

催化汽油选择性加氢脱硫技术 OCT-MD 的工业应用研究

庞少伟, 傅士钊, 李 栋

(山东东明石化集团有限公司, 山东 东明 274500)

摘要: 分析了 OCT-MD 技术工业应用中出现的辛烷值损失大的原因, 研究了预分馏过程烯烃、硫化物在轻重馏分的分布规律, 提出了降低辛烷值损失的措施, 确定了适宜的加氢反应温度为 285 ~ 290℃, 并根据工业装置运行数据对加氢催化剂的选择性进行了评价。

关键词: 汽油; 加氢脱硫; 辛烷值; 模拟; 选择性

中图分类号: O643.38; TQ113.264.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)01-0071-04

Industrial application of gasoline catalytic selective hydrosulfurization technology

PANG Shao-wei, FU Shi-zhao, LI Dong

(Shandong Dongming Petrochemical Group Ltd., Dongming 274500, China)

Abstract: The causes of large octane loss in industrial application of OCT-MD technology are analyzed, the distribution of olefins and sulfur compounds in the light and heavy fractions in pre-fractionation process is studied, the measures to reduce the loss of octane number are proposed, the appropriate hydrogen reaction temperature of 285 ~ 290℃ is determined, the hydrogenation catalyst's selectivity is evaluated based on the operational data of industrial equipment.

Key words: gasoline; hydrosulfurization; octane number; simulation; selectivity

随着 GB17930—2006《车用汽油》标准的实施, 国内众多炼厂采用以 S-zorb 工艺为代表的非临氢脱硫技术或以 Prim-G、OCT 工艺为代表的临氢脱硫技术实现了汽油产品质量升级^[1-3]。2009 年 8 月, 山东东明石化集团有限公司(以下简称东明石化)采取中国石化抚顺石油化工研究院(以下简称抚顺石化院)开发的 OCT-MD 技术, 新建了 1 套产能 100 万 t/a 催化汽油选择性加氢装置, 2010 年 5 月下旬装置以 50% 负荷开工, 试生产期间出现了辛烷值损失偏大的现象——脱硫率为 95% 时成品汽油的辛烷值平均损失 3.5 个单位。由于 FCC 汽油中含有大量的提供汽油辛烷值的烯烃, 质量分数为 30% ~ 40%, 在临氢的条件下脱硫, 会发生烯烃饱和反应, 导致汽油辛烷值的损失。为此, 优化催化汽油选择性加氢脱硫装置的操作参数, 研究烯烃饱和与脱硫效率的影响因素, 降低成品汽油辛烷值损失, 对 OCT-MD 装置经济运行有重大意义。

1 技术特点

OCT-MD 技术是抚顺石化院在 OCT-M 工艺的基础上开发的催化汽油深度脱硫技术。OCT-MD 工艺与 OCT-M 工艺的区别在于 OCT-MD 工艺将汽油脱硫过程进行了前移, 即催化汽油先经脱硫醇,

将汽油的低沸点硫醇转化为高沸点的二硫化物, 再选择适宜的切割温度进行预分馏, 将大部分的硫化物转移到重汽油馏分(HCN), 将 HCN 依次进行加氢脱硫、汽提、脱硫醇处理, 与预分馏得到的轻汽油馏分(LCN)调和出装置, 得到低硫、低烯烃含量的高辛烷值车用汽油组分或产品。

2 工业应用

2.1 装置简介

东明石化 OCT-MD 装置包括 4 个单元: 原料预分馏单元、加氢单元、循环氢脱硫单元、纤维膜脱硫醇单元。

(1) 预分馏单元。选择适宜的切割点温度, 经分馏塔将脱臭催化汽油切割为轻馏分(LCN)和重馏分(HCN)。OCT-MD 技术优化的 LCN 和 HCN 切割温度设计为 90℃ 左右。

(2) 加氢单元。采用 FGH-21/FGH-31 催化剂体系, 在较缓和的工艺条件下, 对硫含量较高的 HCN 进行选择性的加氢处理, 将硫含量降低至所要求的水平。

