

# 沸腾床渣油加氢柴油馏分加氢生产 国VI标准柴油工艺研究

张伟\*

(山东三维化学集团股份有限公司, 山东 淄博 255434)

**摘要:**对沸腾床渣油加氢柴油馏分加氢生产国VI标准柴油进行了加氢工艺试验考察。结果表明,以沸腾床渣油加氢柴油馏分为原料,在反应压力 6.5~7.5 MPa、体积空速 1.0~1.5 h<sup>-1</sup>、平均反应温度 350~375℃、氢油体积比 400 的工艺条件下,精制柴油各项指标(除十六烷值外)可以满足国VI车用柴油标准。随着沸腾床渣油加氢柴油馏分馏程变重,加氢脱硫难度大幅度升高。建议生产国VI标准柴油时,控制终馏点不大于 340℃,有利于加氢装置在较缓和的操作条件下实现长周期运行。需要加工馏程较重的沸腾床加氢柴油馏分时,建议按一定比例掺炼到现有柴油加氢精制装置或柴油加氢改质装置中,降低加工难度。

**关键词:**沸腾床渣油加氢;柴油馏分;加氢;国VI标准柴油

中图分类号:TE626

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)05-0229-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.044

## Study on technology for production of China's GBVI diesel by hydrogenation of diesel fractions from fluidized-bed residue hydrogenation

ZHANG Wei\*

(Shandong Sunway Chemical Group Co., Ltd., Zibo 255434, China)

**Abstract:**The hydrotreating process for production of China's national standard GBVI diesel by hydrogenation of diesel fractions from fluidized-bed residue hydrotreating unit is investigated. It is shown that various indexes except cetane number of the refined diesel can meet China's GBVI diesel standard when diesel fractions from fluidized-bed residue hydrotreating unit are used as feedstock, reaction pressure is 6.5-7.5 MPa, LHSV is 1.0-1.5 h<sup>-1</sup>, average reaction temperature at 350-375℃ and the volume ratio of hydrogen to oil is 400. With the increase of distillation range of diesel feedstock, the difficulty in hydrodesulfurization increases greatly. Therefore, it is suggested that the end distillation point of GBVI diesel shall be not more than 340℃, which is conducive to the long-term operation of the hydrogenation unit under mild operating conditions. As for heavy distillation range of diesel fraction, which is suggested to mix into existing diesel hydrofining unit or diesel hydro-upgrading unit in a certain proportion to reduce processing difficulty.

**Key words:**fluidized-bed residue hydrogenation; diesel fraction; hydrogenation; GBVI standard diesel

渣油加氢技术作为重油轻质化的重要工艺之一,已广泛应用于炼油企业。沸腾床渣油加氢技术越来越受到人们的关注<sup>[1-2]</sup>。近几年,已有多家企业新建或计划新建沸腾床渣油加氢装置,且规模均在 200 万 t/a 以上,如大连恒力石化有限公司单系列 320 万 t/a、中国石化镇海炼化分公司 260 万 t/a 等。该技术具有原料油适应性较强,渣油转化率高、运行周期较长等特点<sup>[3-4]</sup>。劣质减压渣油经过沸腾床加氢装置处理后,生成油性质得到了显著改善。其中,沸腾床加氢副产柴油馏分收率约为 30%<sup>[5]</sup>,具有硫、氮含量较高,芳烃含量较高等特点,需要进一步加工处理才能作为最终产品或下游装置的合格进料。沸腾床渣油加氢柴油馏分能否在现有柴油加氢装置工况条件下单独加工或掺炼加工,生产出国VI标准柴油,是炼油企业关注的焦点问题,也

是沸腾床渣油加氢技术能否广泛应用的重要因素之一<sup>[6]</sup>。

本实验选择某炼油企业沸腾床加氢工业装置生产的柴油馏分作为试验原料油,开展了生产国VI标准柴油的加氢工艺试验考察,同时对原料及精制油的性质进行分析研究,为炼油企业沸腾床渣油加氢柴油馏分的后续加工路线的选择提供了理论依据。

