



重油 催化裂化反应过程分析

徐春明 高金森 林世雄 杨光华 著

石油工业出版社



内 容 提 要

本书从重油催化裂化反应特点、重油催化裂化提升管反应器工程特点、提升管反应器流动反应的数值模拟等方面,详细分析了重油催化裂化反应过程,为针对提升管反应器的新技术的开发和实施提供了理论依据和指导。在理论研究的基础上,给出了工业应用实例分析。

本书可供从事催化裂化研究和生产的技术人员参考,也可作为高等院校研究生教材。

图书在版编目(CIP)数据

重油催化裂化反应过程分析/徐春明等著.

北京:石油工业出版社,2002.11

ISBN 7-5021-3662-2

I. 重…

II. 徐…

III. 重油-石油炼制-催化裂化-分析(化学)

IV. TE626.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 095018 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 14.75 印张 378 千字 印 1—2000

2002 年 11 月北京第 1 版 2002 年 11 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3662-2/TE·2691

定价: 32.00 元

目 录

第一章 绪言	1
第二章 渣油催化裂化反应特点分析	4
第一节 减压渣油化学组成及结构特点分析	4
第二节 减压渣油及其各馏分催化裂化反应研究	11
第三节 实验结果与讨论	14
第四节 渣油在提升管反应器中的不完全气化	31
第三章 渣油催化裂化反应动力学分析	41
第一节 渣油催化裂化的化学反应	41
第二节 烃类催化裂化反应动力学研究及其应用	43
第三节 工业提升管内反应状况分析	53
第四章 提升管内湍流气固两相流动的数值模拟及分析	62
第一节 提升管内湍流气固两相流动行为的研究现状	62
第二节 数学模型	66
第三节 边界条件及计算网格划分	74
第四节 气固两相流动控制方程组的数值解法	76
第五节 数值模拟结果与讨论	80
第六节 小结	90
第五章 催化裂化提升管反应器内气固两相流动、传热及反应的数值模拟	93
第一节 物理模型	93
第二节 数学模型	94
第三节 催化裂化提升管反应器的数值模拟	106
第四节 提升管反应器内两相流动反应数值模拟结果与分析	112
第五节 小结	128
第六章 催化裂化提升管反应器内气液固三相流动、传热及反应的数值模拟	130
第一节 物理模型	130
第二节 数学模型	131
第三节 催化裂化提升管反应器的数值模拟	148
第四节 提升管反应器内三相流动反应数值模拟结果与分析	150
第五节 小结	170
第七章 催化裂化提升管反应器数值模拟的应用实例分析	172
第一节 提升管反应器进料段消除回流的数值模拟研究	173
第二节 喷嘴射流速度与角度对流动反应影响的数值模拟	176
第三节 原料油液雾油滴粒径变化的数值模拟研究	182
第四节 提升管反应器注终止剂技术的数值模拟研究	187
第五节 工业提升管数值模拟及反应终止技术工业试验	196

第八章 展望.....	210
附录 A 气固两相流动反应模型计算结果图示	212
附录 B 气液固三相流动反应模型计算结果图示	222
附录 C 符号表	229

第一章 绪 言

催化裂化作为石油深度加工的一个主要手段,是炼油工业的核心技术,是液化石油气、汽油、柴油等轻质商品油的主要生产过程。据 2000 年中国石油天然气股份有限公司与中国石油化工股份有限公司统计,大约 85% 的汽油和 1/3 的柴油来自催化裂化。

近十几年,随着加工越来越重、性质越来越差的重质原料,不仅涌现出各种新型催化剂以实现对不同性质原料的加工,催化裂化的工艺与工程技术也得到了飞速发展。这主要包括下述三个方面:一是作为催化裂化核心的提升管反应器向着更精细的优化操作方向发展。其中包括对提升管反应器内反应历程的研究;改善提升管反应器的预提升结构,使催化剂有一个均匀密度分布并能与原料良好混合;研制新型的雾化喷嘴,强化油滴与催化剂的快速传质、传热;开发混合区温度的优化控制技术;改变提升管反应器内反应历程,从而调整产品分布以及提高轻质油收率;新型的油剂快分系统减少二次反应;强化汽提以及先进控制技术等。这些研究工作的主要目的是优化催化裂化产品分布、提高轻质油收率、延长催化裂化操作周期、提高催化裂化效益。第二方面是新的重油催化裂化工艺技术的开发,如两段串联的催化裂化新工艺、毫秒催化裂化反应技术、下行式提升管反应技术等。这些研究的中心目的是改善催化裂化反应历程,提高轻质油收率、优化产品结构并提高产品质量,尤其是满足当前新环保标准对汽油中烯烃含量及柴油安定性的要求。第三方面是围绕着环保对产品质量要求的新的变化形势,详细研究催化裂化反应机理及动力学,尤其是反应原料裂化反应动力学、异构化反应机理及动力学、氢转移反应机理与动力学等,以配合新的催化裂化工艺技术的开发。

