

炼化行业汽油加氢脱硫研究

韩祚平 燕国栋 吴俊银 (中海(石油)东营石化有限公司, 山东 东营 257200)

摘要: 根据炼化行业的天然气品质亟待提升的需求, 对目前国内、国际上常用的 FCC 汽油的脱硫技术进行了简要的分析, 然后着重阐述了中国石化研究所研制的 DSO 技术的特点、反应机理等。本文介绍了炼化行业应用 DSO 工艺生产的 150 万 t/a 的加氢法脱硫工艺。

关键词: DSO 技术; 石油炼化; 工艺

近些年, 由于我国的经济高速发展, 机动车的数量逐年增加, 相应的燃油的使用率也随之增加, 而机动车的废气污染问题也日益突出, 已经是一个不可忽略的问题, 例如: 汽车废气、植被破坏、土地荒漠化、非法焚烧、污染、有害物质等, 在复杂的物理、化学反应下, 形成了一种非常普遍的气候, 例如雾凇、酸雨、沙尘暴, 对人们的生存和身体造成了极大的危害。所以, 国际环保团体呼吁节约能源, 减少污染, 减少排放, 提高引擎的性能, 提高燃油质量, 比如低硫化、低苯、低烯烃化。

1 含硫化合物对炼油工艺的影响

1.1 含硫化合物对汽油品质的影响

各种硫化物在汽车尾气中的分布对汽车的损害是很大的, 其中包括: 对引擎的腐蚀; 对氧气传感器和汽车上的故障进行分析; 汽油中的硫化物会转变为 SO_x , 在空气中产生酸雨, 同时也会导致三元催化装置的工作效能下降, 从而影响氧气的精确度; 增加机动车废气中 HC、CO、 NO_x 等污染物的排放; 减少催化剂本身的效能。

1.2 硫化物对炼油装置影响

近几年, 随着国内原油生产和加工能力的提高, 我国的石油进口量逐年上升, 而进口的石油大多是高硫高酸, 因此, 原油中的含硫量也在逐年上升, 许多设备的含硫量都在逐年上升, 甚至超出了原来的标准, 从而造成了设备严重的硫化物侵蚀, 给设备的正常使用带来了巨大的风险。近年来, 由于硫化物的侵蚀而发生的事故和事件逐渐增多。

2 DSO 汽油加氢脱硫技术应用现状

2.1 DSO 技术特点

2006 年 8 月, 由中国石油化工研究所研制的 DSO- CDeSulfurization 和 Olefin removal) 催化汽油的加氢法脱硫工艺已在 2006 年 8 月顺利地通过了国家石油集团公司的专家组鉴定。这一技术的基本流程

是: ①在预加氢反应器中, 先将双烯烃向单一烯烃的转变, 使轻量的硫醇转变成重硫醚。催化气体随后在分馏塔内被切为轻质的柴油 (LCN) 和重型的 HCN; ②将重质气体 (HCN) 引入到加氢气系统中, 由于有选择的氢气, 在深度脱硫过程中, 可以减少烯烃的总损耗; ③生产的 LCN、HCN 经过混合后得到成品。

FCC 汽油中的高烯烃, 极易在加氢时产生饱和, 导致其辛烷损失。所以, 烟气的脱硝效果和烟尘中的 RON 损失是判断其技术水平的一个关键因素。DSO 技术具有以下特点: ①采用全馏分 FCC 汽油进行常规温度脱砷脱除, 可以避免含砷的污染, 且不会导致脱砷脱除工艺中的辛烷值的损耗; ②对脱砷后的 FCC 汽油进行预加氢, 可以显著减少轻馏分的含硫量, 从而达到调合要求 (轻质硫化物的重质化), 并在随后的加氢脱硫、加氢后加工 (二烯烃的饱和) 的操作循环 (二烯烃的饱和), 以及合适地提高汽油中高的辛烷值成分 (烯烃的异构化); ③通过切断全馏分 FCC 汽油, 可以提取符合调合条件的轻质柴油, 使多数硫在低烯烃含量高的重质汽油中得到充分利用, 从而为加氢法脱硫装置的生产提供了原料, 从而减少了辛烷值的损耗; ④通过加氢法处理重质柴油馏份, 可以除去大量的硫化物, 而降低烯烃的饱和度, 从而保证产品质量合格, 降低产品辛烷值损耗。

