

重油催化裂化装置结焦问题及降低措施研究

霍彦斌 闫丽莹

(中国石油天然气股份有限公司 玉门油田分公司炼化化工总厂催化车间, 甘肃 玉门 735200)

摘要 在加工原料重质渣油的催化裂化装置中很容易出现结焦现象, 给生产带来损失, 因此, 本文对重油催化裂化装置结焦的原理、结焦的原因进行分析归纳。结焦的形成主要是由油气和催化剂之间的反应而成, 既包括液相反应, 还包括气相反应, 两种不同类型的反应得到的焦炭类型也有差异。自由基反应、相分离和液相重组分缩合是主要的结焦原理。在此基础上, 本文提出降低重油催化裂化装置结焦的措施, 供相关人士参考。

关键词 重油催化裂化装置 结焦原理 结焦原因 防控措施

中图分类号: TE624

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2021)08-0003-02

1 前言

在石油炼化生产中, 重油催化裂化装置故障对生产安全和生产效益带来很多影响。装置结焦的问题是突出的故障类型。对重油催化裂化装置进行结焦问题分析, 是制定和优化措施的重要前提。

2 装置结焦类型及焦炭生产途径

重油催化裂化装置反应器以同轴方式排列。反应器采用烧焦的方式, 提升管出口为旋风分离器, 减速机顶部为防焦蒸汽。装置运行中, 因温度、原料状态、停留时间等因素的影响导致沉降器等设备内部产生结焦, 随着结焦积累逐渐蔓延到更多部位, 形成大型结焦现象。结焦的类型主要包括两种, 一种是软焦, 一种是硬焦。软焦一般呈现黑灰色, 整体结构松散, 容易碎, 内部结构一般为层状结构, 有孔隙。软焦含有大量的催化剂颗粒, 当催化裂化反应发生时, 催化剂颗粒和重组分在油气中会发生冷凝缩合, 继而形成软焦。在重油催化裂化装置中, 软焦的结焦面积较大, 在没有空间约束的情况下会形成很大的焦块。硬焦的表面颜色一般是黑色, 有光泽, 整体结构致密坚硬。硬焦含有很少的催化剂颗粒, 主要是连成一体, 催化剂颗粒位于碳体之间。在重油催化裂化装置中, 硬焦一般存在于催化剂浓度较低的部位, 尤其是油气流速较高的位置, 这些位置颗粒扩散性强。硬焦主要是油气液滴和催化剂颗粒粘附在设备内壁, 随着不断沉积逐渐形成硬焦。很多硬焦是由软焦逐渐硬化形成的。

焦炭的产生主要是油气和催化剂之间的反应导致, 反应包括液相反应和气相反应, 不同的反应得到的焦炭种类不同。如烃类在催化剂活性中心反应形成催化焦, 这种焦炭的特点是氢和碳的质量比较低; 胶质和沥青质等多环芳香烃化合物在催化剂表面发生脱氢反应形成附加焦, 由焦化物前身缩合而得到焦炭; 在汽提塔中因为反应不完全导致催化剂和重组分发生反应形成可汽提焦炭, 这种焦炭的特点是氢和碳的质量比较高; 在催化剂表面上的重金属与油气发

生反应形成污染焦, 这种焦炭随着油气脱氢冷凝形成。

3 重油催化裂化装置结焦原理及原因

重油催化裂化装置结焦问题的解决离不开结焦原理分析。一般情况下, 形成结焦的机理包括三类。第一种是由自由基反应形成的。在重油催化裂化的过程中, 因汽油、水蒸气、烃类等物质相互反应, 在重油催化裂化沉降器中很容易引发自由基链反应, 随着自由基链的进行的进行, 聚合物在高温条件下缩合, 逐渐沉积在设备上, 造成装置结焦。第二种是由相分离形成的。根据石油具有的胶体分散性特质, 导致石油体系主要由油质、胶质、沥青、碳质构成。随着重油催化裂化反应进程, 随着热量的传递转化导致重油液相体系中的胶体相发生分离, 造成装置结焦的问题。第三种是由液相重组分缩合形成的。在重油催化裂化过程中, 原料重组分存在未完全气化的情况, 这种情况下在催化剂作用下, 原料重组分容易发生缩合沉淀, 导致装置出现结焦问题^[1]。在重油催化裂化装置中, 上述三种类型一般并不是单一体现, 而是相结合的体现。

重油催化裂化装置主要设备是反应器, 采用的技术为MIP技术, 主要包括提升管、沉降器、分离器等设备部件。在对重油催化裂化装置结焦问题进行原因分析的过程中, 对设备进行实际检修, 发现结焦情况严重的部位包括提升管喷嘴、待生协管、沉降器、管道、油气大管线。针对上述结焦情况严重的部位进行检查, 分析结焦形成原因。(1)对提升管喷嘴检修时发现结焦类型主要是硬焦, 重组分中的胶质、沥青含量较多。提升管内焦层厚度逐渐增加, 随之管径逐渐缩小, 甚至堵死, 严重影响提升管作用的正常发挥。造成结焦的原因包括: 一是选择提升管喷嘴时存在不合理的地方, 喷嘴管径不当导致装置运行工况不佳, 容易发生结焦堵塞的问题, 影响生产安全和效率。二是反应过程中原料和催化剂二者未充分接触, 继而导致反应不完全。三是在反应过程中, 参数调控不当。如反应温度偏低、原料配比不合理、油剂比配置不当、雾化参数不合理等。

