

重油热加工技术的研究进展

安晓熙 田原宇 冯娜

(山东科技大学化学与环境工程学院 青岛 266510)

摘要: 介绍了国内外各种重质油热加工工艺和发展状况,分析了其特点和适应性。同时,结合我国目前重油加工的现状,基于喷动床造粒原理提出了一种重油热裂解制球形焦的新工艺,为重油热加工的发展提供了新的思路。

关键词: 重油;热加工;球形焦

the Development of Heavy Oil Thermal Processing Technology

An Xiaoxi, Tian Yuanyu, Feng Na

(Chemical and Environmental Engineering Academy Shandong University of
Science and Technology Qingdao 266510)

Abstract: Thermal processing and development condition of heavy oil as well as their characteristics and applicability were introduced and analyzed in this paper. Combining with the current situation of heavy oil processing, base on the prilling principle of spouted bed, a new technology of producing spherical coke by heavy oil thermal cracking was put forward, which can provide a new direction of heavy oil thermal processing development.

Key words: heavy oil; thermal processing; spherical coke

1 引言

常规石油的可供利用量日益减小,而重油在全世界的资源总量巨大,因而重油将成为21世纪的重要能源。如何转化这些日益增长的重油和大量渣油已成为当今炼油工业的重大课题。

当前炼油工业采用的主要重油加工方法不外乎两大类,即脱碳和加氢。脱碳过程主要包括延迟焦化、重油催化裂化、溶剂脱沥青、减粘裂化等;加氢过程则包括加氢裂化、加氢精制、渣油加氢脱硫及渣油加氢转化等。毋庸置疑,采用渣油加氢及后续的精制过程相结合,可将重油完全转化为汽油、柴油馏分,液收率较高,油品质量达到清洁油品规格的要求。但随着原油资源的劣质化趋向不断加剧(主要是原油的重金属和沥青质含量过高),同时仍使用价格较高的由烃类重整制氢法所得的氢气,则渣油加氢的发展速度无法与重油催化裂化和延迟焦化等脱碳过程相比,迄今在世界范围内全部通过加氢方法处理重油的炼厂不是很多。而属于脱碳工艺的热加工由于投资较低、技术成熟度较高、对原油的适应能力强等优点而备受青睐。侯芙生院士认为,焦化将成世界炼油工业中位居第一的重油转化技术。所以,大力发展重油热加工,开发新的工艺与设备不失为一种可取的选择^[1]。

2 重油热加工工艺

2.1 延迟焦化

延迟焦化装置的生产工艺分焦化和除焦两部分:焦化为

连续式操作,除焦为间断式操作。但整个延迟焦化装置仍具有全连续式操作的特点,可应用自动化控制装置进行大规模生产。

据报道,至2003年底全世界共有100多个炼油厂配有延迟焦化装置,延迟焦化的总加工能力 2.6541×10^8 t/a,成为目前产能发展最快的重油加工工艺。由于世界燃料油需求减少,汽油和中间馏分油需求增加,以及重质原油和超重原油产量增加等原因,据预测,今后10年内世界延迟焦化装置的加工能力还将快速增加。我国自1963年第一套 30×10^4 t/a延迟焦化装置在抚顺二厂投产以来,先后建起了33套焦化装置,全国焦化能力2003年为 2930×10^4 t/a,2004年为 3725×10^4 t/a,一年内焦化能力增加了 795×10^4 t/a。我国焦化年总加工能力仅次于美国,居世界第二位,约占全世界焦化能力的7%,目前还有约20套装置(总加工能力超过 1000×10^4 t/a)正在建设中^[2]。

延迟焦化在我国发展如此迅速,表明它作为重油加工的一种工艺具有其独特的优势^[3]。主要表现在以下几方面:

(1) 原料的适应性强

国产和进口原油中有一部分是属于金属含量和残炭值很高的劣质原料。如新疆塔河重质原油常压渣油的金属含量高达 $416 \mu\text{g/g}$ (其中镍含量 $51 \mu\text{g/g}$,钒含量 $365 \mu\text{g/g}$),残炭值为19.8%;沙特重质原油减压渣油的金属含量高达 $275 \mu\text{g/g}$ (其中镍含量 $68 \mu\text{g/g}$,钒含量 $207 \mu\text{g/g}$),残炭值为9.2%。这些重质原料不仅不宜用催化裂化工艺加工,

