

信息技术应用

# 高氯原料加氢裂化装置产物热回收工艺方案的对比分析

黄舜尧<sup>1</sup>, 张凤岐<sup>2</sup>, 王耀伟<sup>2</sup>, 邹雄<sup>1</sup>, 李香琴<sup>1</sup>, 董宏光<sup>1\*</sup>

(1.大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116033; 2.山东京博石油化工有限公司, 山东滨州 256500)

**摘要:**介绍了加氢裂化装置加工高氯原料常见的产物热回收工艺方案。以某石化加氢裂化装置为例,对热高低分和冷高低分2种流程进行模拟计算,对比分析模拟结果发现,冷高低分流程和热高低分流程均能满足高氯原料加工需求,前者需要在NH<sub>4</sub>Cl结盐温度以上设置间歇注水口,后者则需要在NH<sub>4</sub>Cl结盐温度以上设置热高分器及间歇注水口。从能耗角度考虑,最优工况下热高低分流程较冷高低分流程加热炉负荷低11.0%;与热高低分流程相比,冷高低分流程含硫化液化气、干气收率较高,并且冷高分气氢纯度高,外甩高分气、外补新氢量均低于热高分流程;从注水洗盐效果来说,冷高低分流程注水量比热高低分流程多42.6%,循环氢系统酸性气浓度较低,但脱硫塔顶气酸性气浓度较高,相应需要增加防腐措施。综合考虑认为热高低分流程更具有优势。

**关键词:**加氢裂化;高氯原料;产物换热;热高低分;冷高低分

**中图分类号:**TE624

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2019)12-0223-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.047

## Comparison and analysis of heat recovery systems for a hydrocracking unit processing feedstock with high chlorine-containing content

HUANG Shun-yao<sup>1</sup>, ZHANG Feng-qi<sup>2</sup>, WANG Yao-wei<sup>2</sup>, ZOU Xiong<sup>1</sup>,  
LI Xiang-qin<sup>1</sup>, DONG Hong-guang<sup>1\*</sup>

(1.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116033, China;

2.Shandong Chambroad Petrochemicals Co., Ltd., Binzhou 256500, China)

**Abstract:** Common heat recovery schemes for hydrocracking unit processing high chlorine-containing feedstock are described. In a case study of certain hydrocracking unit, the simulation calculation is made for the hot high/low pressure separator and cold high/low pressure separator schemes. Results show both schemes can process high chlorine-containing feedstock with certain special design. The cold high/low pressure separator scheme needs only an intermittent water injection before NH<sub>4</sub>Cl decomposition, in contrast the hot high/low pressure separator scheme needs to set a hot high pressure separator in addition. In consideration of heat consumption, the load of heating furnace of hot high/low pressure separator scheme is 11.0% lower than that of cold high/low pressure separator scheme under the optimal conditions. In another aspect, the cold high/low pressure separator scheme can gain higher yield rates in both sulfur-containing liquefied petroleum gas and dry gas, and consumes less fresh hydrogen due to higher purity of hydrogen. From the aspect of water injection and salt solution, the cold high/low pressure separator scheme consumes 42.6% more desalting water than the hot high/low pressure separator scheme. A corrosion prevention measurement shall be adopted for the cold high/low pressure separator scheme because the concentration of acidic gases is higher in recycle hydrogen system but higher in acidic gas stripper. In a sum, hot high/low pressure separator scheme has more advantages.