在这些技术开发过程中,需对下面几方面基础研究问题进行深入研究,才能真正实现催化裂化的优化操作、开发新的催化裂化技术,从而实现传统工艺技术上的创新与突破。

一、渣油组成结构与其反应特点的关系

重质油是一个具有胶体结构的复杂体系,主要由不同比例的饱和分(烷烃与环烷烃)、芳香分、胶质及沥青质组成,并含有较多的硫、氮、氧和微量金属。对其族组成及结构族组成的研究是目前认识重质油组成及结构的主要方法。族组成是指利用液-固吸附色谱将重质油按照极性差异分为饱和分、芳香分、胶质和沥青质。其中的芳香分可进一步分离为单环、双环及多环芳香烃,胶质可进一步分为轻胶质、中胶质及重胶质。而结构族组成研究是借助现代分析仪器,对重质油及其各窄馏分进行表征,从而得到平均分子结构模型及各主要结构参数。在超临界流体萃取分离技术被开发用于分离渣油后,对其结构组成的表征又上了一个台阶。可以先将渣油纵向切割成多个窄馏分,再用上述四组分方法横向分离得到饱和分、芳香分、胶质与沥青质,从而可大大加深对渣油组成结构的研究与认识。

在对渣油及其各组分进行深入表征之后,这些主要性质及结构参数与其催化裂化反应性能之间的内在联系自然成为一个重要的研究内容。在以往研究工作中,由于缺乏对渣油详细分离的手段,且难以取得大量样品,又加上缺乏对渣油及其各组分进行催化裂化反应的有效方法,使得这方面研究未取得重大进展。

针对这一具体现状,石油大学自 20 世纪 90 年代初,就开始了这方面的系列研究工作。

首先针对胜利原油的减压渣油这一具有代表性的样品,对其饱和分、芳香分和胶质的催化裂化反应行为进行了深入、全面研究;然后又借助自行开发的独有的超临界流体萃取分离方法,在自行设计开发的反应-色谱联合装置上对其窄馏分及其中的胶质组分进行了考察;最后还针对渣油催化裂化中有一部分高沸点、难气化组分易对反应造成不利影响的现实,利用UNIFAC模型对渣油在催化裂化油剂接触混合条件下的汽化率进行了初步探索研究,分析了这部分原料对催化裂化反应可能带来的影响。通过系统、全面的研究,得到了一套渣油及其各窄馏分催化裂化反应结果,填补了这方面的空白。本书第二章介绍了这方面的内容。

二、渣油催化裂化反应过程动力学特点研究

催化裂化反应动力学影响因素很多,除原料性质、催化剂性能及装置特性因数以外,反应温度、再生温度、原料预热温度、反应时间、剂油比都对反应带来极大影响,尤其是催化裂化原料变重、变差以后,反应温度越来越高,反应时间越来越短,剂油比越来越大,都是为了满足渣油这一特殊原料的裂化性能。常规的动力学研究,包括集总动力学模型的建立是必不可少的。但除此以外,由于渣油的一些独特性质,如粘度大、沸点高、不易气化等影响,使得油剂接触的初期动力学行为对反应过程及反应结果影响很大,如喷嘴的雾化效果、油剂的快速传热等因素。

在本书的第三章,首先简单分析了渣油催化裂化反应的一般特点;然后分析综述了渣油催化裂化动力学以往的研究成果,尤其是集总动力学模型的建立对渣油催化裂化反应动力学研究的贡献,也指出了研究中需要改进的一些地方。在此基础上,结合我们尝试进行的工业提升管现场在线采样的初步结果,对工业提升管反应器内详细的反应历程进行了动力学分析,尤其对渣油催化裂化初期动力学因素,如原料的雾化、油剂的快速传质、传热等对反应的影响进行了论述,并对工业提升管内反应区域及其各自反应特点、影响因素进行了阐述,大大加深了对工业提升管反应器的认识。但通过这些深入研究,也深深认识到,目前对提升管的总体了解尚仅停留在纯粹动力学研究上,缺乏将工业提升管内传质、传热以及装置结构等重要因素与反应动力学结合在一起,系统地对工业提升管反应器进行定量认识的能力。

三、工业提升管反应器的数值模拟分析

在上述渣油及其各窄馏分反应特点分析、渣油催化裂化反应动力学特点分析的基础上,只有进一步将传质、传热、装置结构参数等重要影响因素与渣油催化裂化反应动力学研究结果耦合在一起,才有可能真正实现对工业提升管内详细的反应工程细节进行描述,从而把提升管这一“黑箱”变为“透明箱”,把对工业提升管的认识水平提升到一个新的高度。

本书的重点是介绍提升管反应器数值模拟研究结果。其中第四章主要介绍了对循环提升管内湍流气固两相流动规律的实验研究和数值模拟研究,发展提升管湍流气固两相流模型以准确描述其内部显著的湍流流动特征,如速度分布、颗粒浓度分布、环-核流动等,为催化裂化提升管反应器内流动反应的数值模拟奠定理论基础。第五章介绍了对提升管反应器中发生的流动、反应、传质、传热高度耦合的复杂过程,利用湍流气固两相流以及裂化反应集总动力学,建立的工业提升管三维气固两相流动反应综合数学模型。该模型可详细描述提升管内流动传热过程细节及裂化反应历程,利用该模型可对催化裂化提升管反应器的操作进行详尽的数值模拟研究,展示提升管内部复杂的化学工程细节。第六章内容是在催化裂化提升管反应器气固两相流动反应模型基础上,进一步分析了原料油液雾的雾化过程以及该过程对气固两相流动、传热和裂化反应的影响,建立和发展了催化裂化提升管反应器气液固三相流动反应的综合模型。该模型在充分考虑气固两相湍流流动、传热和反应的基础上,又把对提升

