

基于市场需求变化的汽柴油加氢技术经济性优化策略

王 璐 (中海沥青股份有限公司, 山东 滨州 256600)

摘要: 随着越来越严格的环保规则以及新动力汽车的普及, 石油燃料工业正在经历一次巨大的和本质的变化, 对石油燃料产品的质量提出了更高的要求。中海沥青股份有限公司目前有 120 万 t/a 加氢改质装置采用的是壳牌生产的 DN-3551/Z-3723MC 催化剂, 这是一种能用于环烷基直馏柴油和焦化汽油-柴油混合物的催化剂, 并具有出色的稳定性能和较慢的失活速度, 其中精制剂催化剂失活率为每月 0.29°C, 加氢改质剂催化剂的失活率为每月 0.25°C。在提高加氢精制工艺效益的同时, 本研究结合具体事例, 对提高催化剂组合、优化加氢工艺参数、优化设备性能、优化原料买方策略及加强科技开发和创新等多个方面提出了具体的建议。在催化剂选择上, 可以通过选择更高效的催化剂、控制反应温度和压力、设置合理的氢油比、设置合适的反应时间, 以有效提高加氢反应的收率; 通过使用更好的热交换器、改进装置构造和流程、加强装置维修保养等方式, 以降低能耗; 通过建立稳定原料供应和控制体系, 优化买方价格并加强质量管理, 以降低原料采购成本, 有利于提高加氢精制工艺的经济效益, 使企业加强市场竞争力。

关键词: 市场需求; 汽柴油; 加氢技术; 经济性优化

0 引言

世界能源结构的改变和环境保护法规逐步日趋严格的现状下, 传统燃料如汽油、柴油等石油制品正在发生深刻的变革。一方面电动汽车的发展挤压着汽油、柴油的市场; 另一方面使用者对这类产品提出了更高的质量要求, 尤其是要求更低的硫含量、更低的芳烃含量以及更清洁的十六烷值等高质量的石油产品。中海沥青股份有限公司 120 万 t/a 加氢改质装置以酸性环烷基原油直接常减压柴油、焦化汽油、焦化柴油为原料生产清洁型国六柴油, 副产石脑油。公司生产的车用柴油硫含量由 $\leq 50 \mu\text{g/g}$ 提高至 $\leq 10 \mu\text{g/g}$, 芳烃含量由 $\geq 11\%$ 降至 $\leq 7\%$, 十六烷值由 ≥ 49 提高至 ≥ 51 。

1 市场需求变化对汽柴油加氢技术的影响

1.1 环保法规推动下的清洁燃料需求增长

汽柴油中硫含量的要求。环保法律法规中对汽柴油中硫含量的要求逐渐严格, 开始时中国的汽柴油中硫含量标准比较宽松, 比如国 III 汽油中硫含量允许超过 150ppm, 柴油中硫含量不允许超过 350ppm。但是随着环保的要求更高, 国家 VI 标准的制订中要求汽油和柴油的硫含量均不得高于 10ppm, 这对炼油企业而言必须要采用更为先进的汽柴油脱硫工艺对油品中硫含量进行进一步脱除。

为满足环保法规和降本增效的双重要求, 炼油企业开始探索新型的加氢脱硫技术, 如选择性加氢脱硫技术, 能较好地减少硫含量的同时保护油品中的辛烷

值和十六烷值, 在减少油品质量损耗方面影响较小^[1]。

1.2 市场消费结构变化对汽柴油品质的要求

随着汽车发动机技术的不断进步, 对汽油的品质提出更高的要求。高压缩比发动机需要更高辛烷值的汽油, 以避免爆震现象, 提高发动机的热效率和动力性能。市场上对高标号汽油(如 95 号、98 号汽油)的需求逐渐增加。为满足这一需求, 中海沥青股份有限公司 120 万 t/a 柴油加氢改质装置采用单序列串联联产技术, 包括加氢精炼单元和加氢改质单元两部分。采用壳牌公司精制催化剂 DN-3551 和柴油加氢改质催化剂 Z-3723MC; 利用我国自主研发的高含混合氢气供应技术及高温高分馏度工艺, 蒸汽加热汽提塔和重沸炉脱除分馏塔的手段。采用异构化工艺与加氢技术相结合, 将直链烷烃转化为支链烷烃, 从而提高汽油的辛烷值。同时, 消费者对汽油的清净性也越来越关注, 要求汽油中不含胶质、杂质等, 以保证发动机的正常运行和减少积碳的产生。这就需要在加氢过程中, 进一步优化精制工艺, 去除油品中的杂质和有害物质。此外, 在柴油市场, 不同的应用领域对柴油品质有差异化需求^[2-3]。在交通运输领域, 尤其是重型卡车和客车, 对柴油的十六烷值要求较高, 以保证良好的燃烧性能和动力输出。

