

汽油加氢装置在线优化操作生产国V汽油

宋 阳^{1,2}, 孙 铁^{1*}, 周长茂¹, 李晓光²

(1. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001; 2. 中国石油抚顺石化公司石油二厂, 辽宁 抚顺 113004)

摘要: 中国石油抚顺石化公司 120 万 t/a 汽油选择性加氢装置原是按照生产国IV标准设计的装置, 使用的是满足国IV汽油标准的 GARDES 工艺和系列 GARDES 催化剂。通过在线调整该装置各主要参数, 在不停工且不更换催化剂的情况下完成汽油质量调整全过程, 成功产出满足国家车用汽油国V标准的成品汽油。在线优化操作避免了装置停工换剂和技术改造所带来的经济损失, 且装置已平稳运行 1 年, 产品均达到国家最新环保法规要求并顺利出厂。

关键词: 在线操作; 加氢; 汽油

中图分类号: TE624.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0158-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.037

On-line optimization operation of gasoline hydrogenation unit to produce national standard V gasoline

SONG Yang^{1,2}, SUN Tie^{1*}, ZHOU Chang-mao¹, LI Xiao-guang²

(1. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. No. 2 Refinery, PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113004, China)

Abstract: PetroChina Fushun Petrochemical Company's 1.2 million t/a gasoline selective hydrogenation unit was designed originally in accordance with the national standard IV gasoline, which using the GARDES process and GARDES series of catalysts both meeting the national standard IV gasoline. By adjusting on-line the main parameters of this unit, the whole process of gasoline quality standard promotion has been achieved without stopping operation and replacing catalysts, and the national V gasoline has been produced successfully. On-line optimization operation can avoid economic losses due to conventional stopping operation, replacing catalysts and technological transformation. And this hydrogenation unit has been running smoothly for a year after on-line optimization, and the products meet China's latest environmental protection regulations.

Key words: on-line operation; hydrogenation; gasoline

我国将在 2018 年 1 月 1 日起执行国 V (GB 17930—2015) 车用汽油标准, 以减少汽车尾气带来的大气污染。辽宁省已从 2016 年 1 月 1 日起实施新的车用汽油国 V 标准, 要求汽油中的烯烃含量 $\leq 25\%$ (体积分数), 硫含量 $\leq 10 \mu\text{g/g}$, 并禁止人为加入含锰添加剂。中国石油下属炼油厂现有大部分汽油选择性加氢装置是基于生产国IV汽油设计施工的, 为适应环保新法规, 保证车用汽油顺利出厂销售, 确保炼厂经济效益, 需要通过对现有汽油加氢装置停工后进行技术改造以及更换催化剂等方法生产国V标准汽油。装置停工不仅影响产品汽油的生产, 而且还会对炼油厂上游装置造成生产被动, 严重影响全厂生产物料大平衡。

中国石油抚顺石化公司原设计生产国IV汽油的 120 万 t/a 汽油选择性加氢装置(以下简称汽油加氢装置), 通过在线优化操作, 继续使用生产国IV汽油的催化剂, 成功生产出满足国V标准的成品汽油, 并且装置平稳运行 1 年。避免了更换催化剂给全厂物料平衡带来影响(换剂最少需要装置停工约 25 d), 既确保了企业的经济效益, 又满足了新环保

法规, 体现着社会效益。此优化调整措施为同类装置实现汽油质量升级——生产国V汽油提供了参考^[1-19]。

1 原料

1.1 GARDES 系列催化剂简介

GARDES-01 催化剂脱除机械杂质、胶质等易结焦的物质, 延长加氢改质单元运转周期。GARDES-10 催化剂脱除原料中部分二烯烃, 同时防止胶质类杂质在预加氢催化剂、选择性加氢脱硫催化剂上结焦。GARDES-20 催化剂将 FCC 全馏分汽油中沸点较低的硫醇硫与二烯烃作用生成高沸点的硫醚而转移到重汽油中, 同时将剩余的二烯烃饱和。GARDES-30 催化剂选择性地脱除 FCC 重汽油中硫醚、噻吩及其衍生物等大分子含硫化合物, 并尽量减少烯烃损失。GARDES-40 催化剂使烯烃发生芳构化和异构化反应, 降烯烃保持辛烷值, 同时脱除剩余的硫醇、硫醚等小分子含硫化合物。

