

沸腾床渣油加氢裂化装置结焦情况分析 with 操作优化

严 钧,侯庆贺,施印冕

(中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司,浙江省宁波市 315207)

摘要:分析了沸腾床渣油加氢裂化装置易结焦堵塞的原因,介绍了某炼化公司沸腾床渣油加氢裂化装置易结焦区域和结焦典型症状,从原料、催化剂、反应和分馏工况等方面进行了优化。通过将原料渣油引入脱固油浆减缓结焦,动态调整渣油转化率控制装置结焦;加工中东高硫低氮原油所产渣油时,转化率可控制在75%以上;加工低硫中东原油所产渣油时,转化率控制在不大于70%;加工低硫高氮原油所产渣油时,转化率控制在不大于65%。每吨渣油原料置换新鲜催化剂0.90~0.95 kg,低控减压塔塔底液位(25%~30%),提高塔底物料返混流量以减少沥青质在塔底器壁生焦。优化操作后,常压塔底油总沉积物质量分数稳定小于0.2%,确保了装置在渣油高转化率下的长周期稳定运行。

关键词:沸腾床 渣油 加氢裂化 结焦 脱固油浆 催化剂 反应 分馏

DOI:10.20138/j.cnki.issn1002-106X.2024.01.003

目前,如何降低原油加工成本,将劣质渣油高效转化为优质的轻质油品和化工生产原料已成为炼油行业的重要研究方向。沸腾床渣油加氢裂化工艺具有良好的加氢性能,可实现较高的渣油加氢转化水平,是炼油厂渣油转化的最佳工艺方案之一,得到了广泛应用,但存在设备、管线的结焦堵塞问题,影响装置长周期运行。若能通过操作优化解决该问题,沸腾床渣油加氢裂化在炼油厂劣质渣油加工路线选择上将更具竞争力^[1-2]。

1 装置易结焦堵塞原因分析

图1为渣油分散体系示意。沥青质含量越高,渣油的胶体稳定性越差。胶质组分对沥青质有强烈的溶胶作用,将沥青质组分包裹起来,是稳定沥青质组分的关键因素。芳香分是维持渣油稳定性的第二层保护体系,它将渣油体系中的胶团有效分散开,阻止胶团聚集。饱和分是不利于渣油体系稳定的因素,其含量增多将降低渣油体系的稳定性^[3]。渣油经沸腾床加氢裂化后,芳香分及胶质发生断侧链及加氢饱和反应成为饱和分。芳香分、胶质、沥青质等发生缩合反应生成稠环芳烃。芳香分与胶质含量降低,对沥青质保护作用下降,导致沥青质逐渐从胶团中脱离出来。沥青质本身具有自缔合特性,集聚在一起逐渐变大,从体系中析出沉淀、结焦。

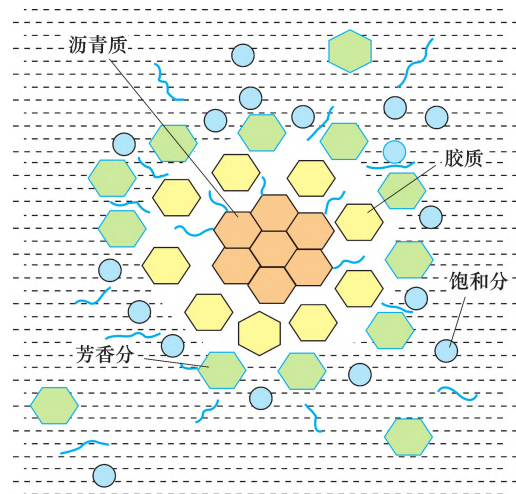


图1 渣油分散体系示意

Fig. 1 Schematic of residue oil dispersion system

2 装置结焦表现

随着转化率升高,沸腾床渣油加氢裂化装置反应产物中的沥青质易分相、沉淀,在反应器、级间分离罐、热高压分离器(高分)、热低压分离器(低分)、常压塔底、减压炉、减压塔底及未转化油

收稿日期:2023-09-26;修改稿收到日期:2023-11-22。

作者简介:严钧,高级工程师,本科,1997年毕业于四川联合大学有机化工专业,主要研究方向:重整、芳烃、加氢和制氢生产及相关技术。联系电话:0574-86444988, E-mail: yanjun_zhllh@sinopec.com。