这些因素都会导致提升管喷嘴结焦问题出现,在实际生产中,根据具体情况合理选择适当的喷嘴型号、对反应温度、油剂比等生产参数条件进行科学调控,可防止提升管喷嘴结焦问题。(2)待生协管结焦是导致重油催化裂化装置停工的重要因素。造成该部位结焦的原因主要是钝化剂使用不当。当钝化剂使用超过合理用量时,大量的钝化剂会对待生协管催化剂的流动状态造成影响,钝化剂超过饱和度后析出,会与催化剂中的物质结合,造成结焦。在实际生产中,控制钝化剂使用量,保证钝化剂使用科学合理能避免待生协管结焦问题出现。(3)在重油催化裂化装置中,管道结焦突出的部位是阀后管,由于MIP循环阀开度较小,因此在装置运行时,阀后管道部位容易出现油气滞留的情况。当油气中携带的催化剂不断滞留集聚,就容易在管道内部形成结焦问题。阀后管道内结焦的类型一般以软焦为主。实际生产中,可将蒸汽输送量适当调高,通过提高蒸汽量增加管道通畅性,避免油气和催化剂在阀后管道内滞留,减少管道内结焦情况出现几率。(4)沉降器结焦是重油催化裂化装置中结焦危害性最大的一类,结焦的程度较深而且清理起来难度很大,因此对生产造成危害最大。沉降器结焦的部位主要集中在沉降器内部、沉降器组成构件上。结焦的原理集合了自由基反应、相分离、液相重组分缩合三种类型,因原料重组分或催化剂停留引发,或者油气烯烃聚合反应引发,或是重组分缩合反应引发而形成结焦。沉降器结焦应从沉降器装置结构方面进行改造,认真做好反应器检修,保证沉降器运行工况良好,避免结焦问题加剧。(5)在重油催化裂化装置中,反应器顶部的油气大管线中是容易结焦的部位,该部位结焦类型主要是硬焦,检修时会发现结焦形状呈层状分布。随着结焦层厚度的增加,催化裂化反应装置中的物料流通速度将减慢,对于相关联的设备的运行工况带来不利影响,使催化裂化装置整体运行稳定性和可靠性降低。

4 降低重油催化裂化装置结焦的措施

一方面,对重油催化裂化装置进行设备结构优化。(1)提高装置设备的防结焦性能。围绕重油催化裂化装置对设备进行改造,具体包括:沉降器改造为单级高效旋风分离器,内部结构为集气室结构;在汽提环节采用多段高效汽提装置,增加汽提效率;将放焦蒸汽喷嘴进行改造,该造为二级孔结构,进一步增强防结焦效果。(2)对大油气管道进行改造。大油气管道的保温效果是影响结焦的因素。为了达到较好的保温效果,对大油气管线进行结构优化,减少管线的有效内径。管线内部采用冷壁结构,有效减少散热速率,降低热量损失。通过减小管线有效内径,有效提升大油气管线内介质流速,通过缩短介质滞留在管道内的时间,减缓管道温度降低速率,起到更好的大油气管线保温效果^[2]。(3)对分馏塔设备进行结构改造。通过改造分馏塔设备,减少催化剂和焦炭沉积死区,减少结焦问题发生。在分馏塔底部设置环状的盘管,盘管上分布有小孔,孔的

直径在1.5厘米,开孔位置为外部45度,孔的方向为斜下向内。在油浆下部设置搅动装置对油浆进行搅动引流。对分馏塔底部的阻焦器高度进行提升,通过提高阻焦器高度,更有利于阻挡结焦物质。

另一方面,对生产工艺条件进行调控,对生产工艺参数进行优化。(1)终止剂在注入后经常会出现沉降器等设备结焦问题。为了避免结焦,除了对提升管喷嘴进行改造以外,对终止剂进行合理控制。使用水作为终止剂可有效增加产品收率,而且可以使反应沉降器和大油气管道中的水蒸气分压,有利于促进反应进行。同时,以水作为终止剂可以降低设备内容易发生结焦部位的露点温度,阻碍结焦形成。(2)采用严格规范的生产操作规程。在重油催化裂化生产中,各个岗位人员的操作必须严格按照生产规程中的方法进行,确保单程生产中物料的转化率,通过促进反应转化效率减少焦炭形成,避免结焦问题发生。(3)对物料进料温度进行严格控制。如对物料混合参数进行严格把控,保证物料混合后黏度指标在合理范围内,保证喷嘴雾化效果最佳,避免结焦形成。(4)严格控制雾化蒸气的量。除了对水蒸气的雾化效果进行优化外,应结合进料情况控制注入水蒸气的量,减少油压,为重油催化裂化反应创建有利的气化和裂化条件,促进物料充分反应有效反应,降低结焦发生概率。(5)对提升装置运行速度进行控制。在设备进料前,设置一定的提升段,加速热催化剂的运行,促进进料油传热速率,形成良好的热初始反应。生产过程中对催化剂密度进行严格控制,保证催化剂形成均匀向上的流动态,避免催化剂返混情况出现以及催化剂被液体穿透的情况。在长预提升段,控制催化剂密度,降低再生线路运行阻力,提升设备运行效率。

5 结语

综上所述,随着对重油催化裂化装置结焦问题的日益重视,对重油催化裂化装置结焦的原理和原因进行分析,采取合理对策,提升装置系统运行流畅性和安全性,使结焦问题得到科学防控。

参考文献:

- [1] 许杰,黄智勇,刘晓桐.催化裂化装置沉降器防结焦长周期运行分析[J].化工管理,2019(24):120-121.
- [2] 张磊,李茂鹏,祁凯华,等.3.5Mt/a重油催化裂化装置防焦技术探讨[J].化工技术与开发,2017,46(01):57.