1.2 催化裂化汽油

装置原料为催化裂化汽油。催化裂化汽油性质

收稿日期: 2016-10-24; 修回日期: 2017-03-08

作者简介: 宋阳(1971-), 男, 硕士生, 工程师, 主要从事石油化工生产、技术、项目和规划管理工作; 孙铁(1964-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为过程系统优化, 通讯联系人, 024-56863389, suntie@lnpu.edu.cn。

见表1。由表1可知,生产国V汽油前后原料的硫、烯烃含量和辛烷值基本一致。催化裂化汽油中硫含量为108.8 $\mu\text{g/g}$ 和108.5 $\mu\text{g/g}$ 均达不到国V汽油质量标准(硫含量 $<10 \mu\text{g/g}$)。不经加氢脱硫,无法满足产品质量要求出厂。

表1 催化原料油组成情况

分析项目	国IV汽油	国V汽油
密度(20℃)/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	708.5	711.0
馏程/℃		
IBP	35.0	33.0
10%	45.0	46.0
50%	77.0	75.0
90%	164.0	167.0
IFP	200.0	198.0
族组成		
ϕ (烷烃)/%	56.7	56.6
ϕ (烯烃)/%	28.9	28.9
ϕ (芳烃)/%	14.4	14.5
硫含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	108.8	108.5
研究法辛烷值(RON)	91.4	91.5
二烯烃(马来酸酐法)/($\text{g}\cdot(100 \text{g})^{-1}$)	0.523	0.528
胶质/[$\text{mg}\cdot(100 \text{mL})^{-1}$]	0.9	1.0
饱和蒸汽压/kPa	73.00	73.00
砷含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	90	91

1.3 新氢

新氢性质见表2。加氢脱硫反应属于放热反应,工业加氢装置排除反应热的方法是将反应器内催化剂分设成若干床层,在床层之间注入冷态新氢来调节。加入冷氢有利于增加平衡转化率、提高反

应速度、提高催化剂稳定性和单位反应空间的效率。在正常操作状况下,预加氢反应器、选择性加氢脱硫反应器和辛烷值恢复反应器均不需要注入冷氢^[20]。

表2 新氢性质

组分	含量
$\phi(\text{H}_2)/\%$	>97
$\phi(\text{C}_1)/\%$	2.97
碳氧化物浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 50
一氧化碳浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 10
氯化物浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 1

1.4 循环氢

循环氢性质见表3。由于硫化氢的竞争吸附,会导致催化剂脱硫效率及辛烷值恢复效率的降低,严重影响产品的硫含量和装置操作的平稳性。生产国V标准汽油时,循环氢的硫化氢含量 $>80 \mu\text{g/g}$ 。加氢脱硫反应,提高氢分压有利于加氢反应的进行,加快反应速度。氢油比增加有利于提高加氢脱硫反应深度和抑制结焦前驱物脱氢缩合反应,使催化剂表面积碳量下降,维持催化剂活性,延长催化剂使用周期。

表3 循环氢性质

杂质组分	最大含量
H_2S 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 80
$x(\text{H}_2)/\%$	>85
水/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 500
胺浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 0.2
碳氧化物浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 50
一氧化碳浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 10

(上接第157页)

- [6] Mandar P B, Mihir N B, Aniruddha B P. Microbial disinfection of seawater using hydrodynamic cavitation[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 151(4): 31-38.
- [7] 葛强, 李晓红, 卢义玉, 等. 空化射流处理有机废水的机理[J]. 重庆大学学报, 2007, 30(5): 19-22.
- [8] 陈彦, 吴纯德, 李商国. 水力空化强化臭氧降解罗丹明B的初步研究[J]. 水处理技术, 2008, 34(34): 12-15.
- [9] Amrutlal L P, Parag R G. Intensified depolymerization of aqueous polyacrylamide solution using combined processes based on hydrodynamic cavitation, ozone, ultraviolet light and hydrogen peroxide[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 31: 371-382.
- [10] Tao Y, Bin X, Yi-Li L, et al. Formation of iodinated disinfection y-products during oxidation of iodide-containing waters with chlorine dioxide[J]. Water Research, 2013, 47(9): 3006-3014.
- [11] Guanghui H, David A R. Comparison of disinfection by product formation from chlorine and alternative disinfectants[J]. Water Research, 2007, 41(8): 1667-1678.
- [12] HJ 503—2009 水质挥发酚的测定4-氨基安替比林分光光度法[S].
- [13] Parag R G, Pankaj N P. Combined treatment technology based on

synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 25: 60-69.