2.2 DSO 技术实施的必要性

炼化行业实施汽油质量升级工程, 具有多方面的必要性, 主要有: ①“十二五”时期, 中国石化面临着严峻的形势, 加快推进新阶段的产品品质提升。中国石化将在“十二五”时期进行一次新的产品品质提升。为了确保在 2014 年 1 号之前能够顺利地升级天然气, 中国石化和化学工业部门的各大石化公司按照各自的具体条件, 制定相应的改造计划, 并在此基础上进行选型、建设和投产。中国

石化公司的天然气品质提升项目与新一轮的产品品质提升相适应；②炼化行业未来提高企业竞争力的需要。该工程的实施，兼顾了未来新一轮汽油质量升级的规划，在能顺利生产国工 V 标准汽油的基础上，为以后实施国 V 标准汽油预留升级空间。

3 DSO 技术在炼化行业公司应用情况

3.1 装置概况

此设备利用中英石化研究所的催化汽油加氢气脱硫技术（DSO），其作用是使 FCC 柴油在最大程度上降低辛烷值的损耗，达到了其最近调合国 IV 和远期调合国 V 型柴油的排放标准。

3.2 装置工艺特点

①原料油的多次过滤：为了避免 FCC 汽油中的固相物质阻塞反应釜的床，采用三个滤网将颗粒大小超过 $10\mu\text{m}$ 的物料进行过滤；②建立脱砷机：由于原料油中的砷化物含量高，所以在 FCC 气体中设一个脱砷塔，以避免其毒性作用；③在原机油缓冲槽中进行氢防护：由于在合适的情况下，原料油会与氧发生氧化、聚合，从而形成含有高分子和胶状物质的物质，从而阻塞了反应器之间的空隙，从而造成反应器的反应器内的积炭，从而降低了催化剂的活性，增加了反应器的压力损失；④专用空气冷却器的防护：硫化氢、氨气和氯化氢在进行加氢脱硫时生成，在合适的环境下生成氯化氢、硫化氢等结晶物，这些结晶物存在于低温换热装置和空气冷却器的管内，造成系统压力降、流量下降、对装置造成侵蚀。所以，在含酸气体的加氢法脱硫反应产品和稳定塔顶部空气冷却器进口管路末端加入了一次除氧，从而实现了对其氯化钠溶液的溶化。

3.3 工艺流程说明

工艺流程图如下：

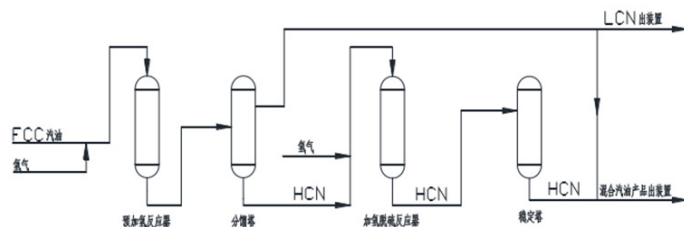


图 1 工艺流程图

3.3.1 预加氢及分馏部分

由 ARGG 厂引进的两种催化气体经过油膜过滤，再由原油聚结式干燥机进行脱水，再由两个脱砷反应器同时进行脱砷（在脱砷剂中，催化剂的砷浓度不得超过 20ppbw）。经脱砷后的催化气体经预处理后，将原料中 $10\mu\text{m}$ 以上的固相粒子送入

原油缓冲槽（设置了一个氢封闭装置，以防止其与大气发生碰撞）；从甲醇厂排出的新鲜氢通过新氢分离箱除去了其中的微粒和液滴，再通过一个新的氢压缩机将其加压到 2.9MPa（克），然后在原料油原料的进料泵用流动速率的比率下，混合氢原料油 / 氢 - 脱硫反应产物换热器，氢原料油 / 预加氢反应产物换热器，原料油原料预热器。