管反应器下游影响重大的气化反应初期过程耦合在模型之内，对原料油液雾的流动、传热和气化过程以及它们对气固两相和反应结果的影响进行了定量描述。第八章主要介绍利用建立的催化裂化提升管反应器流动反应综合数学模型，对工业催化裂化提升管反应器的操作进行详尽的数值模拟研究，展示提升管内部复杂的化学工程细节，优化提升管的设计和操作，为许多针对提升管反应器的新技术的开发和实施提供理论依据和指导。如优化操作和设计，终止剂技术的数值模拟，原料油雾化效果的影响，喷嘴角度和射流速度优化的数值模拟，掺炼渣油与油浆外甩方案的优化研究等。

本书从渣油催化裂化反应特点研究开始，通过对渣油催化裂化动力学过程进行分析，建立了将流动-反应-传质-传热耦合在一起的综合数学模型，并对工业提升管反应器内部化学工程细节进行了详细的分析和计算，第一次实现了对重油催化裂化全过程的深入分析。期望能为广大生产和科研工作者提供一些基础信息，并为进一步提高我国重油催化裂化技术水平作出贡献。

第二章 渣油催化裂化反应特点分析

目前,对渣油化学组成及结构的研究可采用如下方法。首先利用超临界流体萃取分离技术将渣油分离成若干窄馏分,然后再用四组分方法将各窄馏分分离成饱和分、芳香分、胶质及沥青质。得到样品后,可分别对渣油各窄馏分或者其四组分开展催化裂化反应研究,深入分析渣油中各组分的反应特点,并为制定合理加工方案奠定基础。

具体分离、分析、反应方案见图 2-1。

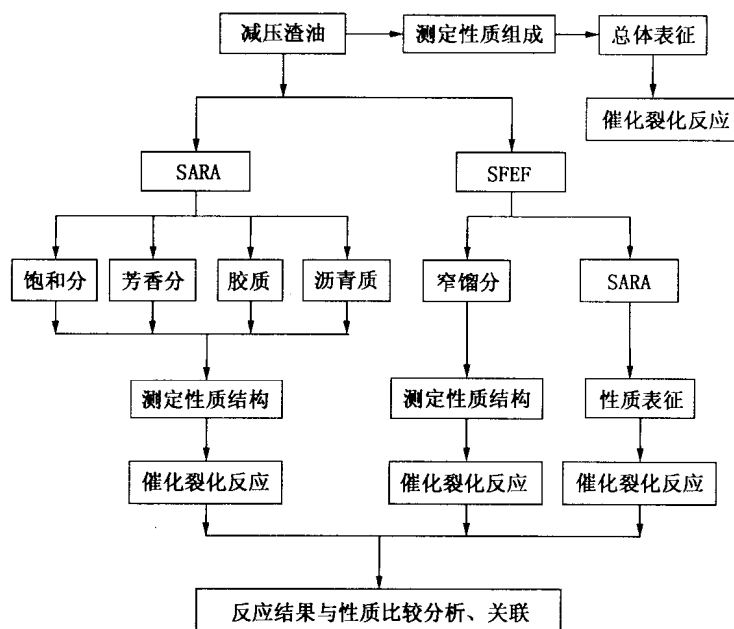


图 2-1 减压渣油的分离、反应方案

第一节 减压渣油化学组成及结构特点分析

一、我国主要渣油的 SARA 组成及结构参数数据

我国主要渣油的元素组成及主要性质见表 2-1。八组分数据及各渣油的结构组成数据分别见表 2-2 和表 2-3。由上述 3 个表中数据可归纳出:我国原油减压渣油在化学结构和组成上的一般特点是:氢碳比中等,含硫较少而含氮较多,含镍较多而含钒较少,胶质含量较高而庚烷沥青质的含量低。它的芳碳率也属中等,大多在 0.2~0.3 之间,其总环数为 5~9,芳香环数为 3~6,平均相对分子质量均为 1000 左右。

考虑到胜利减压渣油具有代表性,利用传统的四组分法将胜利渣油分成了饱和分、芳香分、胶质和沥青质。由于沥青质含量很少,未对其进行反应研究。但胶质含量太高,进一步

分离为轻胶质、中胶质和重胶质。各组分的主要性质、参数见表 2-4。

表 2-1 几种减压渣油的元素组成及性质

渣油名称	C, %	H, %	S, %	N, %	H/C 原子比	Ni μg/g	相对分子质量 (VPO)	残炭值 %
大庆	87.0	12.7	0.41	0.53	1.74	8.5	1120	11.9
胜利	84.4	11.6	1.95	0.92	1.63	47.8	1080	15.4
孤岛	86.5	10.8	2.86	1.18	1.49	35.2	1030	19.2
单家寺	86.0	10.8	0.87	1.42	1.50	67.7	960	—
临盘	87.2	11.8	0.60	0.80	1.61	36.0	1000	16.7
高升	85.8	11.4	0.77	1.19	1.58	144.8	1020	17.4
欢喜岭	86.3	10.7	0.57	0.88	1.48	120.7	1030	—
任丘	86.2	11.6	0.76	1.08	1.60	59.0	1140	18.6
中原	85.6	11.6	1.18	0.60	1.61	15.0	1100	19.6
新疆九区	86.9	11.7	0.45	0.79	1.61	34.3	1340	—
井楼	86.5	11.6	0.65	1.18	1.60	42.3	1170	16.2

