

0.5 Mt/a FCC 装置电脱盐系统运行分析

袁希玉*, 刘金龙, 杜光宗
(山东海右石化集团有限公司, 山东日照 276880)

摘要: 由于加工中东混合原油, 造成某公司 0.5 Mt/a 催化裂化装置原料盐含量高达 23.35~100 mg/L, 表现为平衡催化剂活性低, 产品分布差, 分馏系统结盐严重, 汽、柴油分离精度差。通过增设电脱盐系统, 优化操作参数和选择合适的破乳剂, 催化料平均含盐量由 53.7 mg/L 降低至 2.67 mg/L, 脱盐率大于 95%; 平衡催化剂活性提高 5%, 催化剂单耗降低 38.6%; 产品分布改善, 干气和焦炭产率降低 23.7%, 降低了富气压机和主风机负荷; 汽油收率增加 5.4%, 经济效益显著; 同时, 分馏系统结盐现象得到改善, 产品分离精度显著提高。

关键词: FCC; 电脱盐; 破乳剂; 液收; 结盐

中图分类号: TE62

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)08-0205-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.08.044

Operational analysis on an electric desalination system in a 0.5 million t/a FCC unit

YUAN Xi-yu*, LIU Jin-long, DU Guang-zong

(Shandong Haiyou Petrochemical Group Co., Ltd., Rizhao 276880, China)

Abstract: Shandong Haiyou Petrochemical Group has been processing Middle East mixed crude oil in recent years, resulting in that the salt content in the feedstocks of 0.5 million t/a FCC unit reaches as high as 23.5~100 mg·L⁻¹, causing a low equilibrium catalyst activity, poor products distribution, serious salt deposition in the fractionation systems and poor separation accuracy between gasoline and diesel. By setting up an electric desalination system, optimizing the operating parameters and selecting the appropriate demulsifier, the average salt content in FCC feedstocks drops from 53.7 mg·L⁻¹ to 2.67 mg·L⁻¹, representing a desalination rate of more than 95%. The activity of equilibrium catalyst is raised by 5% and the unit consumption of catalyst is decreased by 38.6 wt%. Products distribution has also been improved, total yields of dry gas and coke falls by 23.7 wt%, the loads of main air blower and rich gas compressor are reduced. Gasoline yield is increases by 5.4 wt%, and the economic benefits improves significantly. At the same time, salt deposition phenomenon in the fractionation systems is improved and the separation accuracy is remarkably promoted.

Key words: FCC; electric desalting; demulsifier; liquid yields; salt deposition

随着经济的发展, 国内成品油市场不断增长, 国产原油供给量已经远远不能满足我国石油化工企业的需求, 山东地炼进口的原油大多来自中东地区, 原油性质与国产原油差别很大, 给炼厂一、二次加工带来很大困难。山东海右石化 0.5 Mt/a 催化裂化原料油外采常渣, 原料杂, 盐及重金属含量高且变化幅度较大, 严重制约装置运行, 效益极差, 经综合分析, 对 0.5 Mt/a 催化裂化原料油新上电脱盐设施, 以期改善进料, 提高效益。

1 改造前装置运行情况

图 1 为海右石化 0.5 Mt/a 催化裂化(FCC)装置反应再生系统示意图, 提升管采用 MIP 技术以降低汽油烯烃含量, 再生器采用同轴式布局, 可最大程

度降低设备投资。FCC 原料主要为减压蜡油和常压渣油, 由于公司进口原油性质不稳定, 加上蒸馏装置电脱盐效果差, 造成催化原料含盐量高。表 1 为催化料特性分析, 催化料残碳值 5.3%, 金属钙、铁、镍含量高, 盐含量高且变化幅度较大, 为 23~100 mg/L。

