

研究论文

CO 燃烧状况可调的催化裂化装置 多稳态分析

王 锐, 罗雄麟, 许 锋

(中国石油大学自动化研究所, 北京 102249)

摘要: 考虑到一氧化碳 (CO) 助燃剂作为调控系统 CO 燃烧状况的操作手段会影响催化裂化装置的多稳态, 在已有的烧焦罐式高效再生催化裂化装置反应-再生系统动态机理模型的基础上, 扩展了再生器内 CO 燃烧的机理模型, 并将 CO 助燃剂的添加量与再生器内 CO 的燃烧状态进行定量的关联。在对再生器进行热量衡算的基础上, 绘制出再生器的放出-移出热量曲线, 确定了系统的 3 个稳态操作点, 并根据放热反应器稳态热稳定性斜率条件分析了稳态点的热稳定性。针对炼厂 CO 助燃剂添加量设计较为保守的问题, 分析了减少助燃剂添加量对系统操作的影响, 指出 CO 助燃剂的添加量会影响到系统两个高温稳态点之间的操作空间从而影响到装置控制系统设计的苛刻度。

关键词: 催化裂化; 多稳态; 热稳定性; CO 助燃剂

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.08.033

中图分类号: TE 624

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2013) 08-2930-08

Multiple steady states of FCCU with varying CO concentration

WANG Rui, LUO Xionglin, XU Feng

(Research Institute of Automation, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: An improved fluid catalytic cracking unit (FCCU) riser-regenerator model combined with carbon-monoxide (CO) combustion was proposed, since multiple steady states of FCCU would change as CO conversion changed with different amounts of CO combustion promoter added. Due to the conservative consumption of CO combustion promoter which contains Pt as the active component in refineries, the amount of the added combustion promoter would significantly affect the economics. Thus, based on the heat balance of the high-efficiency regenerator, heat generation and removal curves were determined and three steady states were found, two of which were thermally stable satisfying the slope condition. From the analysis of the influence of different amounts of CO promoter on the multiple steady states, it was pointed out that the varying distance between the two high steady states resulting from different amounts of CO combustion promoter added would influence the severity of the control system design.

Key words: FCCU; multiple steady states; thermal stability; CO combustion promoter

引 言

20 世纪 70 年代研究人员开发出 CO 助燃剂,

并将其作为调控系统 CO 燃烧状况的手段, 成功地解决了再生器“尾燃”这一难题^[1]。20 世纪 70 年代末我国也成功研制了 CO 助燃剂, 并投入了工业

2012-12-26 收到初稿, 2013-03-25 收到修改稿。

联系人: 罗雄麟。第一作者: 王锐 (1985—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21006127); 国家重点基础研究发展计划项目 (2012CB720500)。

Received date: 2012-12-26.

Corresponding author: Prof. LUO Xionglin, luoxl@cup.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21006127) and the National Basic Research Program of China (2012CB720500).

应用,目前绝大多数的催化裂化装置都在使用助燃剂^[2]。但是,大部分催化裂化装置为了保证再生器内产生的 CO 能充分地燃烧,助燃剂的添加量在设计时通常相对保守,安全裕量设置偏高。由于助燃剂通常采用 Pt 等贵金属作为活性组分,保守的助燃剂用量在一定程度上会影响到总体的经济效益,因而助燃剂的添加量应纳入系统操作优化的范畴。与此同时,随着环境法规对污染物排放标准的进一步收紧,CO 在再生器内的还原作用又被学者重新进行了评估^[3],一方面,利用 CO 完全燃烧放出的热量可以保证再生温度从而提高分子筛催化剂的活性^[4];另一方面,保留一定量 CO 又会为降低 NO_x 提供还原气氛以配合其他类型助剂的作用^[5]。两者的矛盾也通过助燃剂的添加量搭起了一条通道,因此,助燃剂的添加量对系统操作的影响需要作进一步的评估。

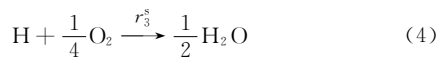
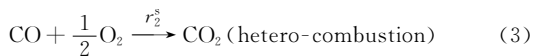
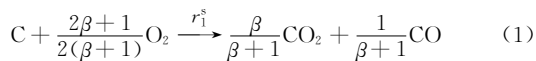
催化裂化反应-再生系统作为一种自热式反应装置,会导致系统存在多个稳态操作点,而 CO 助燃剂作为调控系统 CO 燃烧状况的一种操作手段,又会通过控制反应-再生系统热量平衡而影响到系统的多稳态。Arbel 等^[6]在对常规催化裂化机理模型研究的基础上,考察了不同 CO 助燃速率对系统多稳态的影响,提出由于再生器内焦炭的燃烧导致系统可能存在 3 个以上的稳态操作点。Hernandez-Barajas 等^[7]对常规催化裂化装置在不同主风流量下再生器内 CO 部分燃烧、完全燃烧以及两者过渡状态进行了多稳态分析,并考察了主风温度、进料温度以及再生剂循环量对系统稳态操作点数的影响,提出操作状况不会对系统稳态操作点的数目产生影响。Fernandes 等^[8]在对前置烧焦罐式高效再生催化裂化动态模型研究的基础上,提出在正常的操作范围内,系统通常存在 3 个稳态操作点,当焦炭的氢碳比或进料组成发生变化时,可能会使系统出现 5 个稳态操作点。以上文献都从工艺设计的角度对催化裂化反应-再生系统的多稳态问题进行了详细的讨论,但是针对实际运行的操作点处多稳态对装置运行的影响并未进行深入的讨论。另外,虽然 Arbel 等^[6]讨论了助燃剂反应速率对多稳态的影响,但是文中将助燃剂的作用视为 CO 反应速率的倍数,并未将助燃剂添加量与系统的 CO 燃烧状况进行关联。为此,本文将从助燃剂添加量对 CO 燃烧状况影响的角度,对反应-再生系统进行热量核算并通过绘制系统的放出-移出热量曲线,分析助

