

乙烯急冷系统急冷油黏度控制 新技术及实践

陈安营

(大庆石化公司化工一厂,黑龙江 大庆 163714)

摘要:分析了急冷油黏度和急冷油组成的关系,从急冷油组成的影响因素上研究了急冷油黏度的控制方法,介绍了减黏塔减黏技术。详细阐述了采用1台减黏塔控制2套急冷油系统急冷油黏度技术,以及大庆乙烯急冷油系统改造的实际效果。

关键词:急冷油;减黏;乙烷炉;节能

中图分类号:TQ211

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)06-0108-04

New quench oil viscosity controlling technology in ethylene unit and its practice

CHEN An-ying

(Chemical Plant NO. 1, DaQing Petrochemical Company, Petrochina, Daqing 163714, China)

Abstract: The relationship between the viscosity and composition of quench oil is analyzed. The viscosity controlling technology for quench oil is studied based on the influencing factors for quench oil composition. The viscosity reducing technologies for viscosity reducing tower, particularly by using one viscosity reducing tower to control 2 quench oil systems, are introduced. The practice effect of this technology in Daqing ethylene device is also described.

Key words: quench oil; viscosity reducing; ethane cracking furnace; energy saving

乙烯装置的急冷系统处于裂解炉区和压缩分离区之间,是承上启下的衔接部位,其运转的效果和稳定性对乙烯装置有着重要影响。

我国有多套乙烯装置的急冷油系统存在运转困难,急冷油黏度高成为其中的突出问题,严重影响了装置的稳定运行^[1-2],同时产生了中压蒸汽消耗大、排出的工艺污水多等一系列问题。

在“节能减排”呼声日高的今天,很多乙烯厂家都提出了“改造急冷油系统”的要求,而改造和优化的主要内容就是降低急冷油黏度,提高急冷油塔釜温度。

1 急冷油黏度控制理论研究

1.1 急冷油黏度和急冷油组成的关系

国内外对急冷油黏度的增长机理有过深入的研究,普遍认为急冷油黏度增加主要是由于稠环芳烃缩合导致分子增大造成的,所以稠环芳烃在急冷油中浓度越大,就越容易缩合导致急冷油黏度升高^[3-5]。减黏的关键就是调整急冷油组成,降低稠环芳烃在急冷油中的含量,增大“高沸点、低黏度”的中间组分的含量。这样就能保证急冷油有较低的黏度,同时又有较高的急冷油塔釜温度,从而使急冷油

能够发生更多的稀释蒸汽,达到节能的效果。

急冷油组成和急冷油黏度及急冷油温度有着对应关系。图1和图2可以在一定程度上体现急冷油组成、黏度和温度的关系。图1为急冷油塔低釜温、急冷油高黏度下的急冷油组成曲线,横坐标为 C_n 及以下的组分,从左到右依次为由轻到重的组分;纵坐标为各组分在急冷油中的质量分数。由图1可以看

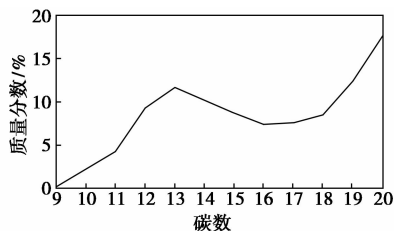


图1 低釜温、高黏度急冷油组成图

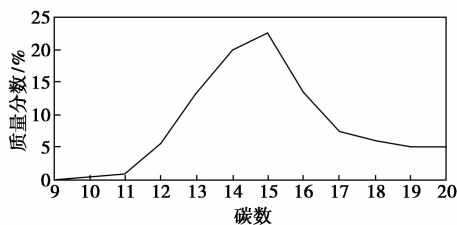


图2 高釜温、低黏度急冷油组成

出,低釜温、高黏度的急冷油组成分布为轻组分含量大、中组分含量少、重组分含量大。图2为急冷油塔高釜温、急冷油低黏度下的急冷油组成曲线,由图2可以看出,高釜温、低黏度的急冷油组成分布为轻组分含量小、中组分含量大、重组分含量小。

