离通过陶瓷过滤器实现。油气经过三级冷凝,未凝气体经计量后采样、分析,计算出气体产率;烟气计量后

采样分析计算出焦炭产率。液体产物通过模拟蒸馏分析出汽油、柴油及重油含量,计算出各自产率。

2.4 实验方法

在小型提升管催化裂化实验装置上进行了 4 组实验。

(1)保持反应温度和剂油比不变,改变油气停留时间(0.9~3 s)来考察停留时间对热裂化、催化裂化的影响。

(2)保持剂油比和油气停留时间不变,改变反应温度(480~540℃)来考察反应温度对热裂化、催化裂化的影响。

(3)保持反应温度和停留时间不变,改变剂油比(7~15)来考察剂油比对热裂化、催化裂化的影响。

(4)通过对比实验,探索高温、大剂油比条件下最优的催化裂化反应工艺条件。

2.5 产物分析方法

利用模拟蒸馏法分析液体产物,分析仪器为 BF3420 气相色谱仪,分析方法为 ASTM D2887 标准,其中 $C_5 \sim 204℃$ 馏分为汽油,204~350℃ 馏分为柴油,大于 350℃ 馏分为重油。采用 HP6890 气

相色谱仪对裂化气中的烃类进行定量分析;采用外标法对裂化气中的 H_2 和 N_2 进行定量分析;采用 TCD 热导检测器定量测定烟气中的 CO_2 、 O_2 及 N_2 。

3 实验结果及其分析

3.1 停留时间对提升管中催化裂化和热裂化反应的影响

在反应温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 剂油比为 7 的条件下, 逐步缩短反应停留时间进行第 1 组实验, 结果见图 2 和图 3。

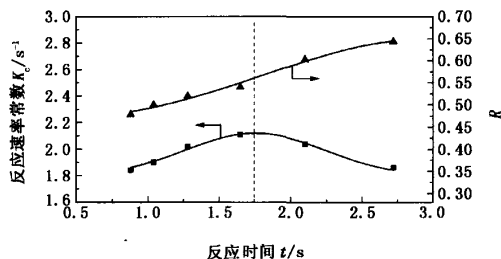


图 2 反应时间对催化裂化综合反应速率和热裂化反应的影响

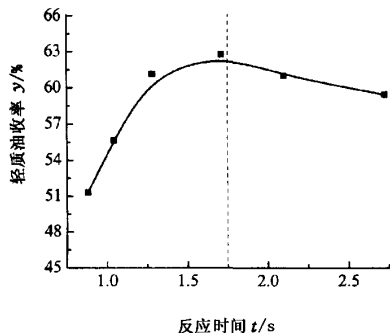


图 3 反应时间对轻质油收率的影响

由图 2 可知, 反应停留时间会对催化裂化综合反应速率常数产生较大影响。反应时间小于 1.75 s 时, 随着反应时间的延长, K_c 逐渐增大; 反应时间大于 1.75 s 时, 随着反应时间的延长, K_c 逐渐减少。这说明催化裂化综合反应速率常数随反应时间变化存在一个最优值, 反应时间太短时, 催化裂化反应转化率低, K_c 过小, 从而影响催化裂化反应深度; 过长反应时间 K_c 减小, 这是由于催化剂积炭失活后, 热(缩合)反应加剧造成的, 与之相对应的是图 3 所示的产物分布变差, 特别是轻质油收率, 随反应停留时间变化也存在一个最佳值, 与 K_c 有相似变化趋势。

图 2 中 R 值随反应停留时间的延长逐渐增加, 而且在反应时间大于 1.75 s 后其增加趋势有所加强, 当反应时间大于 2.2 s 后 R 大于 0.6 , 此时提升

