

# 1.7 Mt/a 馏分油加氢装置反应系统标定分析

牟银钢 邢美旺

(中海油舟山石化股份有限公司 浙江舟山 316015)

摘要: 介绍了中海油舟山石化 1.7 Mt/a 馏分油加氢装置的工艺流程特点及加工低硫高氮原料的运行情况, 通过标定结果分析, 阐明工艺流程的可行性和合理性, 同时找出反应系统存在的问题, 为装置优化操作条件提供依据。

关键词: FHC—FHF 催化剂 改质 精制 标定

中图分类号: TE624.4 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)03-0190-06

中海油舟山石化股份有限公司(以下简称舟山石化) 1.7 Mt/a 馏分油加氢装置, 反应部分采用中国石化抚顺石油化工研究院开发的加氢裂化—加氢精制平行进料工艺技术(FHC—FHF), 由中国石化洛阳工程公司设计, 中国石化第三建设公司承建安装。装置设计能力 1.7 Mt/a, 其中改质反应部分设计规模 0.8 Mt/a, 精制反应部分设计规模 0.9 Mt/a, 操作弹性 60% ~ 115%, 设计开工时数 8 000 h/a, 以焦化装置来的重馏分油为改质原料, 焦化石脑油和粗工业燃料油为精制原

料油, 经过加氢改质反应及加氢脱硫、脱氮、烯烃饱和等精制反应, 生产轻石脑油、加氢石脑油、柴油及液化气等优质产品。该装置第一周期运行 23 个月, 加工原料 2.53 Mt, 未进行过标定。停工检修后, 进行催化剂再生和部分更换, 重新进行催化剂级配, 为检验工艺的合理性和催化剂的性能, 于 2010 年 10 月底进行装置的首次标定。

## 1 装置工艺流程及特点

### 1.1 FHC—FHF 工艺流程(见图 1)

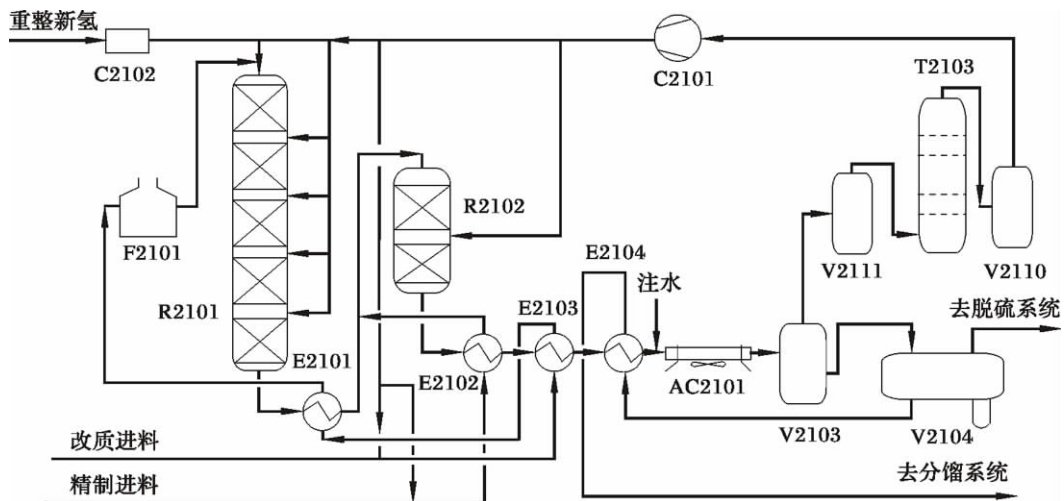


图 1 FHC—FHF 工艺流程示意

C2102—新氢压缩机; C2101—循环氢压缩机; V2111—循环氢脱硫塔入口分液罐; V2110—循环氢压缩机入口分液罐; T2103—循环氢脱硫塔; V2104—低压分离器; V2103—高压分离器; AC2101—高压空冷器; E2104—精制反应流出物/低分油换热器; E2103—精制反应流出物/改质原料换热器; E2102—精制反应流出物/精制原料换热器; E2101—裂化反应流出物/改质原料换热器; R2102—精制反应器; R2101—加氢改质反应器; F2101—反应进料加热炉