1.2 工艺流程和汽提介质对急冷油组成的影响

除了裂解原料轻重对急冷油组成有影响外,设计所采用的工艺流程和汽提介质对急冷油组成也有很大的影响。图3为急冷油系统用蒸汽汽提减黏的技术,特点是减黏塔(重燃料油汽提塔)用蒸汽作汽提介质。图4所示的工艺流程是被实践证明了的急冷油减黏有效工艺流程,其减黏塔用温度较高的乙烷炉裂解气作为汽提介质,汽提效果更好。为比较工艺流程和汽提介质对急冷油组成的影响,确定在同一进料条件下(所有裂解气进料组成、流量和温度相同)来分析不同工艺流程(图3和图4工艺流程)和汽提介质(蒸汽和乙烷炉裂解气)对急冷油组成的影响。

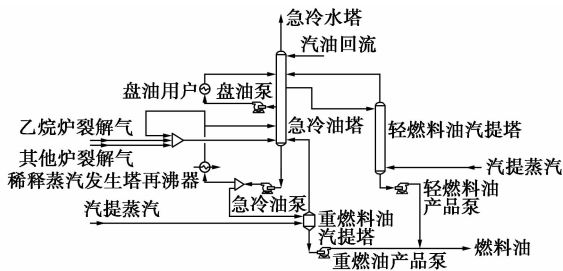


图3 急冷油塔系统流程一(蒸汽汽提)

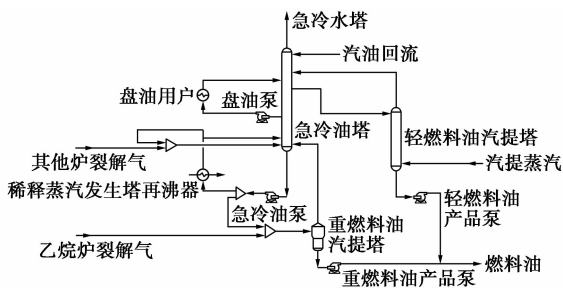


图4 急冷油塔系统流程二(乙烷炉裂解气汽提)

裂解气中燃料油组分可简单划分为L(轻)、M(中)和H(重)3种。经过工程计算软件模拟,采用

表1 蒸汽减黏技术与乙烷炉减黏技术关键组分模拟数据对比

质量分数	蒸汽汽提技术		乙烷炉汽提技术	
	减黏塔顶	急冷油塔釜	减黏塔顶	急冷油塔釜
L	85	35	29	25
M	14	26	61	58
H	1	39	10	17

蒸汽汽提减黏技术与采用乙烷炉汽提减黏技术关键部位模拟组分如表1。

根据图2显示的关系,显然采用乙烷炉汽提减黏技术的工艺减黏效果好,急冷油组成符合高釜温、低黏度的理论依据。

2 急冷油黏度控制方法

目前国内乙烯装置为控制急冷油黏度采用了不同的手段和技术,常见方法有往急冷油中加入减黏剂、加入调质油,还有就是减黏塔减黏技术。

减黏剂价格昂贵,会增加额外的运行成本;加入调质油可以改变急冷油的组成,但是对加入的调质油质量有特定要求,才能保证急冷油的低黏度和高温,这种方法也会大大提高装置的生产成本;减黏塔减黏是急冷油减黏技术的最佳选择。乙烷炉裂解气的汽提技术对急冷油的汽提和减黏效果理想,是值得推荐的技术。其优势在于利用裂解气自身的物料和适宜的工艺流程达到适当的急冷油组成。

如果把急冷油中燃料油组分简单地分为L(轻)、M(中)和H(重)组分,其中M组分包含高沸点、低黏度组分,H组分包含稠环芳烃等重组分,减黏塔减黏技术就是从急冷油中汽提出合适组分返回到急冷油塔中,以此达到降低急冷油黏度的目的。

对于乙烷炉裂解气作为汽提介质的减黏塔技术,裂解气出废热锅炉温度是一个重要的设计参数,温度低时则热量不足,导致急冷器出口温度低,汽提效果差;温度高时则乙烷炉超高压蒸汽产量少。在裂解气流量和温度都确定的条件下,急冷油注入量决定了急冷器出口温度和减黏塔的操作温度,决定了汽提出来的急冷油组成。实验表明^[5],急冷油温度 $>350^{\circ}\text{C}$ 时,黏度急剧增加,如果把这些馏程 $>350^{\circ}\text{C}$ 组分通过分馏排出到急冷油循环系统之外,而较轻的组分返回到急冷油系统中,就能够保证急冷油在系统循环过程中黏度不会增长或者逐渐下降。减黏塔的最佳操作条件应该是温度在 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

