

浅析石油炼制中的加氢技术问题

曹鑫杰（中海石油宁波大榭石化有限公司，浙江 宁波 315812）

摘要：随着原油重质化、劣质化程度逐年加剧，以及炼油结构转型升级和环保法规的日益严格，渣油高效深度转化一直是炼油行业研究热点。重油加工主要有脱碳和加氢两种技术路线。脱碳技术以延迟焦化和溶剂脱沥青为代表，由于高硫石油焦出路难问题，延迟焦化在现有炼油厂中的应用份额逐年降低；溶剂脱沥青因其高能耗等缺点，在现有炼油厂中难以大规模应用。因此，炼油厂的首要选择为清洁环保的加氢技术。当前较为成熟的渣油加氢技术主要为固定床、沸腾床和浆态床加氢工艺。相比于固定床加氢，沸腾床工艺在渣油轻质化方面具有显著的优势，其催化剂可在线置换、利用率高，装置运转周期长、操作灵活，可以满足装置大型化和长周期运行的要求，在现有炼化转型过程中具有举足轻重的作用。

关键词：加氢处理；加氢裂化组合工艺；操作条件；优化方法

0 引言

在世界炼油厂的发展中，原油加工是最重要的：1990 年代，原油加工中的硫和重金属含量大幅增加，直接影响到生态环境的可持续发展。在这方面，我们继续加强《环境保护法》的严格性，注重优化清洁燃料中的炼油厂和生产过程中的环境保护。充分落实炼油厂的绿色建设近年来，环境保护和节能效益显而易见，特别是在柴油机方面，排放污染管理也很重要。对制成品油的需求日益增长，不能再仅仅依靠原始加工来满足其需求，人们认为氢的裂解工艺很重要，其加工设备和建筑技术十分先进，能够满足芳香族原料和乙烯的需求，而且正在逐步发展。

1 原理介绍

柴油加氢的原理和方式，是在加氢反应器内装填催化剂，通过柴油与氢气反应，发生脱硫、脱氮、芳烃饱和等反应。然后用分馏冷却的方式进行降低凝固，最后经过一系列处理后，产出清洁程度比较好、比较高的柴油产品。在生产中利用加氢催化技术，主要是在催化剂结构上带有孔，有合适的孔容，在腐蚀性上也有比较强的功能，机械性能较为适应。在一些平和、适当的环境下，含有硫化合物的柴油加氢脱硫后会有更加明显地表现。碳硫键发生裂开后，与硫硫键发生断键，接着让发生反应后的全部分子碎片与氢气相结合，然后达到想要的目的——脱硫，从而使得产出的品种越来越环保。在此同时，也要了解清洁柴油的概念。清洁柴油的提出是与生态环境息息相关的。国家为了体现经济水平对石化能源的应用比较多，在生产过程中带来了一些物质上的危害，阻碍了环境。为了降低污染物对自然环境的伤害，我国在 2002 年正式发出通知，从各个方面普及清洁柴油的使用。使用清洁柴油的目的就是降低柴油中的硫化物含量，减低向大气中排放含硫污染物。不仅是我国重视到了清洁柴油的重要性，在很多发达国家已经开始对清洁柴油进行严格控制，在一些程度上我国清洁柴油

的应用整体发展情况尚未达到西方国家的水平。超低硫清洁类的柴油进一步的研发，让柴油的产品质量提高一个档次已经成为现如今最受研究者探讨的话题和研究对象。以柴油加氢技术这个点作为研究对象，来更好地保障在生产过程中成本得到控制，清洁柴油能够实现更大量地生产，工艺技术也有更好地改善。

2 加氢技术应用的优势

目前，氢是炼油中的一种先进处理技术，其合理利用不仅可以产生良好的经济效益，而且可以减少能源消耗和能源紧张。同时，在炼油过程中，制氢技术主要是将氢注入压力容器，并根据实际情况将温度和压力调整到适当的范围。通常，在没有特殊要求的情况下，温度必须在 400–500℃ 之间开始反应，压力贮器与催化剂反应在 0.1–0.15MPa 之间。如果温度为 500℃，压力强度可达 0.3MPa，因此试剂可产生裂解反应并改变重油，以提高使用效率，实现高产量，并在一定程度上提高炼油产品的价值。从这个角度看，氢技术在炼油方面具有很大的优势。