收稿日期: 2011-01-06; 修回日期: 2011-04-18。

作者简介: 牟银钢(1970—)男, 山东滨州人, 高级工程师。1994年毕业于广东石油化工高等专科学校石油加工专业, 现从事生产管理工作。电话: 13454068929 E-mail: muyg@hbon.cn。

改质原料(焦化重馏分油)自罐区来升压后,与循环氢混合进入高压换热器进行换热,然后进入 F2101 加热到所需温度后进入 R2101,进行精制、改质反应。反应产物经高压换热器与改质原料换热后与精制进料(焦化石脑油、粗工业燃料油)混合后进入 R2102 进行精制反应,反应产物依次经高压换热器与精制进料、改质进料及冷低分油换热后,进入高压空冷。冷却后进入 V2103 进行气液三相分离,气相经脱硫作循环氢循环使用,水相送至酸性水处理装置,油相减压后进入 V2104 进行气、油、水三相分离,其中气相经脱硫后作燃料气,水相送至酸性水处理装置,油相进入分馏系统进行最终产品分离。

### 1.2 FHC—FHF 工艺特点

(1) 原料全部为焦化重馏分油。焦化重馏分油经改质反应器后,与换热后的焦化石脑油和粗工业燃料油混合进入精制反应器,精制反应器同时具有裂化产品的后精制作用。

(2) 反应系统仅采用一台反应加热炉,投资与占地较少。

(3) 采用冷高分的分离形式,节约氢耗。

(4) 新氢直接采用重整氢,氢纯度 91%。

(5) 冷高分操作压力设计为 8.0 MPa。

(6) 分馏系统仍采用常规的产品分离流程。

## 2 催化剂物化性质及其装填情况

装置运行一周期后,由于原料氮含量较高,第一周期仅加工 2.53 Mt 原料后,由于催化剂活性已不能满足生产需要,装置停工进行催化剂更换。中国石化抚顺石油化工研究院针对本周期改质原料氮含量高的情况,重新调整了催化剂级配方案,选用高脱氮性能的精制剂 FTX 和 FF-36,精制剂不足部分由原使用过的催化剂再生后进行补充,再生裂化剂 FC-12 不足的由同型号的新剂补充。本期催化剂的物化性质及其实际装填情况分别见表 1、2、3。

表 1 催化剂主要物化性质

催化剂	FZC-100	FZC-102B	FZC-103	FTX	FF-36	FH-UDS	FF-20 (再生)	FC-12 (再生)	FC-12 (新)
外形	七孔球	拉西环	拉西环	三叶草	三叶草	三叶草	三叶草	圆柱条	圆柱条
直径/mm	15~18	4.9~5.2	3.3~3.6	1.1~1.3	1.0~1.4	1.0~1.4	1.0~1.4	1.5~1.7	1.5~1.7
长度/mm		3~10	3~8	2~8	3~8	3~8	3~8	3~8	3~8
孔容/(mL·g <sup>-1</sup> )	0.15~0.30	0.60~0.80	0.50~0.65	≥0.22	0.31~0.36	0.39	0.33	0.32	>0.30
比表面/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	1~30	260~330	150~220	≥130	>160	218	>136	239	>235
装填密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	0.85	0.60	0.70	1.00~1.20	0.91~0.95	0.8~0.9	1.05	0.85~0.95	0.8~0.9
耐压强度/ (N·cm <sup>-1</sup> )	≥200	≥20	≥30	≥100	≥180	165	141	174.5	≥180
w(MoO <sub>3</sub> )/%	—	4.0~6.0	6.0~8.0	36.0~40.0	23.0~26.0	8.5~11.0	6~8	—	—
w(WO <sub>3</sub> )/%	—	—	—	14.0~18.0	3.7~4.2	13~16	21~34	22.0~26.0	22.0~26.0
w(NiO)/%	—	1.0~2.0	1.5~2.5	16.0~20.0	1.0~1.5	16~20	3.7~4.3	5.0~6.6	5.0~6.6

## 3 标定期间装置的运行情况

装置开工后,为检验装置和催化剂的运行情况,于 2010 年 10 月 28 日 8:00 至 29 日 8:00 对装置进行首次标定,共计 24 h,装置处理量提到设计值,即改质进料 100 t/h,精制进料量 112.5 t/h,物料平衡、原料及液体产品以罐区量为计量基准,气体及水以装置表量为标准进行计量。