表 2-2 几种减压渣油的八组分组成数据

渣油名称	饱和分 %	轻芳烃 %	中芳烃 %	重芳烃 %	轻胶质 %	中胶质 %	重胶质 ^① %	C ₅ 沥青质 %
大庆	40.8	8.9	6.5	17.4	11.1	6.1	8.8	0.4
胜利	19.5	7.8	6.9	18.3	14.2	7.7	11.9	13.7
孤岛	15.7	6.2	6.1	22.8	16.0	8.2	13.7	11.3
单家寺	17.1	6.3	4.9	15.9	16.9	9.5	12.4	17.0
临盘	21.2	6.5	5.3	20.4	15.8	7.7	9.3	13.8
任丘	19.5	5.4	5.3	18.9	14.1	8.9	17.7	10.1
中原	23.6	6.1	6.0	14.3	12.1	7.4	15.0	15.5

① 此处是指戊烷可溶质中的重胶质。

表 2-3 我国原油减压渣油的结构参数

渣油名称	大庆	胜利	孤岛	临盘	欢喜岭	任丘	中原	新疆九区
芳碳率 f_A	0.16	0.22	0.29	0.23	0.30	0.23	0.23	0.23
环烷碳率 f_N	0.11	0.17	0.23	0.18	0.22	0.18	0.16	0.14
烷基碳率 f_P	0.73	0.61	0.48	0.59	0.48	0.59	0.61	0.63
总环数 R_T	5.2	6.3	9.2	6.7	9.2	7.8	7.1	9.0

续表

渣油名称	大庆	胜利	孤岛	临盘	欢喜岭	任丘	中原	新疆九区
芳香环数 R_A	3.0	3.2	4.9	3.5	5.1	4.2	4.0	5.6
环烷环数 R_N	2.3	3.1	4.3	3.2	4.1	3.6	3.1	3.4
R_A/R_N	1.3	1.0	1.1	1.1	1.2	1.2	1.3	1.7
平均链长 L	6.6	4.7	3.7	4.3	3.7	5.1	—	3.9

表 2-4 胜利减压渣油及其各馏分的主要性质和结构参数

原 料	H/C 比	残 炭	平均相对 分子质量	总 环 数	芳 碳 率	芳 环 数
胜利减压渣油	1.63	14.8	1080	6.3	0.220	3.2
饱 和 分	1.98	0.15	650	0.18	0	0
芳 香 分	1.60	7.14	850	5.6	0.232	2.8
胶 质	1.50	22.98	1764	7.9	0.324	4.9
轻 胶 质	1.53	18.2	1250	6.5	0.280	3.7
中 胶 质	1.51	24.2	1560	7.6	0.320	4.5
重 胶 质	1.45	25.6	2000	9.8	0.370	6.8
胶质 + 芳香分 (1:1.02) ^①	1.74	11.44	1200	4.0	0.160	2.4
胶质 + 芳香分 (1:2.05) ^①	1.57	12.33	1150	6.4	0.262	3.5

① 该原料的性质、结构参数是通过计算得到。

二、渣油的超临界萃取分离及分析

1. 渣油超临界溶剂精密分离方法

前述的四组分、六组分或八组分都是依据它们的极性分离而得，这是传统的一种分析方法。在石油加工中常常更需要按分子大小或沸点高低把渣油分离成为窄馏分并取得它们的组成、性质数据。由于渣油的沸点很高，传统的精馏方法是无法做到的。近几年来，石油大学发展了一种超临界溶剂精密分离方法，利用此方法可以把减压渣油按相对分子质量大小（大体上也是按沸点高低）分离成多个窄馏分，再进一步作深入的分析研究。

图 2-2 是大庆、胜利、孤岛三种渣油的窄馏分的相对分子质量随抽出率的变化曲线。从形式上看，它们与原油实沸点蒸馏曲线很相似。由图 2-2 可见，随着抽出率的增大，窄馏分的相对分子质量逐渐增大，在抽出率增大到一定程度后，相对分子质量急剧增大。各种渣油的相对分子质量范围都很宽，但其分布状况并不尽相同。

图 2-3 是胜利减压渣油窄馏分的四组分分析结果。由图可见沥青质只是集中于残渣部分，在抽出率低于 35% 时，抽出油中主要是饱和分和芳烃（主要是轻、中芳烃），胶质含量不超过 10%，应是很好的裂化原料。