燃剂添加量的变化对系统多稳态以及操作稳定性的影响。

1 包含 CO 燃烧的再生器模型的建立

烧焦罐式高效再生催化裂化装置为了保证烧焦罐内的流态化,需要在富氧条件下进行操作,文献 [9-12] 所开发的模型假设系统在富氧及足量 CO 助燃剂的条件下,焦炭完全燃烧,产物为 CO₂ 及 H₂O。为了分析助燃剂添加量对催化裂化反应-再生系统的影响,在文献 [9-12] 开发的前置烧焦式高效再生催化裂化动态机理模型的基础上,增加再生器内 CO 燃烧机理模型,并令原动态模型中变量对时间的导数为零,可以得到催化裂化的稳态模型。

根据再生器内焦炭燃烧机理,再生器内催化剂附着的焦炭燃烧反应包括



式中 β 为焦炭燃烧原生 CO₂/CO 值,计算公式参考文献 [13] 提出的 $\beta = 11.06 \times 10^{-3} \exp(33750/RT)$,各物质的反应热采用 Cheng 等^[14]推荐的数值: $-\Delta H_{CO_2} = 394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-\Delta H_{CO} = 111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-\Delta H_{H_2O} = 242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故

$$-\Delta H_1 = \frac{\beta(-\Delta H_{CO_2}) + (-\Delta H_{CO})}{\beta+1} \quad (5)$$

$$-\Delta H_2 = (-\Delta H_{CO_2}) - (-\Delta H_{CO}) \quad (6)$$

$$-\Delta H_3 = -\Delta H_{H_2O} \quad (7)$$

CO 均相氧化模型采用文献 [15] 提出的动力学方程

$$r_2^s = 5.56 \times 10^{26} \exp\left(\frac{-5.6 \times 10^5}{RT}\right) y_{CO} y_{O_2}^{0.26} \left(\frac{p}{RT}\right)^{1.26} \quad (8)$$

CO 非均相氧化模型采用文献 [16-18] 提出的动力学方程

$$r_2^s = 2.19 \times 10^6 \exp\left(\frac{-5.6 \times 10^4}{RT}\right) c_{Pt} x_{pro} y_{CO}^{0.5} p^{1.5} \quad (9)$$

式中 c_{Pt} 为助燃剂中铂的含量,取值为 500×10^{-6} ; x_{pro} 为催化剂藏量中助燃剂含量。

根据文献 [9-12],烧焦罐内气速较高,属于

快速床, 因而烧焦罐中气固传质和传热采用轴向扩散模型。二密相床则气速较低, 属于鼓泡床, 可以简化为气固全返混 (CSTR) 模型, 但需要考虑气体外扩散的影响。

1.1 烧焦罐焦炭燃烧模型方程

烧焦罐内气体组分模型方程如下

$$\frac{R_g}{\rho_g \epsilon} \frac{dy_{O_2, rg1}}{dz} - D_g \frac{d^2 y_{O_2, rg1}}{dz^2} = - \left[\frac{2\beta + 1}{2(\beta + 1)} \frac{r_{1, rg1}^s}{M_C} + \frac{r_{2, rg1}^s}{2M_{CO}} + \frac{r_{3, rg1}^s}{4M_H} \right] \frac{\rho_s (1 - \epsilon)}{\rho_g \epsilon} - \frac{r_{2, rg1}^g}{\rho_g \epsilon} \quad (10)$$

$$\frac{R_g}{\rho_g \epsilon} \frac{dy_{CO, rg1}}{dz} - D_g \frac{d^2 y_{CO, rg1}}{dz^2} = \left(\frac{1}{\beta + 1} \frac{r_{1, rg1}^s}{M_C} - \frac{r_{2, rg1}^s}{M_{CO}} \right) \frac{\rho_s (1 - \epsilon)}{\rho_g \epsilon} - \frac{r_{2, rg1}^g}{\rho_g \epsilon} \quad (11)$$

$$\frac{R_g}{\rho_g \epsilon} \frac{dy_{CO_2, rg1}}{dz} - D_g \frac{d^2 y_{CO_2, rg1}}{dz^2} = \left(\frac{\beta}{\beta + 1} \frac{r_{1, rg1}^s}{M_C} + \frac{r_{2, rg1}^s}{M_{CO}} \right) \frac{\rho_s (1 - \epsilon)}{\rho_g \epsilon} + \frac{r_{2, rg1}^g}{\rho_g \epsilon} \quad (12)$$

$$\frac{R_g}{\rho_g \epsilon} \frac{dy_{H_2 O, rg1}}{dz} - D_g \frac{d^2 y_{H_2 O, rg1}}{dz^2} = \frac{r_{3, rg1}^s}{2M_H} \frac{\rho_s (1 - \epsilon)}{\rho_g \epsilon} \quad (13)$$