换热器等部位结焦,可能会引起物料流通不畅或焦块脱落堵塞管道,导致装置被迫停工。某炼化

公司沸腾床渣油加氢裂化装置易结焦区域分布见图2。

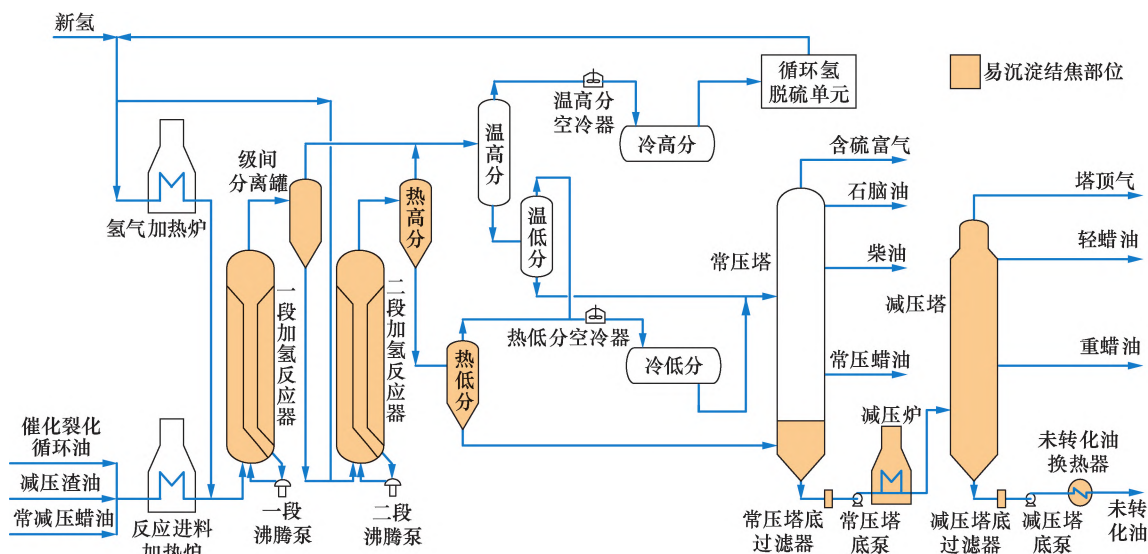


图2 沸腾床渣油加氢裂化装置易结焦区域分布

Fig. 2 Distribution of coking-prone areas in ebullated-bed residue oil hydrocracking unit

2.1 常压塔底器壁结焦

沸腾床渣油加氢裂化装置反应生成油通过低压分离器进入常压塔,随着石脑油、柴油和蜡油等轻组分从塔顶和塔侧线切出,常压塔底油沥青质含量逐渐升高,在常压塔底高温环境下逐渐析出、结焦。常压塔底器壁温度呈下降趋势,由开工初期的360℃逐渐降到250℃且不可逆。

2.2 减压塔底过滤器频繁堵塞

沸腾床渣油加氢裂化装置易出现结焦,引起减压塔塔底过滤器焦块多、压力降过大而被迫切出清焦,一般一周需切换清焦一次。若遇反应单元或常减压单元操作波动,引起容器、管道壁附着的焦块脱落,则塔底过滤器需连续切换清焦以维持减压塔底泵正常运行。若减压塔底器壁焦块短时大量脱落,则可能会堵塞塔底管线,减压塔将被迫切出进行清焦处理。

2.3 未转化油换热器压力降频繁升高

原料与减压塔底未转化油换热器多采用螺旋板式换热器。装置开工初期,未转化油沥青质在换热器上沉淀、结焦,造成换热通道堵塞,未转化油侧压力降从投用初期的约300 kPa逐渐上升到约1 500 kPa,未转化油外送量明显下降,减压塔底液位无法维持,被迫频繁切换到备用的螺旋板式换热器。

3 防结焦优化措施

3.1 原料优化

不同原油所产减压渣油作为原料进入沸腾床渣油加氢裂化装置,装置运行工况尤其是反应产物结焦趋势差异很大^[4]。为避免加工新油种造成装置结焦加剧,联系催化剂提供商先利用原料优选通用模型进行测算,在确保装置结焦受控前提下,优化确定新油种加工比例和转化率。另外,优化原油调合,减少常减压装置原油切换次数,稳定沸腾床渣油加氢裂化装置的原料渣油性质,避免装置反应和分馏工况频繁调整、波动,导致焦块脱落影响装置长周期平稳运行。

渣油胶体不稳定指数 $CII = (\text{饱和分} + \text{沥青质}) / (\text{芳香分} + \text{胶质})$ 。提高芳香分和胶质含量,可以降低不稳定指数,减缓结焦。装置投产一段时间后,尝试掺炼脱固催化裂化油浆,用于减缓结焦。脱固油浆性质见表1。

表1 脱固催化裂化油浆性质

Table 1 Properties of purified FCC slurry

密度(20℃)/(kg/m ³)	1 096.1
w(固体),%	0.005
ρ(甲苯不溶物)/(mg/L)	339.4
w(饱和烃),%	6.74
w(芳香烃),%	87.98
w(胶质),%	5.19
w(沥青质),%	0.09

