

# 高酸原油直接催化裂化反应规律研究

刘熠斌, 林伟昌, 胡永庆, 李春义, 杨朝合

(中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555)

**摘要:** 在实验室 XTL-5 型提升管中试装置上考察了反应温度、剂油质量比和停留时间对苏丹高酸原油催化裂化反应的影响。实验结果表明, 在反应温度 460℃、停留时间 1.15 s、剂油比为 6 左右的缓和条件下, 苏丹高酸原油的重油转化率在 90% 以上, 液收可以达到 80% 以上。由于原料的残炭质量分数大于 8%, 导致苏丹达尔原油的直接催化裂化焦炭产率较高。随反应温度的升高和停留时间的延长, 转化率不断提高, 但汽柴油收率不断下降。随剂油比的增大, 汽油产率先升高后降低, 柴油收率则不断下降。

**关键词:** 高酸原油; 催化裂化; 反应温度; 剂油比; 停留时间

**中图分类号:** TE624.4+1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2011)10-0056-03

## Study on direct catalytic cracking law of high TAN crude oil

LIU Yi-bin, LIN Wei-chang, HU Yong-qing, LI Chun-yi, YANG Chao-he

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

**Abstract:** The effects of reaction temperature, residence time and ratio of catalyst to oil on catalytic cracking of Sudanese high TAN crude oil are investigated in XTL-5 riser reactor. The conversion is above 90% and liquid yield is above 80% under the conditions as follows: 460℃ of reaction temperature, 1.15 s of residence time and 6 of the ratio of catalyst to oil. Because the mass content of carbon residue is more than 8%, coke yield of Sudanese high TAN crude oil is high in catalytic cracking process. Along with reaction temperature elevation and residence time extension, conversion raises continuously, but gasoline and diesel yields drops. Increasing the ratio of catalyst to oil, gasoline yield rises firstly and then drops, but diesel yield drops continually.

**Key words:** high TAN crude oil; FCC; reaction temperature; ratio of catalyst to oil; residence time

高酸原油是指酸值大于 1.0 mg(KOH)/g 的原油。随着石油资源的不断枯竭和原油开采的不断深入, 原油的重质化、劣质化不断加剧, 酸值不断增加。在近几年新发现和新开发的油田中, 高酸原油占较大比例。高酸原油储量丰富, 价格相对较低, 可以使炼油企业获得更高的利润。然而, 高酸原油是典型的劣质原油, 具有高酸值、高密度、高黏度、高残炭、高金属含量等特点, 在常规加工过程中不但会造成设备的严重腐蚀, 而且由于轻馏分含量太少, 蜡油、渣油馏分品质太差, 难以广泛加工利用。采用催化裂化直接加工高酸原油, 不仅可以有效避免设备的腐蚀, 还可以优化产物分布, 缩短加工流程, 节省加工成本。

从实验室前期研究结果看, 环烷酸的催化转化脱酸非常容易进行<sup>[1]</sup>。但是高酸原油直接催化裂化不仅要脱除环烷酸等酸性物质, 还要使其中的重馏分充分转化, 同时减少柴油等轻馏分的损失。因此, 本文以苏丹高酸原油为原料进行高酸原油的直接催化裂化实验研究, 考察操作条件对产物分布和产品质量的影响。

## 1 实验内容

高酸原油直接催化裂化实验所用原料为苏丹高酸原油, 实验装置为 XTL-5 型提升管催化裂化实验装置。原料性质、实验方法和产物分析方法见文献[2]。环烷酸的腐蚀温度在 200~400℃<sup>[3]</sup>, 为了避免设备的腐蚀, 高酸原油的预热温度应该避开其腐蚀温度范围, 但受实验装置的限制, 当原油预热温度低于 220℃ 时, 原油雾化效果很差, 实验很难平稳进行。因此在实验室进行的高酸原油提升管催化裂化实验中原油的预热温度均控制在 320℃ 左右, 同时在苏丹高酸原油中掺入适量甲苯来改善其雾化性能, 从而实现装置的平稳运行。在数据处理时将甲苯从产物中直接扣除。

选用的催化剂为湖南长岭催化剂厂生产的重油催化裂化降烯烃催化剂, 主要物性见表 1。

表 1 催化剂主要性质

项目	数值
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 质量分数/%	49.8
孔体积/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	0.15

收稿日期: 2011-05-06

作者简介: 刘熠斌(1980-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为催化反应工程, liuyibin@upc.edu.cn; 李春义(1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向为石油加工, 通讯联系人, statelab@upc.edu.cn。

续表

项目	数值
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	134
磨损指数/%	1.5
堆密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.97
微反活性	66
粒径分布/%	
0 ~ 40 $\mu\text{m}$	19.6
0 ~ 149 $\mu\text{m}$	94.5