**Key words:** hydrocracking unit; high chlorine-containing feedstock; reactor effluent heat recovery; hot high/low pressure separator process; cold high/low pressure separator process

随着我国原油重质化,开采难度加大,原油中需要添加助剂以增加产量,但也导致了原油的劣质化<sup>[1-2]</sup>。柴油目前除加氢精制为产品柴油外,还可以通过加氢裂化装置生产汽油、煤油等<sup>[3-4]</sup>。加氢装置的能耗主要在于加热炉,产物换热系统效率高,则加热炉负荷会减少<sup>[5]</sup>。产物热回收系统主要有2个目的:一是回收加氢产物的热量,二是分离出循环氢。但由于原料劣质化,加氢产物中有HCl、H<sub>2</sub>S、

NH<sub>3</sub>等,在工艺气冷却阶段会结晶生成NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>HS盐类,沉积并腐蚀管路<sup>[6]</sup>。

加氢装置内采用产物热回收系统主要有热高低分与冷高低分2种工艺方案,热高低分流程相对于冷高低分流程在热回收率方面区别在于有部分油未经过空冷,因而相对节能。目前的工艺研究普遍认为热高分流程在能耗上具有优势,低分气进入制氢装置没有损耗<sup>[7]</sup>。近年来,加氢裂化催化剂迅速发展

收稿日期:2019-03-11;修回日期:2019-10-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21276039)

作者简介:黄舜尧(1993-),男,硕士生;董宏光(1963-),男,教授,研究方向为化工系统工程,通讯联系人, hgdong@dlut.edu.cn。

展,表现在柴汽比增加,脱硫、氮深度增加<sup>[8-9]</sup>,这也使热高分流程在热回收效率上有所下降,除传统的热高分流程与冷高分流程外,多种产物热回收分离流程随之被开发,如周鑫等<sup>[10]</sup>对柴油加氢裂解吸收稳定流程进行模拟分析。但对于加工高氯原料的加氢裂化装置热高低分工艺与冷高低分工艺性能尚无相关研究。这 2 种工艺方案有各自的特点,在各类加氢工艺包中均有应用,为给工程设计提供参考,对上述 2 种方案进行对比分析。

## 1 柴油加氢裂化产物热回收工艺

### 1.1 流程简介

柴油加氢裂化产物热回收系统可以是冷高低分双罐流程,也可以是带有热高低分的四罐流程。设置冷高分的目的是在保证一定压力的情况下,分离出循环氢。设置冷低分器的目的是减少汽柴油中氢气甲烷等轻组分含量,降低脱硫化氢汽提塔负荷。若采用热高低分流程,热高分器的作用是初步分离汽柴油,减少重组分进入空冷器而造成热量损失,同时也减少了需要被加热的冷低分油量。热低分器的作用是利用压力降低,闪蒸出柴油组分中氢气等轻组分含量,降低脱硫化氢汽提塔负荷。

由于  $\text{NH}_4\text{HS}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  在降温期间会析出固相,沉积在高压空冷器管束上,引起反应系统压降上升,高压空冷器管束垢下腐蚀等问题。通常冷高低分、冷热高低分流程均需要设置注水口,通过注水的方式来溶解析出的盐类<sup>[11]</sup>。一般  $\text{NH}_4\text{HS}$  结盐温度在  $30\sim 60^\circ\text{C}$ <sup>[12]</sup>,由于  $\text{NH}_3$  与  $\text{H}_2\text{S}$  在加氢产物中含量很大,一旦结盐反应系统压降会迅速增加,因此通过在低温段设置连续注水<sup>[13]</sup>,防止  $\text{NH}_4\text{HS}$  结盐堵塞管路。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  结盐温度一般在  $160\sim 210^\circ\text{C}$ <sup>[12]</sup>,但  $\text{HCl}$  在加氢产物中含量较少,通常设置间歇注水口,当反应系统压降增加时,由连续注水切换至该间歇注水口<sup>[11]</sup>,清洗沉积的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  盐。热高低分流程示意图 1,冷高低分流程示意图 2。

