

# Stability Analysis and Optimization of Reaction Products in Boiling Bed Residue Plant

Shiguo Jiang

Hengli Petrochemical (Dalian) Refining and Chemical Co., Ltd., Dalian, Liaoning, 116318, China

## Abstract

The boiling bed slag oil hydrogenation cracking device in a 20 million ton refining project is the patent technology of hydrogen-oil (HOIL) boiling bed hydrogenation process introduced by Axens, France. After years of research and exploration, summarized and accumulated a lot of valuable experience, the stability of the device has been significantly improved. In the hydrogenation process of boiling bed residue oil, the total sediment of atmospheric tower bottom oil is an important monitoring index for the stability of the reaction product. The smaller the total sediment, the better the stability of the reaction product, the higher the stability of the device, and the lower the coking rate. This paper mainly summarizes the method and optimization idea of reducing total precipitation in recent years.

## Keywords

boiling bed; hydrocracking; asphalt; coking; total sediment

## 沸腾床渣油装置反应产物稳定性分析及优化思路

蒋世国

恒力石化(大连)炼化有限公司, 中国·辽宁 大连 116318

## 摘要

某2000万吨炼化一体项目中沸腾床渣油加氢裂化装置是引进法国Axens公司的氢-油法(HOIL)沸腾床加氢工艺专利技术。经过多年研究、探索,总结出不少宝贵的经验,装置的稳定性明显提升。在沸腾床渣油加氢工艺中,常压塔底油总沉淀物作为反应产物稳定性的重要监控指标,总沉淀物越小反应产物稳定性越好,装置稳定性越高,结焦速率越低。论文主要针对近几年渣油装置降低总沉淀的方法和优化思路进行总结分析。

## 关键词

沸腾床; 加氢裂化; 沥青; 结焦; 总沉淀物

## 1 引言

中国原油进口比例逐年上升,已达到了73.5%。原油作为不可再生资源,加之国际地缘政治复杂,贸易战、能源战不断升级,原油价格将长期处于高位运行,与此同时原油逐渐劣质化、重质化,而原有的固定床渣油加氢技术由于自身的转换率低且不能加工金属含量高的减压渣油也逐渐失去了优势,各大炼厂为了获得较好的经济效益,所以越来越多的炼厂选择了沸腾床渣油加氢技术。不仅可以实现能源的高效、清洁转化还能加工所有的劣质减压渣油,但该技术的主要挑战就是装置多个部位的结焦问题,不仅对装置的安全长周期运行带来了困扰而且也制约了装置的经济效益,所以如何解决和平衡好转化率与结焦的关系显得尤为重要,沸腾

床渣油加氢技术近几年才在实现工业化,由于缺乏操作和管理经验,在运行初期稳定性差,与设计的转化率和运行周期相差甚远,甚至影响到了安全运行,所以通过技术上的改进和操作的调整优化以及精心化的管理使装置的稳定性、安全性及经济性有了大幅改善,论文就是通过实际生产中不断验证后总结出来的经验能很好地用于同类型生产装置。

## 2 渣油装置生焦机理介绍

渣油是以沥青质为核心的胶体体系<sup>[1-3]</sup>,其稳定性与其四组分的含量有关,根据沥青质稳定体系理论,饱和烃、沥青质含量越高,不稳定指数越高,沥青质的体系更不稳定,当体系中的芳香分和胶质含量增加时,不稳定指数降低,沥青质体系趋于稳定<sup>[4]</sup>。

通常原油先经过常减压装置进行物理分离,通过塔的侧线拔出其中的轻质组分,减压塔底外送的尾油称为减压渣油,作为渣油加氢装置的原料,其性质稳定沥青质不会析出。渣油加氢工艺主要有固定床、悬浮床、沸腾床和浆态床四种

