

浆态床渣油加氢裂化石脑油加氢生产重整原料工艺研究

徐大海*, 陈琳, 梁忻睿, 代萌, 牛世坤
(中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁大连116045)

摘要:分析了浆态床渣油加氢裂化石脑油馏分(以下简称浆态床石脑油)的主要性质,并开展了浆态床石脑油加氢生产重整原料的工艺试验研究。结果表明,浆态床石脑油可以在反应压力3.5~5.0 MPa、反应温度320~325℃、氢油体积比150、体积空速1.5~2.0 h⁻¹的工艺条件下,或在现有重整预加氢装置掺炼比不大于15%的情况下生产合格的重整装置进料,可以作为催化重整装置原料的补充来源之一。

关键词:浆态床石脑油;加氢;重整原料;工艺研究

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)01-0227-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.041

Study on process for production of reforming feedstock from naphtha of residue hydrocracking slurry bed

XU Da-hai*, CHEN Lin, LIANG Xin-rui, DAI Meng, NIU Shi-kun

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

Abstract: Main properties of naphtha distillate from residue hydrocracking slurry bed (hereinafter referred to as slurry bed naphtha) are analyzed, and the experimental study is carried out on the process of producing reforming feedstock from slurry bed naphtha. The results show that the qualified feedstock for reforming unit can be produced from slurry bed naphtha under the conditions that reaction pressure is 3.5~5.0 MPa, reaction temperature is 320~325℃, the volume ratio of hydrogen to oil is 150, and volume space velocity is 1.5~2.0 h⁻¹, or under the situation that the mixing ratio of existing reforming pre-hydrogenation unit is less than 15%. It can be used as one of the supplementary sources of raw materials for catalytic reforming unit.

Key words: naphtha from residue hydrocracking slurry bed; hydrogenation; catalytic reforming; process study

石化行业在“双碳”目标下,市场对化石燃料需求量逐渐放缓并趋于平衡,新能源市场份额逐年提高,炼油行业面临较大压力。因此,提高炼油行业利润成为企业需要考虑的重要问题,其中加工低价劣质原油成为重要手段之一。浆态床渣油加氢裂化技术由于可以处理高金属、高残炭和高黏度的稠油渣油,具有原料油适应性较强、重油转化率高、运行周期较长等优点^[1-3],近年来得到快速的推广和应用^[4]。劣质减压渣油经过浆态床加氢裂化装置处理后,可以得到石脑油馏分、柴油馏分和蜡油馏分等^[5]。但各馏分杂质含量均比较高,需要进一步加工处理。其中,浆态床加氢装置的石脑油馏分收率可达到15%~25%^[6]。据报道,近年来我国已先后建成投产3套大型浆态床渣油加氢工业装置,且后

续还将陆续新建更多浆态床渣油加氢装置^[7-8]。现阶段,我国炼油企业正处于“油转化”和“油转特”的关键时期,合理利用好这部分石脑油馏分,可以有效促进“减油增化”,具有良好的社会效益和经济效益。

本文中对浆态床石脑油馏分的性质进行了详细分析,并开展了加氢生产催化重整装置原料的工艺考察试验,为浆态床石脑油馏分的后续利用提供理论依据。

1 浆态床石脑油性质

对取自某浆态床渣油加氢工业装置的石脑油性质进行分析,性质见表1。

由表1分析结果可见,浆态床石脑油芳烃潜质

收稿日期:2023-03-30;修回日期:2023-11-06

基金项目:中国石油化工股份有限公司合同项目(122020)

作者简介:徐大海(1979-),男,学士,研究员,从事馏分油加氢处理工艺研发及技术推广工作,通讯联系人,0411-39699448, xudahai.fshy@sinopec.com。

表 1 石脑油性质对比

项目	浆态床 石脑油	项目	浆态床 石脑油
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.745	PONA 组成/%	
硫含量/(μg·g ⁻¹)	526	链烷烃	58.3
氮含量/(μg·g ⁻¹)	550	烯烃	5.3
有机氮含量/(μg·g ⁻¹)	91	环烷烃	21.8
馏程(ASTM-D86)/℃		芳烃	14.6
IBP/10%	78/105	芳烃潜质量分数/%	34.7
30%/50%	115/126		
70%/90%	141/160		
FBP	168/177		

