变径流化床反应器理论与实践

许友好*, 何鸣元

中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: xuyouhao.ripp@sinopec.com

收稿日期: 2019-10-24; 接受日期: 2019-12-10; 网络版发表日期: 2020-02-12

摘要 流化床最显著的特征是床内各处的温度和催化剂密度处于均匀状态, 从而难以分区优化复杂催化反应的转化率与选择性. 本团队经过20年的持续创新, 提出了流化床由变径分为两个反应区, 再由两个反应区调控复杂催化反应理念, 发明了具有多流型的单器变径流化床, 首创了变径流化床反应器催化反应工程技术平台. 在此平台上开发出多项催化反应工艺, 其中重质烃高效转化工艺、双反应区催化裂化工艺得到广泛的应用, 正在开发的低碳烯烃生产技术未来有望具有更强的市场竞争力.

关键词 变径流化床, 反应区, 多流型

1 引言

催化科学是研究催化作用的原理, 而催化技术则是催化作用原理的具体应用. 催化作用原理的重要性由催化技术的广泛应用来体现. 催化技术在人类文明进步与世界经济的发展中扮演着非常重要的角色, 其能够以高效、绿色和经济的方式将原材料转变为具有高附加值的化工产品和燃料等, 因而被广泛应用于能源、化工、食品、医药、电子等多个领域. 目前, 全世界90%以上的化学生产过程都离不开催化技术. 毫不夸张地说, 催化技术的每一次重大突破, 都极大地改变了人类的生产与生活方式^[1,2].

催化反应在许多不同的工业领域中有着非常广泛的应用. 例如, 规模巨大的能源工业如石油炼制工业是建立在催化反应基础之上的. 催化反应是在催化剂作用下进行的化学反应, 在化学工业中处于特别重要和非常特殊的地位. 催化反应工程同样在化学反应工程

中占有重要地位. 催化反应工程包括催化反应动力学、多相催化过程中的传递和催化反应器三部分内容, 其中催化反应和催化反应器是催化反应工程的核心研究内容.

气固催化反应是在固体催化剂上发生的气固两相催化反应, 其催化反应速率通常受扩散、吸附、表面反应和脱附速率的影响, 其中速率最慢的步骤称为速率控制步骤. 工业生产过程中的催化反应绝大部分是复杂反应, 既有平行, 又有串行反应发生, 同时具有多种目标产品, 还有不少副反应生成的产物. 这类复杂催化反应动力学研究不仅关注转化率, 更重要的是中间产物的选择性^[3].

催化反应器一般是为特定催化反应和催化剂“量身定做”的, 而不是要求催化剂和催化反应来适应催化反应器. 例如, 氨合成催化剂的研究和发展带动了有不同换热装置的固定床反应器的发展和完善; 分子筛催化裂化催化剂的研究和发展导致了提升管反应器的出

引用格式: Xu Y, He M. Diameter transformed fluidized bed reactor: fundamentals and practice. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 271–281, doi: 10.1360/SSC-2019-0137

现; Raney镍催化剂需要使用浆态床反应器. 第三代重整催化剂的发展导致移动床反应器的发展等. 因此详细了解催化反应的特点以及所用催化剂的特性是选择和设计催化反应器所必需的. 催化技术经过200多年的研究和发展, 已经开发出多种类型的反应器, 它们能够适合于不同类型的催化反应需求. 反应器大致可按物相、流体流动类型、温度分布、催化剂的流动状况、反应器容量大小和传递过程确定程度等多种方式进行分类. 较为典型的是基于催化剂的流动状况进行分类, 分为固定床、移动床、流化床和浆态床反应器^[4].

工业催化反应是由众多串并联基元反应步骤构成的复杂反应网络, 各反应步骤分别具有其热力学/动力学特性, 通过不同反应区反应模式的组合, 实现特定反应路径的定制和调控, 从而提高目标产物的选择性. 而单一反应器或单一反应区难以对复杂催化反应中的特定反应“量身定做”, 同时也难以高效且充分地发挥催化剂性能. 固定床或移动床通常采用串/并联方式来控制复杂催化反应路径. 在石油炼制技术领域中, 渣油加氢处理工艺是采用4~5个固定床反应器串联^[5], 半再生重整工艺是采用3个固定床反应器串联, 而连续重整工艺是采用4个移动床反应器串/并联^[6]. 对于工业规模的流化床, 其直径可达几米甚至十米以上, 而催化剂颗粒粒径仅为几十微米, 同时催化剂密度是气体密度的几百倍, 气固流化床反应器内的流动结构极其复杂, 当今化工界仍然难以对其准确描述与有效调控. 正因如此, 采用固定床和移动床串/并联应对复杂催化反应的技术思路, 简单地将多个流化床串/并联以适应于复杂催化反应几乎是不可能的, 主要存在以下三个问题难以解决: (1) 反应过渡态难以延续和定向转化; (2) 催化剂颗粒输送复杂, 难以长周期运行; (3) 过程压降大, 操作成本高.