3 加氢技术在石油炼制中的具体应用

3.1 加氢脱硫催化剂

现阶段，在炼油中应用加氢技术存在很多问题，需要逐步改进更新工作。多级氢、低温脱硫和循环重油有三种最常用于氢技术。在温度和环境等领域对低温脱硫的要求相对较低，在低温条件下可以做到这一点，因此辛烷指数可以降低一定的损失率，从而对提高汽油产量产生一定影响。循环重油的关键在于随着反应堆温度的升高提高辛烷值。一般来说，每次气温上升 5℃，辛烷指数就会上升 5 个单位。目前这项技术的发展趋势是吸附脱硫层，合理利用分子筛和固定溶液可以满足汽油的脱硫要求。并可利用石油脱硫率分析来确定加氢技术是否符合标准，随着加氢技术的发展，烯烃饱和也可符合要求。应特别注意脱硫技术在应用中的有效性，而不是在当地。此外，在进行炼油之前，需要对石油碳氢化合

物的分布进行全面和深入的分析,以便更有效地评估石油应用的价值。

3.2 延迟焦化-固定床加氢技术

固定床焦化组合工艺的技术思想是,通过延迟焦化将大型煤焦油分子转化为小分子焦油和大分子焦炭;其次,轻油被用作在固定床中添加氢的原料,以生产石脑油和柴油等油。方法:将煤矸石泵入延迟焦化装置,进行热裂解反应,获得气体、焦炭、轻油、重油;其中重油用作循环油,轻油用作固定床的氢输入,生产石脑油和柴油等燃料油。延迟焦化-固定床加氢联合工艺的优点是将一部分重炉渣转化为轻油产品;缺点是工艺比较复杂,一部分煤泥转化为焦炭,煤泥资源没有得到充分利用。

3.3 氢脱硫的催化裂化技术

近年来汽车数量的迅速增长,加上对汽油的需求逐渐增加,引起了社会对脱硫技术的关注,并引起了社会各界对环境保护问题的关注,从而使石油市场前景暗淡在正常情况下,炼油过程中容易产生更多的残油。利用氢脱硫的催化裂化技术可以辅助使用废油,在石油资源的合理利用方面发挥重要作用。还可以更精确地控制更多的技术数据,从而对改进、调试产生相对重要的催化作用。

3.4 悬浮床-固定床加氢技术

悬浮床-固定床的特点是催化剂在悬浮床反应器的液体阶段自由悬浮,能够与材料一起逃脱,从而避免了原料滴中的污染物由于沉积和结焦而对催化剂的活性产生不利影响,并稳定了煤炭科学研究所开发了悬浮床-煤泥固定床氢技术的组合。方法:首先切断轻馏分油和重馏分油中胡桃壳的蒸馏。轻质馏分油直接(或在脱溴后)用作固定床中氢的原料;重油与催化剂、氢和循环油混合,作为悬浮床反应器的进料,高温高压加氢制取轻分馏油和重分馏油;氢裂解制取的轻质蒸馏油与煤浆油混合,泵入固定床反应器,生产石脑油和柴(主要包括催化剂、少量不反应物质和冷凝产生的焦炭等)则必须添加氢作为循环油。

3.5 微球形沸腾床渣油加氢催化剂

STRONG 沸腾床渣油加氢工艺不采用液体机械强制内外循环,流程简单,提高了设备运行的可靠性,节省了动力消耗;所开发的微球催化剂制备技术,解决了目前工业生产 0.5mm 微球难度大、粒度不集中、耐磨性能差等问题,可有效控制催化剂颗粒大小及分布,保持较高的耐磨性能,实现微球催化剂的工业化生产。根据 STRONG 沸腾床渣油加氢工艺技术和加工方案,设计开发两种类型的催化剂:脱金属催化剂和脱硫及转化催化剂。两种催化剂可以在沸腾床加氢工艺中配套使用,一反为加氢脱金属功能反应器,装填加氢活性较低的脱金属催化剂,二反为加氢脱硫及转化功能反应器,装填

高活性催化剂,进行深度加氢脱硫及转化。开发的脱金属催化剂,还可以用于沸腾床+固定床组合加氢工艺,脱除原料中大部分金属,为后面固定床渣油加氢装置提供进料或延长装置运转周期。两种微球形渣油加氢催化剂已成功应用于金陵石化 50kt/a 沸腾床加氢示范装置,催化剂表现出良好的加氢活性和耐磨性能,能够满足工业装置的使用要求。