烧焦罐再生温度模型方程

$$(R_{total} c_{ps} + R_g c_{pg}) \frac{dT_{rg1}}{dz} - [\lambda_s (1 - \epsilon) + \lambda_g \epsilon] \frac{d^2 T_{rg1}}{dz^2} + \frac{4k_w \Delta T_w}{D_T} = \left[\frac{r_{1, rg1}^s}{M_C} (-\Delta H_1) + \frac{r_{3, rg1}^s}{M_H} (-\Delta H_3) \right] \frac{\rho_s (1 - \epsilon)}{\rho_g \epsilon} + \left[\frac{r_{2, rg1}^g}{\rho_g \epsilon} + \frac{r_{2, rg1}^s \rho_s (1 - \epsilon)}{M_{CO}} \right] (-\Delta H_2) \quad (14)$$

1.2 二密相床焦炭燃烧模型方程

二密相床气体组分模型方程如下

$$V_{air, rg2} (y_{O_2, inlet} - y_{O_2, rg2}) = G_{Crg1} \frac{C_{rg1} |_{z=1} - C_{rg2}}{M_C} - \left[\frac{r_{2, rg2}^g}{\rho_g \epsilon} + \frac{r_{2, rg2}^s \rho_s (1 - \epsilon)}{2M_{CO}} \right] \frac{1}{\rho_g \epsilon} \quad (15)$$

$$V_{air, rg2} (0 - y_{CO, rg2}) = G_{Crg1} \frac{C_{rg1} |_{z=1} - C_{rg2}}{M_C} \frac{1}{\beta + 1} - \left[\frac{r_{2, rg2}^g}{\rho_g \epsilon} + \frac{r_{2, rg2}^s \rho_s (1 - \epsilon)}{M_{CO}} \right] \frac{1}{\rho_g \epsilon} \quad (16)$$

$$V_{air, rg2} (0 - y_{CO_2, rg2}) = G_{Crg1} \frac{C_{rg1} |_{z=1} - C_{rg2}}{M_C} \frac{\beta}{\beta + 1} + \left[\frac{r_{2, rg2}^g}{\rho_g \epsilon} + \frac{r_{2, rg2}^s \rho_s (1 - \epsilon)}{M_{CO}} \right] \frac{1}{\rho_g \epsilon} \quad (17)$$

二密相床再生温度模型方程

$$\frac{\rho_s (1 - \epsilon)}{W_{rg2}} [G_{Crg1} c_{ps} (T_{rg1} |_{z=1} - T_{rg2}) + V_{air, rg2} c_{pg} (T_{g, inlet} - T_{rg2}) - k_w \Delta T_w A_{rg2}] = \frac{\rho_s (1 - \epsilon)}{W_{rg2}} \frac{G_{Crg1}}{M_C} (C_{rg1} |_{z=1} - C_{rg2}) (-\Delta H_1) +$$

$$\left[\frac{r_{2, rg2}^g}{\rho_g \epsilon} + \frac{r_{2, rg2}^s \rho_s (1 - \epsilon)}{M_{CO}} \right] (-\Delta H_2) \quad (18)$$

1.3 烟气气体组分含量方程

$$y_{O_2, rg} = \frac{V_{flue, rg1} y_{O_2, rg1} |_{z=1} + V_{flue, rg2} y_{O_2, rg2}}{V_{flue, rg1} + V_{flue, rg2}} \quad (19)$$

$$y_{CO, rg} = \frac{V_{flue, rg1} y_{CO, rg1} |_{z=1} + V_{flue, rg2} y_{CO, rg2}}{V_{flue, rg1} + V_{flue, rg2}} \quad (20)$$

$$y_{CO_2, rg} = \frac{V_{flue, rg1} y_{CO_2, rg1} |_{z=1} + V_{flue, rg2} y_{CO_2, rg2}}{V_{flue, rg1} + V_{flue, rg2}} \quad (21)$$

$$y_{H_2 O, rg} = \frac{V_{flue, rg1} y_{H_2 O, rg1} |_{z=1} + V_{flue, rg2} y_{H_2 O, rg2}}{V_{flue, rg1} + V_{flue, rg2}} \quad (22)$$

2 催化裂化装置多稳态分析

为了分析催化裂化反应-再生系统的多稳态, 以某炼厂 $0.7 \text{ Mt} \cdot \text{a}^{-1}$ 设计为富氧操作下 CO 完全燃烧的前置烧焦罐式高效再生催化裂化装置为对象, 分别对反应和再生系统进行热量衡算。典型的烧焦罐式催化裂化反应-再生系统流程如图 1 所示, 热量衡算如表 1 所示, 装置基准操作条件如表 2 所示。

