

流化催化裂化反应器的技术进展

王龙延^{1,2} 杨伯伦¹ 刘现锋² 邓先梁²

(1. 西安交通大学环境与化工学院, 陕西 西安 710049;

2. 中国石化洛阳石化工程公司炼制研究所, 河南 洛阳 471023)

摘要: 介绍并讨论了近期开发的流化催化裂化反应器, 包括两段串联反应器、双提升管反应器、下行式反应器、多段进料反应器以及新型提升管反应器端口结构技术。以新型反应器为核心技术的各种催化裂化新工艺可以有效地提高催化裂化反应的转化率和选择性, 减少非理想产品产率, 也可以改善产品质量, 生产环境友好的清洁燃料油品。此外新型提升管反应器端口结构还可以抑制设备结焦, 延长流化催化裂化(FCC)装置的开工周期。

关键词: 流化催化裂化; 两段串联反应器; 双提升管反应器; 下行式反应器; 多段进料反应器

中图分类号: TE624.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)02-0011-04

Advances in reactors for fluid catalytic cracking

WANG Long-yan^{1,2}, YANG Bo-lun¹, LIU Xian-feng², DENG Xian-liang²

(1. School of Environment and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Refining Research Institute, Luoyang Petrochemical Engineering Corporation, SINOPEC, Luoyang 471023, China)

Abstract: Recent reactors for fluid catalytic cracking (FCC) process are introduced, including two-staged reactors in series, dual-riser reactor, down-flow reactor, multiple-staged feeding reactor, and new structures of the inlet and outlet of the riser reactor. Various kinds of novel FCC processes based on the reactors can effectively enhance the conversion and selectivity of cracking reaction of hydrocarbons and minimize the yields of undesired products, or improve the quality of desired products so as to manufacture the environment-friendly clean fuel products. Moreover, new structures of the riser reactor ends can also suppress the coke deposit on the FCC unit so that the on-stream period of the unit can be prolonged.

Key words: fluid catalytic cracking; two-staged reactors in series; dual-riser reactor; down-flow reactor; multiple-staged feeding reactor

以重质石油烃为原料生产汽、柴油兼产丙烯等化工原料的流化催化裂化(FCC)工艺是世界上最大的气-固相流化床催化转化过程之一, FCC技术的核心是它的反应-再生系统, 尤其是反应器。FCC反应器的改进往往会创造出新的催化裂化工艺技术。自从提升管反应器问世一直到 20 世纪 90 年代前, FCC 反应器基本上没有大的变化。

近年来, 针对原料油变重以及对环境友好燃料油品的需求, 国内外许多石油公司和专利商围绕提高转化率、改善产品分布和产品质量、延长 FCC 装置开工周期等方面相继研发了多项新的反应器以及

提升管反应器的端口技术。

1 两段串联反应器

1.1 两段串联提升管反应器

这种反应器利用催化剂“性能接力”的原理, 将现行的 FCC 提升管反应器分为两段, 在第一段反应器的催化剂活性和选择性降低到一定程度后及时将其分出再生, 第二段反应器新引入高活性再生催化剂与反应油气继续反应。由于两段反应器可分别进行条件控制(包括剂油比、反应温度以及催化剂种类), 便于操作条件的优化。实验室结果表明, 与传

收稿日期: 2002-10-31

作者简介: 王龙延(1963-), 男, 教授级高工, 在职博士生, 中国石化洛阳石化工程公司炼制研究所所长, 一直从事流化催化裂化过程的工艺、助剂和动力学研究工作, 通讯联系人, 0379-4330526, wangly@lpec.com.cn; 杨伯伦(1954-), 男, 教授, 博导, 主要从事反应、分离及其相互耦合的研究。

统的单段反应器相比,原料油的单程转化率大幅度提高,轻油质量收率提高 1%,干气有所降低;催化汽油的烯烃体积分降低 10% 以上,辛烷值(RON)增加 2 个单位^[1-3]。该反应器技术虽然工艺复杂,但效率高,经济效果有待于工程实践的检验。