### 3.1 标定期间原料性质(见表 4、5)

分析表 4 中的数据,改质原料性质除密度和溴价高于设计值外,其他指标都优于设计值;分析

表 5 中的数据,精制原料除溴价高于设计值外,其他性质低于或接近设计值。

### 3.2 标定期间反应系统的操作参数(见表 6)

从表 6 中可以看出,目前装置总的运行条件已比较苛刻,特别是四床层出口温度, R2101 的反应温度已接近设计末期温度,达到 432 °C,与反应器所能承受最高操作温度 440 °C 仅有 8 °C 之差。为达到产品质量要求,目前只能通过提高反应温度进行调整,据此推算,改质系列催化剂使用寿命要比预计的使用寿命短(预计 3 a)。精制系列催

化剂活性正常 活性仍处在初期阶段。

### 3.3 标定期间的物料平衡(见表 7)

表 2 改质反应器 R2101 装填情况

装填物	高度/ mm	体积/ m <sup>3</sup>	质量/ t	密度/ (t·m <sup>-3</sup> )	装填物	高度/ mm	体积/ m <sup>3</sup>	质量/ t	密度/ (t·m <sup>-3</sup> )
一床层					φ13 mm 瓷球	100	0.71	0.75	1.06
空高	201	—	—	—	FTX	4 200	29.63	28.62	0.97
鸟巢 φ13 mm	100	0.53	0.74	1.39	φ3 mm 瓷球	100	0.71	0.70	0.99
FZC-100 保护剂	110	0.78	0.70	0.90	φ6 mm 瓷球	70	0.49	0.70	1.42
FZC-102 保护剂	220	1.55	0.67	0.43	四床层				
FZC-103 保护剂	620	4.38	2.54	0.58	空高	192	—	—	—
FF-20 再生剂	3 230	22.82	22.82	1.00	φ13 mm 瓷球	100	0.71	0.75	1.06
FF-36	660	4.66	4.10	0.88	FC-12 再生剂	4 200	29.67	26.70	0.90
φ3 mm 瓷球	80	0.57	0.70	1.23	φ3 mm 瓷球	90	0.64	0.70	1.09
φ6 mm 瓷球	90	0.64	0.70	1.09	φ6 mm 瓷球	90	0.64	0.70	1.09
二床层					五床层				
空高	192	—	—	—	空高	256	—	—	—
φ13 mm 瓷球	100	0.71	0.75	1.06	φ13 mm 瓷球	100	0.71	0.75	1.06
FF-36	3 940	27.84	23.52	0.85	FC-12 再生剂	2 980	21.05	18.95	0.90
FTX	260	1.84	2.16	1.17	FC-12 新剂	1 200	8.48	7.00	0.83
φ3 mm 瓷球	90	0.64	0.70	1.09	φ3 mm 瓷球	110	0.78	0.90	1.15
φ6 mm 瓷球	90	0.64	0.70	1.09	φ6 mm 瓷球	110	0.78	1.00	1.28
三床层					φ13 mm 瓷球	200	—	2.90	—
空高	202	—	—	—					

表 3 精制反应器 R2102 装填情况

装填物	高度/ mm	体积/ m <sup>3</sup>	质量/ t	密度/ (t·m <sup>-3</sup> )	装填物	高度/ mm	体积/ m <sup>3</sup>	质量/ t	密度/ (t·m <sup>-3</sup> )
一床层					二床层				
空高	305	—	—	—	空高	220	—	—	—
FZC-100 保护剂	95	1.02	0.81	0.79	φ13 mm 瓷球	90	0.97	0.70	0.72
FZC-102 保护剂	40	0.43	0.36	0.84	FF-20 再生剂	1 740	18.71	17.34	0.93
FZC-103 保护剂	160	1.72	0.91	0.53	FF-36	1 540	16.56	13.60	0.82
FH-UDS 再生剂	2 230	23.97	19.50	0.81	φ3 mm 瓷球	120	1.29	1.13	0.87
FF-20 再生剂	520	5.59	5.13	0.92	φ6 mm 瓷球	100	1.08	1.13	1.05
φ3 mm 瓷球	100	1.08	1.00	0.93	φ13 mm 瓷球	200	—	3.38	—
φ6 mm 瓷球	100	1.08	1.13	1.05					