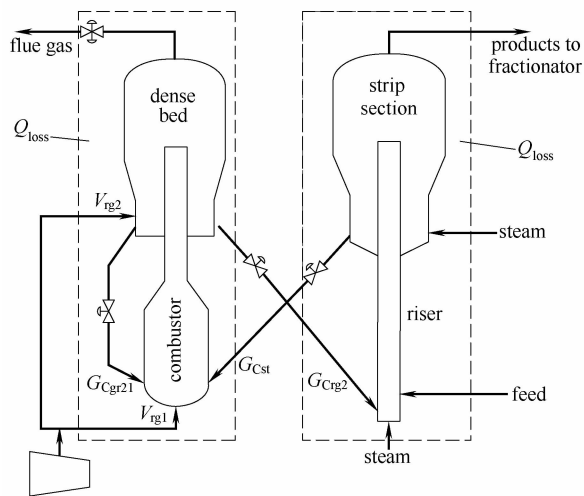


图 1 烧焦罐式高效再生催化裂化反应-再生系统流程

Fig. 1 Schematic diagram of FCCU with high-efficiency regenerator

再生器作为放热反应系统, 放出热量 Q_{gen} 和移出热量 Q_{rem} 可由式(23)~式(24) 进行计算

$$Q_{gen} = \int_{z=0}^{z=1} [r_{i, rg1}^j(z) \cdot (-\Delta H_i)] dz + r_{i, rg2}^j (-\Delta H_i), i = 1, 2, 3; j = s, g \quad (23)$$

$$Q_{rem} = c_{ps} G_{Cst} (T_{rg2} - T_{st}) + c_{pg} [V_{air, rg1} (T_{rg1} |_{z=1} - T_{g, inlet}) + V_{air, rg2} (T_{rg2} - T_{g, inlet})] + Q_{loss} \quad (24)$$

固定系统所有的输入条件, 按照全混流反应釜热稳定性分析方法, 以再生温度为自由自变量, 再

表 1 反应-再生系统热量衡算

Table 1 Heat balance of FCCU

Item	Regenerator	Riser
heat generation	heat generated by coke combustion	heat from regenerated catalyst
heat removal	heat removed by catalyst	heat of cracking reactions
	heat removed by air	heat removed by feed
	heat losses	heat removed by steam
		heat losses

表 2 催化裂化装置基准操作条件

Table 2 FCCU base case operating conditions

Variable	Value
fresh feed flow rate, $F_{\text{fresh}}/\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	85
HCO flow rate, $F_{\text{HCO}}/\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	12.75
slurry flow rate, $F_{\text{slurry}}/\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	7.25
regenerated catalyst flow rate, $G_{\text{Cr}g2}/\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	494
combustion air flow rate, $V_{\text{air}, \text{rg}1}/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	49340
fluffing air flow rate, $V_{\text{air}, \text{rg}2}/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	6658
CO promoter content, $x_{\text{pro}}/\%$ (mass)	0.004
inventories (combustor/dense bed/strip), W/t	24/5/5
reaction temperature, $T_{\text{riser}}/^\circ\text{C}$	494
combustor top temperature, $T_{\text{rg}1} _{z=1}/^\circ\text{C}$	695
dense bed temperature, $T_{\text{rg}2}/^\circ\text{C}$	708
coke on spent catalyst, $C_{\text{sc}}/\%$ (mass)	0.84
coke on regenerated catalyst, $C_{\text{rg}2}/\%$ (mass)	0.05
O_2 content in flue gas, $y_{\text{O}_2, \text{rg}}/\%$ (mol)	3.15
CO content in flue gas, $y_{\text{CO}, \text{rg}}/\%$ (mol)	0.05
CO_2 content in flue gas, $y_{\text{CO}_2, \text{rg}}/\%$ (mol)	14.63

生器放出热量为因变量绘制再生器的放热曲线，而以反应温度为自变量，反应器以及热损失等移出热量为因变量绘制再生器的移热曲线。由于再生温度作为自由自变量，因而烧焦罐底部的混合温度不再受反应器与再生器热量平衡的制约，即烧焦罐底部的热平衡与反应部分的关联被切断，再生温度不再是反应温度的函数，从而可以自由变化。但反应部分的热平衡依然通过两部分的热平衡所决定，即反应温度仍然为再生温度的函数，故而在同一图中可以再生温度为自变量，再生器放出和移出热量为因变量绘制出系统的放出-移出热量曲线，曲线的交点即系统的稳态点。

由于反应-再生系统的耦合性，再生器移热曲线式(24)中汽提段温度 T_{st} 为二密相床再生温度 $T_{\text{rg}2}$ 的函数，但提升管反应器中裂化反应热相较于进料汽化潜热小得多，本装置的提升管反应器移出热量曲线的分类对比如图 2 所示，可见裂化反应热约占反应系统总移出热量的 15%~25%，因而裂化反应热带来的非线性对反应系统的总移出热量的