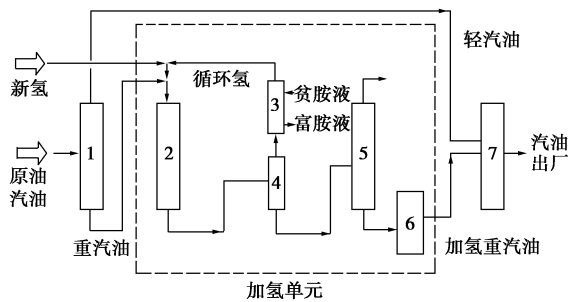
(3) 循环氢脱硫单元。利用 MDEA 胺液脱除循环氢中的 H₂S, 控制循环氢中 H₂S 质量浓度 ≤ 100 mg/L, 以减少加氢处理后硫醇的二次生成, 提高总

脱硫率,保证加氢重汽油硫醇硫含量符合指标要求。

(4)脱硫醇单元。HCN 加氢反应物先经过汽提塔脱除 H₂S,然后经过进一步脱臭,以脱除在加氢过程中 H₂S 和烯烃二次反应生成的硫醇,确保调和产品硫醇硫含量≤10 μg/g(或腐蚀合格)。

2.2 工艺流程

东明石化 OCT-MD 装置工艺流程如图 1 所示。



1—预分馏塔;2—反应器;3—胺洗塔;4—分离器;5—汽提塔;
6—无碱脱臭器;7—产品调和罐

图 1 OCT-MD 工艺流程

2.3 催化剂装填特点

东明石化 OCT-MD 装置主反应器共装 FGH-21/FGH-31 催化剂 23.70 t(31.9 m³),其中,FGH-21 催化剂 8.20 t,FGH-31 催化剂 15.50 t;FZC-100

保护剂 0.72 t,FZC-102B 保护剂 0.85 t。保护反应器设计装填 SHT-1 催化剂 7.80 t,FBN-02 鸟巢保护剂 2.30 t 和 FBN-03 鸟巢保护剂 2.20 t,实际暂未投用。

2.4 试运行数据分析

2.4.1 反应参数对脱硫效率及辛烷值损失的影响

加氢装置投用初期,由于反应温度较低,加氢装置的脱硫率和烯烃饱和率均在较低水平,成品汽油硫含量不合格。经分析认为,脱硫率和烯烃饱和率低的原因是操作条件未达到催化剂脱硫的最好活性水平。催化剂研制时,在固定床内恒温 270℃ 进行反应,催化剂的脱硫率可达到 90%^[4-5]。工业装置运行时无法控制整个反应器的温度均为 1 个恒定值,通常通过控制反应器的顶部、中部和底部温度控制加氢反应温度。由于开工时严格按照工艺设计的反应器进口温度 250℃ 控制,此时反应器出口温度为 278℃,未达到催化剂高活性的反应条件,导致反应的脱硫率较低。提高加氢反应器进口温度至 259℃,反应器底部温度达到 325℃,反应温升增大,说明反应器内加氢脱硫和烯烃饱和反应均得到加快,脱硫率和烯烃饱和率分别达到 95% 和 85%,成品硫含量达到 90 μg/g。调整前后油品质量数据见表 1。

表 1 汽油加氢装置开车初期油品质量数据

参数	硫质量分数/%					烯烃体积分数/%		烯烃	重汽油
	原料	LCN	HCN	加氢 HCN	成品	HCN	加氢 HCN	饱和率/%	脱硫率/%
调整前	0.105	0.0120	0.166	0.0600	0.035	34.87	27.11	22.3	63.90
调整后	0.085	0.0157	0.131	0.0055	0.009	26.50	3.84	85.5	95.85

