

# 重油催化裂化沉降器结焦历程分析

蓝兴英, 高金森, 徐春明

(中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

**摘要:** 沉降器结焦需具备 2 个条件: 存在易结焦物质, 存在结焦的环境和条件。在重油催化裂化沉降器中结焦物质包括油气组分、油液滴和催化剂颗粒, 结焦的环境和条件指沉降器内的物流场、温度场和浓度分布情况。分析了沉降器中气相组分、油液滴和催化剂颗粒等结焦物质的结焦历程, 提出为了定量掌握结焦历程中各个过程的细节有待于进一步进行研究的问题。

**关键词:** 重油催化裂化; 沉降器; 结焦; 机理

中图分类号: TQ016; TE624.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)04-0046-03

## Analysis of coking mechanisms in residue fluid catalytic cracking disengagers

LAN Xing-ying, GAO Jin-sen, XU Chun-ming

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** The two factors of coking in residue fluid catalytic cracking (RFCC) disengager are the substances prone for coking and the causing coking environment. The substances easy to coke including oil-gas in gas phase, the heavy fractions of oil-gas in liquid phase and the catalyst particles. The environment factors causing coking include flow field, temperature field and concentration distribution in the disengager. The coking mechanisms of oil-gas in gas phase, oil droplets and catalyst particles are analyzed. In order to understand quantitatively details of the coking process, the problems for deep research in the future are pointed out also.

**Key words:** residue fluid catalytic cracking; disengager; coking; mechanism

随着掺渣率的提高, 重油催化裂化装置设备结焦日趋严重。“催化裂化协作组”的专题调研报告报道, 催化裂化提升管、沉降器及分馏系统中结焦非常普遍且严重, 特别是沉降器结焦对催化裂化装置的影响最为严重。因结焦造成工业装置非计划停工次数几乎占总停工次数的 2/3, 是重油催化裂化 (RFCC) 工业装置长周期运转的严重制约因素。

沉降器内的结焦给装置的安全生产带来了严重隐患, 因结焦而导致的非计划停工给炼油企业也带来巨大的经济损失。国外催化装置掺炼率较低 (一般低于 15%), 且原料通常经过加氢处理, 沉降器结焦问题不大, 故对这一问题的研究报道甚少, 没有有效的经验可以借鉴。国内研究者对重油催化装置沉降器结焦问题进行了大量观测、研究和分析, 从工艺、催化剂、工程设计、设备开发及操作管理等方面采取措施进行了积极的探索, 如: 优化原料和催化剂, 优化工艺操作条件, 加强进料雾化, 改进预提升段的设计与操作, 改造沉降器快分系统及汽提段, 增加沉降器顶的防焦蒸汽量, 加强沉降器顶部保温, 保持平稳操作及做好公用工程保障。虽然这些措施在

一定程度上解决或缓解了沉降器的结焦问题, 但是都没有从根本上解决。出现上述问题的主要原因是对沉降器结焦机理、结焦历程以及引起结焦的真正原因尚未研究清楚, 基本上停留在经验的初步定性的阶段。而且, 对沉降器内部的气粒两相流动状况、油气分布情况、油气停留时间分布知之甚少。究竟有哪些因素影响了沉降器内的结焦反应, 各影响因素之间的关系如何等问题目前尚未形成一致的观点。因此, 有必要对沉降器结焦历程进行进一步的分析和研究。

## 1 沉降器结焦原因

沉降器结焦需具备 2 个条件: 存在易结焦物质, 存在结焦的环境和条件。前者是沉降器结焦的内因, 后者是结焦的外因。

### 1.1 结焦内因

进入沉降器的介质是 RFCC 反应后的高温油气, 油气中除了包含以气相形式存在的裂化气、汽油、柴油、回炼油、油浆, 以及以液相形式存在的反应油气中的重组分, 还携带着未充分分离的催化剂颗

粒。工业催化裂化沉降器中结焦物组成参见文献[1],结焦物中含有碳、氢、硫、氮及灰分等组分,其中碳和灰分为主要成分,质量分数达95%以上。灰分中硅和铝的质量分数达80%以上,这2种元素正是组成FCC催化剂的主要元素,说明结焦物中含有大量的催化剂粉末。可见,反应油气中以气、液、固等形式存在的3种物质都参与了结焦反应。

### 1.1.1 气相组分

催化裂化反应油气中含有饱和烃、芳烃、胶质、沥青质、烯烃和二烯烃等组分。其中,饱和烃不易生成焦炭;含有3个以上芳环结构的重芳烃的侧链容易断裂后缩合成稠环芳烃,在高温下会发生脱氢缩合反应而生成焦炭;胶质和沥青含有5个以上芳环,属于稠环芳烃,在高温条件下也将脱氢缩合反应生成焦炭;烯烃和二烯烃主要进行芳构环化反应和聚合反应,生成多环芳烃,最终脱氢缩合生成焦炭。可见,气相中的重芳烃、胶质、沥青质、烯烃和二烯烃会发生结焦反应。