【作者简介】蒋世国(1982-),男,中国四川安岳人,本科,工程师,从事煤直接液化工艺和沸腾床渣油加氢裂化工艺生产管理研究。

工艺,某公司渣油加氢采用沸腾床渣油加氢工艺,反应器中主要发生热裂解和加氢反应。随着热反应的进行,芳香分、胶质、沥青质的侧链断裂加氢饱和,芳香分子聚合生成小分子胶质,大分子胶质聚合生成沥青质,在裂解和缩聚反应的共同作用下,渣油中的沥青质和饱和分含量上升,芳香分含量降低,胶质变化不大,反应产物中渣油的稳定性大大降低。由于溶解沥青质的重质溶剂比例减少,芳烃含量降低,这使得沥青质过于饱和析出,形成结焦的前驱物,在后路的工艺流程中的高温管道、设备中均会出现结焦、堵塞现象,如热中分、热进料过滤器、常压塔、减压炉、减压塔、换热器,严重影响装置的长周期运行。

### 3 优化调整思路及分析

某沸腾床渣油加氢在降渣油总沉淀物方面,主要从原料系统管理、催化剂管理、关键控制指标优化调整三个方面进行。

#### 3.1 原料系统管理

装置原料正常由1#常减压、2#常减压、罐区冷渣三路供应,进入渣油加氢装置后经过低压换热、高压换热、加热炉升温后进入反应器。

##### 3.1.1 原料供应流程优化

1#和2#常减压系统加工原油比例不同、轻油拔出率不同,均会导致供料性质不稳定,为了确保两套渣油供料性质相同,对供料系统的流程进行优化,由原来常减压界区卡量操作改为渣油界区卡量操作,两套常减压外送流程阀门全部打开,由渣油装置控制进料比例,保证供料系统性质相同。

##### 3.1.2 掺炼催化油浆

催化油浆主要是由短侧链的多环芳烃和环烷烃组成的复杂体系,其中高缩合度芳烃含量很高,根据沥青质稳定体系理论,加入催化油浆对渣油加氢结焦有抑制作用。渣油首次开工初期,两套渣油反应生成物稳定性差,常底油总沉淀高,装置结焦速率快,热进料过滤器和减底螺旋板换热器均2~3天切换一次,为了降低结焦速率,借鉴同类装置防结焦措施,装置掺炼3%~5%的催化油浆,常底油沉淀物显著降低,系统稳定性得到了极大改善,在后期掺炼油浆过程中,对不同油浆量对沉淀影响也做了分析,油浆量越大,系统稳定性越高。

##### 3.1.3 工艺流程排查

渣油装置流程复杂,物料互窜点很多,如果反应生成油窜入原料系统,或者重质油品窜入常压塔进料系统,均会导致常压塔底油总沉淀升高。为了排除物料互窜导致总沉淀高因素,对工艺流程进行梳理,有四条循环线可能会影响总沉淀物,对长循环线、反应短循环线、原料一分循循环线、减底一常底循环线进行一一排查,每条循环线进行盲板隔离,彻底排除物料互窜影响。

##### 3.1.4 设备内漏排查

在物料互窜排查中,怀疑高换E-1101、E-1313、E-1314

内漏,对这些换热器进行排查,由于高换无法切除,在温高分处采样分析,温高分油未发现明显异常,无法确定是否内漏。但是在螺旋板换热器试漏过程中,1#渣油排查出E-1314BCD内漏,2#渣油排查出E-2313C、E-2314AB内漏,螺旋板内漏会造成减渣原料和未转化油互窜(见图2.3中蓝色设备)。

#### 3.1.5 重芳烃系统排查

重芳烃系统主要作用为螺旋板在线清洗,冲洗效果好,此工业应用为某首创,且获得专利批准。在运行中如果螺旋板换热器的介质UCO窜入重芳烃冲洗系统,重芳烃排入热低分系统,也会造成常底油总沉淀升高,在排查过程中发现重芳烃系统与板换连接点有5处阀门内漏,及时切除系统进行阀门更换,避免减底尾油窜入重芳烃系统。

