

研究论文

# 两段提升管重油催化裂化 ( I 型) 新工艺的初步研究

赵 威<sup>1,2</sup> 山红红<sup>1</sup> 张建芳<sup>1</sup> 杜 峰<sup>1</sup> 何长征<sup>1</sup> 张锁江<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 石油大学重质油加工国家重点实验室, 山东 东营 257061;

<sup>2</sup> 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

**摘 要** 针对目前催化裂化提升管反应器后半段催化剂性能严重下降以及产品分布不太合理的状况, 提出了采用两段提升管催化裂化新工艺技术取代常规的单段提升管催化裂化工艺技术. 该工艺的突出特征是催化剂接力、分段反应、大剂油比和短反应时间. 在对新工艺进行理论分析的基础上, 以大庆蜡油掺兑 65%渣油为原料, 采用 ZC-7300 催化剂, 在小型提升管催化裂化装置上进行了一系列实验, 考察两段提升管催化裂化 ( I 型) 新工艺的可行性和先进性. 实验结果表明: 与常规单段工艺相比, 在相近转化率下, 两段柴油产率提高 6~8 个百分点, 轻油产率提高 1~2 个百分点; 汽油烯烃含量减少, 辛烷值提高, 产品质量提高. 新工艺在提高柴油收率及改善产品分布和产品质量方面具有明显优势.

**关键词** 流化催化裂化 反应器 两段提升管 柴油收率 产品分布 产品质量

中图分类号 TQ 032

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2004) 06-0919-05

## FCC REACTION FOR HEAVY OIL WITH TSRFCC- I TECHNOLOGY

ZHAO Wei<sup>1,2</sup>, SHAN Honghong<sup>1</sup>, ZHANG Jianfang<sup>1</sup>, DU Feng<sup>1</sup>, HE Changzheng<sup>1</sup> and ZHANG Suojiang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong, China;

<sup>2</sup> Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** In this paper, the two-stage riser fluidized catalytic cracking technology (TSRFCC) is proposed aiming at improving the performance and overcoming the disadvantages of the ordinary one-stage riser FCC technology (OSRFCC). The distinct features of TSRFCC are attributed to catalyst relay and sub-section reaction. Daqing VGO mixed by 65% VR as feedstock and ZC-7300 catalyst were used to test the feasibility and superiority of the TSRFCC technology. A series of experiments were carried out in a pilot unit. By analyzing the abundant experimental data, the following conclusions can be reached: compared to OSRFCC technology, in the condition of similar conversion of heavy oil feedstock, TSRFCC can increase diesel oil yield by 6—8 percentage point, and light oil yield by 1—2 percentage point. Gasoline octane number also increases. TSRFCC shows the great potential and superiority in increasing diesel oil yield and improving product distribution and quality.

**Keywords** fluidized catalytic cracking, reactor, two-stage riser, diesel yield, product distribution, product quality

### 引 言

随着石油开采进入中后期, 原油重质化和劣质

化问题日益严重, 而不断严格的环保标准又对汽油和柴油质量提出了更高的要求. 因此, 在提高重油转化率的同时, 改善产品质量和产品分布成为重油

催化裂化技术发展的主要方向,也是现有催化裂化工艺技术面临的重大挑战。

近几年,流化催化裂化(fluidized catalytic cracking, FCC)技术不断进行升级和结构调整,围绕掺炼渣油在工艺和设备方面进行了大量研究.工艺方面有毫秒催化裂化工艺<sup>[1]</sup>、下行式提升管反应器<sup>[2]</sup>、双提升管工艺<sup>[3]</sup>以及两段提升管工艺<sup>[4,5]</sup>等.设备方面有新型进料雾化喷嘴<sup>[6]</sup>、提升管末端快速分离器<sup>[7]</sup>、催化剂高效再生器等.此外,还有进料乳化、干气预提升、终止剂、多段汽提、混合温度控制等新技术.但应指出这些研究大多集中在反应前后和反应器外部改进,而对反应过程及反应工艺的研究则很有限,如毫秒催化裂化技术和下行式提升管反应器等离工业化应用还比较远.