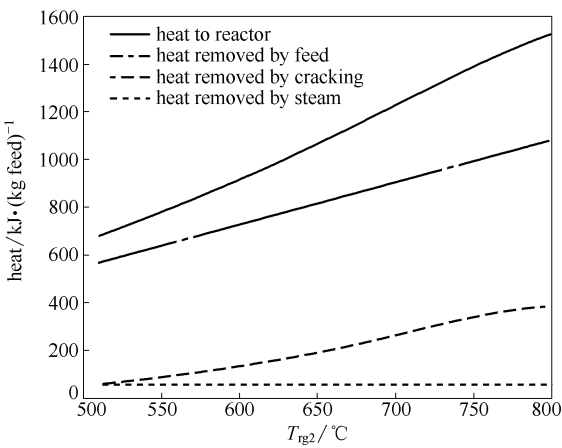


图 2 提升管反应器移热曲线分类

Fig. 2 Breakdown of heat removal in riser

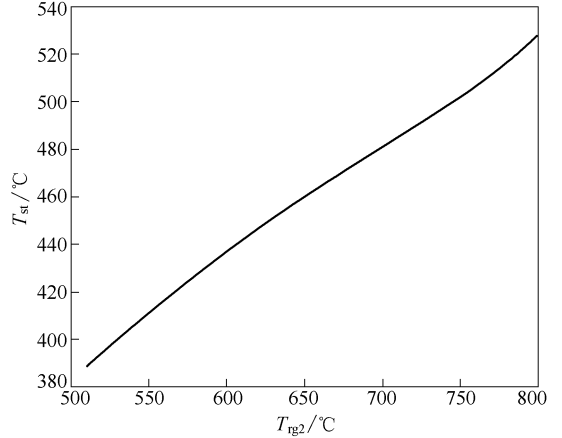


图 3 再生温度 $T_{\text{rg}2}$ 与汽提段温度 T_{st} 关系曲线

Fig. 3 Relationship between $T_{\text{rg}2}$ and T_{st}

影响较小，由图 3 所示的二密相床再生温度与汽提段温度的对应曲线可见，两者线性关系较为明显。

再生器移热曲线式(24)中烧焦罐主风 $V_{\text{air}, \text{rg}1}$ 所吸收显热一项中，烧焦罐出口温度 $T_{\text{rg}1}|_{z=1}$ 也为二密相床再生温度 $T_{\text{rg}2}$ 的函数，但由于主风所移出的热量所占比例较催化剂移出的热量小得多，如图 4 所示，因而烧焦罐出口温度 $T_{\text{rg}1}|_{z=1}$ 与二密相床再生温度 $T_{\text{rg}2}$ 之间非线性关系带来的影响可以忽略，故而由式(24)可知，再生器的移热曲线接近一条直线。另一方面，再生器放出的热量 Q_{gen} 则是焦炭及 CO 反应速率 r_i 的函数，当再生温度充分高时，由于系统内 O_2 被耗尽而导致反应速率放缓，因而再生器的放热曲线呈现 S 状，在基准操作条件下，再生器的放出-移出热量曲线如图 5 所示。图 5 中低温操作点 A 代表系统处于熄火状态，熄火在工业上因为有自保系统是不会发生的^[19]，因而并无实际操作意义，可以看出，在当前操作条件下，

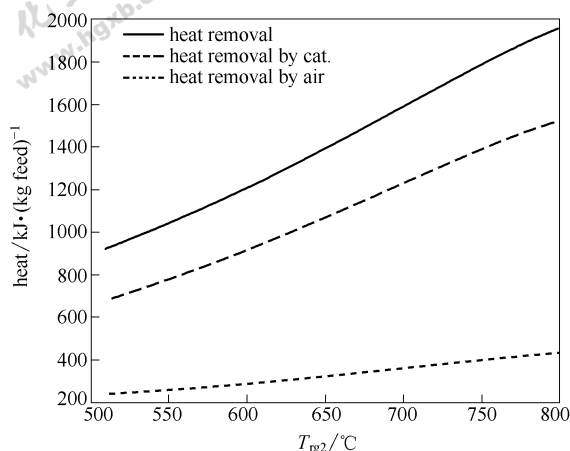


图 4 再生器移热曲线分类

Fig. 4 Breakdown of heat removal in regenerator

系统除了低温操作点 A, 还存在两个具有实际操作意义的中间稳态点 B 和高温稳态点 C。

根据放热反应器稳态点热稳定性斜率条件, 即稳态点热稳定需满足移热线斜率大于产热线斜率^[20]

$$\frac{dQ_{\text{rem}}}{dT_{\text{rg2}}} > \frac{dQ_{\text{gen}}}{dT_{\text{rg2}}} \quad (25)$$

可见中间稳态点 B 不满足热稳定性必要条件, 而高温稳态点 C 则是稳定的。在可行的操作温度区域内尽管中间稳态点 B 不是热稳定的, 但是操作点 B 与操作点 C 之间的操作空间对于控制系统的设计有着特殊的意义: 当装置进行改造或操作优化时, 如果系统的两个操作点 B 和 C 的距离被充分缩小, 在受到温度反方向干扰时, 系统可能跨过操作点 B, 虽然在操作点 C 设计有控制系统, 但是在干扰存在的情况下, 系统的正常操作对控制系统的