分馏塔顶上的油气经分馏塔顶煤气 / 热媒蒸汽蒸发器和分馏塔顶的冷冻机部分凝固后，将其输送至分馏塔顶部的回转箱。分馏塔顶端的气体冷却器对储罐顶端的气体进行降温，并将其输送至 FCC 或燃料管线，液体经过分馏塔的上端的回流，返回至分离柱顶端进行回收。分馏塔轻质汽油产品经轻汽油产品的抽油机依次流入轻汽油产品 / 热媒水换热器、轻汽油产品和轻汽油产品的水冷却器中。由分馏塔底的重沸炉泵将该塔底的重沸炉输送至分馏塔底，然后进入分馏塔的下层，作为分馏塔底的热量来源，另一路经加氢脱硫设备进行增压后，进入到加氢工艺的脱硫设备中。

3.3.2 加氢脱硫、产物分离及稳定部分

从分馏塔底经过加氢 - 脱硫原料泵提压的重质气体（HCN）与循环氢气压缩机中的循环氢气进行混合，然后通过第 1 加氢 - 脱硫原料 / 反应产品换热器和第 2 加氢脱硝原料 / 反应产物换热器进行换热。在加氢法脱硫装置中，以 GHC-11 为主体，实现了加氢法脱硫，使其在最大限度地降低了烯烃的饱和度。为了有效地抑制床层温度，在第一层和第二层间引入了氢气。在将加氢 - 脱硫反应产物的加氢 - 脱氢产物加热器中进行加热，再送入入第 - 加氢 - 脱硫原料 / 反应产物换热器，混合氢原料 - 加氢 - 脱氢反应产物 - 反应产物 - 换热器。在加氢工艺中，为防止因低温而引起的氨结晶堵塞管道和反应产物的空冷器管束，必须将脱氧水中的氨清洗干净，然后才能使用加氢工艺的空冷器。

采用加氢工艺对烟气中的气、油、水进行三个阶段的工艺进行了研究。在循环氢冷器中进行降温之后，通过循环氢脱硫塔入口分液槽将其顶端的气体再次分流，然后进入循环氢脱硫塔，与 mDEA 的溶液从循环氢脱硫塔的上侧注入，以去除 H_2S ，同时通过回收氢脱硫柱的底部排放传送装置对富胺液体进行回收。将脱硝后的烟气送入循环氢压缩机进口分液槽，将其内的氨水去除，再送入加氢站进行再利用。经过液面的调节，在加氢法脱硫反应产品的分离箱底部液面向稳定塔的进料 / 稳定塔底

油管进行传热,然后再送入稳定塔。该装置用于从重质石油中提取轻碳氢化合物和溶解的氢气。通过塔顶的稳定化空气冷却器进行降温,然后再将其送入塔顶的回流槽。通过塔顶部的煤气制冷机将罐项中的酸性气体冷却后送入 FCC。通过塔顶的回程将桶底油抽回到塔顶进行再流,在液面的控制下,将酸液与加氢法脱硫反应产品的分离槽中的酸液混合送入设备。采用缓蚀液将稳定器顶部管道内的阻垢液注射,将装置的腐蚀降到最低。

3.4 DSO 技术运行结果分析

于 2013 年 11 月 8 号 14 时,该公司在该公司 150 万 t/a 的催化汽油加氢厂生产了一批合格的产品(总硫和硫醇的硫分别为 $24\mu\text{g/g}$ 和 $7\mu\text{g/g}$),该设备的前期操作可以分成三个部分,一是提量,由 8 月份的 135t/h (72% 的负载) 提高到 11 月的 186t/h,达到 100% 负载,原料是罐区的催化提纯汽油(经过无碱脱臭);第二期从 11 月 12 日 10 时起,从 11 月 12 日起,改进 - 催和二催化器的直接加料,处理率为 100%-110%。

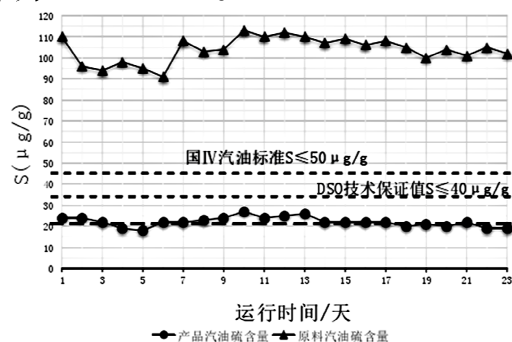


图 2 装置开工初期硫含量变化

由图 2 可知, FCC 原料的硫的含量变化范围为 $90\mu\text{g/g}$ 至 $113\mu\text{g/g}$, 而 DSO 技术处理后, 硫的浓度下降到 $17\mu\text{g/g}$ – $28\mu\text{g/g}$, 也就是最大硫浓度 $28\mu\text{g/g}$, 比 DSO 技术保障值的 $40\mu\text{g/g}$, 比国家 IV 汽油规定的 $50\mu\text{g/g}$ 以下。