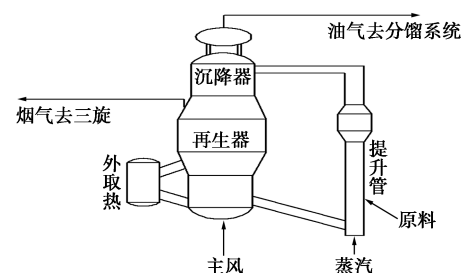


图 1 反应再生系统示意图

收稿日期: 2019-10-23; 修回日期: 2020-05-28

作者简介: 袁希玉(1966-), 男, 高级工程师, 从事石油炼制与加工工作, 通讯联系人, 15263322208@163.com。

表 1 催化原料特性

密度(20℃)/ (kg·m ⁻³)	残碳/ %	运动黏度(100℃)/ (mm ² ·s ⁻¹)	酸值/ (mg·g ⁻¹)	盐浓度(NaCl)/ (mg·L ⁻¹)	金属含量/(mg·L ⁻¹)			
					Ca	Cu	Fe	Ni
920	5.3	80	2.3	23.4~100	27	0.7	25.8	21.5
馏程/℃					4 组分质量分数/%			
HK/10%	30%/50%	70%/90%	95%/500℃ 馏量/mL	饱和烃	芳香烃	胶质	沥青质	
240/370	395/420	431/466	475/94	55.2	33.7	10.8	0.3	

表 2 所列为 FCC 装置操作条件和产品收率。干气中氢/甲比高达 2.15,平衡剂微反活性仅 62,说

明催化剂失活严重。干气和焦炭收率高,气压机和主风机负荷高;汽油收率低,选择性差。

表 2 产品分布

操作条件				催化剂单耗/ (kg·t ⁻¹)	产品收率/%							
反应温度/℃	剂油比	回炼比/%	平衡剂活性/%		H ₂ /CH ₄	干气	液化气	汽油	柴油	油浆	焦炭	损失
508	8	30	62	1.76	2.15	2.20	12.20	44.70	32.94	2.0	5.70	0.26

图 2 为分馏顶循环泵入口管线,结盐厚度约为管直径 1/2,顶循环泵流量小且波动幅度大,顶循环存在结盐现象。

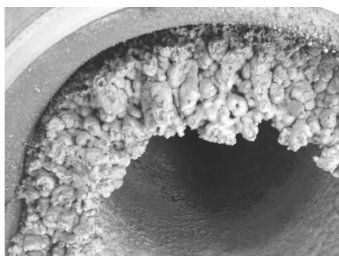


图 2 顶循环泵入口结盐

由表 3 可知,汽油 95%点和干点较高,柴油初馏点低,汽、柴油重叠率大于 10%,这是分馏塔上部塔盘结盐造成分离精度下降的结果。

表 3 汽柴油馏程

产品	HK	10%	30%	50%	90%	95%	干点
汽油	36	48	82	105	183	197	215
柴油	170	201	251	265	341	366	380

2 电脱盐系统及操作参数控制

2.1 电脱盐流程

为了降低催化原料盐含量,改善产品分布,2017 年 5 月 FCC 装置新增电脱盐系统。

如图 3 所示,系统采用两级串联电脱盐罐流程,原料泵与一、二级电脱盐罐前均设破乳剂注入点,一级电脱盐罐前设置 2 处注点,延长破乳剂与原料接触时间,达到提前破乳、接力破乳的目的。二级电脱盐罐排水回注原料泵入口和一级罐混合器前,二级罐注水采用净化水或新鲜水,一级罐排水去污水汽提装置处理。

