

催化裂化油浆悬浮床加氢裂化工艺优化

戴鑫*

(陕西延长石油(集团)有限责任公司碳氢高效利用技术研究中心,陕西 西安 710075)

摘要:以催化裂化油浆为原料,在高压釜中进行悬浮床加氢裂化实验模拟,考察了反应温度、催化剂浓度和初始氢气压力对反应效果的影响。在单因素实验考察的基础上,采用响应曲面法研究反应条件对石脑油和柴油总收率的影响,拟合回归方程并求解得到最优反应条件。结果表明,优化的催化裂化油浆悬浮床加氢裂化反应条件为:反应温度 447.7℃、催化剂浓度 146.38 μg/g、初始氢气压力 9.63 MPa。在此条件下回归方程和验证实验得到的石脑油和柴油总收率分别为 42.53% 和 42.87%。

关键词:催化裂化油浆;悬浮床;加氢裂化;响应曲面法

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)05-0168-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.038

Processing optimization of hydrocracking FCC slurry in slurry bed

DAI Xin*

(Hydrocarbon High-efficiency Utilization Technology Research Center,
Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: The simulation hydrocracking experiment of FCC slurry is conducted in a magnetic-stirred autoclave to simulate the situation in real slurry-bed and the influences of reaction temperature, catalyst concentration and initial hydrogen pressure are investigated. Based on single factor experiments, the influence of reaction conditions on the total yield of naphtha and diesel is studied by response surface methodology. The optimal reaction conditions are obtained by fitting regression equation. The optimal reaction conditions for hydrocracking FCC slurry in a slurry bed are as follows: reaction temperature is at 447.7℃, catalyst concentration is 146.38 μg·g⁻¹ and the initial pressure of hydrogen is 9.63 MPa. The total yield of naphtha and diesel oil is 42.53% by regression equation and 42.87% by verification experiment under these optimal conditions.

Key words: FCC slurry; slurry bed; hydrocracking; response surface method

随着原油的劣质化和重质化,重油催化裂化装置的加工负荷增加、催化剂失活周期缩短、催化剂再生器能耗增加,影响装置的平稳运行^[1]。由此,不得不在现有的工艺上减少回炼比,增加催化裂化油浆(简称 FCC 油浆,下同)的外甩量。提高外甩 FCC 油浆的资源利用率是改善重油催化裂化装置经济效益的重要手段之一。由于 FCC 油浆中稠环芳烃含量高,采用固定床加氢技术很难对其加氢改质。炼厂通常选用溶剂脱沥青的方式对 FCC 油浆进行预处理,得到的抽提油经过固定床加氢改质生产燃料油。但是,脱沥青技术只能获取 FCC 油浆中的饱和分,大部分芳烃仍不能得到资源利用^[2-3]。利用 FCC 油浆制备高附加值材料也是研究热点,但 FCC 油浆含有的固体杂质对其工业应用提出难题^[4-5]。渣油悬浮床加氢裂化技术具有原料适用性强、轻质油品收率高、催化剂利用率高等特点,是一种非常有潜力的渣油轻质化技术,利用渣油悬浮床加氢裂化技术实现 FCC 油浆的轻质化具有很强的可行性。

目前,研究人员对 FCC 油浆在悬浮床技术中的应用主要集中在以 FCC 油浆作为原料油的煤油共炼领域中^[6-7],尚未有对纯 FCC 油浆的悬浮床加氢裂化系统地展开工艺研究。

笔者在高压釜中进行 FCC 油浆的悬浮床加氢裂化实验,以石脑油和柴油总收率作为 FCC 油浆的轻质化考察指标(记为轻油收率,下同)。利用单因素法和响应曲面法(response surface methodology, RSM)系统地考察了各因素对 FCC 油浆悬浮床加氢裂化水平的影响,得到一套适宜的工艺条件,为 FCC 油浆的悬浮床中试放大研究提供基础数据。

1 实验过程

1.1 原料及药品

选用黄岛炼化催化裂化装置外甩的 FCC 油浆作为反应原料,主要性质见表 1。由表 1 可知,原料的密度大于 1.0、杂原子含量高、固体杂质含量高、 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 摩尔比低,属于重劣质油。