1.3 新能源发展对汽柴油市场的冲击与挑战

近年来, 电动汽车市场呈现出迅猛的发展态势, 随着电池技术的不断进步, 电动汽车的续航里程不断增加, 充电设施也日益完善, 其市场份额逐渐扩大。

这对传统汽油市场产生了一定的冲击。一些研究机构预测,随着电动汽车的普及,未来汽油的需求量将逐渐下降。面对这一趋势,炼油企业需要重新审视汽柴油加氢技术的发展方向^[4]。一方面,要继续优化汽油加氢技术,提高汽油质量,满足高端汽油市场的需求,以应对电动汽车的竞争;另一方面,要考虑将部分产能转向生产其他高附加值产品,如化工原料等,实现产品结构的多元化。此外,生物柴油作为一种可再生的替代能源,具有环保、可再生等优点,其在柴油市场中的份额也在逐渐增加。生物柴油的主要原料为植物油、动物脂肪等,通过酯交换反应制备而成。与传统柴油相比,生物柴油的硫、氮含量极低,燃烧后排放的污染物少。虽然目前生物柴油的生产成本相对较高,但其对传统柴油市场的潜在威胁不容忽视。炼油企业在发展柴油加氢技术时,需要关注生物柴油等替代能源的发展动态,探索将传统柴油与生物柴油混合使用的技术方案,或者研发能够同时处理传统柴油和生物柴油的加氢技术,以适应市场变化^[5]。

2 汽柴油加氢技术经济性优化策略

2.1 优化催化剂体系

催化剂是汽柴油加氢技术的核心组成部分,其性能影响加氢反应的效率和产品质量。因此,优化催化剂体系是提高汽柴油加氢技术经济性的重要途径。

各基础原料及混合原料性质(表1)均统计自中海沥青股份有限公司年产120万t加氢改质装置。由表1可知,环烷基直馏柴油在加工原料中的占比在48%以上。该混合原料密度达到0.9089g/cm³。针对环烷基原油直接蒸馏得到的柴油组分,其密度显著偏高的主因在于环烷烃比例较高而直链烷烃占比不足,同时芳族化合物含量处于较低水平,因此在加氢提质过程中对芳环结构的深度氢化需求相对有限。值得注意的是,该混合进料中硫元素浓度达1218μg/g,氮元素含量为118μg/g,不饱和化合物含量通过溴价法测得18.2gBr/100g。基于这些特性,精制剂需具备优异的脱硫、脱氮活性,而芳烃饱和功能并非关键指标。然而

由于掺炼了占比达35%的焦化工艺汽柴油,要求精制剂在处理二次加工油品时需保持催化活性持久性,同时具备有效的硅吸附功能与硅容载能力。

因此,采用壳牌公司的ASCENTDN-3551催化剂作为我们的加氢精制剂,这是一种镍钼型加氢精制剂催化剂,可以应用于精制多种二次加氢汽柴油及催化柴油,具有超强稳定性,且由于其载体为大孔载体,具有优良的金属容纳量,即使硅含量相对较高,仍可保持良好的加氢脱硫及加氢脱氮性能。

2.2 优化加氢工艺条件

2.2.1 优化反应温度和压力

反应温度和压力是决定加氢反应速率和效果的重要因素,针对不同的原料油类型和加氢目标产物,需选取适宜的反应温度和压力参数。一般而言,适度提升反应温度和压力能够增强加氢反应的效率,加速产物的形成。然而,过高的温度和压力可能导致催化剂失效和设备损伤。因此,首先必须通过降低加热炉出口与入口温差,同时关闭所有精炼反应器的冷氢阀门,将精炼油的氮含量维持在8~15μg/g的水平,且对精炼催化剂温度进行控制,避免因精炼氮污染而使裂解催化剂失效。精炼反应器出口温度一般应控制在385℃以下。

2.2.2 优化氢油比

氢油比是指单位时间内送入反应器的氢气质量和原油质量和的比值。氢油比大小影响到加氢的深浅及催化剂寿命,它在一定范围内越大反应物与催化剂的接触频率提高,加氢反应速率和深度提高,但超过一定范围后增加装置负荷、浪费能源。因此,我们需要经过实际的试验和仿真模拟来确定其最佳的氢油比范围,使我们得到最佳的加氢产物和最大的经济效益。

2.2.3 提高柴油十六烷值

表2为不同类型的柴油馏分中典型的烃类十六烷值,在该表中可以看出,萘的十六烷值最低,为30~40;较长支链环烷烃十六烷值为60~85;更多支链和苯基的烷基苯类化合物的十六烷值为30~65。

