

低压操作对延迟焦化产品分布和性质的影响

王洪彬, 王宝石, 岑友良, 黄新龙*

(中石化炼化工程(集团)股份有限公司洛阳技术研发中心, 河南 洛阳 471003)

摘要:采用自主设计的中型延迟焦化装置,考察了降低焦炭塔顶操作压力对延迟焦化过程的影响。试验结果表明,在进料量、炉出口温度、注汽量、循环比和充焦时间等操作条件基本一致的情况下,焦炭塔顶操作压力由 0.17 MPa 降低到 0.11 MPa 时,焦化蜡油的产率提高了 3.75%,液体产品产率提高了 1.87%,气体和焦炭的产率降低;同时随着操作压力的降低,产品焦化汽油和焦化柴油的性质基本一致,但焦化蜡油性质变差一些,主要表现在密度、残炭、沥青质、氮含量及金属等均有所升高,馏程 95%点高出约 15℃。

关键词:延迟焦化;操作压力;液体产率;焦化蜡油

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)12-0216-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.045

Effect of low operation pressure on distribution and properties of delayed coking products

WANG Hong-bin, WANG Bao-shi, CEN You-liang, HUANG Xin-long*

(Luoyang R&D Center of Technology, Sinopec Engineering (Group) Co., Ltd., Luoyang 471003, China)

Abstract:The effect of a lower operating pressure at coking tower top on the delayed coking process is studied on a self-developed pilot plant for delayed coking. The results show that the yield of coking gas oil increases by 3.75%, the yield of liquid products increases by 1.87%, and the yields of both gas and coke decrease when the operating pressure at coke tower top decreases from 0.17 MPa to 0.11 MPa but the operating conditions such as feed rate, furnace outlet temperature, steam injection rate, cycle ratio and coke charging time remains unchanged basically. As the operating pressure decreases, the properties of coking gasoline and coking diesel oil remains basically unchanged, but the properties of coking gas oil become worse. The density, carbon residue, asphaltene, nitrogen content and metals content of coking gas oil all increase, and its 95% points of distillation range is improved by 15℃.

Key words:delayed coking; operating pressure; yield of liquid; coking gas oil

随着原油重质化、劣质化的趋势凸显,提高重油转化深度、增加轻质油产率日益重要。延迟焦化以装置流程简单、投资低、操作费用低、技术成熟、原料适应性强和可为乙烯提供优质原料等特点,备受炼油企业的重视,对许多炼厂来说延迟焦化工艺是优选的渣油加工方案^[1]。

研究表明,只要延迟焦化液体产率提高 1%,就能为炼油厂带来巨大的经济效益^[2]。近年来,提高液体产率的延迟焦化技术大量涌现,主要体现在以下 3 个方面:一是操作条件优化,主要包括操作温度、循环比和反应压力等^[3];二是工艺优化,如采用

减黏裂化-延迟焦化、延迟焦化-溶剂精制-催化裂化、加氢脱硫-延迟焦化等组合工艺^[3],甩油全回炼^[4]和加热炉改造深度裂解技术^[5]等;三是助剂技术,包括烃类蒸发剂、金属化合物、复合配剂^[3]、胶体稳定改进剂^[6]和抑焦剂^[7]等。

根据文献报道,焦炭塔顶操作压力每降低 0.05 MPa,液体产品的体积产率增加 1.3%,焦炭降低 1.0%^[8]。国外公司开发的延迟焦化技术基本采用低压操作,以美国康菲公司(Conoco Phillips)为例,操作压力最低仅为 0.105 MPa。而目前国内设计的延迟焦化装置操作压力较高,一般为 0.17 MPa

收稿日期:2019-03-14;修回日期:2019-10-09

基金项目:中国石化科研开发项目(110063)

作者简介:王洪彬(1978-),男,本科,高级工程师,从事过程工程与装备技术开发工作;黄新龙(1964-),男,本科,教授级高级工程师,从事重油加工技术开发工作,通讯联系人,0379-64330527,huangxinl.lpec@sinopec.com。