流化床自身流动结构极其复杂, 仅将固定床和移动床简单地串/并联组合以应对复杂催化反应的要求几乎是不可能的, 这是化工领域至今还未完全解决的重大问题. 在多项国家科技部重点基础研究(973)项目资助下, 本团队经过20年的持续研究, 出版了多部学术专著, 形成了两个重要的创新理念^[7]: (1) 以流化床变径构建双反应区; (2) 以双反应区实现复杂催化反应定向转化.

流化床由变径来构建两个反应区, 变径突破流化床单流型, 使多流型共存, 这是流化床出现以来, 最重

要的一次变革. 本团队基于变径流化床, 提出相应的工程技术, 从而使变径流化床具有稳定的多温区和多流型床层, 为复杂催化反应的高选择性转化提供更为理想的催化反应工程技术平台, 提出了流化床变径解决复杂催化反应高选择性转化的技术途径.

2 变径流化床反应器发明构思的理论基础

烃类在催化剂表面的催化反应分为反应引发阶段、传递阶段和终止阶段. 引发阶段是烷烃分子吸附在催化剂上形成非经典正碳离子的中间过渡态, 断裂为经典正碳离子与小分子烷烃和氢气, 然后进行传递阶段, 传递阶段涉及的反应类型如图1所示^[8~11].

从图1可以看出, 正碳离子按单分子机理可发生异构化和断裂反应; 按双分子机理可发生歧化和氢转移反应. 较为典型的是裂化与氢转移反应之间的选择与控制. 烃类发生裂化反应是吸热反应, 而烃类裂解成小分子烯烃发生双分子氢转移反应和异构化反应是放热反应. 较高的反应温度有利于前者, 而较低的反应温度有利于后者, 裂化与氢转移反应在反应参数设计上是相互矛盾的. 如何实现单分子和双分子的选择性转化不仅可解决烃催化反应的理论问题, 更重要的是其具有巨大的应用价值.

烃类与催化剂从提升管反应器的底部向上输送, 距烃类进料喷嘴的不同轴向距离对应着烃类的不同反应时间. 研究发现, 烯烃和异构烷烃是区分单分子和双分子反应的特征产物. 为此, 在提升管反应器不同位置上进行取样分析^[12]. 气体组成由色谱分析来确定, 液体油样经蒸馏切割成为汽油、柴油和重油, 汽油、柴

图1 基于正碳离子的酸催化链式反应网络

Figure 1 Chain reaction network catalyzed by acid based on carbocation.

油和重油性质由常规分析取得, 汽油组成可由色谱法和荧光法分析得到, 柴油和重油组成由质谱分析得到. 液化气中碳四烷烃与烯烃比和汽油组成列于表1.

从表1可以看出, 在1 s反应时间点上, Σ 碳四烷烃/ Σ 碳四烯烃之比只有0.5, 这意味着此时以单分子裂化反应为主; 在6 s反应时间点上, Σ 碳四烷烃/ Σ 碳四烯烃之比增加到0.98, 这意味着部分碳四烯烃经双分子氢转移反应生成碳四烷烃. 由此可以推导, 单分子反应与双分子反应是以串联方式进行的, 在初始1 s内主要发生单分子反应, 随后逐步以双分子反应为主, 且双分子反应需要较长的反应时间^[13]. 基于单分子和双分子反应规律的要求, 本团队提出了变径流化床反应器发明构思, 即对现有的提升管反应器中上部进行扩径, 从而导致变径双区流化床反应器出现. 这是流化床反应器结构最重要的变革之一.

变径流化床反应器分为第一反应区、变径的第二反应区和出口区(或称第三反应区), 第一反应区与第二反应区之间设置气固两相混合流体分配器, 第二反应器底部能够形成一定密度的催化剂床层. 通常第一反应区和第三反应区属于高速输送床, 第二反应区属于快速流化床, 甚至接近湍流床. 变径流化床反应器结构示意图如图2所示^[14~16].

流化床变径可使气固流动状态发生显著变化, 在同一反应器内形成多个不同的颗粒浓度场或流域(湍流、快速输送或稀相输送). 不同的颗粒浓度场可为不同类型的反应提供最佳的反应环境, 从而实现对复杂催化反应的深度和方向更加准确地调控. 但同时流化床变径也带来诸多问题, 如气固流化状态急剧变化, 如何实现各变径处气固两相混合流平稳过渡? 流化床扩径后, 进入扩径处线速约在15~20 m/s, 喷入其上面的流化床, 造成该流化床分成几个不同的密相区, 并且所形成的流化床是不稳定的, 床层内部催化剂密度处于不断变化中, 或高或低, 难以为催化反应提供合适

的场所, 如图3所示.