管中反应由催化裂化占优势转变为催化裂化和热裂化反应均势。可见缩短油气反应停留时间能明显抑制热裂化反应的发生, 并且随反应停留时间的减少热裂化反应降低的幅度增大。

林世雄^[6]认为当以生产柴油、汽油为主要目标时, 提升管中的反应只需 2 s 左右的时间就已基本完成, 过长的反应时间使热裂化与二次裂化反应增多, 反而使目的产物收率下降。第 1 组实验在一定程度上证明了这一点。

3.2 反应温度对提升管中催化裂化和热裂化反应的影响

在反应时间为 1.75 s , 剂油比为 7 的条件下, 逐步提高反应温度进行第 2 组实验, 结果见图 4 和图 5。

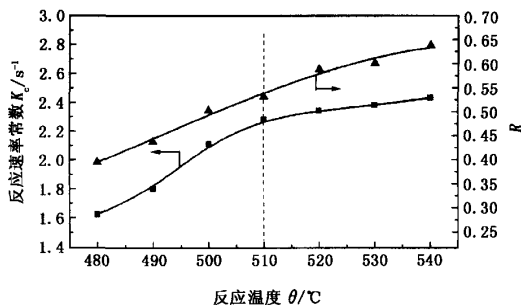


图 4 反应温度对催化裂化综合反应速率和热裂化反应的影响

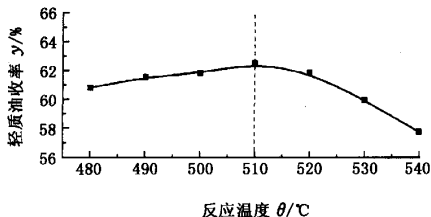


图 5 反应温度对轻质油收率的影响

从图 4 可以看出, 催化裂化综合速率常数 K_c 和 R 值均随反应温度增加而增加。其中, K_c 随反应温度升高的增加速率在 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右处出现转折点。 K_c 在反应温度低于 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的增加速率大于反应温度高于 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的增加速率, 这说明在其他操作参数一致时, 反应温度对催化裂化反应深度的影响在低温下更显著。同时, 当反应温度小于 $535\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 R 值小于 0.6 , 此时提升管中反应以催化裂化反应为主。这与美国、加拿大等国以 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右作为常规催化裂化高限温度有较好的对应关系。当反应温度大于 $535\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, R 值处于 $0.6\sim 1.2$, 说明此反应温度范围内提升管中催化裂化与热裂化共同作

用,热裂化随反应温度的升高而加剧。当反应温度大于 510 ℃ 后, R 值随温度升高而增加的速率开始大于 K_c 的增加速率,这是因为热裂化反应的活化能 (251.2 kJ/mol) 比催化裂化反应的活化能 (小于 62.8 kJ/mol)^[6] 大得多,因此其对温度的升高要敏感得多。

图 5 表明,当保持反应停留时间 1.75 s, 剂油比不变时,适当提高反应温度有助于轻质油收率的进一步提高,但轻质油收率也在 510 ℃ 左右处出现转折点。结合图 4 中 K_c 和 R 的变化趋势可知,反应温度过高会使提升管中的热裂化反应急剧,当热裂化反应的增长大于催化裂化反应的增长时,轻质油收率降低,催化裂化产物分布变差。