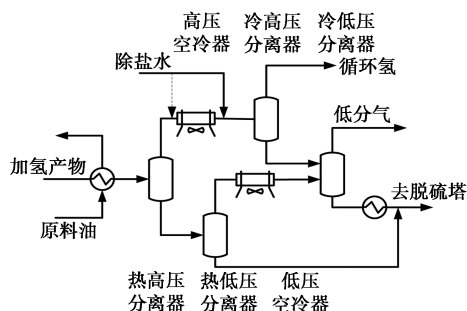


图 1 热高低分流程示意图

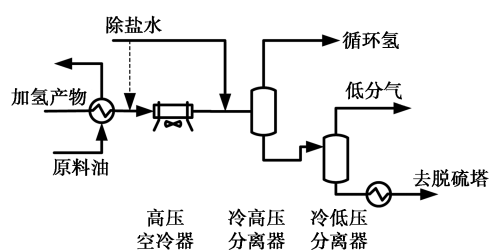


图 2 冷高低分流程示意图

### 1.2 模拟计算

以某石化新建柴油加氢裂化装置为例,采用 Aspen Plus 流程模拟对 2 种产物热回收工艺方案进行模拟计算,再利用 Aspen Energy Analyzer 计算最小加热炉负荷。该装置原料油和产品性质见表 1。

表 1 原料及加氢产物性质

项目	原料油-1	原料油-2	加氢产物-1	加氢产物-2
初馏点/ $^\circ\text{C}$	184	184	67	63
50%/ $^\circ\text{C}$	288	228	199	153
终馏点/ $^\circ\text{C}$	397	354	339	329
密度/ $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	823.5	773.6	500	615
$\text{HCl}$ 质量分数/ $10^{-6}$	—	—	5	3
$\text{H}_2\text{S}$ 质量分数/ $10^{-6}$	—	—	10117	516
$\text{NH}_3$ 质量分数/ $10^{-6}$	—	—	1108	—
质量流量/ $(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	155000	246580	200240	288702.9

## 2 产物热回收工艺方案对比

### 2.1 主要操作条件

加工高氯原料的柴油加氢裂化装置主要在于流程参数受  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{HS}$  结盐问题制约,对于热高分流程,由于热高低分无法设置三相分离器,因此若在结盐温度以下设置热高压分离器则会将水夹带至脱硫化氢汽提塔,因此  $\text{NH}_4\text{Cl}$  结盐直接制约热高分器温度。使用 Wu<sup>[14]</sup>的方法计算 2 股加氢产物的结盐温度,由于加氢产物-2 中不含  $\text{NH}_3$ ,因此不考虑加氢产物-2 的结盐问题,加氢产物-1 结盐温度为  $209^\circ\text{C}$ ,混合流股结盐温度为  $201^\circ\text{C}$ 。因此对于热高低分流程,需要在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  结盐温度以上设置热高压分离器。本文中采用在结盐温度设置热高分器温度,即将热高分器温度设置为  $209^\circ\text{C}$ ,并在热高分器气相设置间歇注水。而冷高低分流程仅需要在结盐温度前混合并设置间歇注水。

考虑  $\text{NH}_4\text{HS}$  结盐问题,一般  $\text{NH}_4\text{HS}$  结盐温度在  $40\sim 60^\circ\text{C}$ ,根据设计工况,在  $135^\circ\text{C}$  设置注水口,对于热高低分流程,在高分气冷却至  $135^\circ\text{C}$  时设置连续注水,含硫污水由冷高分器三相分离器分离出系统。对于冷高低分流程,在混合油气冷却至  $135^\circ\text{C}$  时设置连续注水,含硫污水由冷高分器三相分

分离器分离出系统。采用模拟参数见表2。

表2 2种方案的模拟参数

参数	冷高低分流程	热高低分流程
热高压分离器	无	209℃ 12.9 MPa
冷高压分离器	50℃ 12.4 MPa	50℃ 12.4 MPa
热低压分离器	无	209℃ 3.04 MPa
冷低压分离器	50℃ 2.95 MPa	50℃ 2.95 MPa

2种产物热回收方案模拟结果见表3。可见在保证汽油中C<sub>4</sub>组分含量一定的情况下,热高低分流程较冷高低分流程脱硫化氢汽提塔顶气及液化气收率分别低17.8%、12.7%,而冷低分气收率较冷高低分流程高46.2%,但其中氢气纯度较低,主要夹带的为轻烃组分。