为了提高提升管反应器内催化剂的平均活性,文献[4]中提出了一种简便方法,即从再生器另外引出一路催化剂直接进入提升管反应器中部,与已经失活的半待生催化剂混合,从而部分提高系统内催化剂的平均活性。

1.2 提升管和流化床串联反应器

这种反应器是在传统提升管反应器的末端直连一个流化床反应器,既保留了提升管反应器初始反应段的高反应强度,又使反应物流在流化床中有更长的停留时间,同时改变操作参数,从而控制二次裂化反应,促进异构化和氢转移等反应。基于该新型反应器的最大异构烷烃催化裂化工艺(MIP)为 FCC 生产低烯烃清洁汽油提供了一条新途径。中试结果表明^[5],采用提升管和流化床串联反应器与采用普通提升管反应器相比,FCC 汽油中烯烃体积分降低 12.4 个百分点,异构烷烃明显增加,汽油的诱导期从 570 min 增加到 1 000 min 以上。

2 双提升管反应器

一般的 FCC 反应过程受单程转化率限制,往往是在一定的回炼比下操作。因在单程转化中易裂解组分已经转化,回炼油(和油浆)的性质、组成与新鲜原料油差别很大,另设一根提升管与原反应器并联来单独加工回炼油,形成选择性裂化技术的双提升管并联反应器雏形。两个并联的反应器可以独立进行优化操作,可以实现灵活多变的操作方案。美国 S&W 公司提出了采用双提升管并联反应器对不同性质原料油进行优化加工以提高目的产品收率的专利技术^[6]。KBR 公司和 Mobil 公司开发的 MAXOFIN™多产丙烯催化裂化新工艺^[7]也采用了双提升管反应器。

洛阳石化工程公司开发出灵活多效催化裂化工艺^[8-9],主反应器(重油管反应器)在优化条件下加工重质 FCC 原料,生成的(轻)汽油经分离后到另一个反应器(汽油管反应器)与高活性的催化剂接触继续反应,以实现直接生成清洁汽油、多产丙烯和提高柴汽比的目的。在双提升管反应器体系中,由于重油裂化生成催化汽油在一个独立的反应空间进行二次反应,它与重油的催化裂化反应互不影响,并可以

独立地进行操作优化;在两个反应器中进料均与高活性的再生催化剂接触,实现了催化剂使用的最优化。同时,双提升管反应器的工艺流程和操作十分灵活,可以根据市场变化及时调整产品方案。工业试验表明,与单提升管反应器相比,采用双提升管并联反应器的灵活多效催化裂化工艺可以使汽油中烯烃体积分降低 20~30 个百分点,硫的质量分数降低 15%~25%,辛烷值提高 1~2 个单位,同时丙烯增加约 1 倍,柴油与汽油的质量比增加 0.3~0.7。

3 下行式反应器

FCC 反应器型式从流化床发展到提升管已经有数十年历史,后来反应器的流型一直没有发生革命性变化。下行式反应器的开发突破了提升管反应器的型式,其技术关键是要有一个下行活塞流稀相反应区的高效快速终止反应系统。下行式反应器与常规的上流式提升管反应器相比的优点是:由于催化剂在反应器内依靠重力下行,不存在催化剂最小提升速度的问题,因而无返混、无偏流分布,油剂接触均匀、混合迅速,易于实现高温短接触时间裂化以改善产品分布;它可以不使用高速空气喷嘴,显著减少对催化剂和设备的磨耗和磨损。