### 1.1.2 液相组分

催化裂化反应油气中以液相形式存在的物质包括未完全气化的液滴和反应产物中的重组分冷凝形成的液滴。这些液滴黏附在沉降器器壁或内构件壁面上,其中的重芳烃、胶质、沥青质逐渐发生脱氢缩合反应,最终生成高度碳化的焦块。

### 1.1.3 固相组分

催化裂化反应油气中不可避免地存在着少量的催化剂颗粒,由于重油催化裂化原料中含有一部分高沸点组分不能完全汽化,其黏附在催化剂上形成“湿”催化剂。这些“湿”催化剂颗粒也会黏附在沉降器器壁或内构件壁面上,与液滴交错层叠,包裹在液滴中间,随着液滴的结焦反应,最终夹杂和镶嵌在由液滴脱氢缩合生成的焦炭之间,构成焦炭的一部分。

## 1.2 结焦外因

沉降器结焦的外因是指反应油气在沉降器所处的环境中达到了反应油气在此结焦的要求,主要包括反应油气在沉降器内的流动、传热和传质环境等因素,即沉降器内的流场、温度场和浓度分布情况。正是沉降器内的这些流动传递环境达到了反应油气在此结焦的要求,才造成了沉降器内的结焦,即内因通过外因发挥作用。

### 1.2.1 流场

沉降器内气粒多相流动状况决定着反应油气以及油气中所包含的液滴和催化剂颗粒的运动轨迹和分布情况,以及它们在沉降器中的停留时间。在流

速比较低的区域中,油气在此积聚,停留时间增长,不仅油气中的液滴和催化剂颗粒黏附在壁面的机率增大,而且油气热裂化反应进行得更充分,发生更多的生焦反应。流速越低,停留时间越长,被壁面捕获的液滴和催化剂颗粒就越多,生成的焦炭越多。在流速比较高的区域中,油气停留时间短,油气中的液滴和催化剂颗粒黏附在壁面的机率小,而且在油气的冲刷作用下,液滴和催化剂颗粒难以牢固地黏附在壁面上完成生焦反应。

工业FCC沉降器内含有多个粗旋风分离器、多个顶部旋风分离器、防焦蒸汽管、支撑和固定构件等,由于沉降器体积庞大、结构复杂,其内部的流动情况也十分复杂。在沉降器顶部和集气室,油气流动性差,停留时间长,结焦严重<sup>[2]</sup>。在旋风分离器升气管外壁附近区域存在1个低速的滞流层,在升气管 $0^\circ \sim 90^\circ$ 及 $90^\circ \sim 180^\circ$ 区间的顺压力梯度滞流层,很适于催化剂颗粒和重组分液滴的沉积和积累,从而发生结焦反应<sup>[3]</sup>。从粗旋和顶旋的料腿排出油气的线速低、停留时间长,油气中液滴易黏结在料腿的外壁,不断沉积凝聚长大并碳化结焦。

### 1.2.2 温度场

沉降器内温度分布情况直接影响着反应油气中重组分冷凝形成液滴的多少以及油气热裂化反应进行的程度,从而影响着沉降器内的结焦情况。沉降器内温度分布并不均匀,当温度低于反应油气中重组分的露点温度时,重组分将冷凝形成液滴,温度越低,形成的液滴越多,黏附在沉降器器壁的机率越大,生成的焦炭就越多。

工业沉降器顶部、内壁、汽提段挡板以及粗旋和顶旋的外壁等部位存在低温区域,有助于油气中重组分冷凝成液滴并黏附在这些部位上发生结焦反应。RFCC装置的现场检查结果证实了这些区域是易结焦的部位。在催化裂化装置开工初期或者事故处理恢复生产期间,由于“两器”热平衡尚未达到,沉降器温度较低,反应油气中的重组分进入沉降器后立即以液态的形式析出,进而缩合反应结焦碳化,这也是导致沉降器结焦的一个不可忽视的重要原因。

### 1.2.3 浓度分布

催化剂是焦炭的主要组成,其质量分数约占50%。因此,沉降器内催化剂浓度分布情况对结焦过程也存在着一定的影响。在催化剂浓度高的区域,黏附在壁面上的催化剂增多,生成的焦炭量增加。在工业沉降器旋风分离器升气管外壁,尤其是顺压梯度附面层内,催化剂颗粒容易沉积<sup>[3]</sup>,使得该

部位的催化剂浓度高,是生成结焦的主要部位。

## 2 沉降器结焦历程

在上述内外因的相互作用下,不同的结焦物质在不同的流动、传热和传质环境下发生结焦,形成了沉降器内的结焦。下面具体分析各结焦物质的结焦历程。

反应油气中的气相组分在沉降器温度条件下生成的焦炭,在油气流动的作用下,一部分黏附在沉降器器壁和内构件表面,构成焦炭的一部分;一部分与液滴或催化剂碰撞黏附在其表面上跟随它们运动。