在气固流态化系统中, 噎塞是指随着操作条件的

图2 变径流化床结构示意图(网络版彩图)

Figure 2 The structure scheme of diameter transformed fluidized bed reactor (color online).

图3 流化床变径后气固流动状态的变化(网络版彩图)

Figure 3 The gas-solid flow state after the change of fluidized bed diameter (color online).

表1 反应时间对单分子和双分子反应的影响

Table 1 Effect of reaction time on single molecular and bimolecular reaction

采样位置对应的反应时间 ^{a)} (s)	单分子和双分子反应指标参数		汽油组成(体积分数)		反应时间 (s)	反应类型
	Σ 碳四烷烃/ Σ 碳四烯烃(体积比)	异丁烷/异丁烯(体积比)	烯烃	芳烃		
1	0.49	1.21	58	11.4	0~1	单分子
6	0.98	2.89	33.1	12.7	1~6	双分子

a) 烃类从喷嘴进入反应器与催化剂接触后到采样位置的时间

变化, 床层中催化剂颗粒浓度分布突然增大或降低的异常现象. 预测噎塞现象对气固系统设计和流体平稳流动至关重要. 变径流化床最显著的特征是第二反应区具有可调控的催化剂藏量, 但此处催化剂藏量过高, 容易出现噎塞现象. 因此, 既要保证第二反应区具有催化剂藏量调节能力以满足反应重时空速的要求, 同时需避免出现噎塞现象, 造成流体输送中断.

上述两个问题是变径流化床反应器开发过程中所面临的众多问题中最为棘手的. 各反应区之间高速的气固两相混合流平稳过渡. 通过在扩径处设置专用分配器, 将两相混合流体流动进行合理分配, 消除单一的射流结构对其上面的流化床底部床层密度的干扰. 保证第二反应区具有催化剂藏量调节能力, 同时避免出现噎塞现象需要借助流态化理论计算, 大致确定变径流化床结构尺寸.

3 变径流化床气固流态化理论技术和结构设计

变径流化床内存在多流域多结构的共存现象, 如图4所示. 针对变径流化床多段反应区出现的不同结构, 建立基于统一流动结构的控制方程如下^[17~20].

密相动量方程:

$$\frac{3}{4}C_{dc}\frac{1-\varepsilon_{gc}}{d_p}\rho_g U_{slipc}^2 f + \frac{3}{4}C_{di}\frac{f}{d_{ci}}\rho_g U_{slipi}^2 = f(1-\varepsilon_{gc})(\rho_s - \rho_g)g$$

稀相动量方程:

$$\frac{3}{4}C_{df}\frac{1-\varepsilon_{gf}}{d_p}\rho_g U_{slipf}^2 = (1-\varepsilon_{gf})(\rho_s - \rho_g)g$$

稀密两相压力平衡方程:

$$C_{df}\frac{1-\varepsilon_{gf}}{d_p}\rho_g U_{slipf}^2 + \frac{f}{1-f}C_{di}\frac{1}{d_{ci}}\rho_g U_{slipi}^2 - C_{dc}\frac{1-\varepsilon_{gc}}{d_p}\rho_g U_{slipc}^2 = 0$$

气体质量守恒方程:

$$U_g - U_{gf}(1-f) - U_{gc}f = 0$$

颗粒质量守恒方程:

$$U_s - U_{sf}(1-f) - U_{sc}f = 0$$

图4 多流域多结构共存于变径流化床(网络版彩图)

Figure 4 The multi-flow and multi-structure in diameter transformed fluidized bed reactor (color online).

多尺度结构描述方程:

$$d_{cl} = d_p \frac{\text{Max}((N_{st})|_{\varepsilon=\varepsilon_{\max}}, (N_t)|_{\varepsilon=\varepsilon_{\max}})}{\text{Max}(N_{st}, N_t)}$$

两种机制竞争协调:

$$N_{st} = \frac{W_{st}}{(1-\varepsilon_g)\rho_s} = \min$$

命名符号说明: C_{dc} : 密相颗粒曳力系数; C_{df} : 稀相颗粒曳力系数; C_{di} : 团聚曳力系数; d_{cl} : 团聚直径, m; d_p : 单颗粒直径, m; f : 密相体积分数; g : 重力加速度, m s^{-2} ; N_{st} : 单位质量颗粒悬浮和输送能耗, W kg^{-1} ; N_t : 颗粒输送总能耗, W kg^{-1} ; U_g : 表观气速, m s^{-1} ; U_{gc} : 密相表观气速, m s^{-1} ; U_{gf} : 稀相表观气速, m s^{-1} ; U_s : 颗粒表观速度, m s^{-1} ; U_{sc} : 密相颗粒表观速度, m s^{-1} ; U_{sf} : 稀相颗粒表观速度, m s^{-1} ; U_{slipc} : 密相表观滑移速度, m s^{-1} ; U_{slipf} : 稀相表观滑移速度, m s^{-1} ; U_{slipi} : 相间表观滑移速度, m s^{-1} ; W_{st} : 单位体积颗粒悬浮和输送能耗, W m^{-3} .