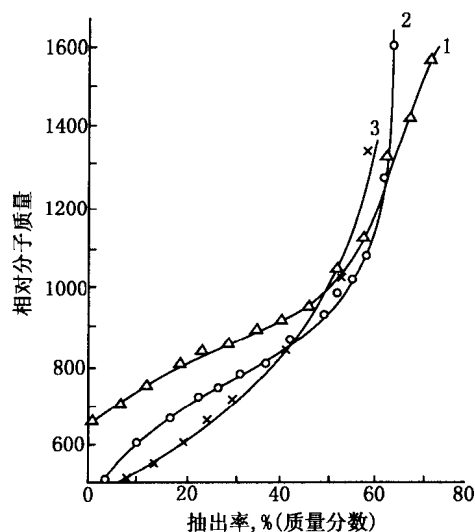


图 2-2 减压渣油
SFEF 窄馏分的相对分子质量

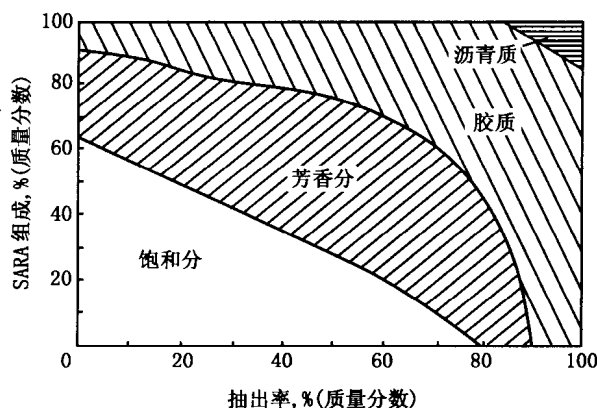


图 2-3 胜利减压渣油 SFEF 的 SARA 组成

图 2-4 是大庆、胜利、孤岛减压渣油窄馏分的镍含量及 H/C 比的变化情况，图 2-5 则是残炭值的变化情况。由图可见，随着相对分子质量的增大，窄馏分的含镍量、残炭值都随之增大，而 H/C 比则逐渐减少。这种趋势对各种减压渣油来说，虽然是共同的，但是其具体的变化情况对不同的渣油却又各具特点。例如：对残炭值，当其值为 5% 时，大庆减压渣油的抽出率可达约 65% 而胜利和孤岛油则为 32%；当抽出率达到 70% 时，大庆油镍含量还只有约 $2\mu\text{g/g}$ ，而对胜利油和孤岛油，当抽出率达到约 35% 后，其含镍量就急剧增大；对 H/C 比，大庆渣油的变化较平缓，当抽出率达 70% 时，H/C 比尚保持在 1.75 的水平，而胜利油的 H/C 比值下降较快，当抽出率到 50% 时，其值就已降至 1.6 以下。

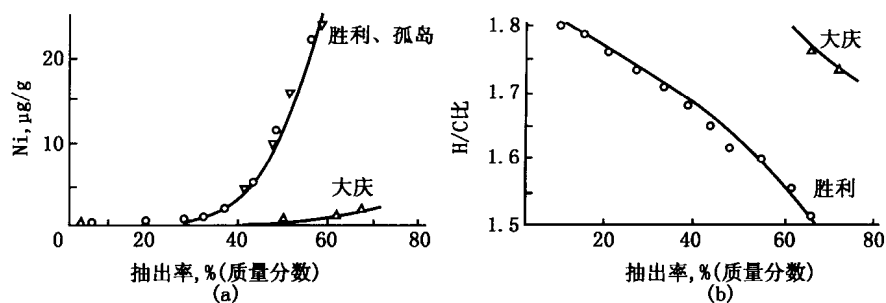


图 2-4 Ni 含量及 H/C 比与抽出率的关系

利用 SFEF 的数据，石油大学重质油加工国家重点实验室许志明等提出了一套模拟计算渣油沸点的数学关联式^①：

① 许志明．[学位论文]．北京：石油大学，1994

$$T_b = 79.23 \times d^{0.1327} \times M^{0.3709} \quad (2-1)$$

$$T_b = 68.29 \times RI^{0.2993} \times M^{0.3740} \quad (2-2)$$

$$T_b = M^{0.3887} \times (0.7815X_S + 0.8942X_A + 0.5978X_R) \quad (2-3)$$

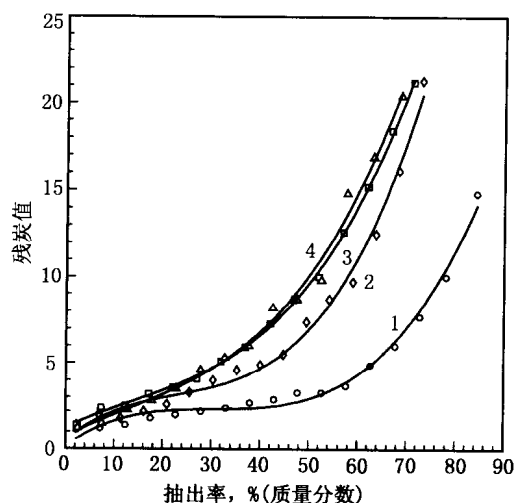


图 2-5 残炭值与抽出率的关系
1—大庆；2—大港；3—孤岛；4—胜利

该关联式可很好地将蒸馏曲线外延至很高的沸点。图 2-6 是加拿大油砂沥青实沸点蒸馏曲线与模型计算值的连接。其中，前 10 个点为实沸点蒸馏数据，而后 7 个点为模型计算值。由图可见两条曲线可以平稳地连接，这从另一方面说明了模型的可靠性。