量分数为 34.7%,氮含量极高,达到 550 μg/g,实现深度加氢脱氮是其能否作为重整装置原料的关键。为此,对浆态床石脑油中氮化物的类型进行详细分析,结果表明其中绝大部分为无机氮化物 NH₃,有机氮化物仅为 91 μg/g,仅占氮化物总量的 16.5%。这极大地降低了其深度加氢脱氮的难度,预计可以在较缓和的工艺条件下,通过加氢精制的方法生产合格的催化重整装置原料。

2 实验

2.1 试验装置和氢气

试验在中石化(大连)石油化工研究院有限公司的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。试验用氢气为经过高压加氢脱氧及脱水净化处理后的电解氢气,氢气体积分数大于 99.9%,氧体积含量小于 5 μL/L。

原料油由原料缓冲罐经原料泵增压后与混合氢气混合,进入加氢反应器,经加热炉瓦升温到指定反应温度,进行加氢反应。反应器出口物流经冷却降温进入高压分离器,气相作为循环氢循环使用,液相进入汽提分馏系统,塔底得到加氢精制石脑油产品。

2.2 催化剂

为保证实现深度加氢脱硫和加氢脱氮的要求,本次试验采用 Mo-Ni 系轻质馏分油加氢催化剂 FH-40A。该催化剂为 FRIPP 开发的高活性加氢精制催化剂,具有加氢性能好、稳定性高等优点,已广泛应用于各类石脑油和航煤加氢工业装置,较好地满足了不同炼化企业的生产需要。催化剂的物理化学性质见表 2。

表 2 催化剂物理化学性质

催化剂	FH-40A	分析方法
活性金属	Mo-Ni	Q/SH 361 925
物理性质		
孔体积/(mL·g ⁻¹)	≥0.40	Q/SH 361 913
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≥200	GB/T 5816
形状	三叶草	目测
直径/mm	1.5~2.5	Q/SH 361 933
长度/mm	2~8	Q/SH 361 933
耐压强度/(N·cm ⁻¹)	≥150	Q/SH 361 932

2.3 试验结果及讨论

由表 1 分析结果可见,浆态床石脑油馏分的芳烃潜质量分数为 34.7%,但硫、氮等杂质含量均较高,必须通过加工处理后,精制石脑油才能作为催化重整装置的原料。要实现深度加氢脱氮需要较高的反应压力,因此本次试验设定反应压力为 5.0 MPa,其他工艺条件根据同类石脑油加氢工业装置的实际工况,确定为:氢油体积比 150,体积空速 2.0 h⁻¹,反应温度 310~320℃。试验结果见表 3。

表 3 工艺试验结果

项目	加氢精制油	加氢精制油	加氢精制油
工艺条件			
反应压力/MPa		5.0	
体积空速/h ⁻¹		2.0	
氢油体积比		150	
反应温度/℃	310	315	320
油品性质			
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.743	0.743	0.743
硫含量/(μg·g ⁻¹)	2.4	1.5	<0.5
氮含量/(μg·g ⁻¹)	2.0	0.7	<0.5
馏程范围/℃	79~177	77~176	77~177
PIONA/%			
环烷烃	24.68	24.96	25.46
链烷烃	60.70	60.46	60.05
正构	30.10	29.98	29.38
异构	30.60	30.48	30.43
烯烃	0.42	0.15	0.11
芳烃	14.20	14.43	14.38

由表 3 试验结果可见,加氢处理表 1 中的浆态床石脑油馏分,在反应压力 5.0 MPa、体积空速 2.0 h⁻¹、氢油体积比 150 的条件下,随着反应温度的不断升高,精制石脑油的硫含量和氮含量不断降低,当反应温度提高至 320℃时,硫、氮含量均可以满足小于 0.5 μg/g,可以满足作为重整装置进料的要求。

此外,由于石脑油加氢精制工业装置的设计压力通常在 2.0~4.0 MPa,考察了降低反应压力后的

加氢脱硫和加氢脱氮情况。将工艺试验条件设定为:反应温度 325℃, 体积空速 1.5 h⁻¹, 氢油体积比 150, 降低反应压力至 3.0~3.5 MPa。试验结果见表 4。

表 4 工艺试验结果

原料油	加氢精制油	加氢精制油
工艺条件		
体积空速/h ⁻¹		1.5
氢油体积比		150
反应温度/℃		325
反应压力/MPa	3	3.5
油品性质		
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.743	0.743
硫含量/(μg·g ⁻¹)	1.0	<0.5
氮含量/(μg·g ⁻¹)	2.2	<0.5
馏程范围/℃	78~177	77~176
PIONA/%		
环烷烃	24.50	24.52
链烷烃	61.41	61.62
正构	30.96	31.18
异构	30.45	30.44
烯烃	0.12	0.11
芳烃	13.97	13.75