## 1 实验

### 1.1 试验装置和氢气

试验在中型加氢试验装置上进行。该装置配备有精密的机泵、可靠的计量仪表和先进的控制系统。反应器进料流向自上而下,反应温度用电炉瓦精确控制,压力自动调节。试验用氢气作为经过高压加氢脱氧及硅胶/分子筛脱水净化处理后的电解氢,氢

收稿日期:2021-05-16;修回日期:2022-03-04

作者简介:张伟(1982-),男,本科,高级工程师,从事石油化工行业技术研究和工程设计,通讯联系人,0533-7993808,13615339454@163.com。

体积分数大于 99.9%, 氧含量小于 5  $\mu\text{L}/\text{L}$ 。采用氢气循环流程。

## 1.2 原料与催化剂

试验原料油采用某炼油企业沸腾床渣油加氢工业装置生产的柴油馏分, 共计 2 种, 性质见表 1。同时对 2 种原料油中硫化物结构进行了分析, 分析结果见表 2。

表 1 沸腾床加氢柴油馏分性质

原料油			GB 19147—2016
	1	2	国 VI 阶段车用柴油标准
密度 (20℃)/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	0.8493	0.8564	0.810~0.845
馏程/℃			
IBP/10%	206/223	200/227	
30%/50%	242/260	249/272	50% $\geq$ 300
70%/90%	283/313	297/324	90% $\geq$ 355
95%/FBP	324/331	334/342	95% $\geq$ 365
硫/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	7100	8030	$\geq$ 10
氮/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	836	941	
碳/%	86.02	86.28	
氢/%	12.78	12.63	
闪点/℃	78	76	$\leq$ 60
质谱组成/%			
链烷烃	9.0	8.1	
环烷烃	58.7	57.5	
总芳烃	32.3	34.4	
单环芳烃	23.0	21.6	
多环芳烃	9.3	12.8	$\geq$ 7
十六烷值	41.6	41.0	$\leq$ 51

表 2 2 种原料油硫化物结构

硫化物	ng/ $\mu\text{L}$	
	1	2
H <sub>2</sub> S 硫化氢	11.32	15.63
Unknown 未知	405.7	3.01
C <sub>4</sub> -TorC <sub>5</sub> -T 碳四噻吩或碳五噻吩	89.9	93.7
BT 苯并噻吩	32.5	24.7
M-BT 甲基苯并噻吩	495.8	488.9
3-M-BT 3-甲基苯并噻吩	0	0
5-M-BT 5-甲基苯并噻吩	0	0
C <sub>2</sub> -BT 碳二苯并噻吩	1066	996
C <sub>3</sub> -BT 碳三苯并噻吩	1045	1001
S 单质硫	63.0	71
C <sub>4</sub> -BT 碳四苯并噻吩	448.6	310.8
C <sub>5</sub> -BT 碳五苯并噻吩	262.2	311.1

DBT 二苯并噻吩	117.4	123.75
C1-DBT 碳一二苯并噻吩	465.6	564.81
4-MDBT 4-甲基二苯并噻吩	175.6	344.87
4-E-DBT 4-乙基二苯并噻吩	38.2	98.10
4,6-DMDBT 4,6-二甲基二苯并噻吩	109.0	172.58
2,6-DMDBT 2,6-二甲基二苯并噻吩	3.3	100.41
C <sub>2</sub> -DBT 碳二二苯并噻吩	145.0	254.07
2,4-DMDBT 2,4-二甲基二苯并噻吩	24.5	53.14
2,8-DMDBT 2,8-二甲基二苯并噻吩	45.8	91.23
C <sub>3</sub> -DBT 碳三二苯并噻吩	220.6	556.20
C <sub>4</sub> -DBT 碳四二苯并噻吩	0	59.59
C <sub>5</sub> +DBT 碳五二苯并噻吩	0	33.38
Totals 合计	5264.7	5767.9
硫化物 17~24 含量	548.2	1550.6