性能要求更加苛刻, 一旦控制系统失效, 系统将不可避免地趋向低温操作点——熄火。

3 助燃剂添加量对多稳态的影响

在对系统基准操作条件下多稳态进行分析的基础上, 绘制不添加助燃剂时的再生器放出-移出热量曲线, 如图 6 所示。在当前操作状况下, 当系统内不添加助燃剂时, 再生器的放出-移出热量曲线中高温稳态点 B 和 C 消失, 仅存在低温稳态点 A, 说明在不进行人为调整操作条件时系统将趋向熄火状态。将催化裂化再生器移出热量曲线分解为焦炭燃烧放热和 CO 燃烧放热两部分 (忽略热损失), 可以进一步考察助燃剂对两器热平衡的影响, 如图 7 所示, 可见由于助燃剂的存在, 在再生器正常的操作温度范围内, CO 的燃烧速率得到极大的提升, 且 CO₂ 的生成热约为 CO 生成热的 3 倍, 因而 CO 完全燃烧所提供的热量极大地补给了提升管反应器, 保证了两器的热平衡。当再生器再生温度高于 750°C 时, 由于 CO 的均相燃烧速率得到提升, 虽然不添加助燃剂时仍实现了 CO 的完全燃烧, 但是该温度已经超出了再生器所能承受的极限, 并且从图 6 可知, 在如此高温状况下, 系统不存在稳态操作点。

由于助燃剂通常采用 Pt 等贵金属, 助燃剂用量在一定程度上会影响总体的经济效益, 因而应该将助燃剂的添加量纳入系统操作优化的范畴。为此, 调整助燃剂添加量, 绘制不同助燃剂添加量下再生器的放出-移出热量曲线, 如图 8 所示, 可见随着助燃剂添加量的减少, 系统两个稳态点间的操

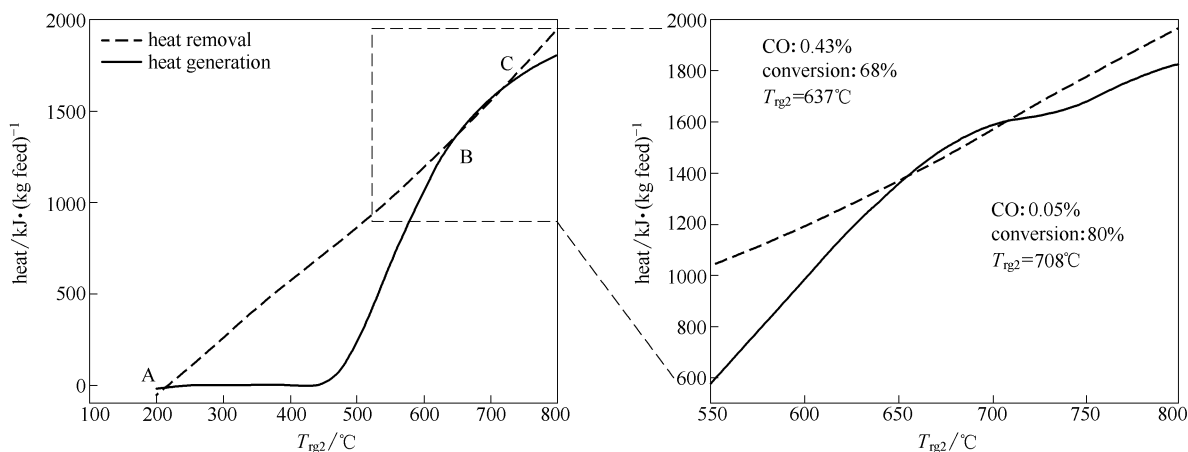


图 5 基准操作条件下再生器放出-移出热量曲线

Fig. 5 Heat generation and removal curves of regenerator under base case operating conditions

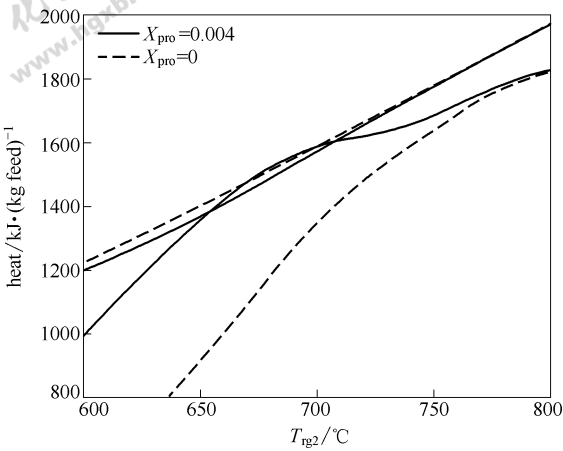


图 6 助燃剂对再生器放出-移出热量曲线的影响
Fig. 6 Impact of CO promoter on heat generation and removal curves