表 4 改质原料组成及性质对比

项目	设计值	实际值		
		28T15:00	28T23:00	29T7:00
密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	881.0	891.1	892.1	893.4
总硫/(μg·g <sup>-1</sup> )	4 500	4 300	4 500	4 400
总氮/(μg·g <sup>-1</sup> )	2 700	2 650	2 650	2 640
溴价(100 g)/g	19	36.63	34.16	33.40
w(残碳)/%	0.01	0.003	0.003	0.003
w(Fe)/(μg·g <sup>-1</sup> )	<1	0.76	0.61	0.62
w(Ni+V)/(μg·g <sup>-1</sup> )	<0.5	0.107	0.126	0.136
游离水/(μg·g <sup>-1</sup> )	<300	痕迹	痕迹	痕迹
馏程/℃				
IBP	236	188	186	180
10%	278	284	283	281
50%	328	330	331	330
90%	396	377	376	375
EBP	420	395	394	394

表 5 精制原料组成及性质对比

项目	设计值	实际值		
		28T15:00	28T23:00	29T7:00
密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	775.8	773.7	774.6	774.8
总硫/(μg·g <sup>-1</sup> )	4 500	1 900	1 900	1 900
总氮/(μg·g <sup>-1</sup> )	800	330	366	397
溴价(100 g)/g	40	58.96		
w(Fe)/(μg·g <sup>-1</sup> )	<0.5	0.35	0.47	0.51
w(Ni+V)/(μg·g <sup>-1</sup> )	<0.5	0.48	0.34	0.50
游离水/(μg·g <sup>-1</sup> )	<300	痕迹	痕迹	痕迹
馏程/℃				
IBP	44	27.3	36.3	58.9
10%	89	60.4	75.6	90.8
50%	168	177.8	189.8	196.8
90%	245	245.3	254.6	258.0
EBP	265	274.6	271.6	269.9

表 6 标定期间主要操作条件

参数名称	设计值	实际值		
		28T15:00	28T23:00	29T7:00
改质进料量/(t·h <sup>-1</sup> )	100	100	100	100
精制进料量/(t·h <sup>-1</sup> )	112.5	112.5	112.5	112.5
新氢流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	42 191	37 461	38 332	39 361
循环氢总流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )		131 581	131 729	132 377
循环氢纯度/%	80	87.80	88.11	87.96
R2101 入口氢油体积比	750	1 156	1 144	1 141
R2101 入口温度/°C	340 (初期) 398(末期)	380	379	380
R2101 一床层入口温度/°C	340 (初期) 398(末期)	415	416	416
R2101 一床层出口温度/°C	374 (初期) 430(末期)	419	419	417
R2101 一床层温升/°C	32	4	3	1
R2101 一床层冷氢流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	0	0	0	0
R2101 二床层入口温度/°C	363 (初期) 411(末期)	415	415	415
R2101 二床层出口温度/°C	385 (初期) 432(末期)	417	417	417
R2101 二床层温升/°C	21	1.9	1.7	2.3
R2101 二床层冷氢流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	22 000	0	0	0
R2101 三床层入口温度/°C	369(初期) 416(末期)	418	418	418
R2101 三床层出口温度/°C	387 (初期) 433(末期)	418	418	418
R2101 三床层温升/°C	18	-0.2	-0.2	0
R2101 三床层冷氢流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	19 500	0	0	0
R2101 四床层入口温度/°C	374 (初期) 419(末期)	412	411	412
R2101 四床层出口温度/°C	390 (初期) 434(末期)	428	430	432
R2101 四床层温升/°C	15	16	19	20
R2101 四床层冷氢流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	17 000	8 010	8 620	8 820
R2101 五床层入口温度/°C	374 (初期) 419(末期)	398	397	399
R2101 五床层出口温度/°C	390 (初期) 435(末期)	417	417	419
R2101 五床层温升/°C	16	19	20	20
R2101 五床层冷氢流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	18 600	31 620	34 370	34 600
R2101 出口温度/°C	440	413	413	416
R2101 一床层压降/MPa	<0.35	0.107	0.107	0.106
R2102 入口温度/°C	—	303	302	303
R2102 入口氢油体积比	>700	740	746	747
R2102 一床层入口温度/°C	275 (初期) 340(末期)	309	307	308
R2102 一床层出口温度/°C	310 (初期) 374(末期)	340	338	339
R2102 一床层温升/°C	34	31	31	31
R2102 二床层入口温度/°C	310 (初期) 362(末期)	339	339	340
R2102 二床层出口温度/°C	333 (初期) 385(末期)	348	347	347
R2102 二床层温升/°C	23.0	9	8	7
R2102 出口温度/°C	333 (初期) 385(末期)	348	347	347
R2102 一床层压降/MPa	<0.35	0.051	0.051	0.051
V2103 压力/MPa	8.0	8.027	7.982	7.944