希腊字母: ε_g : 气相空隙率; ε_{gc} : 密相空隙率; ε_{gf} : 稀

相空隙率; $\varepsilon_{\max}$: 颗粒团聚物最大空隙率(0.9997); ρ_g : 气体密度, kg m^{-3} ; ρ_s : 固相密度, kg m^{-3}

基于上述的理论模型, 可准确获得变径流化床的操作流域图, 且捕捉到噎塞现象, 并得到噎塞与变径比、变径区高度的变化规律, 从而确定最佳的设计参数和操作条件, 成功避开“噎塞”。

随着第二反应区/第一反应区直径比(D/d)增大, 第二反应区气体线速降低, 第二反应区催化剂藏量随之增加, 伴随着催化反应重时空速在一定的范围内可调, 从而满足各种催化反应工艺对重时空速的要求。但当降低到1.5 m/s以下时, 第二反应区出现“噎塞”现象的平台已经相当宽, 如图5所示。如果此时再降低气体线速, 第二反应区催化剂藏量可能急剧增加, 导致反应器内催化剂难以正常流动输送。

从图5还可以看出, 虚线区域为“噎塞”现象的平台, 随着第二反应区气体线速增加, 出现“噎塞”现象的平台将变窄, 但第二反应区催化剂藏量将减少, 对第二反应区重时空速调控难度将增加, 难以满足各种催化反应工艺对重时空速的要求。当第二反应区气体线速超过2.8 m/s以上时, 几乎不出现“噎塞”现象的平台, 但此时第二反应器催化剂藏量较少, 所对应的重时空速不能满足各种工艺对重时空速的要求。

综上所述, 第二反应区气体线速控制应该在1.5~2.8 m/s, 相应地第二反应区与第一反应区直径比

图5 第二反应区/第一反应区直径比与出现“噎塞”现象平台之间关系(网络版彩图)

Figure 5 The relationship between the diameter ratio of the second reaction zone/the first reaction zone and the “choking” phenomenon range (color online).

应该在2.0~3.0, 再借助其他工程技术, 可实现对第二反应区重时空速在一定的范围内灵活调节, 满足各种催化反应工艺对重时空速的要求, 同时还保证高速流化床出口射流平稳地过渡到快速流化床反应区域。

第二反应区高度对其出现“噎塞”现象的影响见图6。从图6可以看出, 随着第二反应区高度增加, 所对应的“噎塞”临界点上升, 出现“噎塞”现象的平台变宽。当高度增加到10 m以上时, 即使第二反应区气体线速在2.8 m/s以上, “噎塞”临界点也处于相当高的位置, 出现“噎塞”现象的平台; 当高度增加到20 m以上时, 更容易

图6 第二反应区高度对其出现“噎塞”现象的影响。 G_s : 颗粒通量, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$; ε_{s0} : 全床平均颗粒浓度(网络版彩图)

Figure 6 Effect of the height of the second reaction bed zone on the “choking” phenomenon. G_s : particulate flux, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$; ε_{s0} : average particle concentration of the diameter transformed fluidized bed (color online).

使第二反应区产生“噎塞”，导致第二反应区催化剂藏量可能急剧增加，反应器内催化剂难以正常流动输送。但当第二反应区高度低于5 m时，此时“噎塞”临界点处于相当低的位置，第二反应区气体线速在2.0 m/s以下，才会出现较宽的“噎塞”现象的平台。如果第二反应区高度低于5 m时，则其容量难以存储更多催化剂，造成第二反应区重时空速处于较高的水平，难以满足某些催化反应工艺对重时空速的要求。

综上所述，在第二反应区与第一反应区直径比控制在2.0~3.0之间时，第二反应区高度合理的范围应该在5~10 m之间。再加上其他工程措施，可实现对第二反应区重时空速在一定的范围内灵活调节，满足各种催化反应工艺对重时空速的要求，同时保证高速流化床反应区域平稳地过渡到快速流化床反应区域。

4 变径流化床反应器催化反应工程技术开发

基于变径流化床反应器，可从反应温度、反应时间、催化剂活性组元类型、活性水平、活性分布、第二反应区催化剂密度和反应物种类等方面来设计与调控不同反应区的反应模式。不同的反应区反应模式设计与具体的工程技术列于表2^[7]。

从表2可以看出，变径流化床通过变径部分实现了多流型区域，再采用补加催化剂等技术手段，可调控不同区域的催化剂密度分布。变径流化床反应器多温区实现方法更是多种多样，主要技术手段是通过注入液体冷却剂、冷却催化剂和热催化剂来加强热量转移，进而降低或增加局部区域温度。当第一反应区出口流