而且也难以进行加氢处理。由于焦化是单纯的热转化过程,不存在催化剂污染中毒等问题,所以是这一类原油轻质化的最佳途径。

(2) 技术成熟、投资较低

典型的延迟焦化装置包括焦化、分馏、出焦和辅助系统等4部分,技术均已日臻成熟,国产单系列焦化装置能力已达到国际水平的 $100 \times 10^4 \sim 160 \times 10^4 \text{t/a}$ 。由于相关设备已基本国产化,装置投资费用比较低,容易上马建设,这是近年来我国焦化装置发展快的原因之一。

(3) 可为乙烯工业提供优质原料

我国乙烯工业正处于高速发展时期,乙烯原料的主要发展趋势是轻质化。我国国产原油较重,直馏石脑油收率很低,在二次加工石脑油中,只有加氢焦化石脑油是一种很好的乙烯原料。延迟焦化装置可得到13%~18%富含烷烃的焦化石脑油,由于辛烷值很低,不宜作为汽油调组分。但是经加氢后焦化石脑油的BMCI值在10左右,是很好的乙烯裂解原料。加氢焦化石脑油的典型乙烯单程收率可达28.8%。目前国内已有许多乙烯装置成功地使用加氢焦化石脑油作为裂解原料。

(4) 增产优质柴油,提高炼厂柴汽比

市场对柴油的需求与日俱增,迫切要求提高炼厂的柴汽比。焦化工艺的一个显著特点就是多产柴油为主的中间馏分。延迟焦化的柴油馏分产率约为汽油馏分产率的2倍,而且焦化柴油馏分中烷烃含量较高,加氢焦化柴油的十六烷值较高。

(5) 石油焦的有效利用

延迟焦化过程的焦炭产率一般在25%~30%,低硫的石油焦经煅烧处理后可作为制铝电极焦或针状焦原料。当加工含硫原油时,所产石油焦的硫含量往往高于其原料油的硫含量,此类高硫石油焦的出路是发展焦化的主要制约因素,也是焦化工艺最大的缺点。

虽然延迟焦化是目前最为广泛采用的一种焦化过程,但也有其不足之处。例如,残炭值、沥青质含量高的重油会导致延迟焦化装置焦炭产率增大,而轻质油收率减少,因炉管结焦严重而导致烧焦周期越来越短,设备管道腐蚀问题严重;此过程周期性的除焦操作仍需花费较多的劳动力,除焦的劳动条件尚未能彻底改善;由于考虑到加热炉的开工周期,加热炉出口温度的提高受到限制,因此焦炭中挥发成份含量较高,不容易达到电极焦的要求等。这些问题都有待于进一步研究和解决^[4]。

2.2 减粘裂化

减粘裂化实质上是浅度热裂化,其目的是将重质高粘度的石油原料通过浅度热裂化转化为具有较低粘度和较低倾点的燃料油,以达到燃料油规格要求或者减少掺合的馏分油的量。此外,减粘裂化还可以为其它工艺过程(如催化裂化等)提供原料。减粘裂化工艺大致可分为延迟减粘、加热炉式减粘、加热炉-反应塔式(上流式)减粘3种型式。从减粘效果看,加热炉式和上流式减粘效果比延迟减粘效

果好。我国的减粘裂化大都为延迟减粘和上流式减粘,其中上流式减粘工艺有国内自己开发的,也有引进壳牌公司的SSV技术^[5]。

减粘裂化技术有以下特点:减粘裂化受结焦的约束,转化率低,高于520℃渣油的转化率约20%左右,轻油收率少(<10%),石脑油产率为5%~10%,焦油收率高,减粘焦油的粘度相当于进料粘度的8%~20%,为了使粘度符合工业燃料油规格,裂化焦油中需要调入一定量的稀释油才能调合成商品燃料油,所以无法降低燃料油的产量,产品脱硫率很低,当加工含硫渣油特别是含硫较高的渣油时,由于减粘过程基本不能脱硫,得到的减粘燃料油的含硫量与原料油相差不多,不能得到含硫合格的燃料油。但是通过将裂解过程得到的减压馏分油经过加氢脱硫后可作为催化裂化原料或加氢裂化原料,减粘裂化也是加工含硫油的一种手段,但减粘后的重渣油应有适当的安排^[6]。