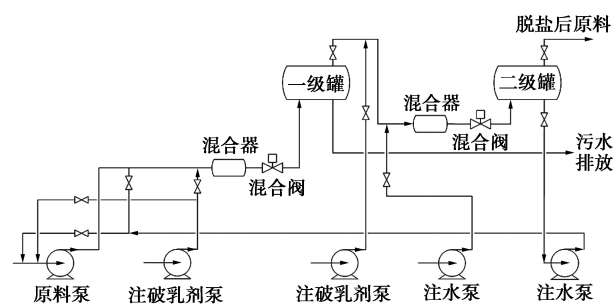


图 3 电脱盐流程

2.2 操作参数控制

2.2.1 电脱盐罐温度

操作温度是电脱盐的重要工艺参数^[1-2],对水滴沉降、聚集及电耗等有很大影响,水的沉降速度遵循斯托克斯定律:

$$W_c = [d^2(\rho_1 - \rho_2)g]/(18\rho_2\mu) \quad (1)$$

式中, W_c 为水滴沉降速度,m/s; d 为水滴直径,m; ρ_1 和 ρ_2 分别为水和油滴密度,kg/m³; μ 为连续相介质的运动黏度,mm²/s; g 为重力加速度,m/s²。

从公式(1)可以看出,降低油品黏度,增加油水密度差,增大水滴直径,可以加快水的沉降速度。提高原料进罐温度可以降低原油的黏度、密度及乳液的稳定性,有利于水滴的聚集和沉降。而脱盐效率又与脱水率呈正比,因此提高原料进罐温度对提高脱盐效率起着积极作用。但温度过高时 CaCl₂、MgCl₂ 等盐类水解速度加快,不但会降低脱盐效率,而且使电导率增加,电负荷上升显著。另外,高温会造成水气化从而影响电场的稳定性,甚至还会造成脱盐罐压力升高影响到装置的安全运行。

装置通过新鲜原料与分馏一中、循环水换热,控制一级电脱盐罐温度在 110~130℃,一、二级电脱盐

罐之间管线增设蒸汽伴热线,保证二级罐油品温度在 110~120℃。

2.2.2 电场强度

由液滴的聚结力公式(2)可知,提高电场强度可以强化水滴的聚集作用,有助于改善脱盐效果。但电场强度过高会发生电分散现象,将水滴分散为更小的微小水滴,不利于水滴的聚结^[3]。同时电场强度过高,耗电量也随之增加,装置根据电脱盐效果控制电场强度,一般维持在 0.8~1.0 kV/cm。

$$F = 6KE^2R^2(R/L)^4 \quad (2)$$

式中, F 为偶极聚结力,N; K 为原油介电常数,F/m; E 为电场强度,V/cm; R 为微滴半径,m; L 为两微滴间中心距,cm。

2.2.3 停留时间

电脱盐工艺要求原料在罐内停留时间尽可能长一些,尤其是含盐量较高的劣质原料。但时间过长将产生电分散作用,增加耗电量,装置根据催化料实时分析数据,调整油水分离界面高度来控制合适的停留时间 2.5~4.0 min。

2.2.4 注水性质和注水量

电脱盐过程中需要注入一定量的洗涤水以溶解无机盐并随水一起排出,因此注水的性质和流量很关键。电脱盐系统日常采用净化水作为洗涤水,但净化水氨氮、COD 含量不稳定,易与催化料中的有机酸形成更高表面活性的石油酸盐,使得乳化液更加稳定、不易破乳。装置根据脱盐效果定期切换新水作为洗涤水,以保证脱盐效果^[4]。注水量也是关键参数。注水量低时水位太低,一方面会造成弱电场强度太低,无法脱除较小水滴,另一方面会减少水相在电脱盐罐体内部的停留时间,导致排水含油过高;提高注水量可以破坏油品中乳化液的稳定性,提高水滴间的凝聚力,同时缩短水滴间的距离,以利于水滴聚结。但水量太大将增加电脱盐负荷,造成脱水不及时,油水界面升高,电极板间电流升高、电压降低,导致脱盐、脱水效率下降。装置一般控制质量分数 2%(新鲜原料量)注水量,可以满足电脱盐要求。

