

# 重油催化裂化沉降器结焦的研究进展

高岱巍 高金森 徐春明 王荷蕾

(石油大学重质油加工国家重点实验室,北京 102249)

**摘要:**分析了重油催化裂化(RFCC)沉降器结焦的影响因素和机理。反应油气中含有催化剂颗粒以及油气中重组分的冷凝是沉降器结焦的物理因素,而重芳烃、胶质、沥青质的高温缩合和油气中烯烃和二烯烃的环化聚合反应则是沉降器结焦的化学因素。通过对液相重组分高温缩合机理、相分离生焦机理和自由基反应机理等沉降器结焦机理的分析,认为沉降器中油气的液、液相分别遵循不同的结焦历程,抑制沉降器结焦的关键在于抑制反应油气中重组分的冷凝和缩短反应油气的停留时间。

**关键词:**重油催化裂化;沉降器;结焦机理;停留时间

中图分类号:TF624.41

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)07-0023-04

## Research progress of coking in disengagers of resid fluid catalytic cracking units

GAO Dai-wei, GAO Jin-sen, XU Chun-ming, WANG He-lei

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

**Abstract:** The factors influencing coking within resid fluid catalytic cracking(RFCC) disengagers and the mechanism are analyzed. The physical causes for RFCC disengager coking are the presence of fine catalyst particles existing in the RFCC products and the condensation of heavy fractions of RFCC products. The chemical causes for RFCC disengager coking are the condensation reaction of heavy aromatic hydrocarbon, resins and asphaltene as well as cyclization and polymerization of olefin and diolefin in RFCC products. Different coking courses are followed by the vapor phase and the liquid phase of the RFCC products, separately, on the basis of the analysis on the existing three mechanisms of disengager coking. Therefore, the key step of RFCC disengager coking inhibition is to prevent the condensation of heavy fraction in the RFCC products and to decrease the resident time of RFCC products within the disengagers.

**Key words:** resid fluid catalytic cracking(RFCC); disengager; coking mechanism; resident time

重油催化裂化(RFCC)作为炼油厂加工渣油的主要转化技术发展极为迅速,到1999年末我国催化裂化装置总加工能力达到91.175 Mt/a,其中渣油催化裂化能力约为42 Mt/a,RFCC已经成为我国加工渣油的最主要的手段<sup>[1]</sup>。

由于渣油具有较大的结焦倾向,我国多数炼油厂的重油催化裂化装置(RFCCU)都发生过严重的结焦。结焦部位包括提升管、沉降器顶部、沉降器内旋风分离器、大油气管线、分馏塔底以及油浆系统等,其中沉降器的结焦危害尤其严重。沉降器的严重结焦可导致催化裂化装置非正常停工,直接影响到催化装置的长周期安全运行和炼厂的经济效益。

## 1 沉降器结焦概述

沉降器是 RFCCU 反应再生系统的重要组成部分

分,其主要作用是将反应油气与催化剂分离开来,并将待生催化剂导入再生器进行烧焦再生,反应油气则经大油气管线去分馏塔进行馏分切割。沉降器能否正常工作直接影响到反应再生系统的压力平衡和物料平衡。

随着 RFCCU 掺渣比的不断提高,沉降器结焦问题越来越严重<sup>[2]</sup>。旋分器入口水平位置以上的沉降器拱顶内壁、内外集气室以及内件拉筋等部位均发生过严重的结焦。但是在正常生产状态下其危害性被掩盖了。如果压力或温度异常波动(如切断进料、停工流化、再生器闷床等),沉降器顶部的焦块脱落,堵塞沉降器汽提段和旋分器料腿,轻则导致催化剂循环不畅与催化剂大量跑损,重则导致催化剂循环中断,装置被迫非正常停工。中国石油天然气股份有限公司所属的10套催化装置,在一个生产周期之

内,因为沉降器结焦造成非正常停工共计 30 次。

目前,对于 RFCCU 沉降器结焦问题的认识还停留在经验阶段,所采取的对策仅仅是增加防焦蒸汽的流量等,抑制结焦的效果并不理想。

## 2 焦样分析

大油气管线是连接催化装置反应再生系统与分馏系统的重要环节,其工况条件与沉降器近似。在实际生产中,大油气管线多次发生过严重的结焦,结焦物的元素分析结果见表 1 和表 2<sup>[3]</sup>。