关于油急冷器的结构型式宜选用“立式溢流型”为好,“卧式喷咀型急冷器”疑存在“干点区域”而导致高温结垢,需要间歇清理减黏塔中的焦块。这种情况已被生产实践所证实。

3 大庆应用介绍

3.1 大庆乙烯装置背景概述

大庆乙烯装置老区急冷系统采用S&W公司的早期工艺,无油急冷器,无盘油(中油)循环,急冷油

分为热回流和冷回流,热回流直接回塔下部,冷回流经过一系列换热器后回塔中部,因原真空抽提减黏装置运行困难,所以已停用。

老区急冷油塔原设计塔釜温度为 195℃(工况Ⅱ),顶温为 103℃,实际运行急冷油塔釜温在 180℃左右,顶温在 109℃左右,汽油回流量为 145 t/h,有时高达 180 t/h,2 台汽油回流泵全开,操作无备用泵,同时大量热量被带到急冷水塔。急冷油通过稀释蒸汽再沸器温差只有 3℃(从 176℃到 173℃),传热温差低,传热量少,稀释蒸汽发生量少,能耗高。

新区急冷系统采用 KBR 公司的工艺,裂解气与急冷油在油急冷器中混合后进入急冷油塔,急冷油塔有盘油(中油)循环给原料预热,急冷油循环段经过后期改造有 2 条循环线,一条线经过稀释蒸汽再沸器、再经过几个换热器后进入塔下部,另一条线经

过稀释蒸汽再沸器后直接去油急冷器。重燃料油汽提塔原始设计采用加氢尾油裂解气作为急冷油的汽提介质,后因裂解气管线堵塞而改用中压蒸汽汽提。

新区急冷系统的主要问题是蒸汽减黏效果不佳。急冷油黏度高,需向急冷油塔连续引入调质油 3~5 t/h 维持操作。重燃料油汽提塔塔釜重油黏度 > 6 000 mm²/s,外送线容易堵塞,操作难度高。

3.2 改造流程和方案

针对大庆乙烯装置新、老区急冷油系统存在的问题,2010 年大庆乙烯与惠生工程有限公司合作,采用惠生开发的减黏技术,对大庆乙烯急冷系统进行了改造。通过模拟计算和精心设计,采用了“用乙烷、丙烷裂解炉的裂解气作汽提介质,设置 1 台减黏塔为 2 套急冷油系统减黏的独特工艺”,示意流程图见图 5。