提升管反应器是目前催化裂化装置普遍采用的一种反应器.研究表明现有提升管反应器后半段催化剂活性和选择性严重下降<sup>[8]</sup>,中间产物易发生过裂化,严重影响后半段裂化反应的效率和产品性能.针对现有催化裂化提升管反应器的缺点,张建芳等<sup>[4,5]</sup>提出两段提升管(two stage riser, TSR)催化裂化新技术(TSRFCC),即将现行的提升管分为两段,油气和催化剂在第二段提升管内反应至一定程度后分离;结焦催化剂在分离后进入再生器内再生,油气则连续进入第二段提升管与再生好的催化剂接触并继续反应,实现催化性能的接力.该技术的优点在于有效地抑制了不利的二次反应,提高了催化剂的平均活性和选择性.但该研究仍以多产汽油为主要目的<sup>[5]</sup>,从市场需求来看柴油供应不足<sup>[9]</sup>,如何提高柴汽比则是一个非常重要的课题.本研究提出采用两段提升管-段间抽出新工艺(两段 I 型 TSRFCC-I)取代常规的单段提升管催化裂化工艺,以实现提高柴油收率和改善产品质量的目的.

## 1 两段提升管催化裂化技术的基本原理

TSRFCC 新技术的基本原理是用两段提升管取代目前的单段提升管(one stage riser, OSR),且段间更换催化剂,构成两路循环的新的反应-再生系统,如图 1 所示.若段间抽出柴油,即为 TSRFCC-I 型技术,其中段间的分离设施可以是一个新增的分馏塔,也可以就是 FCC 装置的分馏塔.

在工业 FCC 装置中,提升管反应器内油气的

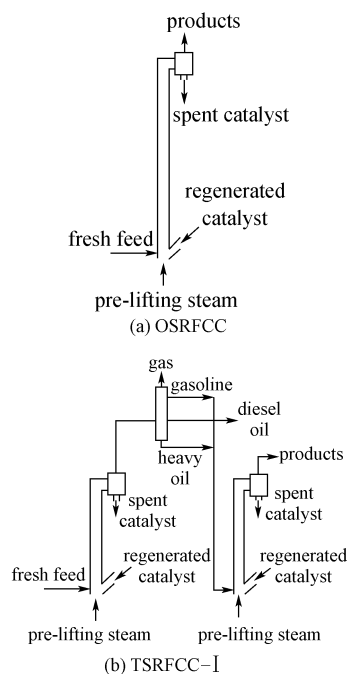


Fig. 1 Comparison between OSRFCC and new TSRFCC-I

平均线速在  $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  以上,催化剂密度在  $30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  左右,因此可以近似地看作为活塞流反应器(piston fluid reactor, PFR).对活塞流反应器,反应器体积( $V$ )、转化率( $x$ )、进料初始摩尔流率( $F_0$ )、反应速率( $-r$ )之间的关系为

$$\frac{V}{F_0} = \int_0^{x_f} \frac{dx}{-r} \quad (1)$$

两个活塞流反应器串联时,则

$$V = V_1 + V_2 = F_0 \left( \int_0^{x_1} \frac{dx}{-r} + \int_{x_1}^{x_f} \frac{dx}{-r} \right) = F_0 \int_0^{x_f} \frac{dx}{-r} \quad (2)$$

$$(-r) = kpa$$

式中  $-r$  为瞬时表观反应速率,  $k$  为速率常数,  $x_1$ 、 $x_f$  分别为第一段出口和最终转化率,  $p$  为油气分压,  $a$  为催化剂瞬时活性.

式(2)表明,两个活塞流反应器串联时,如果不在两段之间施加任何能引起反应条件变化的措施(包括催化剂),则第一段末端的反应速率与第二段起始时的反应速率是衔接的(相等的),串联操作对反应过程没有任何影响,即用两个总体积与原体积相等的反应器串联,最终转化率与原来一个活塞流反应器所能达到的转化率是相同的.但在两段串联的段间更换催化剂时,情况就完全不同.如上所述,在 TSRFCC 中,两段之间用新再生剂替换已经结焦的催化剂.假定再生剂初始活性为  $a_0$ ,由于反应使催化剂积炭而活性下降,比如在第一段

Table 1 Property of Daqing feedstock

Density(20℃) /g · ml <sup>-1</sup>	Group components/%(mass)				Element components			
	Saturated hydrocarbon	Aromatic hydrocarbon	Resin	Asphaltene	H	C	N	S
0.9205	52.37	30.08	17.47	0.076	12.67	85.91	0.31	0.16
Carbon residue/%(mass)	Metal content/μg · g <sup>-1</sup>				Distillation range/℃			
	Fe	Ni	Cu	V	0	10%	20%	30%
4.62	2.52	4.90	—	0.095	331	467	491	518