表1 黄岛裂化催化裂化油浆性质及组成

| 项目 | 密度(20℃)/ (g·cm ⁻³) | 黏度(100℃)/ (mm ² ·s ⁻¹) | 残炭质量 分数/% | 四组分(质量分数)/% | | | | 元素分析(质量分数)/% | | | |
|-------|-----------------------------------|--|--------------|-------------|------|-----|-----|--------------|------|------|------|
| | | | | 饱和分 | 芳香分 | 胶质 | 沥青质 | C | H | S | N |
| FCC油浆 | 1.0936 | 12.41 | 4.85 | 12.6 | 84.3 | 2.1 | 0.2 | 88.38 | 7.34 | 3.96 | 0.25 |

实验所用的催化剂为实验室自主开发的悬浮床Mo基催化剂;使用的正庚烷、甲苯等药品均为分析纯。

1.2 高压釜模拟实验

称取一定质量 FCC 油浆和催化剂混合后移入高压釜中。将高压釜密封,用氢气吹扫3次置换高压釜内空气,再次充入氢气直至反应所需的压力。加热升温至反应所需温度,反应过程中应控制反应温度偏差不得超过1℃。反应60 min后停止反应,将高压釜内温度降至室温以结束反应。收集反应后液体产物,经过常减压蒸馏切出石脑油馏分(<180℃)、柴油馏分(180~360℃)、尾油(>360℃),从尾油组分中分离得到焦炭。各馏分油、气体及焦炭收率按照下式计算:

$$\text{馏分油收率} = (\text{馏分油质量} \div \text{原料油质量}) \times 100\%$$

$$\text{气体收率} = 1 - \text{各馏分油总收率}$$

$$\text{焦炭收率} = (\text{焦炭质量} \div \text{原料油质量}) \times 100\%$$

1.3 单因素实验考察

在进行响应面分析之前,应先通过单因素实验来选择实验因素与水平^[8]。按照1.2所述的实验方法,结合渣油悬浮床加氢裂化反应工艺条件特点,分

别考察了不同反应温度、催化剂浓度、初始氢气压力对 FCC 油浆悬浮床加氢裂化反应的影响。

1.4 相应曲面设计

响应曲面法是一种寻求实验最优条件的分析方法,在结合数学方法和统计学方法基础上,综合分析各因素对响应值的影响,拟合得到响应的回归方程,预测最优条件和最优响应值,现在生物、医学、化工、制药等领域得到了广泛应用^[9-16]。根据中心组合设计实验(box-behnken design, BBD)原理,对反应温度、催化剂浓度和初始氢气压力三因素进行编码换算,根据中心组合实验设计原理进行相应面优化实验。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

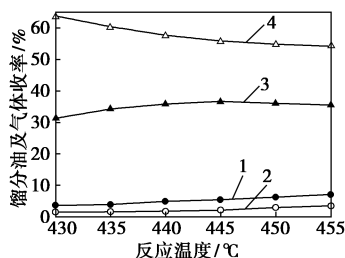
2.1.1 反应温度

在催化剂浓度为120 μg/g(以金属总质量计算,下同)、初始氢气压力为8 MPa、搅拌速度为800 r/min、反应时间为60 min的条件下,反应温度对 FCC 油浆加氢产物分布的影响如图1所示。

(上接第167页)

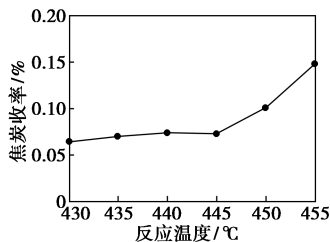
- [7] 程聪.高级氧化法处理难降解有机废水的研究[D].武汉:武汉纺织大学环境工程学院,2013.
- [8] 贾瑞平,陈烨璞.臭氧联合氧化技术在污水处理方面的新进展[J].工业水处理,2007,27(5):4-9.
- [9] 姚宏,马放,李圭白,等.臭氧-生物活性炭工艺深度处理石化废水[J].中国给水排水,2003,19(6):39-41.
- [10] 丁岩,吴昌永,周岳溪,等.O₃/BAF和BAF/O₃工艺处理石化二级出水的比较[J].中国给水排水,2015,(23):32-36.
- [11] 李文锦.石化废水中特征污染物的固相萃取-GC/MS法测定研究[D].邯郸:河北工程大学城市建设学院,2013.
- [12] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [13] Sonntag C V, Gunten U V. Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: From basic principles to applications[M]. IWA,2012.
- [14] Wei C, Zhang F, Hu Y, et al. Ozonation in water treatment: The generation, basic properties of ozone and its practical application[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2016, 33(1):1-42.