表 1 结焦物的元素组成

元素	质量分数/%	
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>
C	74.55(90.91)	71.71(91.12)
H	2.78(3.39)	2.58(3.28)
S	3.85(4.70)	1.08(1.37)
N	0.37(0.45)	0.65(0.83)
灰分	18	21.3

注:括号内为各元素占扣除灰分后结焦物的质量分数。

表 2 结焦物的无机物组成

元素	质量分数/%
硅(以 SiO <sub>2</sub> 计)	45.0
铝(以 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 计)	47.3
铁(以 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 计)	2.47
钙(以 CaO 计)	0.55

结焦物中含量最高的是 H 和 C,二者质量比为 0.037,若扣除灰分,则纯焦中 C 的质量分数在 90% 以上。可见结焦物的缩合程度很高,是一种高度碳化的焦炭。结焦物的灰分主要来自催化剂粉末。此外,结焦物中还含有无机盐和 S、N、P 等元素。在电子显微镜下观察结焦物,焦粒呈细丝状和圆球状,与乙烯裂解炉内结焦物的结构相似。

## 3 影响沉降器结焦的主要因素

沉降器结焦是一系列物理变化和化学变化共同作用的结果,反应油气含有催化剂颗粒及其重组分的冷凝是沉降器结焦的物理原因,而重芳烃、胶质、沥青质的高温缩合和油气中烯烃和二烯烃的聚合、环化反应则是沉降器结焦的化学因素<sup>[4]</sup>。

### 3.1 原料性质

原料性质差、残炭高是沉降器结焦的内在因素。如果掺渣比过高或者为全减渣催化裂化,原料中的重组分如胶质、沥青质的含量高,导致反应油气中重

组分的含量也高。特别是反应油气中的沥青质,作为结焦前身物,在沉降器的温度和停留时间条件下很快生成焦炭,经过一个生产周期后造成沉降器结焦的严重后果。

我们暂且将催化剂结焦称为可控制结焦,而将沉降器等设备结焦成为不可控制结焦。在生产装置、反应原料、反应条件等因素不变的情况下,二者的比例应该是确定的。但是如果反应原料变重变劣,二者的比例关系将会改变,不可控制结焦将大大增加。近年来国内各炼厂对 FCC 系统结焦、结垢问题进行了广泛的考察,结果表明,随着进料组成变重,FCC 反应和分馏系统都出现了严重结焦现象。

### 3.2 催化剂

提升管出口快速分离系统将绝大部分油气与催化剂分离开来,但是仍然有 1% 左右的催化剂颗粒被油气夹带着,二者一起向沉降器上部空间移动。对于沉降器中的重组液滴而言,少量的催化剂颗粒起到了结焦中心的作用。因此,凡是沉降器中容易积存催化剂的地方,结焦都比较严重。孟宪苓等<sup>[5]</sup>考察了催化剂含量对生焦的影响,一般为 2.9 g/kg 左右,在 380℃ 下反应 40 min、不同催化剂含量的条件下进行了生焦反应,结果见表 3。

表 3 催化剂含量对生焦的影响

催化剂含量/g·kg <sup>-1</sup>	催化剂含碳质量分数/%	生焦量/g·L <sup>-1</sup>
3.1	2.813	0.087
6.0	4.382	0.26

在 IV 型催化裂化装置条件下,反应器结焦并不明显。一般认为,这是由于反应器内催化剂的浓度较高,有利于对粘附在反应器器壁上的结焦母体起到“冲刷作用”。而提升管催化裂化装置,由于提升管出口快速分离设施将绝大部分催化剂分离出来,反应油气中催化剂的浓度很低,无法起到冲刷结焦母体的作用。

### 3.3 温度和温降

由于催化原料和生产方案的不同,RFCCU 沉降器的温度也有所不同,但一般为 480~510℃。由于沉降器反应油气中催化剂的浓度很低。在此温度下,烃类以热裂化反应为主,且热裂化反应速度较大。热裂化反应产生不饱和的热裂化产物二烯烃,二烯烃很易与稠环芳烃聚合而生成焦炭。