脱固油浆中芳香烃质量分数达 85% 以上,其中多环芳烃不易发生裂解反应,可以有效减缓沥青质析出。脱固油浆于 2021 年 3 月 18 日引入装置,3 月 19 日总沉积物质量分数即下降至 0.15%,之后也稳定小于 0.2%,常压塔底总沉积物含量总体呈下降趋势,详见图 3,说明引入脱固油浆对减缓装置结焦作用较大。

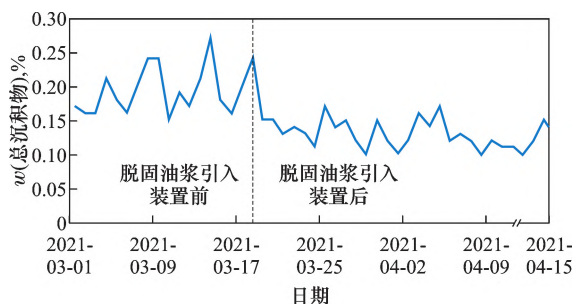


图 3 常压塔底总沉积物含量变化趋势

Fig. 3 Trend of content of total sediment at atmospheric tower bottom

3.2 催化剂优化

通过控制沸腾床加氢反应器底部的沸腾泵处于合适的转速,稳定控制反应器内催化剂料位,既避免了催化剂粉末从反应器顶部大量跑出进入下游,加剧下游设备和管线结焦、堵塞^[5],又实现了反应器内沸腾催化剂的均匀分布且藏量尽可能多,加氢反应空速降低,在渣油转化率和产品性质满足生产需要的同时可降低反应温度,减少结焦。

为减少装置结焦,需要对反应器中的旧催化剂进行置换。在装置结焦速度明显增加且催化剂中重金属负载较高时,可适当加大新鲜催化剂置换量,提高催化剂活性。表 2 为催化剂置换量与常压塔底沉积物量及重金属负载数据。由表 2 可知,停止加新鲜催化剂,常压塔底总沉积物质量分数从 0.20% 上升至 0.52%,随着催化剂加排恢复,总沉积物量逐步下降,结焦情况改善。置换卸出的废催化剂金属质量分数控制在 20% 以下且常压塔底总沉积物控制较好的情况下,可控制每吨渣油原料置换新鲜催化剂 0.90~0.95 kg,降低催化剂使用成本。

3.3 反应工况优化

调整反应温度是控制渣油转化率、产品性质和结焦量最直接、最灵活的手段。反应温度降低会使渣油转化率降低,目的产品分布发生变化,轻质产品减少,重质产品增多,产品硫、氮、金属等杂质含量升高,影响下游装置生产。反应温度升高

将使渣油转化率增加,轻质产品增多,重质产品减少,产品性质变好,但为提高转化率而提温将加剧催化剂积炭并加快管道和设备的沥青质沉淀结焦速度,不利于装置长周期运行。沸腾床渣油加氢裂化装置在加工不同品种原油的渣油时,需要对转化率进行动态调整。加工中东高硫低氮原油所产渣油时,起始转化率可以控制在 75% 以上;加工低硫的中东原油所产渣油时,起始转化率控制不大于 70%;加工低硫高氮原油所产渣油时,起始转化率控制不大于 65%。

表 2 催化剂置换量与常压塔底总沉积物量及金属负载数据

Table 2 Datas of catalyst displacement, total sediment at the bottom of atmospheric tower and metal load data

日期	新鲜催化剂添加量/(t/d)	w(常压塔底总沉积物), %	w(废催化剂 Fe + Ni + V), %
2020-12-28	7	0.20	14.20
2021-01-01	5	0.25	
2021-01-04	0	0.21	
2021-01-07	0	0.28	
2021-01-10	0	0.29	
2021-01-13	1	0.46	
2021-01-15	7	0.52	
2021-01-17	9	0.40	
2021-01-18	9	0.35	
2021-01-19	9	0.30	15.58

在渣油加氢催化剂作用下,氢气可与烃类自由基反应,避免渣油大分子间相互缩合生焦,因此氢气在渣油加氢反应过程中有抑制结焦作用^[6]。因装置反应器设计压力恒定,可通过增加废氢排放量、新氢补入量,利用膜分离提纯氢气和增加循环氢流量等手段来提高加氢反应循环氢的氢纯度,实现提高氢分压抑制结焦的目的。