- [15] Wang S, Ma J, Liu B, et al. Degradation characteristics of secondary effluent of domestic wastewater by combined process of ozonation and biofiltration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(1):109-114.
- [16] Park J H. Spectroscopic characterization of dissolved organic matter and its interactions with metals in surface waters using size exclusion chromatography[J]. Chemosphere, 2009, 77(4):485.
- [17] Riebel A H, Erickson R E, Abshire C J, et al. Ozonation of carbon-nitrogen double bonds. I. nucleophilic attack of ozone 1[J]. Journal of the American Chemical Society, 1960, 82(7):1907-1914.
- [18] 马琨,王磊,王旭东,等.膜结构和DOM相对分子质量分布对城市二级出水超滤过程的影响[J].水处理技术,2011,37(11):88-91.
- [19] Mišik M, Knasmueller S, Ferk F, et al. Impact of ozonation on the genotoxic activity of tertiary treated municipal wastewater[J]. Water Research, 2011, 45(12):3681-3691.
- [20] Wu C, Gao Z, Zhou Y, et al. Treatment of secondary effluent from a petrochemical wastewater treatment plant by ozonation-biological aerated filter[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015, 90(3):543-549. ■



1—气体收率;2—石脑油收率;3—柴油收率;4—尾油收率

(a) 各馏分油及气体收率



(b) 焦炭收率

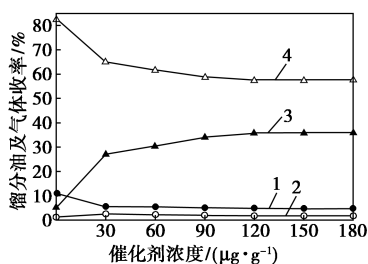
图 1 反应温度对液相产物收率的影响

从图 1 可以看出,随着反应温度的增加,产物中柴油收率逐渐增加,尾油收率逐渐减少,焦炭收率增加,气体和石脑油收率小幅度增加。从 FCC 油浆的组成分布可知,油浆中的芳香分占总化学组成的 84.3%,而饱和分、胶质和沥青质含量很少。结合悬浮床加氢裂化反应机理,可以推测 FCC 油浆在反应过程中主要发生多环芳烃加氢饱和反应,对应的产物主要为柴油。而热裂化反应和热缩和反应为副反应,产物中气体和焦炭收率较少。研究表明^[17],对于多环芳烃的加氢饱和反应,温度较低时,多环芳烃加氢反应速率较低,随着温度的升高,反应速率增加,对应柴油收率增加。继续升高反应温度,反应放热的多环芳烃加氢反应受到热力学因素影响,加氢反应受到抑制,柴油收率趋于稳定。因此,FCC 油浆悬浮床加氢裂化反应适宜的反应温度为 440~450℃。

2.1.2 催化剂浓度

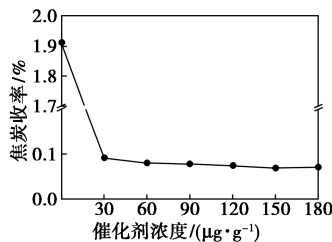
在反应温度为 440℃、初始氢气压力为 8 MPa、搅拌速度为 800 r/min、反应时间为 60 min 的条件下,催化剂浓度对 FCC 油浆加氢产物分布的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,不添加催化剂时,反应产物中气体、石脑油和柴油收率较低,随着反应体系中催化剂浓度的增大,体系中提供的加氢活性位点增多,多环芳烃加氢反应深度增加,柴油收率逐渐增加。根据悬浮床反应机理,催化剂促进了氢自由基的产生,可以抑制热裂化反应和热缩合反应,因此随着催化



1—气体收率;2—石脑油收率;3—柴油收率;4—尾油收率

(a)



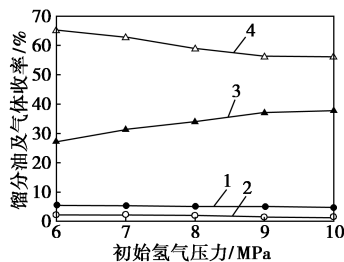
(b)