在此基础上，石铁磐等人还提出了一个描述渣油的特性因数 K_H ^①：

$$K_H = \frac{10 \times H/C}{M^{0.1236} \times d} \quad (2-4)$$

该特性因数在一定范围内可较好表征一个渣油的热裂化及催化裂化反应性能。

2. 胜利减压渣油的超临界分离及分析结果

借助上述方法，将胜利减压渣油分成了 15 个窄馏分，并将各窄馏分再进一步用 SARA 方法分成了饱和分、芳香分和胶质，分别进行相对分子质量、元素和 ^1H-NMR 谱分析。分析方法如表 2-5 所示，分析结果以及用 B-L 法计算的结构参数见表 2-6～表 2-9。

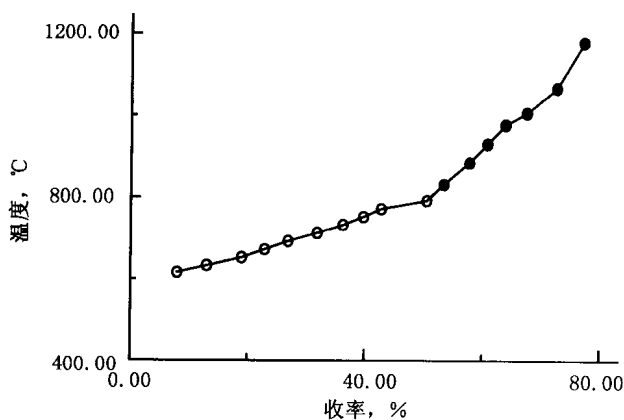


图 2-6 加拿大油砂沥青的蒸馏曲线

① 石铁磐，[学位论文]，北京：石油大学，1995

表 2-5 原料分析方法

分析项目	方法和仪器	承担单位
相对分子质量	VPO 法 Knaur 相对分子质量测定仪	石油化工科学研究院
元素 C、H、N	Carlo Erba 1102 元素分析仪	中国科学院化学研究所
$^1\text{H-NMR}$	RMN-250 超导核磁共振波谱仪	中国科学院化学研究所

表 2-6 窄馏分性质

馏分序号		1	3	5	7	9	11	13	15
抽出压力 MPa	起点	3.92	5.49	5.78	5.98	6.27	6.74	7.74	10.09
	终点	5.19	5.68	5.88	6.12	6.42	7.25	8.62	11.76
收率, % (质量分数)		6.15	5.20	5.83	5.35	5.77	5.05	5.15	3.70
族组成 % (质量分数)	饱和分	61.09	52.48	45.39	36.82	30.74	14.67	4.39	0
	芳香分	28.24	34.87	36.71	42.46	46.50	47.85	46.22	25.07
	胶质	10.67	12.65	17.91	20.71	22.75	34.48	49.39	74.93
相对分子质量		534	696	725	792	846	1012	1281	2126
H/C		1.804	1.760	1.759	1.776	1.736	1.670	1.607	1.510
残炭 $\bullet$, %		1.19	2.35	3.47	4.85	6.08	9.37	14.64	22.11
f_A		0.140	0.157	0.156	0.154	0.171	0.213	0.255	0.272
f_N		0.150	0.136	0.154	0.156	0.159	0.136	0.119	0.196
f_P		0.710	0.707	0.690	0.691	0.669	0.652	0.626	0.533
R_T		2.31	3.39	3.50	3.34	4.15	6.29	8.79	19.99
R_A		0.87	1.68	1.51	1.13	1.75	3.02	4.43	10.08
H_{AU}/C_A		1.056	0.833	0.881	0.976	0.860	0.828	0.734	0.643
结构单元数 n		1	1	1	1	1	1.660	1.953	2.617
结构单元相对分子质量 USW		534	696	725	792	846	609	656	812

表 2-7 窄馏分中饱和分的性质

馏分序号	1	3	5	7	9	11	13	15
相对分子质量	519	646	626	699	697	745	—	—
H/C 原子比	1.973	1.897	1.906	1.980	1.962	2.002	—	—

表 2-8 窄馏分中芳香分的性质

馏分序号	1	3	5	7	9	11	13	15
相对分子质量	550	742	799	833	909	1029	1296	1732
H/C	1.542	1.605	1.629	1.695	1.644	1.649	1.619	1.558
f_A	0.300	0.249	0.231	0.200	0.227	0.228	0.258	0.262
f_N	0.241	0.218	0.223	0.203	0.190	0.122	0.102	0.151
f_P	0.459	0.534	0.546	0.597	0.583	0.650	0.640	0.587
R_T	4.36	5.22	5.33	4.51	5.58	6.55	8.36	14.06
R_A	1.95	2.29	2.13	1.45	2.48	3.52	5.19	7.76
H_{AU}/C_A	0.847	0.813	0.836	0.932	0.805	0.778	0.747	0.663
结构单元数 n	1	1	1	1	1	1.593	2.083	2.204
结构单元相对分子质量 USW	550	742	799	833	909	646	622	786
C_i	0	0	0	0	0	0.323	0.831	2.874