### 3.2 催化剂管理

#### 3.2.1 固体催化剂添加量

在装置运行过程中,总沉淀物变化与原料性质、反应苛刻度、催化剂加注量等多种因素有关。为研究催化剂加注量对总沉淀的影响,多次调整催化剂加注量,单独从催化剂加注量和沉淀物变化关系来看,催化剂加注量大,反应器内失活催化剂置换速率高,总沉淀物低。

#### 3.2.2 反应器催化剂藏量

沸腾床渣油加氢反应器的催化剂每天加卸,催化剂藏量处于一个动态过程,控制不当会导致反应内部催化剂藏量减少,从而影响整个反应系统操作稳定性。在反应温度、氢气配比不变的情况下,沸腾泵转速可以调整反应器内部催化剂藏量,转速越低,反应器内部催化剂藏量越高,高藏量催化剂可以增加沥青质转化,降低反应产物中的沥青质,从而可以降低沉淀物。但是沸腾泵转速不能控制过低,如果太低,在加剂过程中会导致沸腾泵失速,反应器进料走短路,引起床层塌陷、反应器局部过热飞温等严重问题。

某渣油装置在研究、探索过程中,优先保护一反,一反转速尽量保持稳定且转速偏高,大量冲洗分配盘,主要因为一反反应剧烈,分配盘结焦倾向高,在两套渣油大检修中得以认证,一反结焦程度远大于二反。所以在正常操作中,主要增加二反催化剂藏量,根据操作经验二反转速控制1000~1050rpm可以正常安全稳定运行,且总沉淀物有一定改善。

#### 3.2.3 加注HCAT

渣油沥青质分子太大,进不到催化剂微孔中,大分子的沥青质在高温发生热裂化反应,将键能较低的键断裂,形成烯烃或芳烃的大分子,但这些带有烯烃或芳烃结构的大分子因为位阻的关系仍不能和催化剂接触,不容易发生加氢反应,高温下容易出现缩合反应。HCAT为油溶性催化剂,不加热没有催化剂功能,这种液体催化剂助剂中有机物含量约85%,金属含量15%左右。HCAT催化剂助剂在使用前需使用蜡油稀释,同蜡油一起注入反应系统后在反应原料中得到

进一步稀释。待温度升高到 300℃~350℃时, HCAT 开始裂化为硫化态的分子分散到油中。在反应器内 HCAT 的裂化产物能够分散到沥青质大分子之间, 接近大分子, 将氢原子带至沥青质大分子上, 帮助氢原子和沥青质分子发生加氢裂化反应, 减少了稠环芳烃之间的缩合反应, 从而减小生焦反应<sup>[5]</sup>, 提高反应生成物的稳定性。

1# 渣油在分别在 2023 年 5 月和 6 月加注了 HCAT, 加注前后沥青质转化率明显提高, 常压塔热进料和常压塔底油总沉淀明显下降, 说明反应生成物稳定性增强。1# 渣油加注 HCAT 前后对比如图 1 所示。

PROCESS PERFORMANCES 工艺性能	Units 单位	Baseline 基线	PGTR	Delta 差	Guarantee 保证值
		4/6-10/6	13/6-15/6		
沥青质转化率					至少+3.0
Vanadium Removal 除钒	W%	88.9	94.0	+5.1	
Nickel Removal 除镍	W%	78.8	89.8	+11.0	
ATB Total Sediment ATB 总沉积物	W%	0.95	0.56	-0.39	
ATB Organic Sediment ATB 有机沉积物	W%	0.80	0.35	-0.46	≤0
Hydrogen Consumption 氢消耗量	Nm <sup>3</sup> /Sm <sup>3</sup>	235.6	233.9	-1.6	

图 1 1# 渣油加注 HCAT 前后对比

### 3.3 关键控制指标管理

#### 3.3.1 反应温升

反应温升反映了反应的剧烈程度, 反应温升越高, 转化率越高, 相应生成的饱和烃越多, 沥青质含量越高, 反应生成物越不稳定, 沥青质析出后容易在高温部位聚集结焦。所以控制合理的反应温升对于控制总沉淀物至关重要, 但是同时要兼顾经济效益。运行数据显示总温升越低, 总沉淀越低。