反应油气自离开提升管出口快速分离系统到进入旋风分离器入口,由于二者没有直联,所以油气将扩散到沉降器的广大空间,其运行路线是多路径的,

油气在沉降器顶部空间上升的速度很慢,其温降约为 $10^{\circ}\text{C}$ 以上,使得重组分达到露点冷凝出来。

沉降器一般采用冷壁设计,其内壁安装的龟甲网衬里使得沉降器内壁很粗糙,在冷凝出来的重组分液滴与沉降器内壁接触时,很容易粘附在沉降器内壁上而进一步碳化结焦。沉降器结焦物往往呈现“石钟乳”形状的焦炭柱,而且结焦物中催化剂的含量较大,表明在焦炭形成以前,应该经过一段可流动的“液相”或者黏稠态。

### 3.4 停留时间

一般认为反应油气在沉降器内的停留时间为 $20\sim 30\text{ s}$ <sup>[4]</sup>。而在汽提段,催化剂所携带的部分油气被汽提蒸汽脱除下来,这部分油气由汽提段缓慢上升,其在沉降器内的停留时间可长达数分钟。

油气在沉降器中的停留时间所反映的实际上是“停留时间平均值”的概念,并不能完全反映油气在沉降器内停留的真实情况。在油气流动中心处,油气流动形式为湍流,流动速度较快,停留时间较短;而在沉降器内壁附近,油气流动形式为层流,流动速度较慢,停留时间较长。沉降器顶部由于比较平缓,易于形成油气流动的缓区或死区,停留时间较平均值大得多,所以有一些RFCCU沉降器的油气平均停留时间并不长,沉降器也出现了结焦现象。显然,沉降器结焦与油气停留时间分布有较大关系。

### 3.5 流场分布

研究表明,沉降器的结焦部位主要是温度、流速相对较低的“死区”,如沉降器顶部内表面以及内集气室的四周死角等<sup>[6-9]</sup>。因此,沉降器内油气与催化剂的流动形式与流场分布对结焦的影响显而易见。优化沉降器形式及其内部设备的布置方式,可以缓和与抑制沉降器的结焦。

RFCCU沉降器结构复杂、操作工况多样,人们对其内部的气固两相流动状况、油气分布状况、油气流动死区、油气停留时间分布、温度场分布以及浓度场分布等知之甚少,沉降器仍然是个“黑箱”。而这些参数,对于优化沉降器设计和操作以及防止结焦是极为重要的。

### 3.6 油气分压

反应油气中稠环芳烃、胶质及沥青质等重组分的含量越高,其油气分压也相应增大,如果油气温度低于其重组分油气分压下的露点温度时,油气重组分就会凝析出来。

为防止沉降器结焦,一般在沉降器顶部位置设置防焦蒸汽。防焦蒸汽降低了沉降器区域的油气分

压,从而降低了沥青质等重组分的露点温度,使其不能冷凝为液滴,从而避免了结焦。充足的防焦蒸汽流量及合适的防焦蒸汽管布置方式可以有效地防止沉降器顶部的结焦。但是必须指出,防焦蒸汽只能有效地抑制结焦,而不能从根本上杜绝结焦。

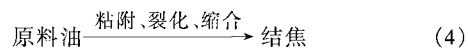
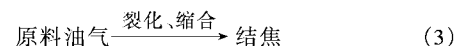
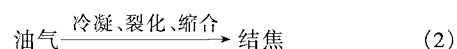
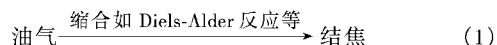
综上所述,沉降器结焦的原因主要是在催化裂化条件下,原料中未转化的大分子物质与转化后生成的更大分子物质以及因原料热裂化生成的二烯烃类物质逐步缩合为焦炭。

## 4 沉降器结焦的机理分析

许多研究表明,沉降器中油气的气、液相分别遵从不同的结焦机理,抑制沉降器结焦的关键在于防止反应油气中重组分的冷凝和缩短反应油气的停留时间。

### 4.1 液相重组分高温缩合机理

季根忠等<sup>[10]</sup>提出沉降器结焦可能存在4种结焦模型:



在提升管反应器中,原料中的重组分未能充分气化,而以液相形式粘附在催化剂颗粒的表面,在提升管油剂活塞流运动过程中,催化剂颗粒间相互接触传热的机会较少。粘附重组分液相的催化剂颗粒的加热,只能靠从别的催化剂颗粒上气化或者裂化产生的油气来完成,这种热量的传递是有限的。当这些催化剂离开提升管后,就会很容易粘附在沉降器器壁上形成结焦中心。因此,粘附在催化剂颗粒表面上的未气化的原料油重组分,在沉降器温度条件下发生缩合反应,而炭化生焦是沉降器结焦的主要来源,即沉降器结焦遵从模型(4)的机理。

催化原料中的胶质、沥青质的质量分数一般在10%以上。胶质、沥青质绝大部分存在于 $577^{\circ}\text{C}$ 以上的馏分中,而提升管中剂油混合点温度一般在 $560^{\circ}\text{C}$ 以下,故此物质类喷到催化剂表面时多以液态存在<sup>[11]</sup>。另外,胶质、沥青质含极性物质较多,所含极性物质越多,则越难挥发气化,越易分解和缩合,有明显的生焦倾向。

重油的沸程目前尚无法用实验直接测定,适用的计算方法亦未见报道。石油大学重质油加工国家

重点实验室采用超临界流体萃取分馏(SCEF)窄馏分的性质与沸点关联的原理,初步建立了模拟计算渣油沸程的方法,至少可以将常压渣油的实沸点曲线延长至 70%~80%的馏出率,为估算渣油气化率创造了条件。利用此方法估算,在 0.3 MPa(绝)、600℃及 7%蒸汽(相对原料的体积分数)条件下,大庆常压渣油的平衡气化率约为 55%,即在此条件下,大庆常压渣油中沸点 > 500℃的部分(相当于减渣)约有 40%~50%的气化率,未气化的液相部分在重油原料中占相当大的比例。对济南炼油厂工业提升管在不同高度取样的分析结果<sup>[12]</sup>也间接地证明了上述气化率估算的合理性。

催化裂化沉降器的结焦,主要原因是原料油中多环芳烃通过热聚合反应的结果<sup>[13]</sup>。在催化裂化反应过程中,一部分反应产物形成高分子烃类,在操作条件下不易挥发,附着在沉降器内壁上。这种高分子烃类即为“结焦前身体”,他们在与较低温度的器壁接触时冷凝为液相,进而缩合为焦炭。

根据以上机理,在沉降器温度下,原料和反应产物中的重组分一部分以液滴形式存在,其粘附性很强,它们很容易粘附催化剂颗粒。当它们碰撞到沉降器内壁上时,会粘附在沉降器内壁上,经过一段时间后缩合为焦炭。

#### 4.2 相分离生焦机理

石油是一种胶体体系,同样油浆、减压渣油等石油重馏分也具有胶体体系的行为特征<sup>[14]</sup>。自缔合与石油加工过程中的结垢现象有关<sup>[15]</sup>。重油是以沥青质为胶束中心,胶质为溶剂层,饱和分和芳香分为分散体系的胶体体系。重油液相热转化过程中的结焦结垢现象实际上是胶体体系的相分离过程。

当石油胶体体系的温度升高时,沥青质胶束和胶束相之间的吸附平衡向胶束相方向移动,一部分胶质分子发生解吸而脱离沥青质焦核,失去保护的沥青质核通过缔合使总能量降低,在宏观上表现为石油胶体体系的胶凝和聚沉,即第二液相的出现。这是相变化的初始阶段,而碳质中间相的形成是中间阶段,焦的形成则是相变化的高级阶段。

李生华等<sup>[16-17]</sup>研究了石油胶体溶液的第二液相理论,进一步提出第二液相的 2 个阶段:即物理第二液相和化学第二液相。物理第二液相的出现是相分离化的初级阶段,化学第二液相的形成是中级阶段,焦的形成是高级阶段。在热转化过程中,重油体系经历了重油胶体溶液、物理第二液相、化学第二液相再到焦的相态变化过程。在石油液相热转化过程