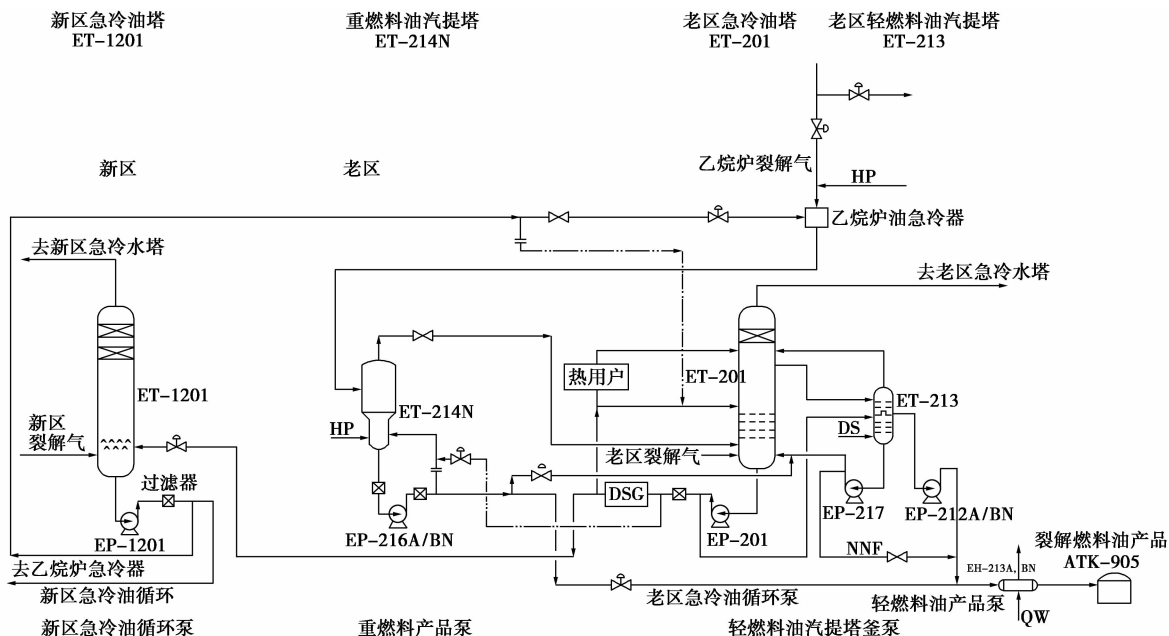


图 5 大庆乙烯装置急冷油减黏改造简图

改造方案:老区改造 1 台炉子为(乙烷+丙烷)炉,同时在老区设置 1 台减黏塔,将新区的急冷油送到(乙烷+丙烷)炉油急冷器,与该炉裂解气混合后送到减黏塔,用(乙烷+丙烷)炉裂解气作为汽提介质,将急冷油中的中沸点组分汽提出来并返回老区急冷油塔,同时为了维持新区急冷油塔釜液位,从老区急冷油塔引急冷油送到新区,这样通过新老区急冷油互串的方式,在只设置 1 台减黏塔的条件下,同时实现新、老区急冷油的黏度控制。

本次大庆乙烯减黏系统改造主要新增 1 座减黏塔并配套新建 1 座乙烷炉。减黏塔是实现减黏效果的关键设备,目前在建装置使用的减黏塔多为上下

两段式,上段为旋风分离器,下段为一相对较细的空心塔。大庆乙烯新增减黏塔也采用此结构,见图 6。

旋风分离器是利用惯性离心的作用,将较重的组分与轻组分分离。介质从减黏塔上部沿切线方向进入,较重组分在惯性和离心力的作用下沿着塔壁方向运动,而较轻的气体组分由于受到的惯性较小与液体分离。重组分在塔壁上积累后会受重力作用向下流动,最终落到塔底部,较轻气体组分由下而上流动,并通过塔顶管线送到急冷油塔。这样通过旋风分离作用实现了汽液分离。

采用乙烷炉裂解气作为减黏塔的气体介质主要由于乙烷炉裂解气燃料油组分较少,并且急冷锅炉

出口温度可以控制较高。这样有利于提高减黏塔塔顶温度,充分起到减黏效果。

采用乙烷裂解气减黏技术就是利用乙烷裂解炉 500 ~ 550℃ 的裂解气在急冷器中冷却到 250 ~ 270℃ 后送入减黏塔,在减黏塔中气相与液相旋风分离,由此将其中的 350℃ 以下轻质馏分返回汽油分流塔,塔釜采出重质燃料油产品。使急冷油中包含大量中沸点组分,为乙烯装置节能创造有利条件。

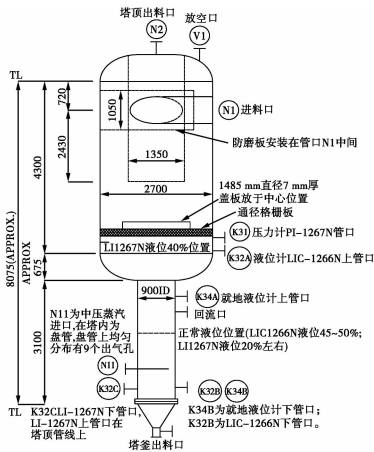


图6 减黏塔结构图

3.3 改造效果分析

项目建成后于 2010 年 8 月顺利开车,经过调试于 9 月上旬达到稳定运转状态。生产数据表明,急冷油减黏达到了预期的设计指标,减黏系统运行平稳,减黏塔塔顶温度维持在 256℃ 左右,老区急冷油塔釜温维持在 190 ~ 196℃,新区急冷油塔釜温维持在 190 ~ 195℃。老区急冷油黏度达到 100 mm²/s