国外开发了众多减粘裂化工艺配合催化裂化加氢裂化等催化加工的组合工艺,组合工艺的发展也使减粘裂化得到了充分的工业应用。在我国,对残炭大于8%、金属质量浓度高于 $20 \mu\text{g/mL}$ 的劣质渣油直接进行催化裂化有一定的困难,需要进行预处理,为了从劣质渣油中获得高收率低金属含量的脱金属油用作催化裂化原料,石油科学化工研究院开发了渣油缓和热转化-溶剂脱沥青-催化裂化组合工艺^[7]。

2.3 流化焦化

流化焦化工艺系统主要是由一个流化床反应器和一个流化床燃烧器组成。为了快速地冷却热转化反应产生的产品油气,采用了一个产品洗涤塔。通过环绕于反应器不同高度上的一系列环管,管上有多个喷嘴,将重质原料(新鲜原料或新鲜原料/循环油混合物)喷射到流化的热焦炭颗粒上,反应器中操作温度在480~550℃之间^[8]。焦化反应生成的焦炭层积在床层焦炭颗粒上。轻质油品从洗涤器进入到传统的分馏器和回收设备。反应器底部引入蒸汽主要作用是:汽提和流化。焦炭在反应器与燃烧器之间循环,传送热量和维持焦炭总量。在流化焦化中,使用固定在反应器密相床层底部的喷射研磨器减小床层焦炭的尺寸以控制床层焦炭的粒径尺寸分布。流化焦化的液体产品收率高于延迟焦化,焦炭收率(按实际生焦量计)却低于延迟焦化。

流化焦化的特点:(1)连续性,同延迟焦化不同的是,流态化焦化都是连续工艺,原料持续不断地进入反应器,因此避免了延迟焦化的切换循环造成处理量周期性波动,及设备的定期打开对操作人员的潜在威胁。流化焦化的连续性使装置最长的运转周期达到35个月。(2)灵活性好,流态化焦化使用热焦粉作为热载体,不存在加热炉结焦的问题,因此能够处理的原料范围较广,包括常压或减压渣油、油砂沥青、脱油沥青油和各种转化过程的渣油,并且不会出现流化催化裂化那样对金属致污物的敏感。流态化焦化装置的处理量弹性约为60%,它提供了对操作中出现问

反应的灵活性,例如出现异常、停车或事故。(3)可靠性高,流化焦化的机械设备较少,只限于正常检修时才有劳动强度大的工作。(4)单系统装置处理量高,单系统流化焦化装置处理能力可达3Mt/a,单个反应器的流化焦化装置的处理能力可达3.4Mt/a(减压渣油进料的康氏残炭为20%),处理残炭值为40%的脱沥青油时仍可达1.6Mt/a^[8]。

2.4 灵活焦化

灵活焦化是把传统的流化焦化与焦炭气化相结合的重油加工工艺,可以大大减少焦炭产量并产生富氢低热值气体,进料的灵活性和液体产品产率及质量与流化焦化大致相同。该工艺使99%的减压渣油转化为气体和液体产品,约1%的焦炭产品含原料约4%的硫和99%的金属,经过处理可回收焦中的金属。同延迟焦化技术相比,流化焦化是连续操作,易于大型化,且能处理延迟焦化难以处理的劣质原料。循环流化床锅炉和水泥窑燃用焦粉技术的开发,特别是流化焦化自身的完善,提高了液收,延长了开工周期,提高了该工艺的竞争力^[9]。

由于人们对环境关注日益增强,用于锅炉燃料的流化焦化高硫焦的使用越来越受到限制。由此灵活焦化得到了进一步发展,通过在过程中增加焦炭气化设备降低了流化焦化对环境的影响,焦炭通过这个工艺被转化成清洁的燃料。Exxon公司在流化焦化的基础上,进一步发展的灵活焦化,是把焦化生成的焦炭与空气和水蒸气反应成低热值的水煤气,作为副产品送出装置。故这种流化焦化装置只生产少量的焦炭。它适合处理高硫、高氮及高金属含量的重质渣油,液收较高;液体产品需经加氢处理后,才能作为成品组分和催化裂化原料。但投资和操作费用都高于延迟焦化,成本也很高^[10]。