美国 Mobil 公司在 1983 年就提出了带下行式反应器的 FCC 工艺构思^[10],Texaco 公司随后公开的催化裂化专利技术也采用了一种下行式弹射反应器^[11]。到 20 世纪 90 年代,下行式反应器被创造性地用于毫秒催化裂化(MSCC)技术^[12-13]中。MSCC 反应系统有如下技术特点:①催化剂从再生立管自上而下流到反应区域,进料喷嘴和催化剂流动按垂直方向设置,原料垂直喷向催化剂,两者在反应区短时接触后立即进行快速分离;由于反应时间控制在毫秒内,二次裂化反应可降低至最小,从而提高轻质油收率;②容易实现低再生温度和高剂油比操作,降低催化剂的碳差,可以增加渣油的掺炼量;③反应器设备简单,可以节约投资,同时由于反应器小、催化剂采用下行式,油剂接触快,催化剂循环建立快,开停工方便。MSCC 技术已经在 1 套改造的 2.8 Mt/a FCC 装置上进行了试验,汽油体积收率比常规 FCC 反应器提高 2~3 个百分点,干气质量收率减少 1~2 个百分点。

日本东京石油能源中心和沙特阿拉伯达兰市的 King Fahd 石油矿产大学也利用下行式反应器联合开发出高苛刻度催化裂化(HS-FCC)新工艺^[14]。由于采用下行式反应器和高效率产品分离设施,HS-

FCC工艺得以实现高温(550℃)、短接触时间($< 1\text{ s}$)和大剂油质量比(20~35)的操作条件,从而提高了原料的转化率,并抑制了轻烯烃的脱氢和环化缩合和热裂化等副反应。0.2桶/d进料规模的HS-FCC中试结果表明,与提升管反应器相比,在原料质量转化率均在80%的情况下,汽油产率提高22%,非理想产品干气、焦炭和1,3-丁二烯等热裂化产物大大降低。

4 多段进料的反应器技术

多段进料反应器一般是在提升管的不同高度部位设置两组以上的原料入口喷嘴,旨在针对不同原料性质和不同产品分布要求来改变反应苛刻度(如反应温度、油气分压、剂油比和反应时间等)以达到控制选择性的目的。通过不同反应段苛刻度的调变,辅以回炼料在不同反应段的进入,可以有控制地多产轻烯烃、汽油、柴油,或多产轻烯烃和柴油兼得等操作方案。美国UOP公司利用多段进料反应器实现了催化裂化多产轻烯烃的目的^[15]。

石油化工科学研究院采用多段反应器技术开发了MGD工艺^[16],其反应器按原料轻重分别在提升管底部自下而上分别设置FCC粗汽油回炼、渣油进料、蜡油/回炼油进料口,形成了多段进料的串级反应器,实现降低催化裂化汽油烯烃,多产液化气和柴油馏分的目的。工业实验表明,采用MGD工艺后,催化汽油中烯烃体积分数可降低9~11个百分点,硫质量分数降低30%,柴油和液化气的产率大幅度提高。常规FCC提升管反应器若改为多段进料反应器,实施过程相对简单,花费少。我国目前已有多套工业FCC装置成功地改造为MGD工艺。

5 反应器端口结构技术

在反应器的进料口设置高效雾化喷嘴可以改善原料油流体动力学,改善其喷射性能和分散性能,使在反应温度(500~560℃)下不能气化的液体原料被快速雾化分散为与催化剂颗粒粒度(平均为60 μm)相当的微液粒,促进原料分子与催化剂颗粒的传质与传热,进而提高转化率、改善选择性,因此反应器的进料口雾化技术普遍受到重视。

国外较先进的喷嘴有Total公司的靶式喷嘴、ABB Lummus公司的Micro-Jet喷嘴、UOP公司的Optimix喷嘴以及Kellogg公司的AtomaxTM雾化喷嘴等^[17-19];国内较先进的喷嘴有洛阳石化工程公司设备所的LPC系列高效雾化喷嘴和KH系列喷嘴。

比如美国S&W公司的新一代喷嘴^[13]不仅可以使干气质量产率降低10%以上,汽油体积产率提高1.5%~8.0%,而且还可以减少水蒸气用量,全世界有48套装置在使用。