由表 4 试验结果可见,加氢处理表 1 中的浆态床石脑油馏分,将体积空速降至 1.5 h⁻¹,在反应温度 325℃,氢油体积比 150 的条件下,当反应压力为 3.0 MPa 时,精制石脑油的硫含量和氮含量分别为 1.0 μg/g 和 2.2 μg/g,当反应压力提高至 3.5 MPa 时,精制石脑油的硫含量和氮含量降至 0.5 μg/g 以下,可以满足催化重整装置进料的要求。

此外,采用目前重整预加氢装置典型的操作条件,对浆态床石脑油的最佳掺炼比例进行了考察试验。分别以典型的直馏石脑油掺炼 5%、10% 和 15% 浆态床石脑油的混合油为原料,在反应压力 2.5 MPa、体积空速 6.0 h⁻¹、反应温度 285℃、氢油体积比 100 条件下进行加氢试验。试验结果见表 5。

表 5 最佳掺炼比例试验结果

掺炼比例	5%	10%	15%
工艺条件			
反应压力/MPa		2.5	
反应温度/℃		285	
氢油体积比		100	
体积空速/h ⁻¹		6.0	
油品性质			
	精制油	精制油	精制油
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.723	0.723	0.724
馏程范围/℃	51~175	50~176	48~176
硫/(μg·g ⁻¹)	<0.5	<0.5	1.2
氮/(μg·g ⁻¹)	<0.5	<0.5	0.8
溴价/[g·(100 g) ⁻¹]	0.07	0.08	0.10

由表 5 试验结果可见,在常规重整预加氢装置操作工况下,分别掺炼 5% 和 10% 比例的浆态床石脑油时,精制石脑油硫、氮含量均可以满足小于 0.5 μg/g 的进料要求,当掺炼比例提高到 15% 时,精制石脑油硫、氮含量分别达到 1.2 μg/g 和 0.8 μg/g,无法满足重整装置对进料的要求。因此,建议现有低压重整预加氢装置掺炼浆态床石脑油时,掺炼比例不宜超过 15%。此外,由于浆态床石脑油氮含量很高,掺炼加工时应注意铵盐结晶问题,避免对装置正常生产造成不利影响。

3 小结

(1) 浆态床石脑油的硫、氮等杂质含量均较高,特别是氮含量高达 550 μg/g,但其中的有机氮化物仅为 91 μg/g,仅占氮化物总量的 16.5%,可以通过加氢精制的方法进行脱除,满足催化重整装置进料的要求。

(2) 单独加工浆态床石脑油时,在反应压力 5.0 MPa、反应温度 320℃、氢油体积比 150、体积空速 2.0 h⁻¹ 的工艺条件下,精制石脑油硫、氮含量均可以满足小于 0.5 μg/g 的催化重整装置进料要求;当反应压力降至 3.5 MPa 时,将体积空速降至 1.5 h⁻¹,反应温度提高到 325℃,精制石脑油硫、氮含量也可以满足催化重整装置进料的要求。

(3) 如果在现有低压重整预加氢装置进行掺炼加工时,为保证精制油稳定满足重整进料要求,建议掺炼比例不宜超过 15%。此外,由于浆态床石脑油氮含量很高,单独加工或掺炼加工时均应注意铵盐结晶问题,避免对装置正常生产造成不利影响。

参考文献

- [1] 张庆军,刘文洁,王鑫,等.国外渣油加氢技术研究进展[J].化工进展,2015,34(8):2988-3002.
- [2] 邵志才.浆态床渣油加氢技术现状与展望[J].石油炼制与化工,2022,53(11):17-23.
- [3] 许可,侯焕娣,董明,等.浆态床渣油加氢催化剂研究进展[J].现代化工,2017,37(5):55-58.
- [4] 李浩,范传宏,刘凯祥.渣油加氢工艺及工程技术探讨[J].石油炼制与化工,2012,43(6):31-39.
- [5] 陶梦莹,侯焕娣,董明,等.浆态床加氢技术的研究进展[J].现代化工,2015,35(5):34-39.
- [6] 倪术荣,徐伟池,吴显军,等.浆态床加氢裂化工艺技术进展[J].炼油与化工,2018,29(6):1-3.
- [7] 吴青.悬浮床加氢裂化-劣质重油直接深度高效转化技术[J].炼油技术与工程,2014,44(2):1-9.
- [8] 刘元东,郜亮,温朗友.浆态床重油改质技术新进展[J].化工进展,2010,29(9):1589-1596.■