体线速为13 m/s时，改变第二反应区催化剂循环量，得到变径流化床存在着a、b、c、d四种不同的催化剂密度分布，进而得到不同床层高度下催化剂浓度变化规律，如图7(A)所示。a、b、c催化剂密度分布包含稀相输送和快速床两种流型，而d催化剂密度分布包含稀相输送、快速床和湍流床三种流型。通过向第二反应区补充不同温度的催化剂，可调控第二反应区温度分布，如图7(B)中I、II、III、IV、V所示。

变径流化床反应器具有不同的催化剂浓度场和温度场，再与适宜的专用催化剂性能匹配，使反应物的传递与反应协同高效地进行，以实现复杂催化反应的转化率和选择性同时处于最佳水平，为复杂催化反应提供具有原始性创新的催化反应工程技术。

5 基于变径流化床催化反应工程技术平台开发的催化转化系列工艺

经过近20年的持续研究、开发和工业实践，我们在变径流化床反应器催化反应工程技术平台上，开发出了多项催化转化系列工艺技术。

5.1 工业化的催化转化系列工艺

重油高效转化工艺是在变径流化床反应器平台上构建大分子快速预裂化与饱和烃裂化两个反应区。工业应用结果表明，液体收率增加超过10个百分点，焦炭产率下降幅度为21%，干气产率降低幅度为46%^[21,22]。

本团队在变径流化床反应器平台上构建烃裂化与转化两个反应区，首创了双反应区的催化裂化技术新

表2 反应区反应模式设计与具体的工程技术

Table 2 Design of reaction mode in reaction zone and the engineering technology

项目	第一反应区	第二反应区	第三反应区
反应时间 (s)	1~1.5	5~10	<0.5
反应温度 (°C)	出口温度为基准	-30~-10°C (采用取热或/和补充冷却催化剂或/和冷却介质); 或+10~+20°C (采用补充热再生催化剂)	低于第二反应区温度约5°C以上 (必要时注入冷却介质)。
催化剂状态	再生催化剂	带炭催化剂, 补加再生催化剂或待生催化剂, 或其他分子筛类型的再生催化剂	-
催化剂密度	从约为300降低到50 kg/m ³	约为100~150 kg/m ³	低于40 kg/m ³ 以下
反应物	初始反应物	反应中间体(中间产物)、易反应物(由第二反应区底部注入)	反应产物、极易反应物(由第三反应区底部注入)

平台, 开发出多产异构烷烃的催化裂化工艺(MIP)、多产异构烷烃与丙烯的催化裂化工艺(MIP-CGP)、多产高辛烷值汽油的催化裂化工艺(LTG)、降低干气和焦炭的催化裂化工艺(DCR), 这些工艺技术已应用到100多套装置, 提供了超过50%的中国车用汽油量. 正在开发超低烯烃汽油的催化裂化工艺^[23-26].

分子筛催化剂在催化裂化(简称FCC)过程中起着极其重要的作用, 原因在于以Y型分子筛为活性组元来提高催化反应速率和选择性. 从无定形硅铝催化剂

更换为Y型分子筛催化剂, 催化裂化工艺实现了阶梯式的进展. 无定形硅铝催化剂和Y型分子筛催化剂在工业装置中的应用结果及差异列于表3. 对于渣油催化裂化工艺, 由于渣油中的胶质和沥青质在反应初始时就被催化剂吸附, 造成催化剂孔道堵塞, 从而大分子反应物扩散阻力增加. 反应与扩散难以协同的瓶颈长期困扰着国内外渣油催化剂开发研究者. 即使将分子筛含量提高到35%以上, 催化剂性能在常规等直径提升管中也难以充分体现, 具体结果见表3中1999年

图 7 变径流化床反应器催化剂浓度场(a)和温度场(b)示意图(网络版彩图)

Figure 7 Diagram of temperature field (a) and catalyst density field (b) in diameter transformed fluidized bed reactors (color online).

表 3 分子筛催化剂和变径流化床对催化裂化工艺产物分布及汽油性质的影响^{a)}

Table 3 Effect of zeolite catalysts and diameter transformed fluidized beds on FCC product distribution and gasoline properties^{a)}