左右,因此开发适合国内加工状况的低压操作生产技术具有极为重要的意义。本文中以劣质减压渣油为原料,重点考察了焦炭塔顶操作压力对延迟焦化产品分布和产品性质的影响。

1 实验部分

1.1 实验装置及原料

延迟焦化实验是在中石化炼化工程(集团)股份有限公司洛阳技术研发中心开发的LYDC-V型减黏裂化-延迟焦化-连续蒸馏一体化实验装置上进行的,模拟工艺流程见图1。该套实验装置的延迟焦化进料量为3.0~6.0 kg/h,进料时间为15~24 h,焦炭塔一次可充约20 kg焦炭^[9-10]。实验条件:装置进料量4.6 kg/h、注汽量(占新鲜原料)3.6%、循环比0.275、加热炉出口温度498℃、焦炭塔底温度490℃、出塔油气平均温度439℃、充焦时间15 h。实验原料采用某厂的减压渣油,性质如表1所示。

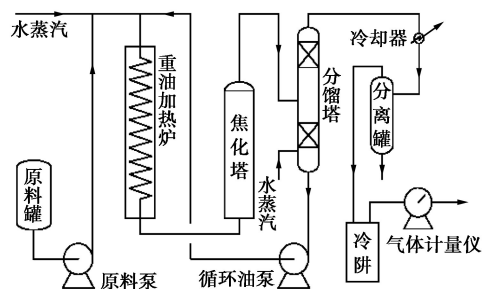


图1 延迟焦化中试装置工艺流程示意

表1 减压渣油基本性质

项目	数据	项目	数据
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	1020.0	族组成/%	
黏度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	1644	饱和烃	9.5
残炭/%	22.35	芳烃	53.5
倾点/℃	48	胶质+沥青质	37.0
S质量分数/%	4.28	C ₇ 不溶物/%	10.16
N质量分数/%	0.78	Ni+V/(μg·g ⁻¹)	200.8
		Fe+Ca+Na/(μg·g ⁻¹)	92.2

1.2 分析方法

利用SBD-VI型实沸点蒸馏装置将焦化生成油切割成汽油馏分(<180℃)、柴油馏分(180~350℃)以及焦化蜡油(>350℃)3个组分,并分别进行性质分析;焦炭在机械清焦取样后进行常规性质分析。主要分析方法列于表2。

表2 主要分析方法一览表

项目	分析方法	项目	分析方法
轻油密度	SH/T 0645	碱氮	SH/T 0162
重油密度	GB/T 13377	轻油族组成	ASTM D6839
运动黏度	GB/T 11137	重油族组成	RAD-T-AN 2042
溴价	GB/T 11135	沥青质	SH/T 0266
残炭	GB/T 17144	金属含量	SH/T 0715
倾点	GB/T 3535	灰分	SH/T 0029
酸值	GB/T 7304	挥发分	SH/T 0026
硫含量	GB/T 17040	轻油馏程	GB/T 6536
轻油氮含量	SH/T 0657	蜡油馏程	GB/T 9168
重油氮含量	GB/T 17674		

2 试验结果及讨论

2.1 操作条件和产品分布

表3为焦炭塔顶采用不同操作压力下的产品分布。由表3可知,在加热炉出口温度498℃、循环比约0.275、炉管注汽量约3.6%、充焦时间为15 h等,其他条件基本一致的情况下,随着焦炭塔顶操作压力的降低,气体和焦炭的产率降低,液体产品的产率则增加,而液体产品产率的增加主要表现在焦化蜡油产率的增加上,焦化汽油馏分和柴油馏分的产率有所降低。当焦炭塔顶的操作压力由0.17 MPa降低到0.11 MPa时,气体和焦炭的产率分别降低了0.65%和1.17%,液体产品的产率增加了1.87%,而焦化蜡油的产率则增加了3.75%,与文献报道的结果相一致^[8]。

表3 操作压力对焦化产品质量分布的影响 %

	0.17 MPa	0.14 MPa	0.11 MPa
气体	基准	-0.28	-0.65
汽油馏分	基准	-0.53	-1.15
柴油馏分	基准	-0.43	-0.83
焦化蜡油	基准	1.79	3.75
焦炭	基准	-0.6	-1.17
损失	基准	0.05	0.05
总收率	100	100	100

2.2 产品性质

2.2.1 操作压力对汽油馏分和柴油馏分性质的影响

表4和表5分别为不同操作压力下汽油馏分和柴油馏分的性质。从表中的数据可知,不同操作压

力下产出的汽油馏分和柴油馏分的性质基本相同,这主要是由于焦炭塔内生成的汽油馏分和柴油馏分在该条件下很少发生二次热裂化反应^[11]。这一结果表明,焦炭塔顶的操作压力变化不会对焦化汽油的性质产生较大影响。