注: 分析方法采用气相色谱-原子发射光谱联用(GC-AED)法。

由表 1 分析结果可见, 2 种沸腾床加氢柴油原料馏程有所差别, 原料油-1 馏程较轻, 终馏点为 331℃, 密度、硫含量、氮含量也相对较低; 原料油-2 馏程较重, 终馏点为 342℃, 密度、硫含量、氮含量也相对较高, 预期加工难度相对较大。此外, 2 种原料油的密度、硫含量、多环芳烃及十六烷值均不满足国 VI 标准的指标要求, 需要进一步加工处理。

由表 2 中 2 种原料油硫结构的分析结果可以看出, 原料油-2 中的 4,6-二甲基二苯并噻吩等(硫化物 17~24) 大分子难脱除的硫化物含量为 1 550.6 ng/ $\mu\text{L}$ , 明显高于原料油-1 的 548.2 ng/ $\mu\text{L}$ 。这说明原料油-2 的深度加氢脱硫难度应该远高于原料油-1。

本次试验采用的催化剂为目前已在柴油加氢装置广泛应用的 Mo-Ni 系加氢催化剂 A。该催化剂为国内开发的低成本超深度加氢脱硫催化剂, 具有加氢活性较高、稳定性较好等特点, 理化性质见表 3。

表 3 加氢催化剂 A 理化性质

催化剂	A	分析方法
化学组成	Mo-Ni	比色法
物理性质		
孔容/( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\leq$ 0.35	低温氮吸附
比表面/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\leq$ 210	低温氮吸附
形状	三叶草	目测
直径/mm	1.1~1.3	卡尺
长度/mm	3~8	卡尺
耐压强度/( $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\leq$ 150	渐进式强度仪

## 2 结果与讨论

分别以沸腾床加氢柴油馏分原料油-1和原料油-2为试验原料,结合现有柴油加氢工业装置的实际工况,确定工艺试验条件为:反应压力 6.5~7.5 MPa、体积空速 1.0~1.5 h<sup>-1</sup>、氢油体积比 400,通过调节反应温度使加氢精制柴油的质量满足国VI标准的要求。

### 2.1 原料油-1 试验结果

以加工难度较低的原料油-1为原料时,在反应压力 6.5~7.5 MPa、体积空速 1.0~1.5 h<sup>-1</sup>、平均反应温度 350~370℃、氢油体积比 400的工艺条件下进行工艺试验,考察精制柴油各项指标能否满足国VI标准柴油的要求。原料油-1试验结果见表4。

表4 原料油-1 试验结果

试验条件	1	2	3	4
工艺参数				
反应压力/MPa	6.5	7.5		
平均反应温度/℃	370	360	350	360
体积空速/h <sup>-1</sup>	1.5	1.0	1.0	1.5
氢油体积比	400			
油品性质				
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8387	0.8363	0.8328	0.8340
馏程/℃				
IBP/10%	202/221	203/220	203/219	203/221
30%/50%	240/259	238/258	239/258	240/259
70%/90%	282/312	281/311	280/311	281/310
95%/FBP	323/330	324/330	322/329	320/328
硫/(μg·g <sup>-1</sup> )	7.5	6.8	8.0	8.5
氮/(μg·g <sup>-1</sup> )	3.0	2.5	2.0	2.3
闪点/℃	75	76	77	76
质谱组成/%				
链烷烃	41.8	41.5	41.0	41.1
环烷烃	27.7	28.2	29.7	29.3
总芳烃	30.5	30.3	29.3	29.1
单环芳烃	24.7	25.1	23.9	24.5
多环芳烃	5.8	5.2	5.4	5.3
十六烷值	44.2	44.5	44.8	44.6

由表4试验结果可见,以原料油-1为原料时,反应压力 6.5 MPa、体积空速在 1.0 h<sup>-1</sup>、平均反应温度 360℃、氢油体积比 400的条件下,精制柴油硫含量为 6.8 μg/g,其他各项指标(除十六烷值外)满足

国VI标准柴油的要求;将体积空速提高到 1.5 h<sup>-1</sup>,平均反应温度相应提高到 370℃,精制柴油硫含量为 7.5 μg/g,其他各项指标(除十六烷值外)同样满足国VI标准柴油的要求。当反应压力提高到 7.5 MPa时,体积空速在 1.0 h<sup>-1</sup>、氢油体积比 400,平均反应温度仅需 350℃,精制柴油各项指标(除十六烷值外)就可以满足国VI标准柴油的要求;将体积空速提高到 1.5 h<sup>-1</sup>,平均反应温度相应提高到 360℃,也可以达到相同的效果。