表 7 标定期间物料平衡

项目	总产量/t	平均产量/(t·h <sup>-1</sup> )	收率,%	设计值	
				产量/(t·h <sup>-1</sup> )	收率,%
入方					
精制原料油	2 838.9	118.3	52.15	112.5	51.02
改质原料油	2 378.3	99.1	43.68	100	45.35
新氢	227.1	9.5	4.17	8	3.63
合计	5 444.3	226.9	100.00	220.5	100.00
出方					
低分气	43.8	1.8	0.80	2	0.91
塔顶气	100.8	4.2	1.85	7.8	3.54
液化气	271.2	11.3	4.98	8.5	3.85
轻石脑油	84.0	3.5	1.54	13.8	6.26
加氢石脑油	1 848.5	77.0	33.95	102.5	46.49
柴油	3 091.2	128.8	56.78	85.9	38.96
损失	4.8	0.3	0.1	0	0
合计	5 444.3	226.9	100	220.5	100

从表 7 中可见:

(1) 氢耗略高于设计值。这主要是由于原料不饱和烃含量较多和较高反应温度造成的<sup>[1]</sup>。改质和精制原料溴价均高于设计值,且改质反应温度又较高,因而实际氢耗高于设计值。

(2) 液化气收率达到 4.98%,高于设计值。主要原因是脱丁烷塔负荷与顶温较高,液化气未进行精分,有部分 C<sub>5</sub> 携带到液化气组分中去吸收稳定系统,同时,过高的改质反应温度,也是液化气收率较高的原因之一。

(3) 加氢石脑油收率为 33.95%,低于设计值。主要是催化剂的选择性裂化能力较弱<sup>[1]</sup>,且加氢石脑油 EBP 平均达到 162 °C,低于设计值 170 °C,从而造成石脑油收率较低。

(4) 柴油收率 56.78%,高于设计值。主要原因是标定期间柴油馏程基本在 195 ~ 359 °C,而设计值为 209 ~ 346 °C,同时,催化剂裂化能力较弱,造成裂化深度不够<sup>[1]</sup>,致使柴油收率偏高。

### 3.4 标定期间主要产品性质(见表 8 9)

表 8 加氢石脑油主要性质

项目	设计值	实际值		
		28T15:00	28T23:00	29T7:00
密度(20 °C)/(kg·m <sup>-3</sup> )	743.4	717.0	717.6	717.8
w(S)/(μg·g <sup>-1</sup> )	< 5	2.0	2.0	1.9
w(N)/(μg·g <sup>-1</sup> )	< 2	3.4	3.1	2.7
馏程/°C				
IBP	67	32.1	32.0	32.0
10%	97	60.7	60.6	60.2
50%	131	106.7	106.6	106.7
90%	160	149.3	148.6	146.8
EBP	170	162.1	161.6	161.4

从表 8 数据可见,加氢石脑油硫含量低于设计值,说明精制催化剂脱硫效果较好;氮含量超标,说明精制催化剂脱氮能力没有脱硫能力强。目前加氢石脑油的质量仍符合重整预加氢进料的要求。

表 9 加氢柴油主要性质

项目	设计值	实际值		
		28T15:00	28T23:00	29T7:00
密度(20 °C)/(kg·m <sup>-3</sup> )	819.5	835.3	826.8	823.1
w(S)/(μg·g <sup>-1</sup> )	< 60	3.4	3.5	3.5
w(N)/(μg·g <sup>-1</sup> )	< 35	17	18	17
闪点/°C	≥55	69	69	67
凝点/°C	<0	-5	-5	-5
十六烷值	54.3	48.2	48.05	48.05
铜片腐蚀(50 °C, 3h)/级	1a	1a	1a	1a
馏程/°C				
IBP	209	195.0	196.0	191.7
10%	217	211.6	212.3	212.5
50%	225	249.4	249.8	250.0
90%	290	331.9	332.0	332.0
EBP	361	359.1	359.2	359.0