3.3 剂油比对提升管中催化裂化和热裂化反应的影响

在反应时间为 1.75 s, 反应温度为 500 ℃ 的条件下,改变剂油比进行第 3 组实验,结果见图 6 和图 7。

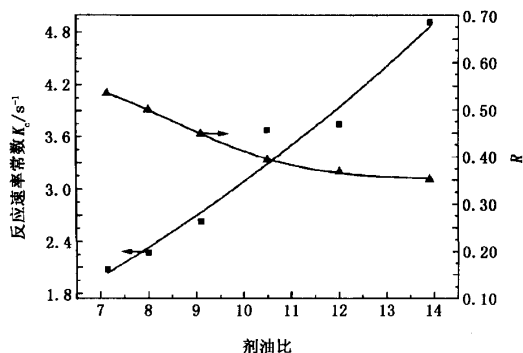


图 6 剂油比对催化裂化综合反应速率和热裂化反应的影响

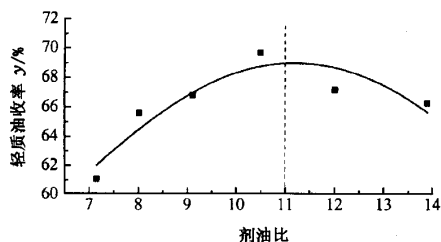


图 7 剂油比对轻质油收率的影响

由图 6 可知,随着剂油比的增加, K_c 逐渐增大, R 值逐渐减小。其原因是提高剂油比使提升管反应器中催化剂的平均活性相对增加,并且使得更多的油气大分子得以与大量的催化剂活性中心充分接触,发生催化裂化反应生成轻质油,因而能够较快促进催化裂化反应的深入进行,使催化裂化综合反应速率常数增大;同时随着剂油比增加,热裂化反应在

提升管反应器中占催化裂化反应的比例降低,其发生的程度下降,使催化裂化反应占绝对主导地位。

图 7 表明,在其他操作条件不变时,提高剂油比可营造一种有利于重油催化裂化、增加轻质油收率的良好反应环境。与图 3 中常规催化裂化反应条件 (反应温度为 500 ℃, 反应时间为 2.75 s, 剂油比为 7) 的轻质油收率相比,在反应温度为 500 ℃, 反应时间为 1.75 s, 剂油比为 11 的条件下轻质油收率可提高 9%。但是剂油比过高会促使轻质油加速二次裂化反应,反而使轻质油收率下降。因此剂油比对提高轻质油收率也存在着最优值。

3.4 高温、大剂油比催化裂化反应工艺条件的优化

从以上 3 组实验的结果可知,缩短反应停留时间和提高剂油比可有效减少提升管下游部位热裂化反应的发生,提高轻质油收率。然而在工业提升管装置上,由于热平衡的制约,提高剂油比势必会提高反应温度,因此需对高温、剂油比、停留时间进行适当分配。

在反应温度为 500 ℃, 剂油比为 7, 反应时间为 2.2~3 s 的条件下,进行常规催化裂化反应实验,实验结果见表 3。

参考工业装置热平衡与操作条件之间的关系,在前 3 组实验基础上,确定反应温度为 510~550 ℃, 剂油比大于 7, 反应时间小于 1.75 s, 进行短停留时间、高温、大剂油比催化裂化反应实验,结果如表 4 所示。

对比表 3 与表 4 可以看出,与常规催化裂化反应条件相比,在采用短停留时间、高温、大剂油比反应条件时,产物分布具有明显的改善。在反应温度不超过 530 ℃ 时,缩短停留时间、提高剂油比达到与常规反应条件相近的平均转化率 (82.35%), 干气产率和液化气收率降低, 轻质油收率平均提高 5.19%, 焦炭产率平均降低 1.42%。如果进一步提高反应温度使其大于 530 ℃ 和增大剂油比,缩短反应时间到 1 s 左右时,可大幅度提高转化率 (提高 10% 以上), 在高转化率下仍可获得好的产物分布。但高温导致热裂化反应的加剧使干气的产率有所上升, 大剂油比反应条件促使柴油加速二次裂化生成汽油与液化气, 柴油收率降幅较大, 液化气收率大幅度增加。

实验结果表明,在相近的转化率区域内,短停留时间、高温、大剂油比催化裂化反应条件下的轻质油选择性总高于常规反应条件下的轻质油选择性。如果进一步提高转化率,虽然短停留时间、高温、大剂

油比反应条件下的总液收率提高,焦炭产率也不大,但是轻质油的二次裂化反应增加,收率有所下降,从而使其选择性迅速降低。对比实验还进一步表明,在缩短反应时间的前提下,适当提高反应温度虽然使催化剂与油气初始接触时的热裂化反应增加,干