3.6 蜡油加氢处理

蜡油加氢处理在加氢裂化装置反应过程中不具备较高的处理效率,为改善这一问题可以通过以下方式展开:在蜡油加氢处理是以混合蜡油作为原料,然后是用高压进料泵对油压进行升高,一般保证蜡油和氢元素可以进行科学的接触,从而产出相应的产品和热量。后通过高压分离和蒸汽汽提等手段,以便减少硫化物的含量。对蜡油加氢处理进行操作时,想要提高反应效率可以通过冷氢注入的方法展开,以便对反应温度进行合理的把控,确保反应展开的科学性和合理性,然后将反应物进行转化分离,最终将冷热低分油进行分馏,以此达到去硫化氢的效果。对原有所含有的硫化氢进行脱硫处理后,加氢裂化装置分馏部分通过换热、加热、汽提等手段达到分离效果,从而生产出石脑油、柴油等组分,处于塔底的尾油组分则按流程设置的差别进行循环油回炼或进入到催化裂化、乙烯等下流装置。而且,反应中所产生的热量可以通过优化换热网络等手段达到热量回收,减少能源消耗,间接保障石油生产的质量水平。

3.7 悬浮床渣油加氢技术

近年来,悬浮床油氢裂解技术迅速发展,是大型石油企业发展起来的热点,几乎没有限制原油的性质,液体产品回收率超过 90%,从而使液体捕获量比延迟焦化增加 30% 以上。悬浮床反应器采用细粉催化剂在反应器中分散悬浮,并在高温高压下对废油进行热解反应。与固定床技术和脉冲床技术相比,悬浮床的氢脆技术具有以下优点:①原油适应性强,原料中的杂质含量几乎没有限制;②反应堆的内部结构简单,没有特殊的内部成分;③废油转化率高,轻油回收率高;④工艺简单,操作灵活,残油转化率可通过流通方式调节。

4 柴油加氢技术常见问题研究

柴油加氢技术的主要目的是降低柴油的含硫量,采用高效柴油加氢技术可使产品的效果在原有基础上提高 3-5 倍。在过去 10 年中,欧洲柴油的硫含量变化了三次,从 350 $\mu\text{g/g}$ 改为 50 $\mu\text{g/g}$,然后又变化为 10 $\mu\text{g/g}$ 。对于低硫柴油的生产,柴油加氢技术主要表现为:不同的环境温度对加氢效果有很大的影响,当氢技术的环境温度可以改变以使反应温度达到适当范围时,产品的硫含量为了增加氢的差压和氢油比,该技术必须考虑到硫化氢在脱氢反应和芳烃反应中的热力学平衡。西伯利亚石油公司开发了一种超深度氢脱硫技术,用于生产含硫量小

于 $10\mu\text{g/g}$ 的产品, 该技术利用硫化物和芳烃的氢反应热力学平衡, 通常在低于 400°C 的环境温度下进行。研究表明, 碳氢化合物而且这一过程经常受到反应环境压力变化的影响, 如果环境压力很大, 转折点开始时的温度也会相应升高。此外, 多环芳烃和氮含量是柴油加氢技术最常见的两个影响因素之一, 通过在反应过程中调节温度和控制一定范围内的环境温度, 可以控制多环芳烃和氮含量。必须首先去除高温反应区的硫化物和氮化物, 以使多环芳烃达到饱和; 固体残留物和多环芳烃随后通过低温反应区被氢饱和, 从而产生接近水的白色柴油产品。

5 优化方法

5.1 对渣油加氢裂化技术不断创新, 加速工业化进程

旋流床中的氢键技术目前比较成熟, 最有效的方法之一是使用残余油。尽管已经建立了更大的应用程序, 但仍有改进的余地。该技术应不断提高催化剂的加工深度、原料适应性和使用年限, 加大研发力度, 减少催化剂的消耗, 并实现将其他技术工艺纳入电磁床和相关工艺的深度开发应用。悬浮床中的氢键技术目前是一项尖端技术, 也是一个具有广泛应用前景的全球性问题, 但需要进一步发展, 例如解决高度分散和活跃的催化剂和装置集中问题的关键办法。悬浮床技术缺乏高质量的加工原料, 反应中的许多金属、催化剂和冷凝产物一般都集中在原料中, 由未加工的基础油制成, 因此未加工基础油不能达到良好的二次加工性能, 有用因此, 中国应加快悬置床氢键技术的发展进程, 尽快完成自主技术的研究开发, 为逐步改善劣质进口原油的处理提供有效的解决办法。在炼油厂二级加工单位的原料中, 氢技术已成为提高清洁石油生产的关键技术。尽管在欧洲和美国等发达国家, 柴油质量已经达到国际先进水平, 但创新性柴油和氢技术, 特别是柴油催化剂的替代技术尚未停止。作为有效提高监测设备原料质量的一项重要措施, 使用旋床加氢技术的情况日益增多, 而悬浮床加氢技术和相关技术的应用也在逐步改进, 今后将继续扩大。