表2 大庆乙烯新、老区急冷油减黏改造后的黏度

日期	时间	老区急冷油黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	新区急冷油黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)
2010-09-07	8:00	77.42	124.1
2010-09-08	8:00	97.79	195.7
2010-09-09	8:00	125.9	222.0
2010-09-10	8:00	120.3	247.2

表3 大庆乙烯新、老区急冷油减黏改造前后数据对比

项目	改造前	改造后
急冷油塔顶温/℃	107 ~ 109	102 ~ 105
急冷油塔釜温/℃	176 ~ 181	190 ~ 196
汽油回流量/(t·h ⁻¹)	145 ~ 180	90 ~ 115
汽油回流泵运行台数/台	2	1
中压蒸汽补入量/(t·h ⁻¹)	51.71	38.73
调质油补入量/(t·h ⁻¹)	>4	0

左右,新区黏度达到 200 mm²/s 左右,改造后的新、老区急冷油黏度数据如表 2 所示,改造前后数据对比如表 3 所示。

急冷油黏度降低和急冷油塔釜温度提高后使稀释蒸汽发生量(急冷油发生部分)比减黏前有所增加,与改造前相比,中压蒸汽补入量减少 10 t/h 以上,工艺污水排放量减少 10 t/h 以上,取得了满意的节能减排效果。

生产实践证明,大庆石化公司采用惠生公司开发的急冷油减黏技术进行的技术改造取得了圆满成功。

本次技术改造涉及 2 套急冷油系统急冷油减黏的工艺,突破 1 套急冷系统 1 台减黏塔的常规工艺,通过 2 套急冷系统急冷油互串的方式,在只设置 1 台乙烷炉和 1 台减黏塔的条件下,实现 2 套急冷系统急冷油的黏度控制。使 2 套急冷油塔釜的温度同时得到提高,并且能大幅降低装置的能量消耗,减少工艺污水排放量。

与现有技术相比,本工艺既考虑了乙烷或“乙烷+丙烷”炉裂解气作为汽提介质的优势,也考虑了乙烷炉原料量的限制和投资上的成本控制,本工艺在 2 套急冷油系统中设置 1 台乙烷炉和 1 台减黏塔,采用乙烷炉裂解气作为汽提介质,通过 2 套急冷油互串的方式,有效降低急冷油黏度,提高急冷油塔釜温。通过急冷油单回路循环的方式,首先可以平衡由于裂解原料轻重造成 2 套急冷系统裂解气重组分量的差别,可以使 2 套急冷系统的急冷油组成更加接近,其次通过 1 台减黏塔的减黏,就可以保证 2 套急冷油系统急冷油黏度同时降低,最后可以使 2 套急冷油塔釜的温度同时得到提高。

4 结论

(1) 乙烯装置的急冷油系统运转难度大,特别是急冷油黏度高,补入中压蒸汽量大,排出的工艺污水多,使急冷油系统成为装置节能减排的瓶颈部位之一。

(2) 急冷油黏度和急冷油组成有着密切的关系,急冷油组成中重组分特别是沥青质含量大是急冷油黏度高的根本原因。

(3) 急冷系统节能的关键是提高急冷油塔釜温度,提高急冷油塔釜温度的前提是适宜的急冷油黏度、适宜的急冷油组成,而急冷油组成和很多因素有关系,其中最主要的因素是急冷油减黏系统的工艺设计。

1.1 纯化方案

根据大量的研究和生产实际,决定采用反应法-间歇减压精馏的工艺对三氟甲磺酸酐进行纯化,纯化流程见图1。

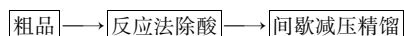


图1 纯化流程示意图

反应法就是向三氟甲磺酸酐粗品中加入一定量的五氧化二磷,使其与三氟甲磺酸反应,然后蒸馏回收三氟甲磺酸酐。这种方法已有多种文献[4-5]报道。但是实际中发现,这种方法得到的酸酐纯度较低或者高纯度酸酐的产率较低。因此在反应脱酸后,通过减压蒸馏全部回收产品,然后再进行减压精馏,提高产品的纯度和产率。