中重油组分发生如下重要的特征反应:①溶剂胶质发生歧化反应转化成轻质产品和沥青质,一些胶溶剂则因失去烷基侧链而部分或全部丧失胶溶能力;②沥青质在分解时发生 2 种变化,即脱氢缩合生成稠环芳烃结构(更难溶的生焦母体)和多环稠环芳烃分解生成低分子碎片;③油分裂化为易于溶解胶溶成分的低分子非极性化合物。

这些反应的最终结果是:饱和分和沥青质随着芳香分和胶质的裂解以及聚合而增多,最终导致沥青质胶束和胶束间相之间的吸附平衡向着胶束方向发生移动,使重油胶体体系被破坏,使沥青质丧失胶溶状态而产生絮凝聚沉物,形成所谓的第二液相,在器壁表面沉积,并向焦转化。

#### 4.3 自由基反应机理

沉降器内反应混合油气包括了 RFCC 的全部反应产物,从蒸汽、气体烃、汽柴油到回炼油、油浆等各种组分。在 RFCC 反应产物中,由于发生自由基链反应而产生大量的聚合物,这些聚合物进一步缩合,并在沉降器器壁慢慢沉积,形成结焦。

自由基反应分为 3 步,即链的引发、链的增长和链的终止<sup>[18-19]</sup>。链引发反应可以通过加热反应的碳氢化合物来产生自由基,也可由金属离子作用于不稳定的碳氢化合物得到自由基;在链增长反应中,不断地产生新的自由基,并且碳氢化合物分子越来越大;链终止反应生成非自由基产物,从而消耗自由基。随着聚合物的形成,更多的聚合物附着在器壁表面上,这种粘附导致了碳氢化合物的脱氢,最终形成了焦炭。

在 RFCCU 沉降器的高温条件下,自由基链反应的链引发和链增长速度都被提高了。因此,加入某些阻垢剂,可与自由基反应生成非自由基产物,使得自由基浓度大大减小而起到抑制结焦的作用。

### 5 抑制沉降器结焦的措施

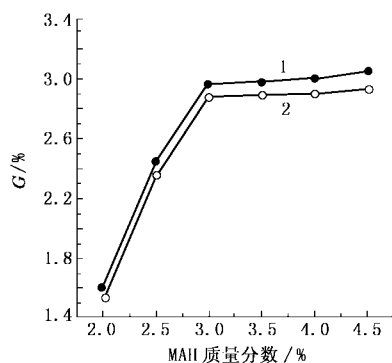
通过对沉降器结焦机理的研究和工业实践,目前常用的防止结焦的措施主要有:①增加防焦蒸汽量,防焦蒸汽采用二级孔喷嘴,使喷嘴指向沉降器油气滞留空间,避免出现死角;②采用新型快速分离装置,减少油气在沉降器内停留时间,如采用粗旋、三叶型、密闭直联快速分离器等,使油气停留时间由 20~30 s 减少到 4~9 s;③采用提升管反应终止剂技术,减少因过裂化反应生成的不饱和二烯烃;④优化沉降器结构设计,消除油气流动死区;⑤平稳操

(下转第 29 页)

而增大,而后又逐渐减小。因为开始时随着引发剂的加入,产生了大分子自由基,其浓度随着 DCP 的量的增大而增加,接枝速率加快,所以接枝率增大,但 DCP 浓度增加一定量时,PP 降解严重,使接枝率降低。

### 2.5 MAH 用量对接枝率的影响

由图 2 可知随着 MAH 量的增多,接枝率增加很快。但增加到一定值时趋于缓慢,这是因为 MAH 发生自聚反应产生二聚体。所以其较适宜的质量分数为 4%。



1—PP-g-MAH(ABX); 2—PP-g-MAH

图 2 MAH 用量对接枝率 G 的影响

### 2.6 ABX 用量对接枝率的影响

由图 3 可知开始 ABX 抑制了 PP 的降解,使 PP 降解速率减慢,PP 活性自由基增多,另一方面 ABX 增加了 MAH 的活性反应基团,因而 MAH 活性反应基团与 PP 活性基团接触增多,单位时间内反应基团也增多,接枝速率加快,接枝率增大,但增加到一定的量以后,达到饱和,接枝率不再增加。较佳的