气产率有所增加,但是提升管下游部位的大部分热裂化反应却能够被消除掉,从而使总的热裂化反应程度 R 有所减少,如果配合大剂油比操作,更有力地促进催化裂化反应的深入进行,可在热裂化反应受到抑制的条件下获得较好的产物分布。

表 3 常规反应条件催化裂化反应实验结果

反应温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$	剂油比	反应时间 t/s	产物分布 $\varphi/\%$						转化率 $x/\%$	收率 $y/\%$	
			干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭		轻质油收率	液收率
500	7.0	2.20	1.42	21.42	51.21	9.29	9.65	7.01	81.06	60.50	81.92
		2.41	1.42	21.42	51.85	8.26	9.46	7.60	82.29	60.11	81.53
		2.82	1.43	21.69	52.18	7.23	9.28	8.19	83.49	59.41	81.12

表 4 短停留时间、高温、大剂油比催化裂化反应实验结果

反应温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$	剂油比	反应时间 t/s	产物分布 $\varphi/\%$						转化率 $x/\%$	收率 $y/\%$	
			干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭		轻质油收率	液收率
510	7.0	1.64	1.24	17.96	52.32	10.23	11.11	7.14	78.66	62.55	80.51
520	8.1	1.37	1.26	16.72	59.40	5.63	11.59	5.40	82.78	65.03	81.75
530	10.9	1.08	0.96	16.63	62.05	5.27	9.10	5.99	85.63	67.32	83.95
540	13.6	1.06	1.77	24.95	59.94	2.61	4.96	5.77	92.43	62.55	87.50
550	15.2	1.03	1.84	27.30	59.04	2.14	4.41	5.27	93.45	61.18	88.48

4 结 论

(1)缩短油气反应停留时间能明显抑制热裂化反应的发生,并且随停留时间的减小热裂化反应降低的幅度增大,但过短反应停留时间使催化裂化反应深度降低。

(2)适当提高反应温度有助于轻质油收率的提高,但反应温度过高会使提升管中的热裂化反应急剧,当热裂化反应的增长大于催化裂化反应的增长时,轻质油收率降低,产物分布变差。

(3)提高剂油比可营造有利于重油催化裂化、增加轻质油收率的良好反应环境,使热裂化反应发生的程度降低,但是剂油比过高会促使轻质油加速二次裂化反应,反而使轻质油收率下降。

(4)采用合理操作条件能够控制和调整催化裂化过程中的催化反应和热裂化反应。当进行高温、大剂油比操作时,缩短反应时间,尽量消除提升管反应后期的热裂化反应,是改善催化裂化产物分布的关键。

参考文献:

[1] 张立新.我国催化裂化技术的发展方向[J]. 炼油设

计, 2001,31(3):1-5.

ZHANG Li-xin. Developing trends of Chinese FCC technologies[J]. Petroleum Refinery Engineering (Chinese), 2001,31(3):1-5.

[2] 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. Study of on-line sampling in commercial riser[J]. Journal of the University of Petroleum, China(Edition of Natural Science), 1997,21(2):72-75.

[3] 肖先玉,卢松坚.CA-1 助气剂及裂化催化剂的优先使用[J]. 炼油设计, 1999,29(9):30-33.

XIAO Xian-yu, LU Song-jian. Optimized application of CA-1 LPG promoter and cracking catalyst[J]. Petroleum Refinery Engineering(Chinese), 1999,29(9):30-33.

[4] 陈俊武,曹汉昌.催化裂化工艺与工程[M]. 北京:中国石化出版社, 1995:141.

[5] BLANDING F H. Reaction rates in catalytic cracking of petroleum[J]. Ind Eng Chem, 1953,45(6):1 186-1 197.

[6] 林世雄. 石油炼制工程[M]. 北京:石油工业出版社, 2000:322-367.

(编辑 刘为清)