末端催化剂活性为  $a_1$ , 反应速率为  $(-r_1) = kpa_1$ ; 第二段开始端, 由于更换为再生剂, 活性仍为  $a_0$ , 反应速率为  $(-r_2) = kpa_0$ . 显然,  $(-r_2) > (-r_1)$ , 这意味着第二段提升管是在又一个较高的反应速率下开始反应的, 因此, 在其他条件相同时, 由于更换了催化剂, 所获得的最终转化率必定比单段得到的转化率高。

研究表明, 催化剂上积炭使活性和选择性同时下降<sup>[10]</sup>, 所以可以预测, 串联两段的产品分布一定优于目前单段提升管反应器的产品分布。

根据 Weekman 三集总动力学模型推导得出的适合于 TSRFCC 的动力学模型已在有关文献中发表<sup>[11]</sup>, 同样可以看出 TSRFCC 技术能够提高转化率、改善产品分布和增加汽油产率。

在 TSRFCC-I 新工艺中, 一方面充分利用了催化剂的性能接力, 保证反应油气在两段都能接触到新鲜再生催化剂; 另一方面最大限度地提取了一段反应生成的柴油, 避免了这部分柴油在第二段发生过裂化, 提高了柴油产率; 同时, 柴油的段间采出有利于重油在第二段发生裂化多产轻油。

## 2 实验部分

### 2.1 原料和催化剂

原料为大庆重油 (减渣: 减四: 减三=65: 10: 25), 主要性质参数见表 1. 催化剂 (ZC-7300) 取自石油大学胜华炼油厂 FCC 工业装置, 微反活性为 60.

### 2.2 实验装置和实验条件

催化裂化反应在自行设计制作的小型两段提升管 FCC 实验装置上进行<sup>[4]</sup>, 反应器为提升管反应器, 在实验条件下可以近似地认为是平推流反应器 (PFR), 主要的反应条件为: 反应温度 490 ~ 520℃, 剂油比 C/O 为 6, 反应时间 1.5 ~ 2.1 s.

## 3 实验结果与讨论

石油馏分的催化裂化反应是较复杂的化学反

应, 除了主反应——大分子裂化为较小分子的裂化反应之外, 还发生其他各种化学反应. 当原料一定时, 其他操作条件, 如反应温度、C/O、反应油气在提升管反应器中的停留时间、反应器内的流化状态等, 均对反应结果有重要影响。

以下实验结果是 TSRFCC-I 和 OSRFCC 两种不同工艺中最佳反应结果的比较, 可以不考虑反应条件的具体影响。

### 3.1 产品分布

表 2 为两种不同工艺的产品分布数据. 在高转化率下, TSRFCC-I 与 OSRFCC 相比, 干气产率下降 2 个百分点, 柴油增加 6 ~ 7 个百分点, 尽管汽油有所下降, 但轻油收率仍提高 1.5 ~ 2 个百分点, 液体产品收率差别不大, 除焦炭产率增加 1 ~ 2 个百分点以外, 产品分布得到明显改善。

Table 2 Product distribution of OSRFCC and TSRFCC-I

Product distribution /(% (mass))	OSRFCC1	OSRFCC2	TSRFCC1	TSRFCC2
dry gas	4.46	4.56	2.41	2.83
LPG	19.72	17.84	17.73	18.27
gasoline	50.07	50.47	45.11	44.86
diesel	15.15	14.13	23.44	21.87
heavy oil	4.41	5.84	3.24	3.75
light oil	65.22	64.6	68.55	66.73
coke	6.38	7.30	8.17	8.57
liquid product yield <sup>①</sup>	84.94	82.44	86.28	85
conversion <sup>②</sup>	95.59	94.16	96.76	96.25

① liquid product yield=LPG+gasoline+diesel.

② conversion=(100-heavy oil)%.