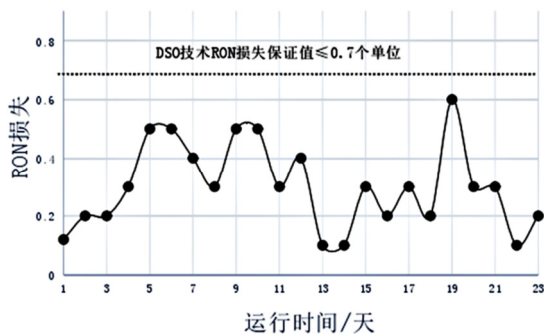


图 3 装置开工初期辛烷值损失变化

由图 3 可知, 在 0.10.6 个基点处, RON_{max} 为 0.6, 比 DSO 技术的 RON 保障数值为 0.7 个基点。

根据上述结果, 可以得出 DSO 型柴油的选择性加氢法不仅能去除柴油中的硫化物, 而且还能降低辛烷值的损耗, 从而达到了国标规定的目的。通过在石化企业生产的汽油加氢厂的应用, 证实了 DSO 技术是一种性能优良、可靠的技术, 可在汽车燃油品质提升方面得到推广应用。

4 结论

根据国内外天然气加氢法的工艺特性, 从工艺成熟度、实际运行效果评价、辛烷值损失、液收、烯烃性能、氢气消耗等方面进行比较, 并根据石化企业实际生产实际, 选用中国石化研究所研制的 DSO 工艺, 其工艺过程如下: ①在预加氢反应器中, 先将双烯烃向单一烯烃的转变, 使轻量的硫醇转变成重硫醚。催化气体随后在分馏塔内被切为轻质的柴油 (LCN) 和重型的 HCN; ②将重质气体 (HCN) 引入到加氢气系统中, 由于有选择的氢气, 在深度脱硫过程中, 可以减少烯烃的总损耗; ③生产的 LCN、HCN 经过混合后得到成品。

石化公司 150 万 t/a 的加氢法脱硫设施于 2012 年 11 月启动, 2013 年 10 月 13 日装置中交, 中交后马上投入运行, 于 2013 年 11 月 8 日 14 时, 生产出总硫含量为 $24\mu\text{g/g}$, 硫醇硫含量为 $7\mu\text{g/g}$, RON 损耗 ≤ 0.6 个单元的煤气制品: 该设备的加氢气原料可达 205t/h, 相当于额定负载 110%; 结果显示, DSO 技术在催化裂化工艺中的催化裂化技术可以使其催化裂化过程中的硫含量从 111J/g 降低到 $24\mu\text{g/g}$, 脱硫剂的脱硫率达到 80%, 设备能量消耗 14.9kg oil/t , 比设计值 15.22kg oil/t : 上述结果表明 DSO 技术在选择性加氢脱硫方面的成熟可靠性, 值得应用和推广。

参考文献:

- [1] 高伟星.FCC 汽油加氢脱硫工艺技术现状及其催化剂研究进展[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2022(06):193-195.
- [2] 李俞昊, 朱脉, 等. 催化汽油加氢脱硫工艺技术现状及节能方向研究[J]. 科技风, 2020(29):114-115.
- [3] 郭启纯.FCC 汽油加氢脱硫工艺技术研究进展[J]. 化工设计通讯, 2020(07):61-62.
- [4] 张哲坤, 等. 催化汽油加氢脱硫工艺技术现状及节能方向研究[J]. 石化技术, 2020(03):226+228.
- [5] 纪长邑. 催化汽油加氢脱硫工艺技术现状及节能方向研究[J]. 化工管理, 2020(06):51-52.
- [6] 周钦. 催化裂化汽油加氢脱硫技术进展[J]. 石化技术, 2019(12):64+84.