表 4 不同操作压力下汽油馏分的主要性质

性质	0.17 MPa	0.14 MPa	0.11 MPa
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	744.6	744.3	743.7
溴价/[g·(100 g) ⁻¹]	55.06	54.31	53.39
S 质量分数/%	0.812	0.828	0.831
N/(μg·g ⁻¹)	206	207	212
族组成/%			
链烷烃	33.23	33.91	34.45
环烷烃	10.36	10.99	11.17
烯烃	42.28	41.33	41.18
芳烃	12.11	11.65	11.05
其他	2.02	2.12	2.15
馏程/℃			
初馏点	53.6	53.0	51.3
10%	79.8	78.5	76.9
50%	129.2	128.1	127.9
90%	164.3	164.8	165.0
终馏点	179.3	180.1	180.7

表 5 不同操作压力下柴油馏分的主要性质

性质	0.17 MPa	0.14 MPa	0.11 MPa
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	873.9	873.5	873.4
溴价/[g·(100 g) ⁻¹]	19.45	19.11	18.69
腐蚀(Cu,50℃,3 h)/a	1	1	1
凝点/℃	-11	-11	-11
N/(μg·g ⁻¹)	1213	1281	1309
S 质量分数/%	2.19	2.18	2.18
馏程/℃			
初馏点	203.9	204.1	204.3
10%	222.6	223.3	223.9
50%	272.8	273.8	274.5
90%	329.9	330.2	330.7
95%	339.5	340.3	340.8

2.2.2 操作压力对焦化蜡油性质的影响

表 6 为不同操作压力下焦化蜡油的主要性质。由表 6 可见,随着焦炭塔顶操作压力的降低,焦化蜡油的性质逐渐变差,主要表现在密度、残炭、沥青质

含量和重金属含量均有增加,同时馏程变重。当操作压力由 0.17 MPa 降低到 0.11 MPa 时,焦化蜡油密度由 946.7 kg/m³ 提高到了 957.9 kg/m³,残炭由 0.15% 提高到了 0.27%,沥青质由 0.05% 提高到了 0.21%,氮含量由 3 457 μg/g 提高到了 3 583 μg/g,馏程的 95% 点温度由 483℃ 提高到 498℃,提高了 15℃。上述分析结果表明,压力降低导致焦化蜡油的性质变差。这主要是因为降压操作使塔内反应生成的重馏分油更易逸出焦炭塔,导致焦化蜡油中沥青质和胶质含量增加。由于焦化蜡油性质的变差,会增加后续加工装置操作的苛刻度。

表 6 不同操作压力下焦化蜡油的主要性质

性质	0.17 MPa	0.14 MPa	0.11 MPa
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	946.7	951.3	957.9
残炭/%	0.15	0.22	0.27
酸值/(mg·g ⁻¹)	0.365	0.356	0.347
凝点/℃	25	26	28
S 质量分数/%	3.46	3.50	3.52
N/(μg·g ⁻¹)	3457	3519	3583
族组成/%			
饱和烃	37.5	36.3	34.9
芳烃	50.8	51.1	51.5
胶质+沥青质	11.7	12.6	13.6
C ₇ 不溶物/%	0.053	0.11	0.21
Ni+V+Fe/(μg·g ⁻¹)	3.1	4.0	4.7
馏程/℃			
初馏点	364.2	363.1	361.9
10%	389.6	397.2	404.1
50%	408.5	413.3	419.6
90%	458.8	465.3	473.4
95%	483.1	490.0	498.5

2.2.3 操作压力对石油焦性质的影响

表 7 为不同操作压力下石油焦的性质。由表 7 可知,随着焦炭塔顶操作压力的降低,石油焦的挥发分明显降低,当操作压力由 0.17 MPa 降低到 0.11 MPa 时,石油焦的挥发分由 8.40% 降低到了 6.32%,这主要是由于操作压力的降低使得焦炭塔内焦炭层中不易挥发的较重馏分油逸出。但降低压力对石油焦的硫含量影响不大,有轻微上升的趋势,石油焦的硫质量分数为 6.1% 左右,不符合国家规定的低硫焦标准(NB/SH/T 0527—2015)。