干气主要是由热裂化产生, 遵循自由基反应机理. 在 OSR 反应后期, 由于催化剂结焦覆盖了活性中心, 油气分子无法接触到酸中心进行催化裂化反应, 在高温环境下热裂化反应急剧增加, 干气产率迅速上升. 在 TSRFCC 工艺中, 第一段反应油

气与结焦的催化剂分离后,在第二段中与再生好的催化剂接触,此时催化剂活性中心易于接近,有效地降低了热裂化反应的比例,从而抑制干气的生成。

OSRFCC 汽油收率高于 TSRFCC-I 是因为在 TSRFCC-I 工艺中,第一段生成的柴油在段间被移走,减少了直接生成汽油组分的原料来源;第一段生成的汽油又继续进入第二段进行反应,柴油的抽出使得汽油组分的油气分压相对 OSRFCC 工艺有所增加,有更多的机会接触催化剂。虽然第二段中催化剂活性中心可接近性强,重油大分子可以裂化生成部分汽油,但仍不能抵消其损失的量,造成总的结果低于 OSRFCC。

在相同转化率下,TSRFCC-I 柴油收率比 OSRFCC 普遍高 6~8 个百分点。这是由于在段间采取了保护措施,将第一段生成的柴油馏分抽出,使其不再参与第二段提升管中的反应,并与第二段反应生成的柴油馏分混合作为最终产品。这一措施减少了柴油在第二段的裂化损失,最大限度地保留了柴油组分;同时,第二段活性高、选择性好的再生催化剂使重油有更多的机会接触活性中心,进而反应生成柴油组分,而此时由于柴油组分积累较少,其裂化速率小于生成速率。这两方面的综合作用效果使得 TSRFCC-I 在增产柴油、提高柴汽比方面表现出较大的吸引力,能够更好地满足目前油品市场需求及消费结构调整的趋势,这是 TSRFCC-I 工艺最突出的优点。

至于 TSRFCC-I 中较高的焦炭产率,本文认为主要是由小型实验装置造成的。在进行 TSRFCC-I 的实验中,结焦催化剂经过了两次汽提,而实验装置的汽提效果有限,催化剂上吸附的油气没有被汽提完全,而作为焦炭烧去,致使焦炭产率较 OSRFCC 有所提高。在工业装置上这种情况会得到明显改善。

要充分发挥 TSRFCC 的优势,必须在两段之间有一个最佳的转化率分配。若第一段的转化率过低,第一段的催化剂就没有充分发挥作用,大部分反应需在第二段进行,势必造成第二段的产品分布恶化,如同单段工艺;若第一段的转化率过高,在催化剂已经明显失活、生成轻油的二次反应明显、产品分布有所变坏的情况下,再继续二段的反应,使得第一段的不良结果无法挽回,第二段不能充分发挥作用,也会使得总的产品分布变坏。因此,只

有当选择第一段反应的轻油收率在较高处、催化剂的性能开始明显变差时作为两段间的切割点,才能充分发挥两段的催化作用,第二段反应以第一段剩余的重组分的裂化为主,最终得到高的原料转化深度及好的产品分布,即高的轻质产品收率。

### 3.2 产品质量

3.2.1 液化气 通过对表 3 中液化气组成进行分析发现,OSRFCC 液化气中  $C_3$  和  $C_4$  烯烃所占的比例在 81% 以下,而 TSRFCC-I 平均在 85% 以上,该含量和转化深度关系不大。低碳烯烃是重要的化工原料,市场需求很大,利用 TSRFCC-I 技术在多产柴油的同时,液化气中低碳烯烃含量有所增加,这有很大的吸引力。

Table 3  $C_3$  and  $C_4$  olefin content in LPG/%(mass)

Olefin	OSRFCC1	OSRFCC2	TSRFCC1	TSRFCC2
$C_3$	33.56	34.56	40.15	37.70
$C_4$	47.27	40.83	47.23	47.49
total olefin	80.84	75.39	87.38	85.20

3.2.2 汽油 大庆原料中饱和烃含量较高,原料与催化剂接触后发生催化裂化反应,倾向于生成较小分子的烯烃,造成汽油烯烃含量较高,这是加工石蜡基原油生产出的汽油烯烃含量不合格的主要原因。

表 4 列出了单段和两段反应得到的汽油烃组成数据。OSRFCC1 和 OSRFCC2 分别是与 TSRFCC1 和 TSRFCC2 两段反应相对应的第一段反应试验,OSRFCC3 为相近转化率下与 TSRFCC1 和 TSRFCC2 对比的单段试验。经过第二段的反应,重油接近全部转化,虽然生成部分富含烯烃的汽油,但总的汽油中烯烃含量明显下降,其中正构烷烃和环烷烃含量变化不大,异构烷烃和芳烃含量增加较多。研究表明,氢转移反应对催化剂活性依赖较强。在 TSRFCC 工艺中,第二段使用再生催化剂,为氢转移反应、同时也为异构化芳构化等反应提供了机会,使烯烃发生这些反应变得容易。分段操作,剂油比增加,可利用的活性中心增多,使烯烃的吸附和反应概率增加,最终汽油中的烯烃发生了上述各反应,分别转化为芳烃和异构烷烃。虽然汽油中烯烃含量减少了,但增加的芳烃和异构烷烃对辛烷值的贡献超过了烯烃,总的结果使汽油辛烷值反而有所增加。