表 2-9 窄馏分中胶质的性质

馏分序号	1	3	5	7	9	11	13	15
相对分子质量	574	773	823	921	1094	1094	1320	2258
H/C	1.524	1.611	1.650	1.585	1.616	1.567	1.567	1.494
f_A		0.247	0.216	0.255	0.243	0.268	0.270	0.291
f_N	0.254	0.239	0.242	0.195	0.195	0.172	0.141	0.156
f_P	0.466	0.514	0.542	0.550	0.562	0.560	0.589	0.553
R_T	5.14	5.22	5.23	6.42	5.89	8.73	10.18	20.59
R_A	2.59	1.92	2.69	3.33	2.75	4.29	5.75	11.50
H_{AU}/C_A	0.722	0.871	0.897	0.718	0.782	0.781	0.708	0.587
结构单元数 n	1	1	1	1	1	1.966	1.968	2.473
结构单元相对分子质量 USW	574	773	823	875	921	557	671	913
C_i	0	0	0	0	0	0.383	1.468	7.008

表 2-6 的分析结果表明：前 11 个窄馏分（对应的 SFEEF 抽出率约为 60%）基本可作为催化裂化的直接进料。这一点表现在第 11 个窄馏分以前，各个样品的性质无明显的变化规律，且 H/C 比并不很低（1.670），残炭也 < 10%（9.37%）；而从第 11 个窄馏分以后，各个样品（包括窄馏分性质及将窄馏分分为饱和分、芳香分和胶质的性质）呈现出明显的变化。比如残炭急剧增加，H/C 比明显降低， f_A （芳碳率）和 R_A （芳环数）明显增加等。根

据这些结果可基本认为：对溶剂脱沥青—催化裂化组合工艺，胜利减压渣油的抽出油收率应在60%左右为佳。这一点在后面各组分的反应结果中也明显表现出来。

第二节 减压渣油及其各馏分催化裂化反应研究

一、反应—色谱联合装置的建立

减压渣油及其各窄馏分，尤其是胶质作为催化裂化原料，由于其粘度大，流动性差，且不稳定，易氧化，给实验带来了很大困难；同时由于胶质蒸气压低、气化能力差，且易与催化剂强吸附，它与催化剂颗粒接触时，即使雾化得很好，也大都以液相形式进入催化剂微孔。另外，由于四组分分离方法的限制，要取得大量的胶质及其他组分的样品也是相当困难的。所以，常规的泵送连续进料方式和传统的固定床微反装置不适合于这些特殊原料的催化裂化反应。而采用轻油稀释又难以避免交互作用的影响。

为了避开由催化原料的特殊性所带来的困难以及基础油稀释所存在的不足，在此采用了将原料油与催化剂预先混合均匀，然后在流化传热介质中快速升温进行反应的方案，并配合该方案，开发建立了一套具有“在线”收集、分析功能的反应—色谱联合装置，如图2-7所示。

采用上述方案，从一方面看，由于撇开了油剂在工业反应器中的快速高温接触过程，使试验反应环境与实际工业反应状况有一定的出入；但从另一方面看，由于胶质的特殊性质，其在实际催化裂化反应过程中，大都以液相的形式存在，因此采用上述方案，在避开了复杂的油剂传热传质过程以后，才有可能对胶质与催化剂接触后的液相催化裂化情况进行较为细致的直接考察。所以，该方案正是模拟了工业提升管中油剂快速高温接触后扩散到催化剂孔内的后期液相催化裂化反应情况，这对胶质催化裂化性能以及其在实际工业过程中的行为的研究来说是恰当的。

二、反应—色谱联合反应装置存在的问题及解决方法

将反应和色谱联合在一起需仔细解决以下一些问题：

(1) 色谱进样问题。反应产物从反应器中流出，总是有一段时间，能否满足色谱瞬时进样的要求。

(2) 普通高温模拟蒸馏柱能否将裂化气体和汽油分开。

(3) 反应进样对色谱干扰。

(4) 柱残留问题。

针对这些问题，经许多努力，并采取有效措施，使这些问题得到解决。

(1) 色谱进样对瞬时性的要求是相对的，这与样品的性质和要求的分离精度有关。对油

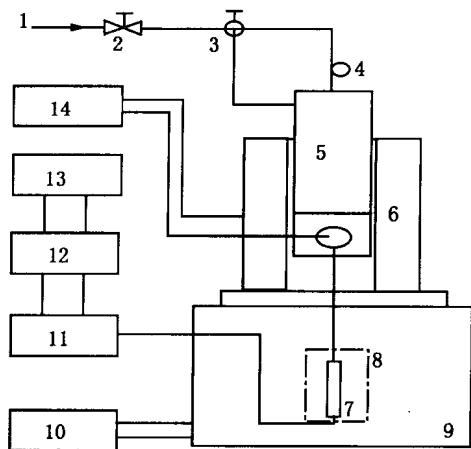


图 2-7 色谱—反应联合装置流程示意图

1—气源；2—稳压阀；3—三通阀；4—进料弯管；5—反应器；6—加热炉；7—色谱柱；8—冷阱；9—柱箱；10—程序升温控制仪；11—检测器；12—FID放大器；13—积分仪；14—加热炉控温仪

品馏分分析来说, 无需严格要求对每种物质都得到完全的分离, 只需满足馏分切割即可。因而对进样瞬时性的要求相对较宽。从胶质初步反应动力学结果看, 胶质催化裂化反应是在很短时间内完成的, 可以满足分析的要求。参见表 2-10。

