

重油延迟焦化发展现状及展望

曹玉亭, 刘宇飞

(中国石油锦州石化公司, 辽宁 锦州 121001)

摘 要: 延迟焦化是应用最广泛的重油加工技术之一。介绍了延迟焦化技术国内外发展现状, 特别是可灵活调节循环比和可选择液收两种延迟焦化工艺。针对延迟焦化含硫焦的利用, 介绍了 CFB 和 GCC 两种方案。探讨了延迟焦化在新时期的发展趋势。

关键词: 延迟焦化; 循环流化床; 气电一体化

文章编号: 1006-5539(2010)05-0030-04

文献标识码: A

随着常规石油资源的日益减少, 原油劣质化、重质化已成为全球性趋势, 重油的深加工成为世界炼油工业面临的难题。延迟焦化成本低, 转化率较高 (70% ~ 75%), 投资回报率高, 而且在处理高硫、高金属、难加工的重油及超重油上有技术和经济优势^[1]。作为一种成熟的重质油加工过程, 延迟焦化产品质量易于进一步加工改质, 这样有利于增产中间馏分。作为炼油化工一体化炼油厂的主要装置, 延迟焦化将为乙烯工业提供原料, 使炼油和石化获益。目前全世界延迟焦化装置总计有 159 套, 总重质油加工能力为 206.5×10^6 t/a, 延迟焦化装置已经成为最重要的渣油深度加工装置, 工艺技术不断改进和完善。

1 延迟焦化技术现状

1.1 国内延迟焦化技术现状

延迟焦化的优点是对原油的适应能力强, 可按油价高低灵活选择原油。我国近几年新建的延迟焦化采用了一些当代较先进的技术, 如双面辐射式加热炉、改进型水力除焦技术、大型焦炭塔技术、降低循环比技术和环境保护技术等。国内中国石化石油化工科学研究院结合中国炼油工业, 开发了多种延迟焦化技术, 在焦化工艺技术创新方面, 国内洛阳石化开发了可调节循环比工艺并应用到生产中。

1.1.1 石油化工科学研究院 (RIPP) 成套技术

国内延迟焦化技术开发起步较晚, RIPP 作为国内较早的炼油技术研发机构之一, 在 20 世纪 50 年代末开始了延迟焦化技术的开发工作, 并于 60 年代初期实现了工业化, RIPP 相继开发了多产轻质油品延迟焦化技术、生产乙烯原料延迟焦化技术、劣质渣油延迟焦化加工技术及含酸原油延迟焦化加工技术等多项新技术^[2~3]。并与国内设计单位、工程建设单位合作, 加快延迟焦化技术在国内的工业应用。目前包括中国石化、中国石油、中海油及部分地方炼油企业的绝大多数延迟焦化装置的基础设计数据都是由 RIPP 提供。特别是在我国塔河油田开发生产的时候, 塔河原油由于比重大、残炭、沥青质和重金属含量高, 加工困难。RIPP 提出了采用常压蒸馏—延迟焦化—加氢短流程加工方案, 克服了塔河原油炉管结焦快、操作周期短等难题, 并与洛阳石化工程公司合作在塔河地区建成了专门加工塔河原油的延迟焦化装置。

1.1.2 可灵活调节循环比工艺

可灵活调节循环比工艺是中国石油洛阳石化工程公司针对国内焦化不能实现小循环比操作而开发的新工艺^[3]。传统工艺 (见图 1) 与可灵活调节循环比工艺 (见图 2) 相比, 后者原料不进分馏塔, 而是将分馏塔底部改为循环油抽出, 循环比的调节直接由循环油与原料油在罐中混合控制, 反应油气热量在分馏塔内采用经换热后的冷循环换热。可调节循环

收稿日期: 2010-04-20

作者简介: 曹玉亭 (1974-), 男, 辽宁锦州人, 工程师, 硕士, 主要从事重油加工研究工作。

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

比工艺技术的使用,使焦化装置可按生产任务在不同循环比下生产,能灵活调整产品结构或处理量,使装置更加安全平稳运行。流程已经应用于长岭分公司、武汉分公司、广州分公司、金陵分公司和扬子公司等延迟焦化装置。