- [14] Arati J B, Parag R G. Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using a novel combined process based on hydrodynamic cavitation, UV photolysis and ozone[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 30: 70-78.
- [15] 魏群, 高孟理, 孙三祥, 等. 水力空化降解若丹明B的试验研究[J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(4): 75-78.
- [16] 师淑婷, 晋日亚, 杨思静, 等. 多孔水力空化装置降解甲基橙研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1271-1275.
- [17] 郝晓刚, 樊彩梅. 化工原理[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 30-37.
- [18] Rashmi C, Nilsun H I, Parag R G, et al. Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 67: 103-109.
- [19] 崔崇威, 黄君礼. 二氧化氯与苯酚的单电子转移反应机理[J]. 环境化学, 2003, 22(6): 560-563.
- [20] 陈利军, 吴纯德, 张捷鑫, 等. 水力空化强 H_2O_2 氧化降解水中苯酚的研究[J]. 环境科学研究, 2006, 19(3): 67-70.
- [21] 卢义玉, 左伟芹, 李晓红. 空化水射流—双氧水处理苯酚废水的机理分析[J]. 重庆大学学报, 2008, 31(10): 1164-1173. ■

2 主要操作条件

生产国 V 汽油前后主要操作参数对比见表 4。由表 4 可知,试生产国 V 汽油后,原料量、循环量和轻重汽油切割比不变,预加氢、脱硫和辛烷值恢复反应器的出入口温度和总温升均有所提高。根据阿罗尼乌斯方程式 $k = Ae^{-Ea/RT}$ (k 为速率常数, R 为摩尔气体常量, T 为热力学温度, Ea 为表观活化能, A 为指前因子), 提高反应温度, 热力学温度 T 升高, R 为常量, Ea 为活化能, 一般可视为与温度无关的常数, 因此, 反应速率常数 k 增加, 反应速度加快。由于加氢脱硫反应是放热反应, 从化学平衡角度, 提高反应温度会减少正反应的平衡转化率, 对加氢脱硫反应不利。但是加氢脱硫反应在常规工业加氢反应温度范围内不受热力学控制, 因此提高反应温度有利于加快反应速度, 单位反应时间内增加脱硫反应深度。多年的生产实际证明, 提高反应温度是增进脱硫效果最切实可行的手段^[20]。

表 4 主要操作参数对比

项目	国 IV 汽油	国 V 汽油
预加氢反应器入口温度/°C	98.6	113.2
预加氢反应器出口温度/°C	100	115.5
预加氢反应器总温升/°C	1.4	2.3
预加氢反应器反应压力/MPa	2.2	2.2
预加氢反应进料量/(t·h ⁻¹)	105	105
脱硫反应器入口温度/°C	187.4	242.1
脱硫反应器出口温度/°C	187.1	272.6
脱硫反应器总温升/°C	-0.3	30.5
脱硫反应器反应压力/MPa	2.15	2.03
辛烷值恢复反应器入口温度/°C	267.7	341.3
辛烷值恢复反应器出口温度/°C	271	352.4
辛烷值恢复反应器总温升/°C	3.3	11.1
辛烷值恢复反应器反应压力/MPa	1.8	1.8
m (轻汽油): m (重汽油)	3.5:6.5	3.5:6.5

3 结果与讨论

3.1 生产国 V 汽油后含硫化物对比情况

催化裂化汽油经过预加氢脱硫后产品和 GARDES 脱硫工艺后产品含硫量等性质见表 5。由表 5 知, 催化裂化汽油精预加氢后, 甲硫醇、叔丁硫醇、二甲硫醚、异戊硫醇已经完全脱除。未知硫化物含量由 3.4 $\mu\text{g/g}$ 下降到 2 $\mu\text{g/g}$ 。说明在预加氢脱硫反应器内可以完全脱除小分子的硫醇、硫醚。2-甲基噻吩由 1.2 $\mu\text{g/g}$ 上升到 11.1 $\mu\text{g/g}$, 提高了 9.9 $\mu\text{g/g}$; 3-甲基噻吩由 5.8 $\mu\text{g/g}$ 上升到 10.8 $\mu\text{g/g}$,