ABX 用量为 0.35%。

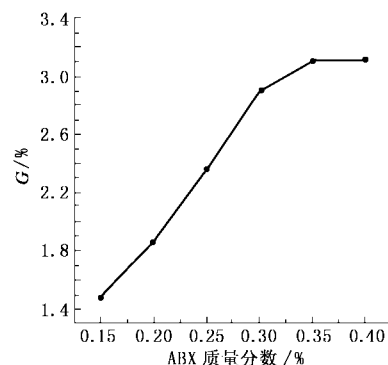


图 3 ABX 用量对接枝率 G 的影响

## 3 结语

马来酸酐接枝聚丙烯较佳的原料配比为  $m(\text{PP}):m(\text{MAH}):m(\text{DCP}):m(\text{ABX}) = 100:4:0.4:0.35$ 。较好挤出条件是挤出温度  $T_1 = 200^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 200^\circ\text{C}$ , 停留时间 2.5 min, 转速 90 r/min。聚丙烯接枝马来酸酐具有广阔的应用前景,加入助剂 ABX 一方面可以降低聚丙烯的降解,另一方面可以提高马来酸酐的接枝率,提高聚丙烯接枝产物的质量。该工艺过程简单,适于推广。

### 参考文献

(上接第 26 页)

作,避免沉降器温度压力的大幅度波动。但是由于受到对结焦机理认识的限制,防焦效果并不能令人满意。为了从根本上解决重油催化裂化沉降器结焦问题,尚需要做进一步的工作。

### 参考文献

[1] 侯英生.[J].石油炼制与化工,2001,32(1):1-6.  
 [2] Mcpherson J.[J].Oil & Gas Journal,1984-09-10:139-143.  
 [3] 邹莹,欧阳福生,翁惠新.[J].石油炼制与化工,1997,28(5):43-45.  
 [4] 蔡智.[J].江西石油化工,1996,(3):17-20.  
 [5] 孟光冬,黄海燕,刘耀芳.影响催化裂化油浆生焦的因素[A].见:朱筱敏.北京石油学会青年科技论文选[C].北京:石油工业出版社,1996,144-147.  
 [6] 胡海荣.[J].炼油,1997,(4):16-20.  
 [7] 郑秀波,李建伟.[J].应用能源技术,2000,(2):11-12.

[1] Ruggeri G, Aglietto M.[J].Eur Polym J,1983,19:863-866.  
 [2] Rengarajan R, Vice M, Lee S.[J].J Appli Polym Sci,1990,39:1783-1791.  
 [3] Patel A C, Jain R C, Brahmha T B.[J].Eur Polym J,1999,35(9):1695-1701. ■  
 [4] 范雨润,翟伟,张承甲.[J].石油炼制与化工,2000,31(6):17-21.  
 [5] 杨勇刚,罗勇.[J].石油炼制与化工,2000,31(4):60-63.  
 [6] 李根忠,朱红旗.[J].炼油设计,2002,32(6):6-9.  
 [7] 王文婷.[J].炼油,1997,(4):6-10.  
 [8] 徐春明,吕亮功,唐清林等.[J].石油大学学报(自然科学版),1997,21(2):72-75.  
 [9] 赵伟凡.[J].石油炼制与化工,1992,(9):26-29.  
 [10] Sheu I Y, Liang K S, Sinha S K, et al.[J].J Colloidinterface Sci,1992,153(2):399-410.  
 [11] Thomas M, Fixari B, Perchee P L, et al.[J].Fuel,1989,68(3):318-322.  
 [12] 李生华,刘晨光,梁文杰.[J].石油学报(石油加工),1995,11(1):55-65.  
 [13] 李生华,刘晨光,梁文杰,等.[J].石油学报(石油加工),1998,14(1):11-16.  
 [14] Betz Laboratories, Inc. Methods for inhibiting fouling in fluid catalytic cracking units[P].US 5158667,1992-10-27.  
 [15] Barlow R C.[J].Hydrocarbon Processing,1986,65(7):37-39. ■