工艺名称		渣油FCC*		技术指标 增加幅度	馏分油FCC**		技术指标 增加幅度
应用年份	2002年	1999年	1976年		1965年		
技术特征	变径流化床+分子筛催化剂	等径提升管+分子筛催化剂	等径提升管+分子筛催化剂		密相流化床+无定形硅铝催化剂		
原料类型	大庆常压渣油		大庆馏分油				
产物分布 (%)							
干气/液化气	2.88/14.63	3.79/15.44	-0.91/-0.81	1.42/10.92	1.46/11.6	-0.06/-0.68	
汽油/柴油	49.28/21.22	44.14/22.57	+5.14/-1.35	49.63/31.30	44.20/35.50	+5.43/-4.20	
油浆/焦炭	3.04/8.64	4.64/8.92	-1.6/-0.28	/5.35	/6.00	/-0.65	
转化率 (%)	75.74	72.79	+2.93	68.70	64.50	+4.20	
液体产率 (%)	85.13	82.15	+2.98	92.65	92.34	+0.31	
汽油性质							
烯烃含量 (%)	34.11	43.10	-8.8	29.6	54.8	-25.2	
MON/RON	80.2/88.8	79.2/89.4	1.0/-0.6	77.3	82.2	-4.9	

a) *: 上海高桥石化3#FCC装置; **: 抚顺炼油厂FCC装置(我国第一套)

装置的数据. 变径流化床反应器催化反应工程技术可使Y型分子筛催化剂的利用率最大化, 使利用率在极大程度上得以提高, 从而提高了重油转化能力, 改善了产物选择性和产品质量, 具体结果见表3中2002年装置的数据. 由于变径流化床轴向的温度分布更加优化, 降低了热裂化反应, 干气产率明显降低. 变径流化床反应器催化反应工程技术在分子筛催化剂所产生的效果基础上又提高了催化反应速率和选择性. 两种技术发明点不同, 但指标变化幅度相当, 均使催化裂化工艺实现了阶梯式的进步, 如图8所示. 从应用效果来看, 变径流化床发明相当于Y型分子筛.

5.2 正在开发的催化反应工艺

5.2.1 烯烃定向催化裂解工艺

基于烷烃与烯烃动力学差异以及烯烃在带炭特定催化材料上高选择性裂解的发现, 本团队在变径流化床催化反应工程平台上构建饱和烃裂化与烯烃定向裂解两个反应区, 第一反应区设置为饱和烃裂化, 第二反

应区设置为丙烯前身物的烯烃定向裂解, 开发出烯烃定向催化裂解工艺技术. 中型烯烃定向催化裂解与常规的催化裂解试验结果列于表4.

从表4可以看出, 烯烃定向催化裂解工艺可使丙烯产率大幅度地增加, 干气产率明显地降低. 由此可以推测, 其甲烷产率约为常规催化裂解的甲烷产率的1/4, 从而提高了原料中氢的有效利用率.

5.2.2 高压法甲醇制取低碳烯烃工艺

本课题组最早提出高压甲醇制取低碳烯烃工艺^[7,27,28]. 该工艺思路是基于催化剂上炭含量修饰以及炭含量精准控制, 针对冲压力对烯烃选择性不利影响, 在变径流化床催化反应工程平台上构建催化剂上炭含量修饰区与甲醇催化转化两个反应区. 调控催化剂上炭含量设置在第一反应区, 甲醇催化转化设置在第二个反应区. 高压法甲醇制取低碳烯烃试验研究结果如图9和10所示.

从图9可以看出, 低压操作有利于增加乙烯质量分数. 从图10可以看出, 高压有利于增加丙烯质量分数.

图 8 催化裂化工艺两次阶梯式进步示意图(网络版彩图)
Figure 8 Two-stage progress of fluid catalytic cracking process (color online).

表 4 烯烃定向催化裂解与常规的催化裂解中型试验操作条件和产物分布
Table 4 Operating conditions and products distribution of HOS and DCC pilot test

工艺类型	原料类型	反应器类型	反应温度 (°C)	产物分布 (wt%)					
				干气	液化气	汽油	轻循环油+重油	焦炭	丙烯产率 (wt%)
HOS	VGO+30 wt% VR	变径流化床	550	5.83	10.04+52.90	25.59	—	6.24	52.9
DCC	VGO	提升管+密相流化床	580	11.91	42.22	26.6	12.67	6	21.03

图 9 乙烯质量分数随催化剂上炭含量的变化(S: 低压; V: 高压)

Figure 9 The change of ethylene mass fraction with coke amount on catalyst (S: low pressure condition; V: high pressure condition).

图 10 丙烯质量分数随催化剂上炭含量的变化(S: 低压; V: 高压)

Figure 10 The change of propylene mass fraction with coke amount on catalysts (S: low pressure condition; V: high pressure condition).