Table 4 Composition of gasoline produced by OSRFCC and TSRFFC-I

Items	OSRFCC1	TSRFCC1	OSRFCC2	TSRFCC2	OSRFCC3
conversion/%(mass)	80	96.56	76.27	96.75	95.78
<i>n</i> -paraffin	5.58	5.40	5.36	5.42	5.11
<i>i</i> -paraffin	23.65	28.12	25.79	29.90	24.00
naphthene	7.79	8.07	8.00	7.65	6.34
aromatic	18.86	25.45	16.82	18.75	19.02
olefin	44.31	33.13	44.09	38.29	45.47
RON	90.9	94.2	90.9	93.2	93.2
MON	78.0	80.8	78	80.0	80.0
anti-knock index	84.4	87.5	84.4	86.6	86.6

## 4 结 论

针对现有提升管反应器后半段催化剂性能严重下降以及产品分布不太合理的状况, 本文提出采用 TSRFCC-I 新工艺. 通过与 OSRFCC 工艺加工大庆重油进行比较, 得出以下结论:

(1) 相近转化率下与 OSRFCC 比较, TSRFCC 的干气产率降低, 柴油产率高出 6~8 个百分点, 轻油高出 1~2 个百分点, 该工艺在多产柴油、提高柴汽比方面具有较大优势;

(2) 相近转化率下与 OSRFCC 比较, TSRFCC 的液化气收率相差不大, 但低碳烯烃含量较高; 汽油的烯烃含量减少, 辛烷值有所提高, 轻质产品的质量得到明显改善.

## References

- 1 Chang T. Louisiana Refinery Revamp Takes Advantage of Heavy Sour Margins. *Oil & Gas J.*, 1998, **96** (45): 68—72
- 2 Deng Rensheng (邓任生), Liu Tengfei (刘腾飞), Wei Fei (魏飞), Jin Yong (金涌). Composition of the Process in Riser and Downer Reactors. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2001, **17** (3): 238—243
- 3 Tang Haitao (汤海涛). Research and Development of Flexible Multi-functional FCC Process. *Petroleum Refinery Engineering*, 2001, **31** (6): 8—10

- 4 Zhang Jianfang (张建芳), Shan Honghong (山红红), Li Zheng (李正), Niu Genlin (钮根林), Sun Yudong (孙昱东). Development of Two-staged Riser FCC Technology (I) The Reactor of Two-staged Riser in Series. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Process Section)*, 2000, **16** (5): 66—69
- 5 Li Zheng (李正), Zhang Jianfang (张建芳), Shan Honghong (山红红), Han Zhongxiang (韩忠祥), Du Feng (杜峰). Development of Two-stage Riser FCC Technology (II) Increase of the Light Product Yield and Decrease of the Olefins Content in Gasoline. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Process Section)*, 2001, **17** (5): 26—29
- 6 Lai Zhouping (赖周平). High-efficiency Feed Nozzle for RFCC Unit. *Petrochemical Equipment Technology*, 1996, **17** (5): 15—18
- 7 Cao Zhanyou (曹占友). Vortex Type Fast Separation System at FCCU Riser Outlet. *Petroleum Refinery Engineering*, 1999, **28** (3): 14—18
- 8 Chen Junwu (陈俊武), Cao Hanchang (曹汉昌). Catalytic Cracking Technology and Engineering. Beijing: SINOPEC Press, 1991
- 9 Li Xiangyu (李翔毓). Market Analysis and Forecast to Diesel. *Shanghai Chemical Industry*, 2001 (1): 31—34
- 10 Shan Honghong (山红红), Zhang Jianfang (张建芳), Duan Aijun (段爱军), Wang Zhenjun (王振军), Niu Genlin (钮根林). Study on Two-stage Riser FCC Technique. *Journal of the University of Petroleum (China)*, 1997, **21** (4): 55—57
- 11 Weekman Jr V W. Kinetics and Dynamics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed-bed Reactor. *IEC Process Design Development*, 1969, **8** (3): 385—391