表1 各基础原料及混合原料性质

原料油	单位	直馏柴油	焦化石脑油	焦化柴油	混合原料
加工比例	%	48	18	35	100
20℃密度	g/cm ³	0.9089	0.7263	0.8621	0.8570
总硫	μg/g	2754	765	1215	1218
总氮	μg/g	441	219	2329	1118
溴价	gBr/100g	1.4	60.5	33.2	18.2
95%馏程	℃	358	198	363	357

表 2 烃类十六烷值

化合物	分子式	十六烷值
萘类 (双环芳烃)		0-20
四氢萘类		10-20
十氢萘类 (双环环烷烃)		40-30
烷基苯类		30-65
带长侧链环烷烃		60-85

由此可见,由于该些油品中芳烃和多环芳烃的比例较高,所以该些油品生成的柴油十六烷值较低,但对于中海沥青环烷基直接蒸馏柴油而言,该油品含有一定量的芳烃,但也含较多的环烷烃,其十六烷值仅为40左右。

2.3 提高设备能效

2022年对加氢改质装置加热炉余热回收项目进行了改造优化,采用全新的烟气深度余热回收工艺,改造后加热炉效率提升至94.5%以上,排烟温度降低至110℃以下,降低了加热炉燃料消耗量和碳排放总量,装置生产成本降低,经济效益提升明显。

2.3.1 优化设备结构和流程

设备结构和流程的优化,有利于提高设备的运行效率和稳定性,从而降低能源消耗和设备投资。对加氢反应器的内部结构进行优化设计,提高反应物的传质和传热效率;对加氢装置的流程进行优化设计,减少不必要的能量损失和物料浪费等。

2.3.2 加强设备维护和保养

机器设备的维修与维护保养的重要意义在于保证机器设备的良好运行状态和寿命。加强对设备维护保养能及时发现、处理可能出现的设备故障或危险,避免了设备停机维修造成的损失,对设备部件定期的清扫、检测和更换易损件还能够提高设备的效率和可靠性。

2.4 加强技术研发和创新

2.4.1 加强基础理论研究

基础理论研究是推动技术研发和创新的重要基础。加强基础理论研究工作,深入了解汽柴油加氢反应的机理和规律,为技术研发和创新提供有力的理论支持。开展关于催化剂活性中心结构、催化机理、反应动力学等方面的研究工作;开展关于新型催化剂材料、新型加氢工艺等方面的研究工作等。

2.4.2 开展应用技术研究

应用技术研究是推动技术研发和创新的重要实践环节,开展应用技术研究工作,将基础理论研究成果转化为实际的生产力并推动其产业化应用进程。开展关于催化剂制备技术、催化剂再生技术等方面的研究

工作;开展关于加氢工艺优化技术、设备能效提升技术等方面的研究工作等。

2.4.3 加强产学研合作

产学研是指通过协同科研、协同生产与协同教学的一种新型科技创新驱动方式,其需要充分利用多方有利资源以开发技术、进步技术,需要我们加强协同,利用各方资源以分享互补加快科技创新速度。如组建产学研共同合作为方式以增进各方沟通合作,或者组建联合科技研发项目或者共建研发机构研发等方式以推动科学技术发展、科研创新的开展。

3 结论

综上所述,中海沥青股份有限公司120万t/a加氢改质采用DN-3551精制剂+Z-3723MC改质剂工艺路线,可以掺入环烷基直馏柴油、焦化汽油、焦化柴油等不同原料并长期稳定运行,可为炼厂创造额外收益。对催化剂系统优化、调节加氢反应过程条件、提升设备运行性能、优化原料采购方式、加强技术研究和创新,将进一步提高汽柴油加氢反应效果和汽柴油质量,从而大幅度降低能源消耗、原料成本、投资成本,使汽柴油加氢更为经济有效。

参考文献:

- [1] 张辉.0.6Mt/a 焦化汽柴油加氢装置的技术改造分析[J].石化技术,2020,27(2):8-9.
- [2] 许双辰,任亮,杨平,等.催化裂化柴油选择性加氢裂化生产高辛烷值汽油或轻质芳烃原料的RLG技术开发和应用[J].石油炼制与化工,2021,52(5):1-7.
- [3] 冷先银,李明强,何志霞,等.汽油/加氢催化生物柴油发动机的燃烧特性[J].哈尔滨工程大学学报,2020,41(8):1196-1202.
- [4] 赵书娟.催化裂化柴油加工转化过程的经济性分析[J].石油炼制与化工,2019,50(11):87-92.
- [5] 张真,张凡,云祉婷.绿氢在石化和化工行业的减碳经济性分析[J].化工进展,2024,43(6):3021-3028.

作者简介:

王璐(1991-)女,汉族,辽宁营口人,大学本科,研究方向:石油化工。