2.2.5 破乳剂类型和剂量

破乳剂类型和用量对电脱盐效果影响很大,不

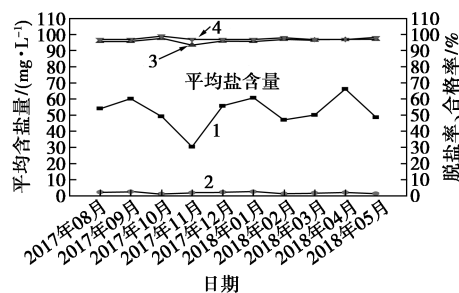
同油品性质不同,破乳剂需要有针对性地开发配方。装置选用上海益伦化工有限公司开发的 YL-AB 复配型油溶性破乳剂,该破乳剂组成为多元醇环氧乙烷环氧丙烷聚合物和多元胺环氧乙烷环氧丙烷聚合物复配物,通过提高破乳剂的分子质量来增强破乳效果,具有破乳、脱盐及缓蚀作用,适合中东地区原油^[5]。装置日常用量控制在 4~8 mg/L。

2.2.6 混合强度

电脱盐系统静态混合器和混合阀目的是将水、破乳剂和油品充分混合,理论上混合强度越大,注入的水分散度越好,但是过高的分散强度容易造成水和油品过度乳化,形成稳定的乳化层,反而增加了破乳的难度。因此,装置根据注水量和脱盐率控制混合强度在 0.03~0.06 MPa。

3 运行效果评价

由图 4 可知,催化料脱盐后平均含盐量 <3 mg/L,平均脱除率大于 95%,脱后含盐(≤3 mg/L)合格率大于 97%,满足催化料对盐含量的要求,脱盐效果显著。



1—脱盐前,2—脱盐后;3—脱盐率;4—合格率

图 4 脱盐效果对比

由表 4 可知,催化料脱盐后降低了重金属对催化剂的污染,平衡剂微反活性提高至 67,催化剂单耗也降低至 1.08 kg/t,降幅 38.6%,干气中氢/甲比降低至 0.5,也反映了镍污染程度的降低。产品分布改善,干气与焦炭收率降低 23.7%,汽油收率增加 5.4%。表 5 为脱盐后汽、柴油产品馏程,相比于脱盐前,汽、柴油馏程基本上无重叠,说明分馏塔结盐现象明显改善,分离精度提高。

表 4 原料脱盐后操作条件和产品收率

操作条件				催化剂单耗/ (kg·t ⁻¹)	产品收率/%							
反应温度/℃	剂油比	回炼比/%	平衡剂活性/%		H ₂ /CH ₄	干气	液化气	汽油	柴油	油浆	焦炭	损失
509	8	25	67	1.08	0.5	1.20	11.59	47.10	33.84	1.51	4.52	0.24

(下转第 210 页)

由表 3、表 4 可知,在回流比为 2.5~3.0 的阶段产品质量符合要求,可以持续一个较长的时间,对节省能耗、方便操作都是有利的。

2.4 提纯温度的影响

在回流比为 3.0、操作压力稳定在 3~5.0 kPa、粗产品质量相同的条件下对釜温进行了试验。不同温度下的试验结果见表 5。

表 5 不同釜温下的试验结果

试验序号	1	2	3
操作压力/kPa	3.0	4.0	5.0
质量分数/%	99.90	99.89	99.90
釜液质量分数/%	0.50	0.45	0.45
塔釜温度/℃	155	160	165

由表 5 可知,釜温 155~165℃时, δ -戊内酯的质量比较稳定,釜液中残留的 δ -戊内酯量也比较少。在粗品中微量存在和 δ -戊内酯沸点相接近的材质,在工业化生产中稍不注意就随产品出来,本试验在操作温度达到 140℃ 时全回流一段时间,使此物质在塔顶富集随轻馏分采出,确保产品的质量分数和品质达到要求。