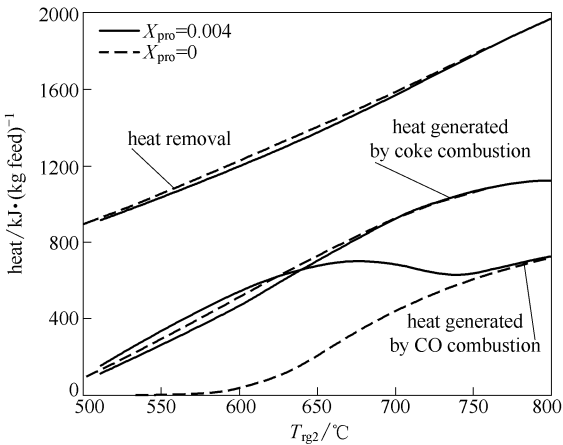


图 7 再生器放出-移出热量曲线分解
Fig. 7 Breakdown of heat generation and removal by sources

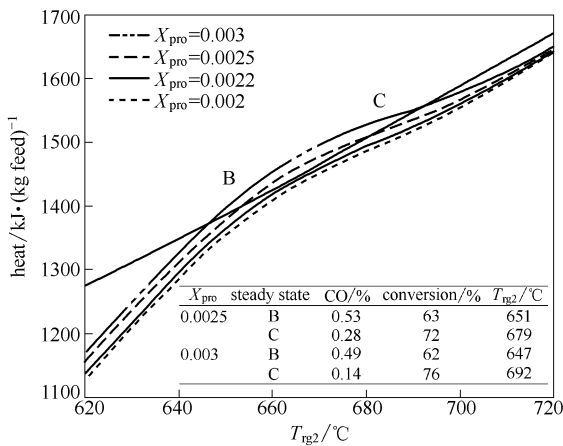


图 8 不同助燃剂添加量作用下再生器放出-移出热量曲线
Fig. 8 Heat generation and removal curves with different amount of CO promoter

作空间随之减小，且高温稳态点的再生温度有所降低，进而导致转化率随之降低。

当助燃剂与系统藏量的比例约为 0.0022 时，系统的放出-移出热量曲线已经相切，此时，系统处于稳态操作的临界的状态，根据稳态点热稳定性斜率条件，系统对于温度方向干扰时是稳定的，但是受到反方向干扰时由于不满足斜率条件而会使系统趋于熄火。因此，在临界助燃剂添加量的附近操作区域（如助燃剂添加量低于 0.0025 时），当系统受到的使系统降温的反方向干扰时，即使受到较小幅度的干扰或控制器响应超调过大，系统操作点瞬时低于中间稳态点，更严重时导致系统控制器失效而向低温稳态点靠近，使系统趋向熄火状态。

根据以上分析可见，随着助燃剂添加量的降低，系统对控制系统的要求相应地提高，否则系统的热平衡会难以维持。因此助燃剂的添加量既需要作为催化裂化装置优化的变量以节约投资成本，又会影响装置控制系统设计的苛刻度继而导致操作成本增加，为了使装置更高效、更稳定地运行，两者之间的矛盾亟需解决。此外，主风流量也是影响再生器内烧焦效果的一个重要变量，而主风流量与助燃剂添加量同时作用于装置时，不仅会影响系统的多稳态，对装置的控制系统的的影响也极为复杂，需要从装置的动态特性进行更详细的分析，两者在烧焦过程中的协调作用尚需进一步的研究。

4 结 论

以前置烧焦罐式高效再生催化裂化装置为对象，在已有的动态机理模型的基础上，扩展了再生器内 CO 燃烧的模型，并将助燃剂的添加量与再生器内 CO 的燃烧状况进行关联。通过对反应-再生系统进行热量衡算分析得到如下结论。

- (1) 在装置当前的操作条件下，系统存在 3 个稳态点，除不具有操作意义的低温稳态点外，还存在有一个不稳定的中间稳态点和稳定的高温稳态点。
- (2) 系统中间稳态点和高温稳态点之间的操作空间与助燃剂添加量有关，减少助燃剂添加量会减小两个稳态点的操作空间，而且助燃剂的添加量既是装置的优化变量之一，又会对控制系统的设计带来影响，两者之间的矛盾以及助燃剂添加量与再生器主风流量之间协调作用对系统动态特性的影响尚需进一步研究。

符 号 说 明

- $A_{\text{rg}2}$ ——二密相床外表面积, m^2
 C, H ——分别为再生剂含碳、氢量, % (mass)
 $c_{p\text{g}}$ ——气体比热容, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $c_{p\text{s}}$ ——催化剂比热容, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 c_{Pt} ——助燃剂中铂的含量, $\text{kg Pt} \cdot (\text{kg promoter})^{-1}$
 D_{g} ——气体轴向扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 D_{T} ——烧焦罐直径, m
 E ——活化能, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$
 G ——催化剂循环量, $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$
 ΔH ——反应热, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$
 k_{w} ——外壁散热系数, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 M ——相对分子质量
 p ——压力, Pa
 Q_{gen} ——再生器放出热量, $\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$
 Q_{loss} ——热损失, $\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$
 Q_{rem} ——再生器移出热量, $\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$
 R ——气体常数, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$
 R_{g} ——气体单位截面流量, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
 R_{total} ——烧焦罐内催化剂质量流率, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
 r^{g} ——气相反应速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 r^{s} ——固相反应速率, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 T ——温度, K
 ΔT_{w} ——散热温差, K
 V ——气体流量, $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$
 x_{pro} ——催化剂藏量中助燃剂含量, $\text{kg promoter} \cdot (\text{kg catalyst})^{-1}$
 y ——气体含量, % (mol)
 z ——烧焦罐量纲 1 高度
 β ——焦炭燃烧原生 CO_2/CO , % (mol)
 ϵ ——孔隙率
 ρ_{g} ——气体密度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
 λ ——轴向扩散系数, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