表7 操作压力对石油焦性质(质量分数)的影响 %

	0.17 MPa	0.14 MPa	0.11 MPa
硫	6.08	6.1	6.25
挥发分	8.40	7.53	6.32
灰分	0.51	0.56	0.63

3 低压操作提高液体收率的理论分析

中型实验装置的焦炭塔直径为206 mm,净高为1 160 mm。表8为根据进料和产物组成计算出来的油气分压、油气线速和油气初始停留时间的理论值。从表8可知,随着操作压力的降低,油气分压由0.134 MPa降低到了0.087 MPa,反应产生的高温油气在焦炭塔内的初始停留时间由128 s减少到了98 s。当焦炭塔内的油气分压降低后,可使反应产生的较重馏分油离开焦炭塔;同时高温油气在焦炭塔内停留时间的缩短,又可减缓油气的二次反应,从而降低气体和焦炭的产率,提高液体产品中重馏分油即焦化蜡油的产率^[11]。

表8 操作压力对油气分压和初始停留时间的影响

项目	0.17 MPa	0.14 MPa	0.11 MPa
油气分压/MPa	0.134	0.110	0.087
油气线速/(m·s ⁻¹)	0.0086	0.0096	0.0113
初始停留时间/s	128	114	98

值得注意的是,过低的操作压力会导致焦炭塔内泡沫层升高并易携带焦粉,同时增大焦炭塔内气体体积流量,这势必将增加压缩机和塔顶冷凝系统的负荷。因此需要综合考虑操作费用、产品分布和设备投资等因素来确定适宜的操作压力。

4 结论

(1)在其他操作条件基本相同的情况下,随着焦炭塔顶操作压力的降低,气体和焦炭的产率降低,液体产品的产率提高。当操作压力由0.17 MPa降低到0.11 MPa时,液体产品的产率提高了1.87%,

其中汽油馏分和柴油馏分的产率有所降低,但焦化蜡油的产率提高明显,提高了3.75%。

(2)焦炭塔顶操作压力降低后,焦化汽柴油的性质基本一致,而焦化蜡油的性质稍差一些,主要表现在密度、残炭、沥青质含量和重金属含量均有增加,同时馏程变重。这些性质的变化会增加后续加工装置操作的苛刻度。

(3)焦炭塔顶操作压力降低后,石油焦的挥发分降低,但石油焦硫含量变化较小。对于原料硫质量分数为4.28%的减压渣油,生产出来的石油焦的硫质量分数达6.1%左右,不符合国家规定的低硫焦标准,建议进一步采取技术措施降低石油焦的硫含量。

参考文献

- [1] 瞿国华.延迟焦化工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2017:1-13.
- [2] 杨莹,张兰波.延迟焦化增加液体收率助剂的研究及应用现状[J].石化技术,2006,13(3):57-60.
- [3] 洪晓璞.提高延迟焦化装置液体收率方法[J].广东石油化工学院学报,2013,(4):5-8.
- [4] 邹圣武,陈齐全.延迟焦化装置甩油全回炼技术及其应用[J].中外能源,2009,14(2):87-90.
- [5] 楼根炯,王兰娟,肖家治,等.提高生焦反应焦化炉给热方法的研究[J].中国石油大学学报:自然科学版,2003,27(6):97-100.
- [6] 陈微.延迟焦化C-2HL新技术工业应用[C].北京:中国石油学会石油炼制学术年会,2010.
- [7] 钟读乐,舒畅,王翔,等.延迟焦化抗焦液体增收剂的研究[J].石油炼制与化工,2018,49(7):46-49.
- [8] 张锡泉,梁文彬,周雨泽,等.延迟焦化装置工艺技术特点及其应用[J].炼油技术与工程,2010,40(5):21-24.
- [9] 黄新龙,王洪彬,亚飞,等.在线循环延迟焦化实验装置的建设及其应用[J].石油化工设计,2014,31(3):1-3.
- [10] 李节,王训迺,王洪彬,等.塔河常压渣油焦化辐射段进料性质及结焦倾向的研究[J].石化技术与应用,2016,34(6):473-475.
- [11] 王宝石,朱建华,王龙延,等.延迟焦化中间产物的热裂化反应性能[J].化学反应工程与工艺,2011,27(4):304-3099.■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>