提高了 5 $\mu\text{g/g}$; 四氢噻吩由 5.0 $\mu\text{g/g}$ 上升到 7.6 $\mu\text{g/g}$, 提高了 2.6 $\mu\text{g/g}$; 乙基噻吩由 8.0 $\mu\text{g/g}$ 上升到 13.1 $\mu\text{g/g}$, 提高了 5.1 $\mu\text{g/g}$; 2-甲基四氢噻吩由 2.96 $\mu\text{g/g}$ 上升到 5.00 $\mu\text{g/g}$, 提高了 2.04 $\mu\text{g/g}$; 2-乙基噻吩由 0 $\mu\text{g/g}$ 上升到 0.8 $\mu\text{g/g}$, 提高了 0.8 $\mu\text{g/g}$; 2-丙基噻吩由 2.3 $\mu\text{g/g}$ 上升到 3.9 $\mu\text{g/g}$, 提高了 1.6 $\mu\text{g/g}$; 丁基噻吩由 1.7 $\mu\text{g/g}$ 上升到 7.4 $\mu\text{g/g}$, 提高了 5.7 $\mu\text{g/g}$; C₈ 硫醚由 0 $\mu\text{g/g}$ 上升到 8.3 $\mu\text{g/g}$, 提高了 8.3 $\mu\text{g/g}$; 甲基-苯并噻吩由 0 $\mu\text{g/g}$ 上升到 4.0 $\mu\text{g/g}$, 提高了 4.0 $\mu\text{g/g}$; 这些大分子含硫化物的增加, 说明预加氢反应过程中, 沸点较低的小分子硫醇硫与烯烃作用生成高沸点的硫醚, 同时其他大部分硫醇等轻质硫化物转化为馏分较重的硫化物。总硫含量由 108.8 $\mu\text{g/g}$ 下降到 95.6 $\mu\text{g/g}$, 说明预加氢反应已经脱除了易反应的硫醇硫醚等硫化物。原因是含硫化物的加氢反应活性与其分子结构有密切关系。不同类型的含硫化物加氢反应活性: 硫醇 > 二硫化物 > 硫醚 > 噻吩。经 ARDES 脱硫工艺后, 成品汽油中除了噻吩硫由原料中 12.0 $\mu\text{g/g}$ 下降到 6.5 $\mu\text{g/g}$, 其他硫化物全部脱除, 总硫含量下降到 6.5 $\mu\text{g/g}$, 已经满足国 V 汽油出厂标准。说明加氢脱硫催化剂具有较好的加氢活性; 除了小部分较难反应的噻吩硫残留外, 经过 GARDES 脱硫工艺后全部脱除, 防止其进入随后的预加氢反应器中造成床层结焦^[20]。

表 5 含硫化物对比

含硫化物	原料	预加氢产品	产品汽油
未知硫化物	3.4	2	—
甲硫醇	4.5	—	—
叔丁硫醇	2.4	—	—
二甲硫醚	1.6	—	—
噻吩	12	11.9	6.5
异戊硫醇	7.1	—	—
2-甲基噻吩	1.2	11.1	—
3-甲基噻吩	5.8	10.8	—
四氢噻吩	5	7.6	—
乙基噻吩	8	13.1	—
2-甲基四氢噻吩	2.96	5	—
2-乙基噻吩	—	0.8	—
2,5-二甲基噻吩	2.9	2.9	—
2-丙基噻吩	2.3	3.9	—
丁基噻吩	1.7	7.4	—
C ₈ 硫醚	—	8.3	—
苯并噻吩	4.8	3.9	—
甲基-苯并噻吩	—	4	—
总硫含量	108.8	95.6	6.5

3.2 原料与产品汽油性质对比

原料(催化裂化汽油)与产品汽油性质见表6。由表6可知,同样是经过GARDES脱硫工艺后,生产国V汽油后产品中硫含量由国IV汽油生产时的36.4 $\mu\text{g/g}$ 下降到6.5 $\mu\text{g/g}$,烯烃由26.7%下降到20.5%,均满足国V汽油标准。辛烷值损失由0.7上升到2.0个单位,原因是生产国V汽油烯烃含量下降8.4%,生产国IV汽油只下降2.2%,生产国V汽油烯烃含量比生产国IV汽油多下降6.2%,相同碳原子数烯烃的辛烷值大于烷烃^[21]。

表6 原料与混合产品汽油性质

项目	国IV汽油	国V汽油
原料硫/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	108.8	108.8
ω (原料硫醇)/%	0.0026	0.0026
ϕ (原料烯烃)/%	28.9	28.9
原料辛烷值	91.5	91.5
产品硫含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	36.4	6.5
ω (产品硫醇)/%	0.0003	0.0002
ϕ (产品烯烃)/%	26.7	20.5
产品辛烷值	90.8	89.5
辛烷值RON损失	0.7	2.0
ϕ (烯烃降幅)/%	2.2	8.4