1.2 分析方法

目前,市场上三氟甲磺酸酐产品的质量分数为99%,本文中拟将其提高到99.5%,预期达到的质量指标如表2所示。

表2 三氟甲磺酸酐精品质量指标

组分	$(CF_3SO_2)_2O$	CF_3SO_3H	F^-	SO_4^{2-}
质量分数	$\geq 99.5\%$	$\leq 0.2\%$	$\leq 30 \times 10^{-6}$	30×10^{-6}

利用氟谱共振法($^{19}F-NMR$)确定三氟甲磺酸酐和三氟甲磺酸的质量分数,采用相对含量法进行定量,其理论基础是峰面积与对应的原子核数目呈正比^[6]。将三氟甲磺酸面积标为“1”,标注三氟甲磺酸酐及其他含氟物质,求出其相对摩尔含量。然后,根据它们的摩尔质量换算成质量分数。

对于含有三氟甲磺酸三氟甲基酯的情况,也可以用相同的办法求出各个组分的质量分数。此外,谱图中有时会出现微量的其他杂质,通常忽略不计。

氟离子和硫酸根离子的含量则分别采用氟离子

选择电极法和氯化钡沉淀法进行测定。

2 实验部分

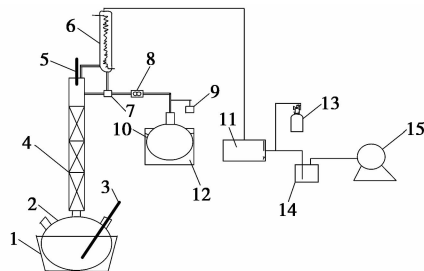
2.1 反应法脱酸实验

实验装置为集热式恒温磁力搅拌装置。向圆底烧瓶中充入氮气,接着在氮气保护下先后加入定量的五氧化二磷和三氟甲磺酸酐粗品。然后,将圆底烧瓶置于反应装置中开始反应。为了得到最佳的工艺参数,在不同的五氧化二磷加入量、反应温度、反应时间下进行实验,反应结束后在 $-0.07 MPa$ 下蒸馏回收产品^[7]。反应结束后,取样分析其中的三氟甲磺酸含量,得出去除三氟甲磺酸的效率。实验结束后,利用方差分析法对不同实验条件下的实验结果进行分析。

2.2 间歇减压精馏实验

2.2.1 实验装置

填料精馏塔:玻璃材质,内径为25 mm,内装 $\Phi 2.5 mm \times 2.5 mm$ 不锈钢 θ 网环填料,填料高度1.5 m,相当于塔板数15块;塔头:带有磁性导流部



1—电加热套;2—塔釜;3—塔釜测温;4—精馏塔(有保温层);
5—塔顶测温;6—冷凝管;7—回流比控制器;8—流量计;
9—采样器;10—产品收集瓶;11—压力表;12—冷凝;
13—高纯氮;14—缓冲瓶;15—真空泵

图2 间歇减压精馏实验装置图

(上接第111页)

(4)大庆石化公司采用惠生公司开发的用(乙烷+丙烷)裂解炉的裂解气作汽提介质,设置1台减黏塔为2套急冷油系统减黏的工艺技术,在大庆急冷油减黏改造中取得了良好的效果。总计新、老装置减少中压蒸汽14 t/h以上,停开汽油回流泵和重燃料油产品泵共节省功率32 kW,减少工艺污水12 t/h左右。节省购买调质油费1.024亿元/a。

(5)急冷油减黏改造主要新增设备为减黏塔、泵、过滤器、换热器等,设备简单,数量少,投资省,见效明显,值得推广。

参考文献

- [1] 李吉辉. 乙烯装置急冷油系统存在的问题及解决措施[J]. 化学工程与装备, 2010, (4): 57-59.
- [2] 李兵. 急冷油减粘技术在燕化乙烯装置中的应用[J]. 乙烯工业, 2007, 19(1): 49-54.
- [3] 齐洋伦. 乙烯装置急冷油减粘剂的研制[J]. 精细石油化工进展, 2009, 10(7): 9-11.
- [4] 侯青山. 乙烯装置急冷油粘度增长机理的研究[J]. 乙烯工业, 2013, 15(2): 32-34.
- [5] 许岩峰. 减黏塔技术在乙烯急冷技术改造中的应用[J]. 乙烯工业, 2009, 21(2): 12-19. ■