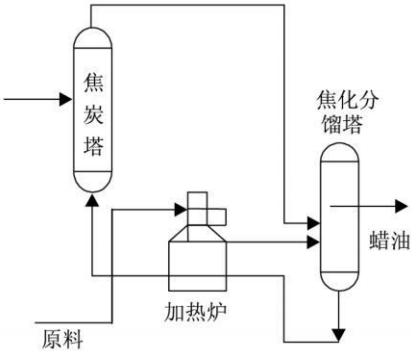


图 1 延迟焦化传统流程

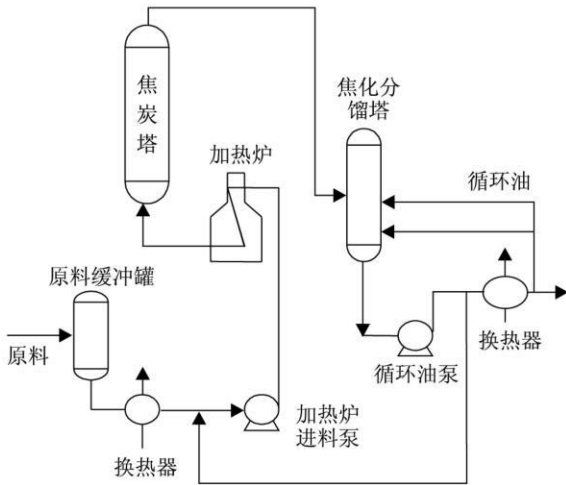


图 2 延迟焦化灵活调节循环比流程

由于重质原油和劣质原油的价格较低,加工重质原油和劣质原油日益得到人们的重视。现有的炼油厂为了提高企业的经济效益和竞争力,都在改扩建焦化装置。近年来,国内炼厂延迟焦化装置的数量与规模都在持续增长,表明它作为重油加工的一种工艺具有其独特的优势。

1.2 国外延迟焦化技术现状

国外较为成熟的延迟焦化成套技术有福斯特—惠勒 (Foster Wheeler) 公司、凯洛格 (Kellogg Brown & Root) 公司和詹姆斯 (ABB Lummus Gresty) 公司技术等。他们装置在大型化、低循环比操作,提高控制水

平等方面不断开发、持续进步。

1.2.1 SYDEC 技术

美国福斯特—惠勒 (Foster Wheeler) 公司是世界上设计延迟焦化装置最多的公司之一,世界上近一半的焦化装置都是由它设计的。福斯特—惠勒新开发的可选择液收延迟焦化工艺,又称 SYDEC (selective Yield delayed coking)^[4~5],保持原延迟焦化工艺流程,特点是在低压 (0.103 MPa) 和超低循环比 (0.05) 的条件下,按最大液体收率方案操作,典型的产品收率见表 1。

表 1 SYDEC 工艺的典型产品收率 m%

项目	奥里诺科重质油 (委内瑞拉)	玛亚重质油 (委内瑞拉)	阿拉伯混合原油
气体组分	5.36	5.58	5.20
C ₃ ~ C ₄ 馏分	7.04	7.08	6.64
石脑油	14.07	13.50	12.64
轻焦化蜡油	28.38	28.77	27.09
重焦化蜡油	28.48	20.81	31.34
液体收率	70.93	63.08	70.97
焦炭	32.44	39.8	30.91
焦炭含硫	4.65	6.02	6.39
重焦化蜡油 Ni+V/mg·L ⁻¹	0.5	0.6	0.40

该技术已经得到工业应用使用。美国 Valero 炼制公司得克萨斯炼油厂的 248×10⁴ t/a 延迟焦化装置于 2003 年底投产^[6],该装置采用了 SYDEC 工艺。该厂主要加工墨西哥重质油、高含硫玛亚原油。该装置在以玛亚渣油和中东原油沥青混合物为原料后,原料费用减小 1 美元/tb 以上,投资偿还率提高 3%。