催化剂预提升技术^[20-21]是改善反应器入口催化剂分布的一项反应器改进技术。在提升管反应器进料口之前设置催化剂预提升段,用轻烃或水蒸气使催化剂预加速、预流化,可以改善原料油与催化剂的混合状况和混合后的起始流化状况,减少返混,逼近活塞流;此外预提升还可以调节催化剂的停留时间,降低油气分压,钝化催化剂表面的污染金属,提高反应的选择性,减少干气和焦炭等副产物的生成,同时也可以克服因重质油分子不气化导致的提升管反应器底部结焦问题,从而减少甚至避免了因提升管结焦引发的工业生产装置非计划停工,有效地延长了开工周期。

注入终止剂技术是在提升管反应器上部增设一个终止剂注入口;通过加入冷态的难裂解组分(如粗石脑油等)迅速降低系统温度,使过度裂化的反应速度大幅度降低,起到终止反应的作用。

此外,还有提升管反应器出口快速分离技术。通过快速分离使反应产物与催化剂瞬间分离,减少油气在沉降器内的返混、减少油气在高温环境下过长而发生的非选择性裂化,提高轻油收率、降低焦炭和干气产率;同时高效的快速分离技术可以减少催化剂随油气的带出,降低催化剂的单耗。该技术作为改进反应器设计的一项重要目标,不断有所创新。最新的快速分离系统有:UOP公司的旋涡分离型(VDS和VSS)、S&W公司的Ramshorn轴向旋分器以及石油大学等单位开发的旋流式快速分离系统等(FSC和VQS)^[22-23]。

6 结语

FCC过程中催化剂在反应器-再生器系统循环过程的流态化非常复杂,常常因受系统压力平衡的影响,给FCC装置的操作控制加大难度;同时工业FCC装置还具有设备单系列、大型化、长周期运转的特点,反应器技术更新从实验室开发到工业应用要经历较长时间,因此与该过程所用的催化剂技术相比,FCC反应器技术的进步要慢得多。

随着先进控制技术在FCC工艺中的应用和对该过程反应工程和催化剂流态化等规律认识的深入,FCC反应器技术必然会向着转化率高、选择性好、结构复杂、产品方案灵活和多样化(例如错流式

反应器、下行式反应器并联的反应器组合等)的方向发展,满足优化产品结构、提高产品质量和实现清洁生产等不同的生产需求。

参考文献

- [1] 张建芳,山红红,李正,等.[J].石油学报(石油加工),2000,16(5):66-69.
- [2] 李正,张建芳,山红红,等.[J].石油学报(石油加工),2001,17(5):26-29.
- [3] Shan H H, Zhang J F, Li Z, *et al.* [J]. ACS, 1998, 43(2):308.
- [4] 日本石油株式会社.重油的流化催化裂化方法[P].CN 1183456A, 1998-06-03.
- [5] 许友好,张久顺,龙军.[J].石油炼制与化工,2001,32(8):1-5.
- [6] Stone & Webster Engineering Corporation. Process for catalytic cracking feedstocks paraffin rich comprising high and low concarbon component [P]. US 5435906, 1995-07-25.
- [7] Niccum P K, Gilbert M F, Tallman M J, *et al.* Future refinery: FCC's role in refinery/petrochemical integration [C]. 2001 NPRA Annual Meeting, New Orleans, LA, 2001.
- [8] 汤海涛.[J].炼油设计,2001,31(6):8-10.
- [9] 刘昱.[J].炼油设计,2002,32(8):24-26.
- [10] 陈国光.[J].催化裂化,1995,15(2):10-27.
- [11] Letsch W S, Dharia D, Ross J, *et al.* The Future of Fluid Catalytic Cracking [C]. 1997 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1997.
- [12] 侯美生.21世纪我国催化裂化发展战略[A].见:中国石化集团公司.中国石化科技委员会论文选[C].北京:中国石化出版社,2001.34-35.
- [13] Kauff D A, Bartholic D B, Steves C A, *et al.* Successful application of the MSCC process [C]. 1996 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1996.
- [14] Maddhah A G, Abul-Hamayel M, Aitani A M, *et al.* [J]. Oil & Gas Journal, 2000, 98(33):66-70.
- [15] Lumans D A. Improved product distributions via multiple reaction zones in commercial FCC units [C]. 15th World Petroleum Congress, Beijing, 1997.
- [16] 陈祖庇,张久顺,钟乐葵,等.[J].石油炼制与化工,2002,33(3):21-26.
- [17] Glendinning R J, Chan T Y, Fochtman C D. Recent advance in FCC technology maximize unit profitability [C]. 1996 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1996.
- [18] MCCarthy S J, Raterman M F, Smalley C G, *et al.* FCC technology upgrades: a commercial example [C]. 1997 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1997.
- [19] Shoemaker L, Hovis K, Randolph B, *et al.* Revap: Phillips/Mobil modified catalyst technology for HF volatility reduction [C]. 1997 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1997.
- [20] 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,1995.847-849.
- [21] 刘献玲.[J].炼油设计,2001,31(9):31-33.
- [22] Schnaith M W, Kawff D A. Resid FCC regenerators: technology options and experience [C]. 1997 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1997.
- [23] 卢春喜,徐桂明,卢水根,等.[J].石油炼制与化工,2002,33(1):33-35. ■