从表 9 数据可见,加氢柴油硫含量低于设计值,说明改质和精制催化剂脱硫效果较高,另外为防止裂化催化剂出现氮中毒,生产上采用了较高的反应温度,这也是产品中硫含量低的主要原因之一;柴油的十六烷值低于设计值,这与柴油的初馏点较低、原料油中环烷烃、芳烃含量较高以及十六烷值的换算误差有关,该装置生产的柴油符合 0# 柴油标准要求。

## 4 结论

(1) FHC—FHF 工艺在舟山石化 1.7 Mt/a 馏

分油加氢装置成功应用,实现全焦化馏分油的加氢改质、精制,并生产优质的民用液化气、溶剂油、重整原料和柴油,拓宽焦化产品的加工工艺路线。

(2) 从表 4、5、8、9 中原料与产品中的硫、氮含量计算,反应系统的脱硫率为 98.17%,脱氮率为 99.93%,说明反应器中装填的精制催化剂(包括新增 FF-36 和 FTX 催化剂)在目前操作条件下具有良好的脱硫脱氮能力,在加工劣质焦化产品时,该装置产品各项指标均能达到要求。

(3) 由于焦化重馏分油中氮含量较高(表 4 中原料氮含量 2 650  $\mu\text{g/g}$ ),为防止裂化催化剂氮

中毒,生产上被迫提高改质反应温度。过高的反应温度造成生产周期缩短,目前催化剂级配方案仍无法满足长周期运行。因此,开发生产低温脱氮性能较高的精制催化剂和抗氮性能较高的裂化催化剂,研究适合加工低硫高氮原料催化剂级配方案,仍是舟山石化 1.7 Mt/a 馏分油中压加氢装置以后的工作重点。

#### 参考文献

- [1] 李大东. 加氢处理与工艺[M]. 北京:中国石化出版社,2004:632-636.

## REACTION SYSTEM CALIBRATION AND ANALYSIS OF 1.7 Mt/a DISTILLATE HYDROGENATION PLANT

Mu Yingang, Xing Meiwang

(Zhoushan Petrochemical Co., CNOOC, Zhoushan Zhejiang 316015)

**Abstract:** The process characteristics of 1.7Mt/a distillate hydrogenation plant and operating conditions of processing low-sulfur high-nitrogen feedstock were presented. Through the analysis of calibration results, the feasibility and rationality of the process were clarified, and the problems of the reaction system were identified, so as to provide the basis for the optimization of operating conditions.

**Key words:** FHC-FHF; catalyst; upgradation; refining; calibration

(上接第 189 页)

表明:油浆汽包发泡量增加 0.4 t/h,油浆换热器运行周期延长了 3 个月,分馏塔塔底油浆系统的运行状况得到改善,减少了塔底补油量,使得轻油收率有所增加,具有一定的经济效益。

#### 参考文献

- [1] 赵华,刘静翔,侯玉宝. 重油催化裂化装置油浆系

统的工艺改进及分析[J]. 石油炼制与化工,2004,35(7):41-45.

- [2] 张文雍,徐鸿. 超声波除垢技术在电厂中的应用[J]. 中国科技博览,2009,29(30):336-337.

- [3] 夏清,陈常贵. 化工原理[M]. 修订版. 天津:天津大学出版社,2005:204-293.

- [4] 陈俊武. 催化裂化工艺与工程[M]. 2 版. 北京:中国石化出版社,2005:855-896.

## APPLICATION OF ULTRASONIC ONLINE CLEANING TECHNOLOGY IN FCC'S OIL SLURRY SYSTEM

Wang Feng, Lang Donglei

(Petrochina Dagang Petrochemical Company, Tianjin 300280)

**Abstract:** This work introduced the operation problems of FCC's oil slurry system and studied the effect of ultrasonic online cleaning technology on the long term running of oil slurry system, product quality and product yield. The result showed that ultrasonic online cleaning technology could produce good economic benefits and could be widely used.

**Key words:** ultrasonic online cleaning; catalytic cracking; oil slurry; coking