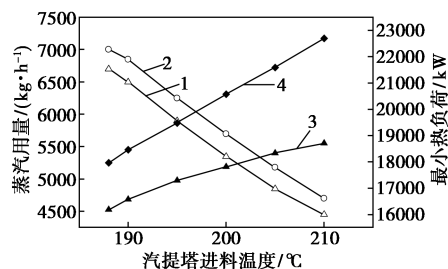
表3 2种方案的产品收率对比

项目	冷高低分流程	热高低分流程
冷低分气量/(kg·h <sup>-1</sup> )	2117.4	3939
冷低分气氢分率/%	26.2	21.4
脱硫塔顶气量/(kg·h <sup>-1</sup> )	4471	3793
含硫液化气量/(kg·h <sup>-1</sup> )	100528	89207
混合汽柴油量/(kg·h <sup>-1</sup> )	308175	308211

## 2.2 能耗

由于热高低分流程与冷高低分流程有各自的换热流程,特定的换热网络结构无法评价二者的能耗差别,由于加氢裂化装置主要热公用工程在于原料加热炉及分馏塔底炉,无需外加其他热公用工程,通过温焓图计算最小热公用工程负荷可以反映装置能耗情况<sup>[15-16]</sup>,因此在流程模拟的基础上,使用 Aspen Energy Analyzer 进行能量评价。

热高低分流程相对于冷高低分流程的差别在于热低分油可以不经预热直接进入脱硫化氢汽提塔。王献军等<sup>[17]</sup>研究发现,提高脱硫化氢汽提塔进料温度可以降低分馏塔热负荷。但冷低分油预热需要与加氢产物进行换热,可能导致原料加热炉负荷增加。因此在保证汽提塔底混合汽柴油中C<sub>4</sub>含量一定的条件下,考察2种流程不同分馏塔进料温度



1—热高低分流程蒸汽用量;2—冷高低分流程蒸汽用量;  
3—热高低分流程最小热公用工程负荷;4—冷高低分流程  
最小热公用工程负荷

图3 2种方案汽提塔进料温度与能耗关系对比

情况下能耗差别,结果如图3。可见2个流程方案随汽提塔进料温度升高总加热炉负荷均升高,蒸汽用量减少。整体来看,热高低分流程蒸汽用量少,最小加热炉负荷小。以最优化工况为例,热高低分流程较冷高低分流程蒸汽用量少4.5%,加热炉负荷少11.0%。

## 2.3 氢耗

通常冷高分气中会夹带一定量HCl、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S以及轻烃成分,通过碱洗可以洗去其中HCl、H<sub>2</sub>S酸性组分。NH<sub>3</sub>也主要以NH<sub>4</sub>HS形式进入酸性水,因此循环氢中主要夹带组分为轻烃组分,为保证加氢反应器中氢分压,需要控制进入反应器的氢量与氢纯度。通常采用外甩部分冷高分气的方法。冷高分气氢纯度与氢回收率极大地影响新氢补充量。2个流程方案冷高分气中氢纯度、氢回收率、外补新氢量如表4所示。可见冷高低分流程相对于热高低分流程冷高分气氢量高,这是由于氢气在汽柴油中的溶解度随温度上升而上升,热高低分流程相对于冷高低分流程汽柴油中溶解的氢气量更高,因此冷高低分流程氢气回收率必然高于热高低分流程。另外,冷高低分流程的冷高分气氢纯度高,这是由于冷高低分流程中冷高分器进料为混合油气,汽柴油等重组分均被冷却并冷凝,在相同温度、压力下,氢气所夹带的轻烃组分必然减少,这也就导致了冷高低分流程相对于热高低分流程冷高分气氢纯度较高。在保证反应器内氢分压一定的情况下,外甩高分气及外补新氢量冷高低分流程均优于热高低分流程。冷高低分流程较热高低分流程高分气外甩量少19.5%,新氢用量少12.7%。