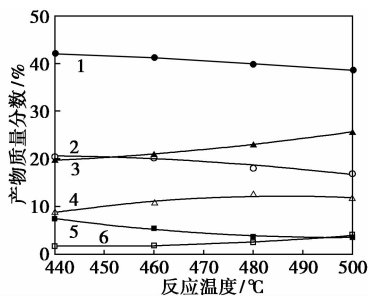
## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度的影响

在剂油比为 6、停留时间 1.15 s、水油质量比 25% 的条件下,考察反应温度对苏丹高酸原油催化裂化的影响。转化率的变化见表 2,产物分布的变化见图 1。

表 2 不同反应温度下的转化率

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	440	460	480	500
转化率/%	90.93	93.37	95.54	95.64



1—汽油;2—柴油;3—液化气;4—焦炭;5—重油;6—干气

图 1 不同反应温度下的产物分布

高酸原油中含有一定的汽油和柴油馏分,因此其重油转化率定义与重油催化裂化时的转化率定义有所不同<sup>[2]</sup>。苏丹高酸原油直接催化裂化的转化率与常规催化裂化原料的转化率呈相同的变化趋势,随温度的升高不断增加。反应温度从 440 $^{\circ}\text{C}$  升至 500 $^{\circ}\text{C}$ ,转化率从 72.31% 升至 79.64%。反应温度提高后,从动力学角度看,反应速率加快,反应能够更快进行;从热力学角度看,提高反应温度后,为裂化反应提供了足够的能量,促进了一次反应和二次反应的发生,增加了反应的深度,从而提高了转化率<sup>[4]</sup>。

由图 1 可见,随着反应温度的升高,干气、液化气和焦炭产率均增加,汽、柴油产率逐渐降低。催化

裂化反应是平行-顺序反应,干气、液化气和焦炭基本都是最终产物,随着反应温度的升高,反应深度增加,转化率增大,其产率也必然增加。随着反应温度的增加,在剂油比保持不变的前提下,必然使得与原油接触前的再生剂温度也随之升高。高温高活性的再生剂与原料油接触后,在提高反应深度的同时不可避免地使热裂化反应也随之加剧,反应中热裂化反应占的比例逐渐增大,而热裂化也会导致干气收率的增加<sup>[5]</sup>。虽然缩合反应是放热反应,但是生焦量不但与反应的速度有关,还与转化率有关,而且生焦也是热裂化反应中一个重要的反应。

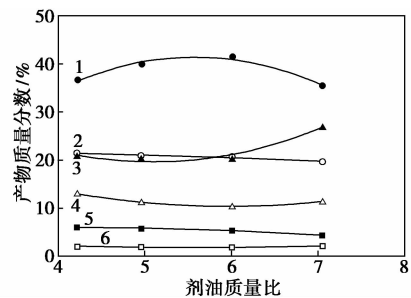
汽油、柴油作为催化裂化反应的中间产物,反应温度升高以后这些中间产物会进一步发生裂化,生成液化气和干气等更小的分子。从图 1 中也可以看出,柴油的总体收率比较低,甚至在 500 $^{\circ}\text{C}$  时仅有 17%,与其在原料中的质量分数相差无几,而重油的转化要生成部分的柴油,这间接表明直馏柴油馏分发生了裂化反应。重油的收率最低不到 4%,说明苏丹高酸原油的催化转化反应非常充分。

### 2.2 剂油比的影响

从反应温度对产物分布的影响可知,较低的反应温度有利于保证汽柴油的收率,但是在工业生产中难以实现如此低的反应温度,因此在考察剂油比的影响时选取反应温度 460 $^{\circ}\text{C}$ 、停留时间为 1.15 s、水油质量比为 25%。不同剂油质量比下的转化率见表 3,产物分布见图 2。

表 3 不同剂油比下的转化率

剂油质量比	4.22	4.96	6.01	7.05
转化率/%	92.58	92.87	93.27	94.67



1—汽油;2—柴油;3—液化气;4—焦炭;5—重油;6—干气

图 2 不同剂油质量比下的产物分布

剂油比是影响反应产物分布的一个重要因素,增大剂油比可以从以下 3 个方面体现出对反应的有利之处<sup>[6]</sup>:①使原料油和催化剂接触更充分,促进原料的转化;②减少待生剂与再生剂之间的炭差,维

持催化剂活性在较长时间内相对稳定,进而提高原料的转化率;③增加了单位原料油接触的催化剂活性中心数,相应提高了反应速率,有利于裂化、异构化和氢转移等催化反应。从表3中可以看出,随着剂油比的逐渐增加,原料的转化率逐渐增大,但是增加的幅度较小。剂油比从4.2增大到7,转化率仅增加了不到4%。