图 2 催化剂浓度对液相产物收率的影响

剂浓度的增加,产物中的气体和焦炭收率减少。当催化剂浓度增加到 150 μg/g 时,柴油收率增加幅度平缓,说明此时催化剂在反应体系中达到饱和。因此,FCC 油浆悬浮床加氢裂化反应适宜的催化剂浓度范围为 90~150 μg/g。

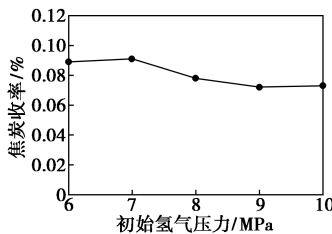
2.1.3 初始氢气压力

在反应温度为 440℃、催化剂浓度为 90 μg/g、搅拌速度为 800 r/min、反应时间为 60 min 的条件下,初始氢气压力对 FCC 油浆加氢产物分布的影响如图 3 所示。



1—气体收率;2—石脑油收率;3—柴油收率;4—尾油收率

(a)



(b)

图 3 初始氢气压力对液相产物收率的影响

从图 3 可以看出,随着反应压力的增加,气体、

石脑油和焦炭收率减少,说明提高氢气压力能够抑制热裂化和热缩合反应。多环芳烃加氢反应随着氢气压力的增加而加深,对应产品中柴油收率增加。说明提高氢气压力对 FCC 油浆轻质化具有促进作用。当初始氢气压力为 10 MPa 时,柴油收率趋于平稳。因此,FCC 油浆悬浮床加氢裂化反应适宜的初始氢气压力范围为 8~10 MPa。

通过对反应温度、催化剂浓度和氢气压力 3 个因素影响规律的考察和分析,可知 3 个影响因素通过改变芳烃加氢反应、热裂化和热缩和反应强度,来影响 FCC 油浆反应产物的分布情况,为进一步了解和优化反应工艺,采用相应曲面分析法对工艺条件进行优化考察。

2.2 相应曲面分析

2.2.1 相应曲面实验设计

在单因素反应性能考察的基础上,根据中心组合实验设计原理进行相应面优化实验。实验因素与水平设计见表 2。

表 2 实验因素与水平设计表

| 编码值 | 反应温度/℃ | 催化剂浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 氢气压力/MPa |
|-----|--------|---|----------|
| | A | B | C |
| -1 | 440 | 90 | 8 |
| 0 | 445 | 120 | 9 |
| 1 | 450 | 150 | 10 |

2.2.2 相应曲面分析结果

响应曲面分析方案及实验结果见表 3,回归模型显著性检验结果见表 4。其中,实验包括中心实验和析因实验。利用 Expert Design 软件对表 6 中的数据进行回归拟合,得到的拟合方程为:

$$R = 41.44 + 0.67A + 0.93B + 1.58C + 2.5 \times 10^{-3}AB - 0.15AC + 0.03BC - 0.54A^2 - 0.54B^2 - 1.20C^2$$

由表 4 可以看得出来,用上述回归方程描述各因素与相应值之间关系时,因变量与自变量呈显著的线性关系($r=0.9918$),模型的显著水平 P 值远远小于 0.05,说明回归方程模型是高度显著的。模型的失拟项 $P=0.6656 > 0.05$,可进一步说明模型中各因素与响应值之间的关系。因此,拟合的二元回归模型可以对 FCC 油浆悬浮床加氢裂化实验结果进行预测。

从表 4 中还可以发现,反应温度、催化剂浓度和氢气压力 3 因素对轻质油收率的影响均具有极为显著的影响($P < 0.0001$)。对比 3 个因素的影响水平,可以发现 3 个因素对产物中轻质油收率影响由大到小依次为:氢气压力、催化剂浓度、反应温度。

表 3 响应曲面分析方案及响应值

| 实验编号 | 温度 | 催化剂浓度 | 初始氢气压力 | 响应值 |
|------|----|-------|--------|-------|
| 1 | -1 | 1 | 0 | 40.54 |
| 2 | 1 | 1 | 0 | 42.05 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 41.43 |
| 4 | -1 | 0 | 1 | 40.77 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 41.25 |
| 6 | -1 | -1 | 0 | 38.69 |
| 7 | 1 | -1 | 0 | 40.19 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 41.66 |
| 9 | 0 | -1 | -1 | 37.15 |
| 10 | 0 | -1 | 1 | 40.39 |
| 11 | -1 | 0 | -1 | 37.47 |
| 12 | 1 | 0 | -1 | 38.95 |
| 13 | 1 | 0 | 1 | 41.65 |
| 14 | 0 | 1 | 1 | 42.32 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 41.17 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 41.71 |
| 17 | 0 | 1 | -1 | 38.96 |