1.2.2 控制加热炉结垢技术

Bake Petrolite 公司根据延迟焦化加热炉的结垢机理和原因,开发了一种抑制炉管结焦的化学添加剂和焦化原料油评价方法,形成 MILESTONE 加热炉结垢控制技术,比较好地缓解了加热炉的结垢问题,使焦化装置能够实现安全稳定满负荷长周期运行。这项新技术已于 2005 年 1 月在美国弗吉尼亚州 Gann 炼制公司的 Yorktown 炼化厂延迟焦化装置上应用^[7]。

2 延迟焦化发展趋势

延迟焦化也逐渐向装置大型化、焦炭塔大型化、在线清焦技术方向发展。另外,缩短生焦周期也是

大势所趋。我国延迟焦化装置循环周期约为 24 h 而国外一般为 16~20 h 其中还有一些为 14~15 h 如美国洛杉矶炼油厂延迟焦化装置, 甚至可达 12 h 如美国瓦尔丁炼油厂的延迟焦化装置^[8]。目前, 轻质原油资源日益减少, 我们面临加工高硫重质原油、超重质原油、油砂沥青等原料, 延迟焦化面临更大的发展机遇。

2 1 开发含硫焦利用技术

延迟焦化工艺的缺点是产生的石油焦中含有不易处理的含硫焦。近年来随着高硫原油数量的增加, 高硫石油焦的产量越来越大。作为高硫石油焦的处理方案, 循环流化床 (CFB) 锅炉方案和气电一体化联合装置 (IGCC) 方案都是有益的尝试。

2 1 1 CFB 锅炉 解决方案

CFB (circulating fluidized bed) 锅炉由于能用各种不同燃料, 且自身具有较好的脱硫效果, 热效率高, 负荷调节比大, 自 20 世纪 80 年代中期, 在国外获得了迅速发展, 在国内也日益受到重视。

CFB 锅炉的基本原理是燃烧时, 空气经过固体燃料颗粒床层, 在炉内气固两相的滑动速度较大, 气固混合强烈, 床层内有良好的内部循环, 传热传质效果较好, 在整个床层内部达到均匀的温度分布和快速燃烧反应。细颗粒在燃烧的同时被气流带出床层, 经分离器、回料装置后返回床层。因此, 整个 CFB 锅炉的燃烧效率较高, 据资料介绍可超过 99%, 而锅炉效率仅达 92%。由于床层内燃烧温度低, 烟气中 NO_x 含量较少。床内温度对投入石灰石脱硫剂的煅烧反应以及 SO_2 和 CaO 的固硫反应特别合适。因此, 在相同脱硫效果下, 其设备投资较少^[9]。

中国石化镇海炼化公司为解决焦化装置加工含硫渣油中硫焦, 引进由 Foster Wheeler 公司开发的 CFB 技术^[10], 采用延迟焦化—循环流化床锅炉组合方案。该公司采用 2 台 220 t/h CFB 锅炉, 配备 2 台 25 MW 发电机组。含硫石油焦和石灰石连续送入燃烧室, 石灰石用量根据焦炭硫含量而定, 以控制 SO_2 排放。实际运行中能够满足 SO_2 排放小于 400 mg/m³ 的环保要求。

石油焦循环流化床工艺在我国加工含硫原油的炼厂已经开始占有一席之地, 但投资过大, 经济性也有待提高, 另外国内没有烧硫大于 6% 高硫焦的 CFB 锅炉经验。因此石油焦循环流化床工艺还需要

深入探索和研究。

2 1 2 IGCC 方案

IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) 方案是将气化技术和高效循环发电装置结合起来的先进发电系统, 一般由气化和发电两部分组成。石油焦气化工艺是将石油焦经气化生产合成气, 用于发电或生产蒸气, 或将合成气进一步处理, 生产合成氨、甲醇、氢气等化工原料。