当剂油比从4.2逐渐增大到7时,液化气和焦炭收率呈先降低后增加的趋势,汽油收率先增加后降低,而柴油收率则一直降低。原料催化裂化反应过程中所需的热量是由高温再生催化剂提供的,当提升管出口温度固定时,在较低的剂油比下需要较高的再生剂温度以满足热量平衡。剂油比为4.2时,再生剂温度很高,在高酸原油与催化剂接触的瞬间,热裂化和催化裂化反应剧烈,从而生成了较多的气体和焦炭。随着剂油比从4.2增至6,催化剂循环量逐渐增加,原料油与催化剂接触渐趋充分,热裂化反应生成的气体和焦炭也随之降低,从而表现出液化气和焦炭产率呈下降的趋势。剂油比继续增大后,原料与催化剂活性位接触的几率继续增大,反应深度也随之变大,二次反应增多,液化气和焦炭产率就随之上升。催化裂化反应是典型的平行顺序反应,汽油及柴油作为平行顺序反应的中间产物,其产率应该随剂油比的增大先增加后降低。汽油产率符合这一变化趋势,但是柴油收率却一直降低。苏丹高酸原油有17%的柴油馏分,这部分直馏柴油馏分随着剂油比的增加会进一步转化,且其转化速率比生成速率要快,从而抵消了重油裂化所增加的那一部分柴油收率。

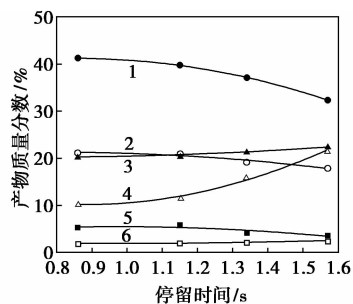
### 2.3 停留时间的影响

在反应温度460℃、剂油质量比为5、水油质量比为25%时,考察不同停留时间对苏丹高酸原油催化裂化影响。不同停留时间下的转化率见表4,产物分布见图3。

表4 不同停留时间下的转化率

停留时间/s	0.86	1.15	1.34	1.57
转化率/%	93.49	92.87	94.98	95.68

由于所考察的停留时间范围较小,而苏丹高酸原油的催化转化又很容易进行,因此转化率随停留时间虽有增加但幅度不大。但是停留时间对产物分布的影响却比较大,如图4所示。随着停留时间延长,重油收率随之下降,干气、液化气和焦炭收率随之一直增加,汽、柴油收率大幅度下降。停留时间从



1—汽油;2—柴油;3—液化气;4—焦炭;5—重油;6—干气

图3 不同停留时间下产物分布

0.86 s 延长至 1.57 s,汽油 + 柴油产率由 62.30% 大幅降至 50.26%。催化裂化反应中,停留时间的延长会促进原料油与催化剂之间充分接触,从而提高转化率。但是反应过程中起催化作用的强酸活性位结焦失活速度较快,而能促进氢转移反应的中、弱酸活性位结焦失活速度较慢,所以催化裂化反应速率比氢转移反应速率下降得快。催化剂进入提升管反应 1 s 后,活性大约下降 50%,而提升管出口处催化剂的活性更只有入口处的 1/3 左右<sup>[7]</sup>。在提升管后半段中,由于催化剂活性的下降,加剧了非选择性的热裂化和不利的二次反应,从而提高干气等低附加值产物的收率,严重影响目的产物的收率和选择性。延长停留时间后,加剧了热裂化反应及不利的二次反应,使得干气和焦炭等低附加值产物收率增加,而作为中间产物的汽、柴油继续发生二次裂化,因此其产率不断下降。

此外由汽、柴油收率随停留时间的增加大幅下降可以看出,苏丹高酸原油是一种可裂化性能较好的原料,在较低的温度、较小的剂油比和较短的停留时间内就能充分转化并获得很好的产物分布。

### 3 结论

在实验室 XTL-5 型提升管中试装置上考察了反应温度、剂油质量比和停留时间对苏丹达尔高酸原油性能的影响。实验结果表明,所用的苏丹高酸原油是一种较易转化的原料,重油转化率都在 90% 以上。当以生产轻质油品为目的时,反应过程中应采用较低的反应温度、适宜的剂油比(实验室装置 C/O 为 6 左右)和较短的停留时间,以尽量保留柴油馏分,获得较好的产物分布,总液收可以达到 80% 以上。由于原料的残炭大于 8%,导致苏丹达尔原油的直接催化裂化焦炭产率较高,这将增加再生器的烧焦负荷。

(下转第 60 页)

## 1.2 汽提前后物料规格、要求

汽提前物料为2号聚合反应釜出料与溶剂油的混合物料,其流量为3 785 kg/h,其组成如表1所示。汽提后的物料为中和单元去中和反应器的物料,为避免对后续工段产生不良影响,要求其中氯质量分数控制在0.001%以下。