3.3 国V汽油生产过程中存在的问题及对策

3.3.1 稳定塔操作

生产国V汽油后,稳定塔塔顶气相负荷变大,操作困难。原因是国V汽油生产期间,反应温度升高导致反应深度增大,造成部分液相烃类发生裂解生成小分子气态烃。解决措施:提高稳定塔塔顶控制压力,降低稳定塔塔底温度,降低塔顶气相负荷。

3.3.2 能耗增加

国V汽油生产期间,反应温度的提高,反应物需要外供热量加大,造成加氢脱硫反应加热炉的瓦斯耗量上升。解决措施:进一步提高加热炉效率,保证避免露点腐蚀的前提下适当降低排烟温度和优化装置的换热流程,合理利用低温热源。

4 结论

通过提高装置预加氢反应器、脱硫反应器、辛烷值恢复反应器的出入口温度和总温升等在线调整手段,加大了脱硫反应深度,进一步降低了产品汽油中的硫含量,同时加强了烯烃饱和反应,产品汽油中烯烃含量比生产国IV汽油时下降幅度增大了6.2%,产品完全满足车用汽油国V标准。

参考文献

- [1] 石冈,范煜,鲍晓军,等.催化裂化汽油加氢改质 GARDES 技术的开发及工业试验[J].石油炼制与化工,2013,44(9):66-72.
- [2] 魏芳.0.8 Mt/a 催化汽油加氢脱硫装置的设计与运行[J].油技术与工程,2015,45(1):11-14.
- [3] 赵峰,郭贵贵,黄兴华,等. ALG 技术在 600 kt/a 催化裂化汽油加氢装置的工业应用[J].油技术与工程,2015,45(8):12-16.
- [4] 吴青,彭成华,赵晨曦,等. CDOS-FRCN 全馏分催化汽油选择加氢脱硫工艺技术的工业应用[J].山东化工,2015,45(8):122-124.
- [5] 胡媛媛,刘勇. DSO-FCC 汽油加氢脱硫技术开发与应用[J].山东化工,2012,42(16):174-176.
- [6] 花小兵. FCC 汽油加氢改质 GARDES 技术工业应用[J].油技术与工程,2015,45(10):11-14.
- [7] 刘春红,方礼理. FCC 汽油加氢脱硫催化剂研究进展[J].当代化工,2015,44(4):812-814.
- [8] 刘笑,高静洁,罗辉,等. FCC 汽油加氢脱硫反应过程及其催化剂研究进展[J].当代化工,2011,40(3):276-280.
- [9] 张圣鹏,徐永强,吕恩静,等. FCC 汽油选择性加氢硫转移催化剂的实验研究[J].石油学报:石油加工,2015,31(1):18-24.
- [10] 陈鑫,吴新辉,于向真. FCC 汽油选择性加氢脱硫技术的首次工业应用[J].工业催化,2015,13(12):138-140.
- [11] 刘晓欣,王艳涛,赵乐平,等. FCC 汽油选择性加氢脱硫降烯烃工艺技术的工业应用[J].石油炼制与化工,2006,37(8):44-48.
- [12] 鲁旭,兰玲,赵秦峰,等. FCC 汽油预加氢对生产满足国IV排放标准汽油切割方案的影响[J].石油炼制与化工,2015,46(10):34-38.
- [13] 蒋锋,董喜恩,齐邦峰,等. FCC 汽油中硫醇硫分布及脱除的研究[J].当代化工,2010,39(10):493-496.
- [14] 山红红,李春义,赵博艺,等. FCC 汽油中硫分布和催化脱硫研究[J].石油大学学报:自然科学版,2001,25(6):78-80.
- [15] 许长辉. GARDES 技术在汽油加氢脱硫装置的工业应用[J].石油炼制与化工,2015,46(1):62-67.
- [16] 向永生,黄金刚,石冈,等. GARDES 工艺在 FCC 汽油加氢装置的工业应用[J].工业催化,2015,23(2):131-135.
- [17] 吴杰,张忠东,李艳啥,等. GARDES 技术在大庆石化 130 万吨/年汽油加氢改质装置的工业应用[J].化工进展,2014,33(9):2506-2509.
- [18] 向永生,王玉兴,崔彦君,等. GARDES 系列加氢催化剂在催化裂化汽油加氢补充脱硫装置的工业应用[J].石化技术与应用,2015,33(1):50-53.
- [19] 郁兰锋. GDS 催化剂在汽油加氢装置的应用[J].炼油与化工,2014,25(4):12-14.
- [20] 李大东. 加氢处理工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2004:93-1063.
- [21] 林世雄,徐春明,杨朝和. 石油炼制工程[M].北京:石油工业出版社,2010:99-113. ■