提高反应温度后,由于大量烯烃饱和,重汽油研究法辛烷值损失达到了 10 个单位。烯烃饱和率与辛烷值损失关系见图 2。

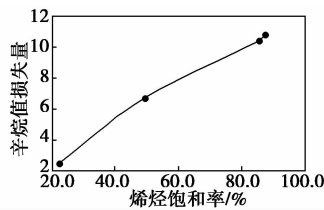
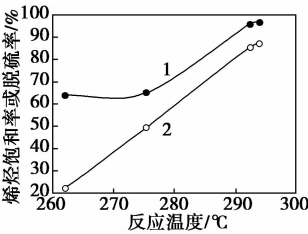


图 2 重汽油烯烃饱和率与辛烷值损失关系

提高反应温度脱硫和烯烃饱和反应速度均加快,为保证较高的脱硫率和较低的烯烃饱和率,需要选择合适的平均反应温度。调整反应温度期间,平均反应温度与烯烃饱和率、脱硫率之间的关系见

图 3。由图 3 可以看出,在 90% 的脱硫率时,平均反应温度为 286℃,此时的烯烃饱和率为 80%,为该装置的最佳操作点。



1—脱硫率;2—烯烃饱和率

图 3 反应温度与烯烃饱和及脱硫率关系

2.4.2 催化剂的选择性对脱硫效率及辛烷值损失的影响

催化裂化汽油选择性加氢脱硫要求催化剂具有

好的选择性,即高脱硫活性、低烯烃饱和活性,并以选择性因子衡量催化剂选择性的指标。选择性因子(S)定义为: $S = \log(S_p/S_f)/\log(O_p/O_f)$ 。式中, S_p 为产品硫质量分数; S_f 为原料硫质量分数; O_p 为产品烯烃质量分数; O_f 为原料烯烃质量分数^[6]。催化剂的选择性与 FCC 重汽油中的硫和烯烃的种类有一定关系。对于同种催化剂,如果 FCC 重汽油中的硫化物较难发生加氢反应,而烯烃较容易发生反应,则催化剂的选择性较差。对于同种或相近原料,催化剂的选择性越高,汽油加氢过程烯烃饱和率较低,辛烷值的损失较小。东明石化汽油加氢装置辛烷值损失较大,与催化剂的选择性有一定关系,在加氢装置调整期间催化剂的选择因子平均为 1.655,较文献[6-7]介绍的催化剂的选择性因子在 4~9 有一定差距。

表 2 调整前后及同类催化剂的选择性比较

参数	重汽油 硫质量 分数/%	加氢后 重汽油 硫质量 分数/%	重汽油 烯烃质 量分数/ %	加氢后重 汽油烯烃 质量分数/ %	选择 因子
调整前	0.100	0.035	30.45	15.44	1.55
调整后	0.131	0.004	25.53	3.25	1.69
Z 公司加氢装置 ^[8]	0.058	0.0028	19.30	13.40	8.31

2.4.3 分馏塔操作对重汽油组成的影响

催化汽油中的烯烃主要有 6~8 个碳原子的正构和异构烯烃,烯烃的种类及分布比例为己烯质量分数约占 50%,庚烯质量分数约占 40%、辛烯质量分数约占 10%^[2]。催化汽油的硫形态主要是 4~8 个碳原子的含硫化合物——硫醇硫、硫醚、噻吩、四氢噻吩、烷基噻吩、苯并噻吩。东明石化催化汽油各种硫化物的比例见表 3。

表 3 催化汽油的硫形态分布

硫种类	硫醇硫	硫醚硫	噻吩	四氢噻吩
占总硫质量分数/%	3.3	0.7	14.2	5.4
硫种类	烷基噻吩	苯并噻吩	未知硫	合计
占总硫质量分数/%	68.5	6.0	1.6	100

汽油经过分馏塔,分离为 LCN 和 HCN。LCN 主要是汽油中 C_6 以下的烷烃、含硫化合物和烯烃组分,4 个碳原子的噻吩和己烯大部分存在于 LCN 中。挥发度较小的四氢噻吩、烷基噻吩、苯并噻吩和庚烯、辛烯,富集于重汽油中。FCC、LCN、HCN 的组成数据见表 4。