表 4 回归模型显著性检验结果

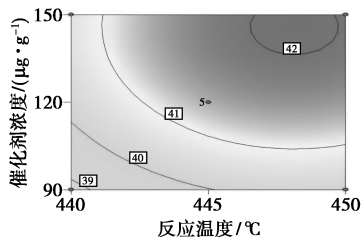
| 方差来源 | 平方和 | 自由度 | 均方和 | F 值 | 显著水平 |
|----------------|-----------------------|-----|-----------------------|------------------------|---------|
| 模型 | 39.76 | 9 | 4.42 | 94.21 | <0.0001 |
| A | 3.60 | 1 | 3.60 | 76.87 | <0.0001 |
| B | 6.94 | 1 | 6.94 | 147.95 | <0.0001 |
| C | 19.85 | 1 | 19.85 | 423.21 | <0.0001 |
| AB | 2.50×10^{-5} | 1 | 2.50×10^{-5} | 5.331×10^{-4} | 0.9822 |
| AC | 0.09 | 1 | 0.09 | 1.92 | 0.2085 |
| BC | 3.60×10^{-3} | 1 | 3.60×10^{-3} | 0.077 | 0.7897 |
| A ² | 1.21 | 1 | 1.21 | 25.77 | 0.0014 |
| B ² | 1.23 | 1 | 1.23 | 26.26 | 0.0014 |
| C ² | 6.05 | 1 | 6.05 | 128.92 | <0.0001 |
| 残差 | 0.33 | 7 | 0.047 | | |
| 失拟项 | 0.098 | 3 | 0.033 | 0.57 | 0.6656 |
| 纯误差 | 0.23 | 4 | 0.058 | | |
| 总值 | 40.09 | 16 | | | |

二次项中 A^2 、 B^2 、 C^2 为显著($P < 0.05$),而交互项中 AB 、 AC 、 BC 为不显著($P > 0.05$)。

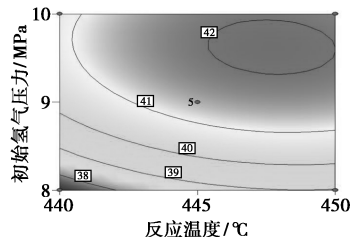
2.2.3 响应面优化分析

相应曲面可以对所拟合的模型在区域范围形成图形化表征,借助等高线可直观地观察两项交互作用对响应值的影响。其中,等高线的形状可以显示交互作用影响的显著性,等高线越趋于圆形表明两项交互作用越不明显,而越趋于椭圆形则相反^[18-21]。在上述拟合模型的基础上,做 A 与 B、A 与 C、B 与 C 的等高线,结果见图 4。从图 4 中可以看出,反应温度和氢气压力的等高线更趋向于椭圆,说明二者的交互作用要比反应温度和催化剂浓度与催

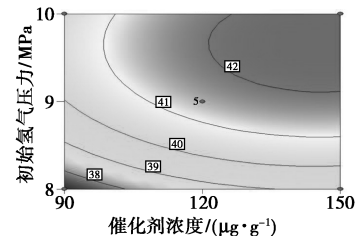
化剂浓度与氢气压力更为显著,这与 2.2.2 的分析结果相一致。



(a) 反应温度与催化剂浓度交互作用



(b) 反应温度与初始氢气压力交互作用



(c) 催化剂浓度与初始氢气压力交互作用

图 4 反应温度、催化剂浓度和氢气压力对轻质油收率影响等高线图

根据拟合的回归模型,利用 expert design 软件对影响 FCC 油浆汽柴油收率的工艺参数进行优化。选择软件中的 optimization numerical criteria solutions,在实验因素可选取的范围内,最佳的工艺参数为:反应温度 447.7℃、催化剂浓度 146.38 μg/g、氢气压力 9.63 MPa,在此条件下模型计算值为 42.53%。在此条件下进行实验验证,多次实验得到的轻质油收率取平均值为 42.87%,与预测值相接近,说明该模型具有较好的适用性。