2.5 其他热加工技术

日本吴羽化学公司、住友金属公司和千代田工程公司共同研究开发的尤利卡(Eureka)渣油热转化法,和延迟焦化法颇相类似,采用两个反应器轮换操作。不同之处是向反应器渣油内吹入大量的高温水蒸气,以防止渣油缩合成焦炭,最后生成如沥青状的高度浓缩残渣物,作为副产品送出装置。这种副产品可作煤粉的粘结剂^[4]。因此Eureka热转化也是适合于劣质渣油提炼液体产品的一种工艺方法,其液收和液体产品的质量和延迟焦化相似;由于采用大量的过热蒸汽,故能耗要比延迟焦化大的多^[11]。

Engelhard公司开发的沥青残渣或渣油热载体处理法(ART),已经工业化。它以活性很低的固体颗粒物,进行类似流化焦化脱碳过程,待生富碳载体利用较为困难。

80年代中期以来,化工科学研究院一直从事重油制取低碳烯烃技术的研究,近年开发出了由重油直接制取乙烯和丙烯的催化热裂解(CPP)工艺技术,并进行了工业中试。CPP工艺采用提升管反应器和专门研制的分子筛催化剂及催化剂流化输送的连续反应-再生循环操作方式,在比蒸汽裂解缓和的操作条件下生产乙烯和丙烯的新技术^[12],

该工艺是一个催化反应和热反应共存的过程,可实现大量生产乙烯和丙烯的目的。

3 重油热裂解制球形焦工艺

这种新型的重油热加工工艺是基于目前国内外各种重油热加工技术的研究现状,并综合分析了各工艺的优缺点及适用范围的基础上提出的。此工艺主要是以喷动床反应器为核心反应设备,并配合流化床内等密度不等粒径多组份颗粒混合物的分离设备,把重油彻底转化为以球形焦为主,副产乙烯、丙烯气体产品和三苯为主的芳烃液体产品,从而解决了重油热加工过程中产生的焦炭不能得到很好利用的难题,并实现了生产的完全连续化。

4 结语

(1)随着原油重质化趋势的与日俱增,发展重油加工技术是目前炼油工业的突出任务。从我国国情出发,重油轻质化将主要依赖于脱碳工艺,其中的重油热加工工艺将会得到进一步的发展。

(2)作为一种重油加工工艺,延迟焦化技术成熟度较高、投资较低,在加工劣质原料、为乙烯工业提供原料以及提高柴/汽比等方面,具有其独特的优势。但尚需解决装置的大型化、生产技术的高效化、装置环境的清洁化以及石油焦的有效利用等问题。

(3)重油热裂解制球形焦工艺能很好地适应重油劣质化的影响,同时也解决了石油焦有效利用的问题,把重油彻底转化为以球形焦为主,副产乙烯、丙烯气体产品和三苯为主的芳烃液体产品,从而实现资源的优化和清洁利用。

参考文献

- 1 王红,侯湘丽,马艳.现代重油加工技术的应用和发展[J].内蒙古石油化工,2006,4:141
- 2 翟国华.21世纪中国炼油工业的重要发展方向-重质(超重质)原油加工[J].中外能源,2007,12(3):58
- 3 侯笑生.发挥延迟焦化在深度加工中的重要作用[J].当代石油化工,2006,14(2):3~12
- 4 翟国华,黄大智,梁文杰.延迟焦化在我国石油加工中的地位和前景.石油学报(石油加工)2005,6(3):49~51
- 5 张刘军,高金森,徐春明.我国重油转化工艺技术[J].河南化工,2004,18(5):62~64
- 6 张德义.含硫原油加工技术[M].北京:中国石化出版社,2003
- 7 徐富贵,宋昭峥,罗方敏等.我国含硫渣油加工方法的探讨[J].现代化工,2006,26(10):8~9
- 8 康建新,申海平.流态化焦化的发展概况[J].炭素技术,2006,25(3):28~33
- 9 张建忠.重油加工技术的新进展及发展趋势[J].炼油化工,2005,12(12):45~46
- 10 梁文杰.重质油化学[M].东营:石油大学出版社,2000,421~423
- 11 程之光.重油加工技术[M].北京:中国石化出版社,1994