从图9和10可以看出, 对于新鲜催化剂, 低压操作有利于增加乙烯质量分数和丙烯质量分数, 即低压操作降低了烯烃生成诱导期。

6 总结与展望

变径流化床反应器在单个反应器内稳定构建了多温度区和多流型区, 因其实现了复杂气固流化态催化反应的分区调控, 从而实现了复杂催化反应高选择性转化。在变径流化床反应器的催化反应工程技术平台上, 首创了重质烃高效利用、清洁油品生产和低碳烯烃生产等多项新工艺。清洁汽油生产技术成为中国车用汽油质量升级核心技术, 其加工量占中国催化裂化装置总加工量的70%以上, 提供了50%的车用汽油量。重质烃高效利用工艺在中国汽油与柴油产品结构调整和燃料油生产中发挥着重要作用。我们正在开发烯烃定向转化的催化裂解工艺, 有望大幅度地提高丙烯产率。高压法甲醇制取低碳烯烃有望大幅度降低反应器尺寸, 实现装置超大型化。

变径流化床反应器及其催化反应工程技术在国外

产业界产生了积极影响。变径流化床反应器专利已引起国内外同行的关注, 美国Stone&Webster Process Technology公司发明的多产低碳烯烃技术使用了多反应区变径流化床反应器^[29,30]。美国KiOR公司发明的用于固体颗粒生物质转化的多级方法和系统采用了具有至少两个不同反应区的变径流化床反应器, 可控制相对停留时间和/或不同反应区温度以优化产物质量和产率^[31]。法国IFP公司发明的具有两个流化反应段的变径流化床与集成气/固分离系统的气固反应器, 技术特征也是严格控制不同反应段的气体停留时间, 并应用到石油烃生产丙烯、甲醇制取乙烯/丙烯/丁烯、生物质转化为馏分以及含焦炭固体颗粒再生等过程^[32]。随着变径流化床内气固流动在各自的反应区流动结构认识的深入, 变径流化床内气固流动调控就更有方向性, 应用领域将逐步扩展。相信在不久的将来, 变径流化床反应器技术平台不仅仅可用于催化裂化工艺, 还可以延伸到煤气化、干燥及造粒等工艺中。变径流化床反应器的催化反应工程技术为复杂气固催化反应提供了开发平台, 对促进催化反应技术创新, 引领和推动中国石油炼制与化工产业可持续发展意义重大。

参考文献

- 1 Zhen KJ, Wang GJ, Li RS, Bi YL, Que QB. *Catalytic Basis*. 3rd ed. Beijing: Science Press, 2005 (in Chinese) [甄开吉, 王国甲, 李荣生, 毕颖丽, 阙秋斌. 催化作用基础. 第3版. 北京: 科学出版社, 2005]
- 2 Chen SY. *Fundamentals of Catalytic Reaction Engineering*. Beijing: Chemical Industry Press, 2011 (in Chinese) [陈诵英. 催化反应工程基础. 北京: 化学工业出版社, 2011]
- 3 Forment GF, Bischoff KB. *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York: John Wiley & Sons, 1979
- 4 Lapidus Leon, Amundson NL. *Chemical Reactor Theory: A Review*. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1997
- 5 Li DD, Nie H, Sun LL. *Hydrotreating Process and Engineering*. 2nd ed. Beijing: China Petrochemical Press, 2016 (in Chinese) [李大东, 聂红, 孙丽丽. 加氢处理工艺与工程. 第2版. 北京: 中国石化出版社, 2016]