3 结论

在高压釜设备上进行 FCC 油浆悬浮床加氢裂化反应,通过单因素和相应曲面工艺分析,建立了轻质油收率与反应条件之间的回归方程。结果表明,对轻质油收率影响由大到小依次为:氢气压力、催化剂浓度和反应温度。求解回归方程拟合,得到优化工艺条件为:反应温度 447.7℃、催化剂浓度 146.38 μg/g、氢气压力 9.63 MPa,在此条件下方程和验证实验得到的轻质油收率分别为 42.53%和 42.87%。

参考文献

- [1] 张兆前,李正,朱根权,等.催化裂化油浆利用的技术进展[J].化工进展,2007,26(11):1559-1563.
- [2] 陈玉龙,杨基和,刘英杰,等.催化裂化油浆抽提油在 Ni-Mo/γ-Al₂O₃ 催化剂上选择性加氢研究[J].精细石油化工,2012,29(6):63-67.
- [3] 古云格,崔文龙,杨基和,等.油浆抽提油在 Ni-Mo/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上加氢脱除 PAHs 动力学[J].石油化工高等学校学报,2014,27(1):17-21.
- [4] 张艳梅,赵广辉,卢竞堯,等.催化裂化油浆高值化利用技术研究现状[J].化工进展,2016,35(3):754-757.
- [5] 常泽军,刘熠斌,杨朝会,等.催化裂化油浆利用研究进展[J].炼油技术与工程,2016,46(8):1-5.
- [6] 黄凤林,郭亚冰,范峥,等.催化裂化(FCC)油浆作煤直接液化溶剂的研究进展[J].化工进展,2014,33(4):866-872.
- [7] 闫瑞萍,朱继生,杨建丽,等.4种煤与催化裂化油浆处理的研究-转化率及产物分布的变化规律[J].中国矿业大学学报,2001,30(3):233-237.
- [8] 王永菲,王成国.响应面法的理论与应用[J].中央民族大学学报,2005,14(3):236-239.
- [9] 赵鹏,李文红,朱骤海,等.超声提取款冬花多糖的响应面法工艺优化[J].精细化工,2009,26(6):546-549.
- [10] 章凯,黄国林,黄小兰,等.响应面优化微博辅助萃取柠檬皮中果胶的研究[J].精细化工,2010,27(1):52-56.
- [11] 李璐,杨超晖,孙佩石,等.基于响应面优化条件下柚皮 Pb²⁺ 的吸附[J].环境科学学报,2009,29(7):1426-1433.
- [12] 陈岩,易封萍,肖作兵.响应面优化纳米 UF 香精微胶囊工艺[J].精细化工,2013,30(3):51-55.
- [13] 刘传荣,陈思浩,郑玉林,等.响应面分析法优化壳聚糖复合海绵的工艺[J].化工进展,2014,33(2):465-469.
- [14] 张秀红,孙静超,李琪.响应面法优化茉莉花茶茶多糖提取工艺[J].基因科学与应用生物学,2010,29(3):603-608.
- [15] 李亚娜,林永成,余志刚.响应面分析法优化羊栖菜多糖的提取工艺[J].华南理工大学学报:自然科学版,2004,32(11):28-32.
- [16] Ambat P, Ayyanna C. Optimizing medium constituents and fermentation conditions for citric production from palmer jaggery using response surface methods[J]. World Journ of Microbiology and Biotechnology, 2001, 17:331-335.
- [17] Endalkachew Sshle-Demessie, Venu Gopal Devulapelli, Ashraf Aly Hassan. Hydrogenation of anthracene in supercritical carbon dioxide solvent using Ni support on Hβ-zeolite [J]. Catalyst Catalysts, 2012, 2:85-100.
- [18] Myers R H, Montgomery D C, Anderson-Cook C M. Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments [M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc, 2009.
- [19] 张润楚,郑海涛,兰燕.实验设计与分析及参数优化 [M].北京,中国统计出版社,2003.
- [20] Huang Y, Zheng H T, Lan Y. Influence analysis in response surface methodology [J]. Journal of Statistical Planning and Inference, 2014, 147:288-203.
- [21] Diza-Garcia J A, Caro-Lopera F J. Asymptotic normality of the optimal solution in response surface methodology [J]. Journal of Statistical Theory and Practice, 2014, 8(2):166-175. ■