表 4 FCC、LCN、HCN 的组成

项目	FCC	<90℃ LCN	>90℃ HCN
切割比例体积分数/%		48.0	52.0
密度/ $g \cdot cm^{-3}$ (GB/T1884)	0.7432	0.6792	0.7968
硫含量/ $\mu g \cdot g^{-1}$	921	247	1543
氮含量/ $\mu g \cdot g^{-1}$	58.8	15.6	93.6
硫醇硫含量 ^① / $\mu g \cdot g^{-1}$	13.6	1.1	23.1
RON 值 ^②	92.2	93.4	90.8
荧光法组成体积分数 ^③ /%			
芳烃	21.5	5.0	37.4
烯烃	36.7	47.6	23.2
烷烃	41.8	47.4	39.4
馏程/℃			
初馏点	38.0	37.4	103.0
10%	62.1	48.4	119.0
30%	79.5	53.3	129.5
50%	104.5	59.4	142.2
70%	135.7	68.3	158.0
90%	168.9	82.4	178.7
终馏点	189.8	97.9	192.4
收率/%	98.6	99.0	98.1

注:①硫醇硫含量按 GB/T 1792 标准;②RON 值按 GB/T 5487—1995 标准;③荧光法组成体积分数按 GB/T 11132 标准进行。

鉴于这种原因,加氢装置分馏部分的操作参数直接影响 HCN 中硫和烯烃含量,间接影响 FCC 汽油的脱硫率和烯烃饱和率。根据精馏操作原理,在生产装置塔盘数和进料位置固定的前提下,提高回流比,可以提高分离精度,即挥发度相对较大的噻吩和己烯向塔顶产品(LCN)富集,挥发度较小的四氢噻吩、烷基噻吩、苯并噻吩和庚烯、辛烯向塔底产品(HCN)富集。为寻找适宜的回流比,笔者应用 ASP-EN 软件模拟了不同回流比下 LCN、HCN 中硫和烯烃的分布情况,模拟输入参数及结果分别见表 5、表 6、表 7。

表 5 模拟原料组成 kg/h

汽油	噻吩	2-甲基噻吩	3-甲基噻吩	四氢噻吩
78882.4	15.2	11.3	13.7	56.2
苯并噻吩	1-己烯	1-庚烯	1-辛烯	
6.5	20031.4	16025.1	4006.3	

注:汽油中的 $C_6 \sim 8$ 烯烃均以同碳原子数的 1-正烯烃代替,由于同碳原子数的烯烃挥发度相近,可以用于模拟分馏操作的定性分析^[8]。

表6 模拟分馏塔性能参数

参数	塔盘数	$n(\text{LCN})$: $n(\text{HCN})$	进料口 塔盘	塔顶 压力/ MPa	进料 温度/ ℃	塔底 温度/ ℃	塔顶 温度/ ℃
数值	30	55:45	15	0.25	148.2	159.6	88.1

表7 不同回流比下 LCN、HCN 中硫和烯烃的分布

	kmol/h							
	1.4		1.5		2.0		3.0	
	HCN	LCN	HCN	LCN	HCN	LCN	HCN	LCN
噻吩	0.060	0.121	0.060	0.120	0.060	0.120	0.023	0.157
烷基噻吩	0.253	0.003	0.253	0.003	0.255	trace	0.255	trace
四氢噻吩	0.637	<0.001	0.637	trace	0.637	trace	0.637	trace
苯并噻吩	0.048	trace	0.048	trace	0.048	trace	0.048	trace
己烯	32.79	205.23	28.49	209.50	2.58	235.40	0.017	238.00
庚烯	84.32	78.89	91.08	72.13	122.10	41.10	137.60	25.60
辛烯	35.67	0.034	35.69	0.017	35.7	0.001	35.70	0.001