表4 2种方案的氢耗对比

项目	冷高低分流程	热高低分流程
冷高分气氢量/(kg·h <sup>-1</sup> )	42235	41909
冷高分气氢质量分数/%	57.3	50
高分气外甩量/(kg·h <sup>-1</sup> )	18938.5	22632.1
外补新氢量/(kg·h <sup>-1</sup> )	6240	7033

## 2.4 注水效果

2种流程方案注水洗盐方式相同点在于均需要设置连续注水与间歇注水,但热高低分流程注水点均为气相,而冷高低分流程注水点均为气液两相,根据设计规定,注水后需要保证有25%自由水含量<sup>[18]</sup>,因此二者必然存在注水量的差别。根据目前报道情况,间歇注水量与连续注水量相同即可达到水洗效果<sup>[19]</sup>,因此本文中间歇注水量取与连续注水量相同。热高分流程需要热高分气、热低分气2处注水,计算总注水量13863.3 kg/h。冷高低分流程仅混合油气注水,注水量19766.7 kg/h。可见冷高

低分流程总注水量较热高低分流程多 42.6%，温位及热量损失也必然高于热高低分流程。

注水的主要目的是洗掉  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{HS}$  等盐类，根据目前报道的装置运行情况可见，腐蚀主要发生在高压空冷器管束、循环氢回收系统和脱硫化氢汽提塔顶回流罐。热高低分流程中热低分油未经过水洗，其中溶解的  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$  会直接进入脱硫化氢汽提塔，另外循环氢系统中酸性气的含量也会有差别。表 5 所示为 2 种方案循环氢、脱硫化氢汽提塔进料酸性气含量。可见，二者循环氢脱硫系统、脱硫化氢汽提塔顶均有一定量  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{HCl}$ ，需要做特殊防腐蚀处理<sup>[20-21]</sup>。热高低分流程相对于冷高低分流程循环氢系统酸性气浓度高，但汽提塔顶酸性气浓度低。

表 5 2 种方案的酸性气对比

项目	冷高低分流程	热高低分流程
冷高分气		
$\text{H}_2\text{S}$ 质量分数/%	1.82	1.9
$\text{HCl}$ 质量分数/ $10^{-6}$	18.10	18
$\text{NH}_3$ 质量分数/%	0.17	0.2
脱硫化氢汽提塔顶不凝气		
$\text{H}_2\text{S}$ 质量分数/%	4.80	3.90
$\text{HCl}$ 质量分数/ $10^{-6}$	39	30
$\text{NH}_3$ 质量分数/%	0.41	0.40

### 3 结论

对加工高氯原料的加氢裂化装置 2 种反应出料换热系统流程方案进行模拟计算，分析对比模拟结果可以得到以下结论。

(1) 2 个流程方案均具有可行性，热高低分流程需要在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  结盐温度以上设置热高分器，并在热高分器气相出口设置间歇注水口，冷高低分流程则需要在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  结盐温度以上设置间歇注水口。二者均需要在  $\text{NH}_4\text{HS}$  结盐温度以上设置连续注水口。

(2) 二者产品收率差别主要在轻烃部分，热高低分流程较冷高低分流程冷低分气多 46.2%，含硫干气少 17.8%，含硫液化气少 12.7%。

(3) 热高低分流程相对于冷高低分流程有能耗优势，二者能耗均随着脱硫化氢汽提塔进料温度增加而增加，但汽提塔蒸汽消耗量降低，在最优工况，热高低分流程加热炉负荷较冷高低分流程低 11.0%。