由于原料油-1馏程较轻,终馏点仅为 331℃,大分子难以脱除的硫化物比例较低。因此,在较缓和的工艺条件下,精制柴油硫含量就可以降低至 10 μg/g以下,除十六烷值外,其他指标均可以满足国VI标准柴油的调和组分要求。

### 2.2 原料油-2 试验结果

以加工难度较高的原料油-2为原料时,在反应压力 6.5~7.5 MPa、体积空速 1.0~1.5 h<sup>-1</sup>、平均反应温度 370~375℃、氢油体积比 400的工艺条件下进行工艺试验,考察精制柴油各项指标能否满足国VI标准柴油的要求。原料油-2试验结果见表5。

表5 原料油-2 试验结果

试验条件	5	6	7	8
工艺参数				
反应压力/MPa	6.5	7.5		
平均反应温度/℃	370	375	375	375
体积空速/h <sup>-1</sup>	1.5	1.0	1.5	1.0
氢油体积比	400			
油品性质				
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8452	0.8427	0.8440	0.8416
馏程/℃				
IBP/10%	192/223	188/220	190/222	188/221
30%/50%	247/268	243/265	244/265	244/265
70%/90%	292/320	289/317	290/318	289/318
95%/FBP	329/340	327/338	328/339	328/337
硫/(μg·g <sup>-1</sup> )	31.5	11.8	18.8	7.8
氮/(μg·g <sup>-1</sup> )	28.7	9.4	17.1	5.6
闪点/℃	73	71	72	72
质谱组成/%				
链烷烃	40.6	40.1	40.0	39.6
环烷烃	26.3	28.1	28.5	29.3
总芳烃	32.5	31.8	31.6	31.1
单环芳烃	26.4	25.7	25.6	25.3
多环芳烃	6.1	6.1	6.0	5.8
十六烷值	43.5	44.2	44.0	44.5

由表 5 试验结果可见,以原料油-2 为原料时,在反应压力 6.5 MPa、体积空速 1.0~1.5 h<sup>-1</sup>、氢油体积比 400、平均反应温度达到 375℃ 的条件下,精制柴油硫含量难以达到小于 10 μg/g 的要求;将反应压力提高到 7.5 MPa 后,体积空速 1.0 h<sup>-1</sup>、氢油体积比 400、平均反应温度 375℃ 的条件下,精制柴油的硫含量 7.8 μg/g,满足国 VI 柴油标准的要求。这说明原料油-2 与原料油-1 相比,虽然终馏点仅高出 11℃,但加氢脱硫难度大幅度提高,需要在较苛刻的工艺条件下,精制柴油硫含量才能满足要求。在上述的操作工况下,单独加工沸腾床加氢柴油原料油-2 生产国 VI 标准柴油,工业装置难以满足长周期运行的要求,可能会影响炼油企业柴油的物料平衡。因此,如加工馏程较重的沸腾床加氢柴油馏分时,建议按一定比例掺炼到现有柴油精制加氢装置或柴油改质装置,降低加工难度。

### 3 结论

(1) 沸腾床加氢柴油随着馏程变重,硫含量、氮含量和芳烃含量等均有所增加,特别是硫化物中结构复杂,难以脱除的 4,6-二甲基二苯并噻吩等硫化物含量大幅度提高,深度加氢脱硫难度也相应增大。

(2) 工艺研究结果表明,以沸腾床加氢柴油馏分为原料,在反应压力 6.5~7.5 MPa、体积空速 1.0~1.5 h<sup>-1</sup>、反应温度 350~375℃、氢油体积比 400

工艺条件下,精制柴油各项指标(除十六烷值外)可以满足国 VI 标准柴油的要求。

(3) 对 2 种不同馏程沸腾床加氢柴油试验结果表明,当终馏点为 331℃ 时,可以在较缓和工艺条件下,实现深度加氢脱硫,精制柴油硫含量达到国 VI 柴油标准;当终馏点提高到 342℃ 时,需要在较苛刻的工艺条件下,才能达到相同的效果。