反应油气中的液滴,由于其具有黏性,在油气流动作用下,有些液滴直接黏附在沉降器器壁;有些液滴与其他液滴碰撞生成更大的液滴;有些液滴与催化剂颗粒碰撞黏附在催化剂表面。黏附在沉降器器壁上的液滴将继续捕获其他液滴和催化剂颗粒,液滴与液滴之间相互合并溶解,催化剂颗粒与液滴交错层叠,粘连成一体。在一定温度下,黏附在器壁的液滴发生脱氢缩合反应,最终生成高度碳化的焦块。

反应油气中的催化剂,有些扩散到沉降器器壁或内构件壁面并黏附在其表面上;有些催化剂与其他催化剂碰撞,在表面黏附的重组分的作用下结合成更大的催化剂颗粒;有些催化剂颗粒与液滴碰撞,表面黏附着液滴,表面黏附着液滴的催化剂颗粒在运动过程中继续与其他液滴或催化剂碰撞,这 2 种颗粒变大的催化剂在沉降器中被捕获的机会增加。黏附在沉降器器壁上的催化剂颗粒与液滴交错层叠,包裹在液滴中间。在一定温度及催化剂作用下,黏附在器壁的液滴经脱氢缩合和聚合反应后形成焦炭。

上述结焦历程可用图 1 来表示。

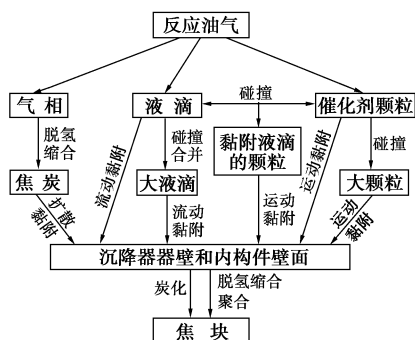


图 1 FCC 沉降器结焦历程图

对上述结焦历程进行进一步分析,不难发现在反应油气各组分的成焦过程中,液滴起着十分关键的作用。魏耀东的旋风分离器升气管外壁表面的颗

粒沉积试验结果说明,沉积在升气管外壁的滑石粉不会自由脱离,但是用力振打后可以清除<sup>[3]</sup>。如果没有液滴的黏附作用,沉降器器壁上附着的催化剂颗粒和气相反应生成的焦炭很容易清除。另一方面,从上述各组分的运动路径可以看出,就是由于液滴的黏性作用,使得更多的催化剂颗粒和气相中生成的焦炭黏附在沉降器器壁,最终生成更多的焦炭。可见液滴在反应油气各组分的成焦过程中扮演着重要的角色,为了减少沉降器内的结焦发生,关键的措施就是尽可能地避免沉降器中液滴的形成。

## 3 结论与展望

根据上述结焦历程,为了定量掌握工业沉降器内的结焦过程,并开发更加有效的沉降器防结焦技术,需要对上述结焦历程的各个过程进行定量研究,确定影响沉降器结焦的主要因素以及各影响因素之间的关系,以此提出切实可行的防结焦技术。为此,笔者认为在以下 9 个方面有待于进一步进行研究:

(1) 确定实际工业操作条件下 RFCC 沉降器内反应油气的气、液相比例;

(2) 研究工业沉降器操作条件下反应油气中气相组分的生焦规律;

(3) 确定工业沉降器操作条件下反应油气中液相组分的生焦率和生焦反应动力学,求取生焦反应速率常数;

(4) 研究工业沉降器操作条件下液相组分的存在形式和形成情况;

(5) 研究工业沉降器内流场、温度场和浓度场,掌握反应油气的流动规律、停留时间和温度分布情况;

(6) 研究工业沉降器内气液两相流动、传热和传质行为,掌握液滴的运动轨迹;

(7) 研究工业沉降器内气粒两相流动、传热和传质行为,掌握催化剂的流动和分布情况;

(8) 定量研究工业沉降器内流动、传热和传质过程与结焦过程的内在联系,确定影响沉降器结焦的关键因素;

(9) 综合考虑沉降器结焦的内外因,提出沉降器防结焦技术。

## 参考文献

- [1] 王京. 炼油工艺中结垢与阻垢研究的新进展[J]. 石油化工, 2001, 30(2): 141 - 146.
- [2] 叶晓东, 徐武清, 刘静翔. 不同结构的重油催化裂化装置结焦的原因分析及防止措施[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(2): 21 - 25.
- [3] 魏耀东, 张锴, 时铭显. 催化裂化装置沉降器顶旋升气管外壁结焦过程的分析[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(11): 56 - 59. ■