美国现在已有 Motiva Delaware Exxon Baytown Cofferville 等公司拥有 IGCC 装置, 并以石油焦为原料^[11]。

石油焦气化工艺的缺点是投资较多。由于技术进步, IGCC 工艺的投资已大幅度下降, 由过去的 1500~2500 美元/kW 下降到目前的 850~950 美元/kW^[12]。因此, 石油焦气化与供氢、供气、供电、化工生产相结合的高硫焦利用方案, 在环境保护要求严格、电价较高的地区, 具有应用价值。

2 2 开发超重油延迟焦化技术

全球重油、超重油和沥青的资源非常丰富, 估计储量为 $47\,000 \times 10^8$ bbbl。随着常规石油资源的日益减少, 重油、超重油等非常规石油将是未来的主要石油资源。

重质原油特别是超重原油和油砂沥青的特点是: 高粘度、高密度、高硫、高酸、高氮、高金属含量、高残炭、高芳烃含量, 渣油和减压瓦斯油含量超过 70%, 性质差或极差。通过加工减压瓦斯油和渣油最大限度提高轻质油收率是超重油加工技术选择的关键。以委内瑞拉超重油为例, 硫含量 $> 4\%$, $\text{Ni} + \text{V} > 400 \mu\text{g/g}$ 残炭 $> 10 \text{ m}\%$, 委内瑞拉超重油和加拿大油砂沥青渣油处理均首选延迟焦化工艺, 但尚需解决许多技术问题, 如抑制焦化原料在焦化加热炉管中的受热结焦, 抑制弹丸焦生成等。

3 结语

随着进口原油的增加, 我国面临着大量加工高重金属、高硫含量的原油, 如中东原油以及拉丁美洲原油等。按中石油与委内瑞拉国家石油公司的合作协议, 到 2011 年, 国内委内瑞拉超重油的加工量将达到 4×10^7 t/a。这种超重油的特点是金属含量高、残炭值高、硫含量高、粘度大、酸值高, 重油炼制过程难度大、难以用常规的加工手段加工或实现有效利

用。国内一般用重油催化裂化作为油品轻质化的手段,经济效益也好。但这种手段不适合加工委内瑞拉超重油等原油,延迟焦化工艺在处理高硫、高金属、难加工的重油及超重油上有技术和经济优势,是重油及超重油深加工的主要手段。目前国内超重油的延迟焦化是一个空白,需要加快理论研究与技术开发。

参考文献:

- [1] 刘显法. 超重原油改质和加工技术的进展[J]. 石油化工, 2008 37(增刊): 36-44
- [2] 王玉章, 申海平, 李 锐. 2002 重质油加工利用学术研讨会论文集[C]. 北京: 中国石化出版社, 2002 175-180
- [3] 瞿国华. 延迟焦化工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2008 257-282
- [4] Gobes J Delay Coking Technology Advance[J]. Hydrocarbon Engineering 2004 45(10): 14-19
- [5] Gray L Hamilton, Ram Mallik Delayed Coker Design Considerations and Project Execution [J]. NPRA Annual Meeting [C], 2002 AM-02-06
- [6] 钱伯章. 延迟焦化技术的发展前景[J]. 石油规划设计, 2005 16(4): 10-12
- [7] Stark J L, Fakler T, Dennie J New Technology for High Temperature Furnace Fouling Control [J]. NPRA Annual Meeting [C]. 2007 AM-07-61
- [8] 晁可绳. 延迟焦化装置设计考虑(1)[J]. 炼油技术与工程, 2003 33(10): 12-16
- [9] 程一步. 石化企业高硫石油焦利用途径探讨[J]. 炼油设计, 1999 29(8): 56-60
- [10] 钱伯章. 含硫原油加工工艺研究[J]. 石油规划设计 [J]. 2005 16(3): 1-5
- [11] 贺永德. 现代煤化工技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003 1273-1284
- [12] Emmett F Bingham, Tony Mankowski, Edwin Chan, et al. Improved Reactor Internals for Syncrude's HGO Hydrocrackers [J]. NPRA Annual Meeting [C], 2000 AM-00-19