3.4 分馏工况优化

在确保未转化油能全部进下游装置的前提下,努力提高减压塔真空度并降低减压塔进料加热炉出口温度,低控减压塔底物料温度,减缓减压塔底油因高温引起的沥青质聚集结焦速度,减少未转化油沉淀结焦量,降低未转化油黏度,有利于未转化油稳定外送。在确保减压塔底泵不抽空的前提下,低控减压塔底液位(25%~30%),缩短塔底物料停留时间,可减少结焦。常压塔底泵、减压塔底泵均设返混流程,努力提高塔底物料返混流量,增大塔底物料扰动,持续大流量冲刷沥青质沉淀物,避免塔底热物料因停留时间过长而结焦。针对减压塔底温度高且物料中沥青质含量高的特

点,除了设置返混流程外,同时设置了冷却后未转化油返回减压塔底流程,降低减压塔底温度,减少塔底物料结焦。

4 结 论

(1)通过采取优选适宜的减压渣油原料,优化常减压装置加工原油比例和调合系统,原料中引入脱固催化裂化油浆等措施,可以减缓沸腾床渣油加氢裂化装置结焦,延长运行周期。

(2)稳定沸腾床加氢裂化催化剂床层料位,动态调整催化剂置换速度,处理每吨渣油原料的新鲜催化剂置换量控制在 0.90 ~ 0.95 kg,维持加氢催化剂活性,有利于维持装置高效运行,减缓系统结焦。

(3)根据不同渣油原料特性和反应产物结焦变化趋势,动态调整反应温度、渣油转化率和加氢反应氢分压控制结焦。加工中东高硫低氮原油所产渣油时,转化率可控制在 75% 以上;加工低硫中东原油所产渣油时,转化率控制不大于 70%;加

工低硫高氮原油所产渣油时,转化率控制不大于 65%。既可保证渣油转化率,合理控制加工成本,又能确保结焦速度受控,不影响装置长周期运行。

(4)优化分馏单元工况,通过低控减压塔底物料温度,提高常压塔和减压塔底物料返混冲洗流量,确保装置常减压单元长周期平稳运行。

参考文献

- [1] 贾丽,杨涛,胡长禄. 国内外渣油沸腾床加氢技术的比较[J]. 炼油技术与工程,2009,39(4):16.
- [2] 祁兴维,金浩,刘璐,等. 沸腾床渣油加氢沉积物生成影响因素研究[J]. 炼油技术与工程,2019,49(7):20.
- [3] 梁文杰. 石油化学[M]. 东营:石油大学出版社,1995:64.
- [4] STRATIEV D, SHISHKOVA I, NIKOLAYCHUK E, et al. Feed properties effect on the performance of vacuum residue ebullated bed H-oil hydrocracking[J]. Oil gas,2019,45(4):117.
- [5] 王喜彬,贾丽,刘建锟,等. 沸腾床渣油加氢影响因素及催化剂失活分析[J]. 炼油技术与工程,2012,42(8):43.
- [6] 张文光,王刚,孙素华,等. 沸腾床渣油加氢催化剂生焦规律的研究[J]. 当代化工,2013,42(1):4.

(编辑 彭 扬)

Analysis of coking situation and operation optimization of ebullated-bed residue oil hydrocracking unit

Yan Jun, Hou Qinghe, Shi Yinmian

(SINOPEC Zhenhai Refining & Chemical Company, Ningbo, Zhejiang 315207)

Abstract: The article analyzes the reasons for easy coking and blocking in the ebullated-bed residue oil hydrocracking unit. The coking prone areas and typical symptoms of coking in an ebullated-bed residue oil hydrocracking unit of a refinery are introduced. In response to the problem, the optimization is carried out from feedstocks, catalysts, reaction and fractionation conditions and others. Through introducing the purified FCC slurry into the residue oil and dynamically adjusting the residue oil conversion rate to control coking: when processing the residue oil produced from Middle East high sulfur and low nitrogen crude oil, the conversion rate is controlled above 75%; when processing the residue oil produced from Middle East low sulfur crude oil, the conversion rate is controlled at no more than 70%; when processing the residue oil produced from low sulfur and high nitrogen crude oil, the conversion rate is controlled within 65%. The ratio of replacement is controlled at 0.90 to 0.95 kg of fresh catalyst per ton of residue; lower control liquid level (25% ~ 30%) at the bottom of vacuum distillate tower, and increase the flow rate of distillate back to the bottom of the tower to reduce coking of asphalt on the bottom wall of the tower. And then, the sediment mass fraction of the bottom oil of the atmospheric tower is stable at less than 0.2%, ensuring the unit long-term stable operation under high residue oil conversion rate.

Keywords: ebullated-bed, residue oil, hydrocracking, coking, purified FCC slurry, catalyst, reaction, fractionation