3 分析检测

采用内标法,安捷伦 GC7820 型气相色谱仪测定样品纯度,INNOWAX 型石英毛细管柱,柱长 30 m、内径 0.32 mm、液膜厚 0.5 μ m, FID 检测。色谱条件:柱温为一阶程序升温,初温 100℃, 8℃/min 的速率升温至 200℃,并保持 5 min,然后以 10℃/min 的速

(上接第 207 页)

表 5 改造后汽柴油馏程

产品名称	HK	10%	30%	50%	90%	95%	干点
汽油	38	49	79	100	180	186	195
柴油	190	232	261	275	343	360	379

电脱盐系统自 2017 年 7 月开工至今运行平稳,脱盐效果显著,抗波动和原料适应能力强,为催化装置的长周期运行提供了有力保障,取得了良好的经济效益。

4 结论

0.5 Mt/a FCC 装置通过增设电脱盐系统,优化电脱盐罐温度、电场强度、注水量和混合强度等操作参数,选择合适的破乳剂和注剂量,催化原料平均含盐量由 53.7 mg/L 降低至 2.67 mg/L,平均脱盐率

率升温至 220℃,保持 15 min;检测器温度 250℃;气化室温度 250℃;载气流量 2.0 mL/min;高纯氢气流量 40 mL/min;高纯氢气为尾气,流量 25 mL/min;进样量 0.05 μ L;分流比 1:10。

4 结论

(1) 适宜操作的条件:系统压力为 5.0 kPa,塔顶温度为 140℃。

(2) 采用真空间歇精馏技术对 δ -戊内酯纯化,调节适宜回流比,得到质量分数大于 99.8% 的产品,收率 95.0%。

(3) 严格的防水和密封储存可以有效减少 δ -戊内酯自聚,有利于长时间储存。

参考文献

- [1] Rolf P, Christophe B. Process for preparing delta-valerolactone in the gas phase: US, 2011023706A1 [P]. 2013-06-18.
- [2] 冯世宏,贾太轩,张震斌. δ -环戊内酯的制备及其光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(10): 2810-2813.
- [3] 朱万坤. H_2O_2 间接催化氧化制备 δ -戊内酯的新工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [4] 李兴义,孙永利,刘勇. 真空间歇精馏提纯 1,4-丁二醇生产残液[J]. 化学工业与工程, 2011, 28(9): 41-44.
- [5] 邓峰,吴俊生. 化工分离工程[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [6] 隋振英,邹东霄. 共沸精馏中共沸剂的选择[J]. 化学工程师, 1996, (3): 27-29.
- [7] 韩金玉,张海英. 真空间歇精馏分离橙花醇和香叶醇的研究[J]. 化学工业与工程, 2003, 20(9): 430-434.
- [8] 李贞玉,汤洁,李长海. 间歇精馏回收废溶剂油中二甲苯/醋酸丁酯[J]. 水处理技术, 2008, 34(1): 59-61. ■

大于 95%。平衡催化剂活性提高 5%, 催化剂单耗降低 38.6%; 产品分布改善, 干气和焦炭产率降低 23.7%, 汽油收率增加 5.4%, 汽、柴油产品馏程无重叠。电脱盐系统抗波动能力和原料适应性强, 能够保障催化装置的长周期运行。

参考文献

- [1] 张海兵,牛春革,马忠庭,等. 凤城超稠油预处理工艺的改进[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(11): 37-38.
- [2] 程刚,李泓,刘建春,等. 重质稠油的电脱盐、脱水工艺优化及其水滴粒径的变化和分布[J]. 石油学报: 石油加工, 2013, 29(4): 689-690.
- [3] 金丽萍. 常减压装置电脱盐的工艺优化[J]. 石油化工技术与经济, 2011, 27(2): 39-40.
- [4] 于晓雪,廖克俭,王洪国. 原油电脱盐工艺的影响因素[J]. 当代化工, 2013, 42(1): 116-117.
- [5] 崔新安. 中东原油破乳剂的合成与评价[J]. 炼油技术与工程, 2004, 34(3): 43-45. ■