下角标

- air——空气
 flue——烟气
 g, s ——分别为气相和固相
 rg——再生器
 rg1——烧焦罐
 rg2——二密相床
 w——器壁

References

- [1] Chester A W. CO combustion promoters: past and present // Ocelli M L. Fluid Catalytic Cracking (VIII): Materials, Methods and Process Innovations [C]. Amsterdam: Elsevier Science Bv, 2007: 67-77
- [2] Du Wei (杜伟), Huang Xingliang (黄星亮), Zheng Yanbin (郑彦彬). Present situation and development of CO combustion promotor [J]. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2002, **31** (12): 1022-1027
- [3] Li J, Luo G, Wei F. A multistage NO_x reduction process for a FCC regenerator [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **173** (2): 296-302
- [4] Avidan A, Shinnar R A. Development of catalytic cracking technology. A lesson in chemical reactor design [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990, **29** (6): 931-942
- [5] Zhao X, Peters A W, Weatherbee G W. Nitrogen chemistry and NO_x control in a fluid catalytic cracking regenerator [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, **36** (11): 4535-4542
- [6] Arbel A, Rinard I H, Shinnar R, et al. Dynamics and control of fluidized catalytic crackers (II): Multiple steady states and instabilities [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, **34** (9): 3014-3026
- [7] Hernandez-Barajas J R, Vazquez-Roman R, Salazar-Sotelo D. Multiplicity of steady states in FCC units: effect of operating conditions [J]. *Fuel*, 2006, **85** (5/6): 849-859
- [8] Fernandes J L, Pinheiro C I C, Oliveira N M C, et al. Steady state multiplicity in an UOP FCC unit with high-efficiency regenerator [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, **62** (22): 6308-6322
- [9] Luo Xionglin (罗雄麟). Dynamic modeling and operation analysis of FCCU with high efficiency regenerator [D]. Beijing: University of Petroleum, China, 1997
- [10] Luo Xionglin (罗雄麟), Yuan Pu (袁璞), Lin Shixiong (林世雄). Dynamic modeling of FCC unit (I): Reactor section [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 1998, **14** (1): 36-42
- [11] Luo Xionglin (罗雄麟), Yuan Pu (袁璞), Lin Shixiong (林世雄). Dynamic modeling of FCC unit (II): Regenerator section [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 1998, **14** (2): 64-68
- [12] Luo Xionglin (罗雄麟), Yuan Pu (袁璞), Lin Shixiong (林世雄). Dynamic modeling of FCC unit (III): Catalyst transport system and pressure system [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 1998, **14** (3): 36-40
- [13] Xu Chunming (徐春明), Lin Shixiong (林世雄), Yang Guanghua (杨光华). Determination of CO_2/CO in dense bed during cracking catalyst regeneration [J]. *Journal of the University of Petroleum, China: Natural Science Edition* (石油大学学报: 自然科学版), 1990, **14** (6): 84-93
- [14] Cheng W C, Kim G, Peters A W, et al. Environmental fluid catalytic cracking technology [J]. *Catalysis Reviews*, 1998, **40** (1/2): 39-79
- [15] Wei Fei (魏飞), Lin Shixiong (林世雄), Yang Guanghua (杨光华). Kinetic study of gas-phase CO slow oxidation

- [J]. *Journal of the University of Petroleum, China: Natural Science Edition* (石油大学学报: 自然科学版), 1988, **12** (4/5): 110-116
- [16] Liu Dazhuang (刘大壮), Sun Peiqin (孙培勤), Liu Xianfeng (刘现峰), *et al.* The activity determination of Pt/ Al_2O_3 CO-promoted catalyst used in regenerator of catalytic cracking (I): The kinetics of CO oxidation over new Pt/ Al_2O_3 promoter [J]. *Chemical Engineering (China)* (化学工程), 1997, **25** (3): 18-22
- [17] Liu Dazhuang (刘大壮), Liu Xianfeng (刘现峰), Wang Jiamin (王加民), *et al.* The activity determination of Pt/ Al_2O_3 CO-promoted catalyst used in regenerator of catalytic cracking (II): The determination and simulation of equilibrium activity [J]. *Chemical Engineering (China)* (化学工程), 1997, **25** (3): 23-26
- [18] Chen Junwu (陈俊武). *Catalytic Cracking Technology and Engineering* (催化裂化工艺与工程)[M]. 2nd ed. Beijing: Sinopec Press, 2005
- [19] Luo Xionglin (罗雄麟). Dynamic modeling and stability analysis of two-stage riser FCCU reactor/regenerator [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 2007, **23** (4): 54-62
- [20] Yuan Weikang (袁渭康), Zhu Kaihong (朱开宏). *Chemical Reaction Engineering Analysis* (化学反应工程分析)[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 1995