表 2-10 500℃下胜利减压渣油胶质催化裂化转化率

反应时间, s	4.9	11.9	20.4	30.0	47.5
转化率, % (质量分数)	38.6	56.1	84.4	88.0	90.5

(2) 加大色谱柱长、柱径和柱容量, 提高柱分离效果。本实验采用的色谱柱为 $\phi 4\text{mm} \times 1000\text{mm}$ 。采用柱头富集技术, 加设冷阱, 改善气体和汽油的分离效果。

(3) 反应器采用铺展床层和载气下行的方法, 减小油气在反应器中的停留时间和床层返混, 使反应产物一经生成, 便立即进入色谱柱, 从而达到缩短色谱进样时间的效果。

(4) 适当加大反应器容积, 使反应进料时载气切换的波动得到缓冲, 减小进样对色谱稳定性的干扰。

(5) 关于柱残留问题, 可以通过提高程序升温终温的办法, 尽量减少柱残留。标定得知, 终温为 300℃时 C_{32} 可以流出 (沸点 463℃)。从理论上讲, 采用浸渍-裂化方法, 不存在注入式进样油剂的热冲击问题, 不会产生高沸物流出。而且, 预载在催化剂上的油品, 被牢固地吸附在催化剂上, 大分子高沸物不易脱附而进入产品。同理, 裂化过程产生的大分子碎片, 也难以进入产品中。所以柱残留应很少。在装置调试过程中, 经过近百次各种原料反应后, 拆开色谱柱后, 除柱头少许固定相颜色稍有变深外, 无明显变化, 这说明柱残留是极轻微的, 可以忽略不计。

三、反应-色谱联合装置性能考察

1. 物料平衡

反应器和色谱柱直接相连, 给定量标定带来了很大困难。好在装置优良的特点, 使我们可以采用归一化方法来处理物料平衡。首先我们考察了催化剂加入量和抽出量的平衡, 数据如表 2-11 所示。可见, 加入反应器的催化剂基本可以全部抽出, 说明投入反应器中的物料可以完全到达反应区, 而无挂壁现象。

表 2-11 反应器催化剂物料平衡

序 号	加入量, mg	抽出量, mg	回收率, %
1	67.5	65.9	97.6
2	57.4	57.4	100
3	54.3	53.5	98.5

由图 2-7 可以看出, 在经过认真试漏, 确认装置无泄漏以及反应器与色谱柱联结管线置于气化室 310℃保温而无冷凝的情况下, 裂化产物应全部进入色谱柱。又柱残留可以忽略, 所以整个操作过程无其他中间环节, 不应有物料损失和引入误差。通过以上分析和考察, 我们认为, 采用归一化处理是合理的。即先定出焦炭量, 其余部分为气体和液体产物。用模拟蒸馏分析得到的各产物占总气液产物 (即色谱进样量) 的质量分数, 乘以 (1-焦炭

产率), 即为该产物的收率。

2. 色谱分析可信度考察

以本实验室经过标准物标定的 SP3420 色谱为参比仪器, 以同一催化裂化液体产品为标样, 两台仪器得到的分析结果一致, 如表 2-12 所示。说明本装置模拟蒸馏色谱仪分析结果是准确的。

3. 装置再现性考察

在本装置上, 用不同的原料, 在不同的时间进行裂化反应实验, 数据见表 2-13。结果表明, 本装置具有良好的再现性能。

4. 裂化气和 C_5 的分离效果考察

用注射器取 nC_5° 和裂化气混合作为色谱进样, 将色谱柱置于 0°C 冰水中得到的谱图如图 2-8。图中峰 2.48 为 nC_5° , 峰 1.94 为 C_4^- 。可见, 裂化气和 nC_5° 可以得到较好的分离。

5. 氢火焰离子化检测器 (FID) 线性范围考察

以 S-11 为标样, 在 20~50mg 不同进样量时得到的响应值呈线性规律, 证明载油催化剂 ($C/O=6$) 进样量为 20~50mg 时, 在检测器线性范围之内。见表 2-14。

6. 馏分切割点的标定

馏分划分如表 2-15 所示。标定方法: 将 nC_5° , nC_{12}° , nC_{22}° 混合后载于 900°C 煅烧过的氧化铝上, 作为反应进料。在与实验条件完全相同条件下, 标出三者的停留时间, 取平均值后作为切割点, 具体数据见表 2-16。



图 2-8 裂化气 + nC_5° 分离色谱图

表 2-12 色谱可信度标定

仪器名称	$C_5 \sim C_{12}$	$C_{13} \sim C_{22}$	C_{22}^+	合 计
SP3420	78.311	16.732	4.957	100
SQ-206 (本装置)	79.115	16.230	4.655	100

% (质量分数)

表 2-13 装置再现性能考察

实验序号	标 样	气液产品组成, % (质量分数)			
		$C_1 \sim C_4$	$C_5 \sim C_{12}$	$C_{13} \sim C_{22}$	C_{22}^+
1	F-15, $C/O=30$	28.116	67.233	4.641	0
2	F-15, $C/O=30$	25.948	68.459	5.594	0
3	R-13, $C/O=6$	13.948	44.615	30.298	11.139
4	R-13, $C/O=6$	13.142	43.386	30.436	13.036
5	A-15, $C/O=6$	16.495	51.734	26.846	4.925
6	A-15, $C/O=6$	17.351	53.032	26.533	3.084