#### 3.3.2 二反冷油量

沸腾床渣油加氢控制二反温度的手段比较少, 一般主要靠二反冷渣量和急冷油量来 (DAO) 调整, 二反热氢用以辅助调节。在反应过程中 DAO 转化率低, 且性质相对稳定, 使用量对反应生成物的影响相对较小, 二反冷渣量如果增大, 二反温度本来就高, 冷渣直接进入二反反应后不稳定产物直接进入后路管道和设备, 会造成结焦加剧。进料系统中的渣油应该全部进入一反, 在一反中裂化、加氢后进入级间罐, 分离出饱和分, 不稳定产物在二反中再进行转化, 经过两台反应器后的产物比直接进二反后的产物稳定性要强, 所以如何降低二反的冷渣量很重要。通过运行数据可以看出, 二反冷渣量越小, 总沉淀越低。

#### 3.3.3 反应温度

2024 年 2 月 1 日至 6 月 7 日, 渣油加工量稳定在 380t/h, 工况稳定, 在此期间对反应温度进行了多次调整, 在进料不变的情况下, 2 月中旬开始逐步降低一反、二反温度, 总沉淀物整体下降明显, 5 月初二反温度由 433℃提高至 434℃后, 总沉淀上升趋势明显。说明在原料及其他操作参数不变

的情况下, 反应温度越高, 转化率越高, 此时反应生成物的稳定性越差, 相应的总沉淀物越高, 在后路管路和设备中容易结焦。

## 4 结论

某沸腾床加氢装置经过三年探索、总结和改进, 在防结焦和除焦领域取得显著成绩, 为国内同类装置提供了宝贵的经验, 同时专利技术也应用于国内部分大型炼厂。总体来讲, 提高装置稳定性, 降低常底油总沉淀, 减小装置生焦速率, 可以从以下几个方面进行调整:

①提高催化油浆掺炼比例, 提高芳香分比例, 减少缩合反应进行。

②稳定原油比例, 减少减渣原料性质波动对渣油装置的影响。

③排除物料互窜, 对内漏设备、阀门进行维修, 物料互窜点进行有效隔离, 防止反应生成油再次进入反应系统。

④适当提高反应器新鲜催化剂置换量, 保证催化剂活性, 减小反应副产物生成。

⑤提高反应器催化剂藏量, 保证渣油能够与足够的催化剂比表面积接触, 裂化后可以完全加氢, 减少热裂化后的缩聚反应。

⑥减少二反冷渣使用量, 进入二反冷渣量越大, 二反出来的产物稳定性越差, 所以渣油应该全部进入一反, 在一反中裂化、加氢后进入级间罐, 分离出饱和分, 不稳定产物进入二反中再进行温和的裂化和加氢, 提高产物的稳定性。

⑦降低反应转化率, 最直接表征就是降低反应温升。反应温升越高, 表明加氢反应越强, 渣油加氢为先裂化后加氢, 所以反应温升高说明裂化反应剧烈, 转化率越高, 结焦倾向越大。

⑧渣油主反应为热裂化反应, 热裂化反应为吸热反应, 所以反应温度越高, 裂化程度越高, 所以控制合适的反应温度尤为重要, 总的来说温度越低, 热裂化反应越温和, 反应生成物越稳定。在装置稳定的前提下, 考虑到经济效益, 反应温度一般主要根据分馏系统产品分布和各产品的馏程进行适当调整。

## 参考文献

- [1] 马加利尔.石油化学加工过程理论基础[M].1982.
- [2] 李生华,刘晨光,阙国和.减压渣油的胶体结构及其形成[J].石油大学学报(自然科学版),1997(6).
- [3] Murgich J, Rodriguez J, Aray Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphalt tenes and resins[J].1996.
- [4] Dr. David. Criterion's Customized Ebullated Bed Resid Catalyst (TEX-2910)[R].Criterion company, MARCH 16th, 2015:5-24.
- [5] 徐春明,林世雄.渣油加氢裂化反应机理的研究[J].石油炼制与化工,1995(9):52-57.