- 6 Xu CE. *Catalytic Reforming Process and Engineering*. 2nd ed. Beijing: China Petrochemical Press, 2014 (in Chinese) [徐承恩. 催化重整工艺与工程. 第2版. 北京: 中国石化出版社, 2014]
- 7 Xu YH, Lu BN, He MY. *Theory and Practice of Diameter Transformed Fluidized Bed Reactor*. Beijing: China Petrochemical Press, 2019 (in Chinese) [许友好, 鲁波娜, 何鸣元. 变径流化床反应器理论与实践. 北京: 中国石化出版社, 2019]
- 8 He MY. *Green Chemistry in Petroleum Refining and Synthesis of Basic Organic Chemicals*. Beijing: China Petrochemical Press, 2006 (in Chinese) [何鸣元. 石油炼制和基本有机化学品合成的绿色化学. 北京: 中国石化出版社, 2006]
- 9 He MY. *Catal Today*, 2002, 73: 49–55
- 10 Xu Y, Cui S. *Front Chem Sci Eng*, 2018, 12: 9–23
- 11 Xu Y, Zhang J, Yang Y, Long J, Wang X, Li Z, Zhang R. Catalytic conversion process for producing isobutane and isoparaffin-enriched gasoline. US Patent, US 6495028, 2002-12-17
- 12 Xu YH, Gong JH, Zhang JS. *Acta Petrolei Sin*, 2004, 20: 1–5 (in Chinese) [许友好, 龚剑洪, 张久顺. 石油学报: 石油加工, 2004, 20: 1–5]
- 13 Xu YH. *Chemistry and Process of Catalytic Cracking*. Beijing: Science Press, 2013 (in Chinese) [许友好. 催化裂化化学与工艺. 北京: 科学出版社, 2013]
- 14 Xu YH, Yu BD, Zhang ZG. Riser reactor for fluidized catalytic conversion. China Patent, CN1237477, 1999-04-23 (in Chinese) [许友好, 余本德, 张执刚. 一种用于流化催化转化的提升管反应器. 中国专利, CN1237477, 1999-04-23]
- 15 Xu Y, Yu B, Zhang Z, Long J, Jiang F. Riser reactor for fluidized catalytic conversion. US Patent, US 7678342, 2010-03-16
- 16 Werther J, Hartge EU, Heinrich S. *Chem Ingenieur Technik*, 2014, 86: 2022–2038
- 17 Lu B, Wang W, Li J. *Chem Eng Sci*, 2009, 64: 3437–3447
- 18 Lu B, Wang W, Li J. *Chem Eng Sci*, 2011, 66: 4624–4635
- 19 Yang N, Wang W, Ge W, Li J. *Chem Eng J*, 2003, 96: 71–80
- 20 Wang W, Li J. *Chem Eng Sci*, 2007, 62: 208–231
- 21 Xu YH, He MY. *Acta Petrol Sin*, 2017, 33: 1–7 (in Chinese) [许友好, 何鸣元. 石油学报(石油加工), 2017, 33: 1–7]
- 22 Xu YH, Liu T, Wang Y, Sun LL. *Petrol Proc Petrochem*, 2016, 47: 1–8 (in Chinese) [许友好, 刘涛, 王毅, 孙丽丽. 石油炼制与化工, 2016, 47: 1–8]
- 23 Xu YH, Zhang JS, Xu H, Hao XR. *Petrol Proc Petrochem*, 2003, 34: 1–6 (in Chinese) [许友好, 张久顺, 徐惠, 郝希仁. 石油炼制与化工, 2003, 34: 1–6]
- 24 Yang J, Xie XD, Cai Z, Xu YH. *Petrol Proc Petrochem*, 2006, 37: 54–59 (in Chinese) [杨健, 谢晓东, 蔡智, 许友好. 石油炼制与化工, 2006, 37: 54–59]
- 25 Gong JH, Xu YH, Cai Z, Xie KQ. *Petrol Proc Petrochem*, 2013, 44: 6–11 (in Chinese) [龚剑洪, 许友好, 蔡智, 谢恪谦. 石油炼制与化工, 2013, 44: 6–11]
- 26 Zhou JH. *Petrol Proc Petrochem*, 2019, 50: 5–9 (in Chinese) [周建华. 石油炼制与化工, 2019, 50: 5–9]
- 27 Cui SY, Xu YH, Tang JL. The invention relates to a method for preparing low carbon olefins from oxygen-containing compounds. China, ZL201410559920.7, 2014 (in Chinese) [崔守业, 许友好, 唐津莲等. 一种由含氧化合物制取低碳烯烃的方法. 中国专利, 2014, ZL201410559920.7, 2014]
- 28 Cui SY, Yu JC, Wang X. The invention relates to a method and system for producing low carbon olefins from oxygen-containing compounds. China Patent, CN201610211423.7, 2016-04-06 (in Chinese) [崔守业, 于敬川, 王新. 一种由含氧化合物制取低碳烯烃的方法和系统. 中国专利, CN201610211423.7, 2016-04-06]
- 29 Letsch W S. Deep catalytic cracking process. US Patent, USP6905591, 2005-06-14
- 30 Letsch W S. Deep catalytic cracking process. US Patent, USP7479218, 2009-01-20
- 31 Wang Neil, Chen Liang, Loezos Peter. Multi-stage biomass conversion. European Patent, EP2595941B1, 2011-07-22
- 32 Joseph Ross, Thierry Gauthier, Regis Andreux. Reactor with two fluidized reaction zones with an integrated gas/solid separation system. US Patent, US7655822B2, 2006-12-19

Diameter transformed fluidized bed reactor: fundamentals and practice

Youhao Xu^{*}, Mingyuan He

Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China

**Corresponding author (email: xuyouhao.ripp@sinopec.com)*

Abstract: The most striking characteristic of the fluidized bed reactor is the homogeneous state of temperature and catalyst density in the reactor, making it difficult to optimize the conversion and selectivity of complex catalytic reactions in different reaction zones. For two decades of continuous innovation, a concept of two different reaction zones was proposed to control the complex catalytic reactions, and the diameter transformed fluidized bed reactor with multi-flow in a single reactor was invented, based on which the pioneering catalytic reaction engineering technology platform was formed. On this platform, several catalytic reaction processes have been developed. The high efficiency processing technology for heavy hydrocarbons and the two-zone fluid catalytic cracking technology has been widely applied. The light olefins technologies being developed should be more competitive in petrochemical market in the future.

Keywords: diameter transformed fluidized bed, reaction zones, multi-flow

doi: [10.1360/SSC-2019-0137](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0137)