(上接第 10 页)

参考文献

- [1] Ajioka M, Enomoto K, Suzuki K, *et al.* [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1995, 68(8):2125-2135.
- [2] Otera J, Kawada K, Yano T. [J]. Chem Lett, 1996, (3):225-226.
- [3] Akutsu F, Inoki M, Uei H, *et al.* [J]. Polymer Journal, 1998, 30(5):421-423.
- [4] Yamaoka T, Takahashi Y, Ohta T, *et al.* [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, 37(10):1513-1521.
- [5] Ajioka M, Suizu H, Higuchi C, *et al.* [J]. Polym Degrad Stab, 1998, 59(1-3):137-143.
- [6] 王征,王婷,赵学明.[J].离子交换与吸附,2000,16(4):311-317.
- [7] 王征,王婷,赵学明.[J].天津大学学报,2000,33(1):48-50.
- [8] Hiltunen K, Seppaela J V, Haerkoenen M. [J]. Macromolecules, 1997, 30(3):373-379.
- [9] Moon S I, Lee C W, Miyamoto M, *et al.* [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38(9):1673-1679.
- [10] Mai H Z, Zhao Y M, Wang Z Y, *et al.* [J]. Polymer Preprints, 2002, 43(1):526-527.
- [11] The Japan Steel Works, Ltd. Process for producing lactic acid polymers and a process for the direct production of shaped articles from lactic acid polymers [P]. US 5574129, 1996-11-12.
- [12] Keki S, Bodnar I, Borda J, *et al.* [J]. Macromol Rapid Commun, 2001, 22(13):1063-1065.
- [13] Fukuzaki H, Yoshida M, Asano M, *et al.* [J]. Polymer, 1990, 31(10):2006-2014.
- [14] Woo S I, Kim B O, Jun H S, *et al.* [J]. Polym Bull, 1995, 35(4):415-421.
- [15] Hiltunen K, Harkonen M, Seppala J V, *et al.* [J]. Macromolecules, 1999, 29(27):8677-8682.
- [16] Hiltunen K, Seppala J V. [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 67(6):1017-1023.
- [17] Hiltunen K, Seppala J V. [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 67(6):1011-1016.
- [18] Hiltunen K, Seppala J V, Harkonen M. [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 63(8):1091-1100.
- [19] Harkonen M, Hiltunen K, Malin M, *et al.* [J]. Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry, 1995, A32(4):857-862.
- [20] Hiltunen K, Seppala J V, Harkonen M. [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 64(5):865-873.
- [21] Borda J, Bodnar I, Keki S, *et al.* [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38(16):2925-2933.
- [22] Moon S I, Lee C W, Taniguchi I, *et al.* [J]. Polymer, 2001, 42(11):5059-5062. ■