5.2 完善在柴油中的运用

柴油在中国工业发展过程中被广泛使用, 中国的环境污染也最为严重因此, 减少环境污染已成为柴油精炼的优先事项。柴油污染物减排的主要方法是使用相对合适的催化剂有效降低柴油系统的空气速度。氢催化剂由于其卓越的性能, 不同于许多催化剂选择, 在柴油精炼中起着不可替代的作用。催化剂加氢过程中需要加热, 这可以在一定程度上降低反应产物的饱和程度, 以确保成功的加氢并避免对环境的影响。

5.3 低成本柴油增加了氢添加新技术的研究和开发, 从而通过提高石油质量有效地降低了成本

脱硫在提高石油质量方面发挥着关键作用, 随着国内外脱硫能力的逐步提高, 氢脱硫技术的应用水平肯定

会提高。因此, 开发具有更高适应性、更低成本和更长运行周期的柴油发电等新技术, 必须在氢技术的发展中发挥主导作用。

6 柴油加氢技术的未来发展趋势

目前在我国柴油加氢技术已经逐步发展, 取得一些成就。但目前看, 与国际先进水平比较还有很大的进步和发展空间。我国柴油使用的市场广阔, 需求旺盛。柴油加氢生产清洁柴油的发展道路只会越来越广阔我国石油化工领域的科学技术资源雄厚。我国石油炼化技术赶超世界先进水平的动能充沛, 人才队伍的科研水平也具备强大的基础。因此, 我国的柴油加氢技术会朝着正确的方向更快发展, 更广阔的普及。

7 结束语

今后炼油厂的发展将继续对质量差的零部件进行高价值转换, 并确保该设施的长期稳定运行。中国大连石油化工研究所开发的流化床生成技术——固体利用流化床作为固定床前保护反应器, 将劣质残余油中的金属和沥青分离转化为流化床单元, 加工后的制氢油更加精确重氢油的氢含量显着增加, 并为随后的催化裂化装置提供了优质原料。新技术具有原料适应性、设备运行时间和重氢油质量等优点, 在提高现有和未来炼油厂的效率方面具有竞争优势。

参考文献:

- [1] 周钦. 催化裂化汽油加氢脱硫技术进展 [J]. 石化技术, 2019,26(12):64+84.
- [2] 阮宇红, 刘凯祥. 连续液相加氢技术最新进展及其在柴油加氢精制装置中的应用 [J]. 石油化工设计, 2019,36(04):1-5+79.
- [3] 丁都林, 孙荣阔. 炼厂加氢工艺技术的发展与展望 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2019,39(20):201-202.
- [4] 张彬. 石油化学工业炼油化工一体化技术发展探析 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2019,39(20):235-236.
- [5] 包正琪. 裂解 C_9 加氢利用技术进展 [J]. 化工管理, 2019(29):103-104.
- [6] 赵修洪, 姬锐. 煤焦油加氢反应性的研究 [J]. 化工管理, 2019(27):106-107.
- [7] 高峰, 刘忠梅, 刘德伟. 炼油加氢技术措施优化 [J]. 化工管理, 2019(24):84-85.
- [8] 王鹏翔. 馏分油液相加氢技术工业应用前景展望 [J]. 炼油技术与工程, 2019,49(08):10-13.
- [9] 陈光, 李扬, 牛世坤, 徐大海, 李士才, 丁贺. 低成本航煤加氢精制技术的研究及应用 [J]. 当代化工, 2019,48(07):1583-1586.
- [10] 吴海燕, 庞立新, 朱小平. 石油化工工艺设备现状及发展趋势分析 [J]. 中小企业管理与科技(上旬刊), 2019(07):173-174.