从表7模拟结果可以看出,在给定的操作条件下回流比对噻吩、己烯和庚烯在轻、重汽油的分配影响较大,对烷基噻吩、四氢噻吩、苯并噻吩和辛烯的分配影响不大。随着回流比的增加,重汽油中的总硫含量降低,烯烃含量增大。汽油加氢装置要求硫在重汽油中富集,而烯烃在轻汽油中富集。从降低重汽油中烯烃的角度,回流比越小,重汽油中烯烃含量越低。实际操作中,对于回流比的调整应在满足轻汽油硫含量和塔内液相负荷的前提下,低限操作,控制回流比在1.5~2.0。通过回流比的控制,重汽油的烯烃摩尔分数由34%降至26%。

3 结论

(1)回流比的调整应在满足塔内液相负荷的前提下,低限操作,适宜的回流比为1.5~2.0。轻、重汽油的摩尔比为55:45。

(2)提高反应温度,增加反应压力有利加氢脱硫率的提高,但烯烃饱和率也随之增高,最佳的平均反应温度为285~290℃。

(3)催化剂的选择性影响汽油加氢的辛烷值损失,该装置的催化剂选择性为1.655,低于实验室评价水平。

参考文献

- [1] 周庆水,郝振歧,王艳涛,等. OCT-M FCC 汽油汽油深度加氢脱硫技术的研究及工业应用[J]. 石油炼制与化工,2007,38(9): 28-31.
- [2] 赵乐平,周勇,段为宇,等. OCT-M 催化裂化汽油选择性加氢脱硫技术[J]. 炼油技术与工程,2004,34(2):6-8.
- [3] 周洪波,江劲松. OCT-M 加氢技术的工业应用[J]. 江西石油化工,2008,20(3):1-3.
- [4] Zhao Ruiyu, Yin Changlong, Liu Chenguang. Selective HDS catalysts for FCC gasoline with oxides from hydrotalcite like compounds as supports[J]. Preprints: Division of Petroleum Chemistry American Chemical Society,2001,46(1):30-33.
- [5] 温广明. 全馏分 FCC 汽油选择性加氢脱硫催化剂的研究[D]. 大连:大连理工大学,2000.
- [6] 习远兵,高晓冬,李明丰,等. H_2S 对催化裂化汽油选择性加氢脱硫的影响[J]. 石油炼制与化工,2009,40(8):1-4.
- [7] 王淑贵,赵乐平,庞宏. 催化汽油选择性加氢脱硫技术 OCT-MD 的工业应用[J]. 当代化工,2010,39(2):147-149.
- [8] 郝昭,张文科,熊江喜. 汽油加氢装置脱 C_5 塔工艺模拟计算及应用[J]. 石油化工设计,2009,26(1):6-9. ■

专业的元明粉在线交易平台推出

国际领先的化工领域供应链服务商上海春宇供应链管理有限公司2010年12月6日宣布正式推出其专业的整合了报价、交易和物流服务的一站式元明粉在线交易平台,该平台融合了国内各元明粉供应商的准确报价,涵盖了行业内大部分大中小型企业,是业内最全最完整的元明粉报价体系。同时,其整合在春宇自主研发的数字商务平台 www.sunivo.com 上,为采购商提供了便捷而及时的整体解决方案,以迅速应对不断增长的全球元明粉交易所产生的需求。

“选择在春宇平台(<http://www.sunivo.com>)为元明粉开辟独立的单品频道,是因为中国已经成为全球最大的元明粉生产国,而且从我们目前的交易记录中也可看出,元明粉是目前最受国际买家重视的中国化工原料之一”上海春

宇供应链管理有限公司的项目负责人对此评论说,“而由于信息的不对称,国内卖家有时因为找不到客户,或者对于国际行情不能及时了解,而错过交易机会或没有从国际交易中赚取合理的利润。而我们这个平台的建立,可以一站式地联系买卖双方,并且提供从物流到金融服务的一站式服务,为客户解决了后顾之忧。”该优势还包括客户能在30s内获取精准报价,同时,无论是春宇的供应商还是需求商,都需通过春宇的认证,因此客户可以在有保障的条件下进行自由交易。

据相关调研研究显示,中国作为全球最大的元明粉生产国家,仅在2009年出口的元明粉就达到273万t,占全球高达67%的国际交易市场份额。(王国蕊)