(4) 冷高低分流程相对于热高低分流程在氢耗上具有优势，冷高低分流程外补新氢量较热高低分流程低 12.7%。

(5) 冷高低分流程注水量较热高低分流程高 42.6%。冷高低分脱硫化氢汽提塔酸性气含量较

高，循环氢系统酸性气含量较低。

(6) 综合考虑各个因素，认为在加工高氯原料的柴油加氢裂化装置热高低分流程更具有有一定优势。

### 参考文献

- [1] 邢献杰, 杨明辉, 江煜杰, 等. 高氯原油加工情况总结[J]. 炼油技术与工程, 2015, 45(1): 7-10.
- [2] Li Xiaohui, Wu Bencheng, Zhu Jianhua. Hazards of organic chloride to petroleum processing in chinese refineries and industrial countermeasures[J]. Progress Petrochem Sci, 2018, 2(3): 10.31031/PPS. 2018.02.000539.
- [3] 高磊. 催化裂化柴油加工路线选择及优化[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(7): 64-69.
- [4] Peng C, Cao Z, Du Y, et al. Optimization of a pilot hydrocracking unit to improve the yield and quality of jet fuel together with heavy naphtha and tail oil[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(6): 2068-2074.
- [5] Goodarzvand-Chegin F, GhasemiKafrudi E. Application of exergy analysis to improve the heat integration efficiency in a hydrocracking process[J]. Energy & Environment, 2017, 28(5/6): 564-579.
- [6] Zhu M, Ou G, Jin H, et al. Top of the REAC tube corrosion induced by under deposit corrosion of ammonium chloride and erosion corrosion[J]. Engineering Failure Analysis, 2015, 57: 483-489.
- [7] 孟庆巍, 王铁刚, 储宇. 北方地区柴油加氢工艺方案比选[J]. 当代化工, 2017, 46(3): 467-470, 474.
- [8] Peng C, Du Y, Feng X, et al. Research and development of hydrocracking catalysts and technologies in China[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2018, 12(4): 867-877.
- [9] Kazakov M O, Nadeina K A, Danilova, G, et al. Influence of USY zeolite recrystallization on physicochemical properties and catalytic performance of NiMo/USY- $\text{Al}_2\text{O}_3$  hydrocracking catalysts[J]. Catalysis Today, 2019, 329(1): 108-115.
- [10] 周鑫, 赵辉, 杨朝合. 催化柴油加氢-催化裂解组合工艺的模拟优化[J]. 化学工程, 2018, 46(11): 1-5, 15.
- [11] 胡斌. 加氢装置高压换热器在线水洗除盐实践[J]. 炼油技术与工程, 2014, 44(8): 46-49.
- [12] 金浩哲, 王宽心, 偶国富, 等. 基于 Aspen Plus 的加氢反应流出物铵盐结晶速率计算模型与分析[J]. 石油学报: 石油加工, 2015, 31(6): 1444-1449.
- [13] 尚猛, 杨建华, 孙涛. 高氯原料对柴油加氢精制装置的影响及应对措施[J]. 炼油技术与工程, 2016, 46(4): 17-21.
- [14] Wu Y M. Calculations estimate process stream depositions[J]. Oil Gas J, 1994, 92: 38-41.
- [15] 蔡颢, 冯霄. 加氢裂化装置换热网络的节能改造[J]. 现代化工, 2006, (S1): 289-294.
- [16] Gutiérrez-Antonio C, Romero-Izquierdo A G, Israel Gómez-Castro F, et al. Energy integration of a hydrotreatment process for sustainable biojet fuel production[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(29): 8165-8175.
- [17] 王献军, 田涛, 王北星, 等. 柴油加氢装置分馏系统模拟及进料温度影响分析[J]. 中外能源, 2014, 19(7): 82-86.
- [18] API Recommended Practice 932-B. Design, materials, fabrication, operation, and inspection guidelines of corrosion control in hydroprocessing reactor effluent air cooler (REAC) systems[S].
- [19] 李其伦, 陈云晓, 杨殿臣. 柴油加氢装置注水洗盐探讨[J]. 炼油技术与工程, 2016, 46(11): 29-31.
- [20] 张培, 袁耀如. 加氢裂化分馏系统的腐蚀防护思路[J]. 现代化工, 2008, 28(S1): 63-66.
- [21] Zheng Z, Ou G, Ye H, et al. Investigation on the deposition failure of a reactor effluent air cooler in hydrocracking unit[J]. Engineering Failure Analysis, 2016, 68: 52-63. ■