(4) 当沸腾床加氢柴油馏分加氢生产国 VI 标准柴油时,建议终馏点控制在不超过 340℃。如果需要加工馏程较重的沸腾床渣油加氢柴油馏分时,建议按一定比例掺炼到现有柴油精制加氢装置或柴油改质装置中,降低加工难度。

### 参考文献

- [1] 方向晨. 国内外渣油沸腾床加氢处理技术发展现状及分析[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 95-104.
- [2] 贾丽, 杨涛, 胡长禄. 国内外渣油沸腾床加氢技术的比较[J]. 炼油技术与工程, 2009, 39(4): 16-19.
- [3] 朱赫礼, 朱宇. 沸腾床渣油加氢技术的工业应用及展望[J]. 石化技术, 2014, 21(2): 58-63.
- [4] 王喜斌, 贾丽, 刘建坤, 等. 沸腾床渣油加氢影响因素及催化剂失活分析[J]. 炼油技术与工程, 2012, 48(8): 42-45.
- [5] 姜来. 渣油沸腾床加氢技术现状及操作难点[J]. 炼油技术与工程, 2014, 44(12): 8-12.
- [6] 徐大海, 牛世坤, 刘建锟, 等. 柴油加氢装置掺炼沸腾床渣油加氢柴油馏分生产国 V 柴油可行性研究[J]. 石油炼制与化工, 2018, 49(2): 35-39. ■
- [7] 孙诗瑞, 杨傲, 石涛, 等. 特殊精馏热耦合强化技术研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71(10): 4575-4589.
- [8] Hai Long, Jennifer Clark, Hassiba Benyounes, et al. Optimal design and economic evaluation of dividing-wall columns[J]. Chemical Engineering & Technology, 2016, 39(6): 1077-1086.
- [9] Anton A Kiss, Radu M Ignat. Innovative single step bioethanol dehydration in an extractive dividing-wall column[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 98: 290-297.
- [10] Wu Y C, Lee H Y, Huang H P, et al. Energy-saving dividing-wall column design and control for heterogeneous azeotropic distillation systems[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(4): 1537-1552.
- [11] 徐振凯, 马海洪. 偏三甲苯多效热集成分离工艺的模拟研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(6): 73-76.
- [12] 朱留琴. 偏三甲苯装置的节能技术改造[J]. 化学工程, 2009, 37(12): 70-74.
- [13] 顾正桂, 詹其伟, 林军, 等. 精馏集成技术在 C<sub>9</sub> 芳烃资源综合利用过程中的应用[J]. 现代化工, 2010, 30(S1): 15-20.
- [14] 黄健雄, 孙桂阳, 束锡林, 等. 重芳烃一步法单塔连续生产三、四甲苯的装置及方法; CN101362672[P]. 2009-02-11.
- [15] 刘辛兴, 潘玉生, 岳向波, 等. 一种高效节能的重芳烃分离工艺; CN112047800A[P]. 2020-12-08.
- [16] Michael A Schultz, Dennis E O'Brien, Richard K Hoehn, et al. Innovative flowschemes using dividing wall columns[J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2006, 21(6): 695-700.
- [17] Anton A Kiss, Hans Pragt, Cornald van Strien. Overcoming equilibrium limitations in reactive dividing-wall columns[J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2007, 24: 467-472.
- [18] Anton A Kiss, Pragt J J, van Strien C J G. Reactive dividing-wall columns-defying equilibrium restrictions[J]. Chemical Product & Process Modeling, 2009, 4(5): 1-13.
- [19] 彭珂, 胡本源, 王克峰. 隔壁萃取精馏塔分离戊烷混合物的模拟研究[J]. 现代化工, 2020, 40(10): 221-225.
- [20] 王永威, 张雷, 张焯. 反应精馏隔壁塔合成氯乙酸甲酯的研究[J]. 现代化工, 2020, 40(4): 222-225.
- [21] 李杨. 重整 C<sub>9</sub> 中偏三甲苯分离过程模拟研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012. ■

(上接第 228 页)