表1 汽提塔进料组成

组分	三氯化铝	1,2-二氯乙烷	碳五	碳九	碳十
质量分数/%	0.2412	1.5448	0	0.0065	1.2806
组分	碳十五	碳二十	碳二十五	石油树脂	矿物油
质量分数/%	3.9112	1.2662	0.1285	25.5379	66.0831

## 1.3 模拟方法

按照设计的汽提流程,分别以180℃过热蒸汽、N<sub>2</sub>、乙烷、正丁烷、异丁烷及混合碳四为汽提介质,模拟了汽提介质对二氯乙烷残余量、汽提塔尺寸及二氯乙烷损耗量的影响,并分析了以上几种介质可能导致的设备腐蚀问题。热力学模型选用NRTL方程<sup>[1]</sup>,单元设备方面汽提塔选用RADFRAC模块,塔顶冷凝器选用HEATER模块,二氯乙烷分离器选用FLASH3模块。汽提塔塔底进料为汽提介质,塔顶进料为阳离子聚合产物,塔顶冷凝器冷凝温度为30℃。

## 2 模拟结果与讨论

### 2.1 汽提介质对二氯乙烷残余量的影响

表2为不同汽提介质的用量需求及汽提后聚合产物中二氯乙烷的残余量。由表中数据可以看出,利用正丁烷、异丁烷及混合碳四作为汽提介质,汽提后二氯乙烷的残余量质量分数均在0.003%以上,远高于0.001%;而利用180℃过热蒸汽、N<sub>2</sub>和乙烷作为汽提介质,汽提后二氯乙烷的残余量质量分数都小于0.0005%,符合厂方低于0.001%的要求。

表2 不同汽提介质用量需求及汽提后聚合产物中二氯乙烷的残余量

汽提介质	二氯乙烷残余量质量分数/%	介质需求量/kg·h <sup>-1</sup>
180℃过热蒸汽	0.00011	500
氮气	0.00017	300
乙烷	0.00045	300
正丁烷	0.00360	500
异丁烷	0.00360	500
混合碳四	0.00360	500

可见,在6种汽提介质中,180℃过热蒸汽、N<sub>2</sub>和乙烷对二氯乙烷的脱除效果优异,汽提后聚合产物中二氯乙烷的残余量均满足厂方要求,可以用作脱除二氯乙烷的汽提介质。其中采用N<sub>2</sub>和乙烷作汽提介质时,介质的需求量也较小。

### 2.2 汽提介质对汽提塔尺寸的影响

汽提介质种类及用量不同,所需汽提塔的尺寸也不尽相同。表3列出了不同介质对塔尺寸的影响。

表3 不同汽提介质对汽提塔尺寸的影响

汽提介质	理论板数	塔径/mm
180℃过热蒸汽	10	150
氮气	15	300
乙烷	15	290
正丁烷	15	320
异丁烷	15	320
混合碳四	15	320

在满足同样分离要求的条件下,180℃过热蒸汽作汽提介质时,汽提塔的理论板数为10,塔径也较小,而其余几种介质所需汽提塔的理论板数为15,塔径也需增大1倍左右。造成汽提塔尺寸不同的原因是各种汽提介质的密度相差悬殊。180℃过热蒸汽的密度比其他几种介质的均高2个数量级,因此蒸汽在塔内的体积通量明显低于其他介质的体积通量,故塔径较小<sup>[2]</sup>。

(上接第58页)

### 参考文献

- [1] 胡永庆,刘熠斌,蔡升,等. 环烷酸在酸性催化剂上的催化转化研究[J]. 石油炼制与化工,2010,41(9):34-38.
- [2] 胡永庆,刘熠斌,蔡升,等. 苏丹高酸原油两段催化裂化初步研究[J]. 现代化工,2010,30(7):41-43,45.
- [3] Slavcheva E, Shone B, Turbull A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining[J]. British Corrosion Journal, 1999, 34(2): 125-131.
- [4] 高永灿,张久顺. 催化裂化过程中氢转移反应的研究[J]. 炼油设计,2001,30(11):34-38.
- [5] 王刚,高金森,徐春明,等. 催化裂化过程中热裂化反应与二次反应的研究[J]. 燃料化学学报,2005,33(4):440-444.
- [6] 姜世松,左禹,楚喜丽,等. 高酸值原油脱酸工艺的研究[J]. 石油炼制与化工,2004,35(7):36-40.
- [7] Shan H H, Dong H J, Zhang J F, et al. Experimental study of two-stage riser FCC reactions[J]. Fuel, 2001, 80(8):1169-1175. ■