

影响 S Zorb 装置汽油辛烷值损失因素分析

刘永才, 李 佳

(中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司胜利炼油厂, 山东 淄博 255434)

摘要: 根据齐鲁分公司原 90 万 t/a S Zorb 催化汽油吸附脱硫装置首次开工以来不同工况下辛烷值损失变化情况, 分析影响汽油辛烷值损失的因素, 包括原料、反应条件、吸附剂性质的影响及循环氢纯度的影响等。结合装置运行现状, 提出进一步降低精制汽油辛烷值损失的措施。

关键词: S Zorb 催化汽油 烯烃 辛烷值 损失

doi: 10.3969/j.issn.1005-8168.2019.04.004

截至 2018 年底, 我国建成 S Zorb 催化汽油吸附脱硫装置共 35 套, 加工了超过 50% 的催化裂化汽油, 在油品质量升级过程中发挥了至关重要的作用。近年来, 随着车用汽油质量不断升级, S Zorb 装置的反应深度逐渐增加。提高脱硫率的同时也带来了辛烷值损失的增加, 而 S Zorb 装置精制汽油辛烷值过低将直接影响经济效益及全厂汽油调和。

S Zorb 装置原料为催化稳定汽油, 催化汽油辛烷值的主要贡献组分是烯烃, 而在 S Zorb 反应器中烯烃易发生加氢饱和反应生成烷烃, 从而降低了辛烷值。所以减少辛烷值损失的关键是减低脱硫反应过程中的烯烃加氢饱和反应发生的比例。

齐鲁 90 万 t/a S Zorb 装置(以下简称齐鲁 1 号 S Zorb)于 2010 年 2 月首次开工, 第一周期运行平稳, 主要以生产国 III 汽油为主, 各项指标良好。2012 年 9 月份装置首次停工检修, 开工后吸附剂活性比停工前有一定程度降低, 精制汽油的硫含量按照 50 ~ 100 mg/kg 控制, 2012 年下半年开始间断生产部分京标 V 汽油^[1]。2013 年 9 月装置扩能改造至 120 万 t/a(操作弹性 60% ~ 120%)。本文根据齐鲁 1 号 S Zorb 装置不同工况下的操作条件及辛烷值损失变化, 归纳出影响因素及规律, 有利于后建装置制定调整优化措施。

1 S Zorb 装置汽油辛烷值损失的影响因素分析

1.1 原料的影响

原料对汽油辛烷值损失的影响主要有: 精制

汽油回流量、原料组成中烯烃含量等因素。

1.1.1 精制汽油回流量的影响

当 S Zorb 装置处理负荷时, 为维持装置进料量, 首先依靠原料缓冲罐(D101)进行缓冲, 当 D101 液位过低时, 部分精制汽油返回 D101 保持液位。此时精制汽油返回反应器进行二次反应, 造成烯烃饱和和反应深度增加, 辛烷值损失增大。

齐鲁 1 号 S Zorb 装置精制汽油回流量对辛烷值损失的影响见表 1。

由表 1 可看出: 在其他操作条件及原料性质变化不大的情况下, 回流量由 15 t/h 降低至 0 t/h, 汽油辛烷值 RON 损失由 2.0 个单位降低至 0.6 个单位。

1.1.2 原料组成中烯烃含量的影响

烯烃含量高会使烯烃加氢饱和反应更剧烈, 辛烷值损失增大; 低碳数的烯烃相对于高碳数的烯烃更易加氢饱和, 而汽油组分中 C₅、C₆ 烯烃在辛烷值占据的比例最高, 则加氢饱和后辛烷值损失会更大。不同类型的烯烃中, 直链烯烃相比于支链以及环烯烃更易加氢饱和, 且生成的直链烷烃辛烷值较低, 辛烷值损失最大。

当其它操作条件不变时, 原料汽油烯烃含量对辛烷值损失影响见表 2。

收稿日期: 2019-07-17。

作者简介: 刘永才, 男, 2009 年毕业于中国石油大学(华东)化学工程与工艺专业, 工程师, 主要从事工艺管理工作。联系电话: 0533-7575030; E-mail: tt1831@126.com

表 1 精制汽油回流量对辛烷值损失的影响

项目	工况 I	工况 II	工况 III	工况 IV	工况 V
进料量/(t·h ⁻¹)	80	80	80	78	78
回流量/(t·h ⁻¹)	15	10~15	3~5	0	0
循环氢量/(m ³ ·h ⁻¹)	4 200	4 200	4 200	4 200	4 200
加热炉出口温度/℃	415~420	415~420	415~420	415~420	415~420
反应压力/MPa	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35
原料					
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	98.0	108.0	102.0	75.3	110.0
RON	91.4	91.0	91.4	91.0	91.7
产品					
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	1.57	1.06	0.20	0.38	0.21
RON	89.4	89.3	90.6	90.3	91.1
RON 损失	2.0	1.7	0.8	0.7	0.6

表 2 原料烯烃含量对辛烷值损失的影响

项目	工况 I	工况 II	工况 III	工况 IV	工况 V
原料烯烃含量(w)/%	32.2	33.9	30.0	24.6	18.7
RON 损失	1.35	1.15	1.14	1.02	0.51

由表 2 可看出: 齐鲁 1 号 S Zorb 装置原料汽油烯烃含量(w) 由 32.2% 降低至 18.7%, 辛烷值 RON 损失由 1.35 个单位降低至 0.51 个单位。

1.2 反应条件的影响

1.2.1 反应温度

烯烃加氢饱和反应是强放热反应, 从化学热力学角度分析, 提高反应温度可以抑制烯烃饱和反应。

S Zorb 装置产品脱硫率和抗爆指数损失随反应温度变化的趋势见图 1。在其它条件不变的情况下, 随着反应温度的升高, 产品的抗爆指数损失逐渐减小, 这也验证了提高温度可以抑制烯烃饱和反应的结论, 而产品脱硫率随着温度的升高先增大后减小, 脱硫率最高的温度点在 427℃。

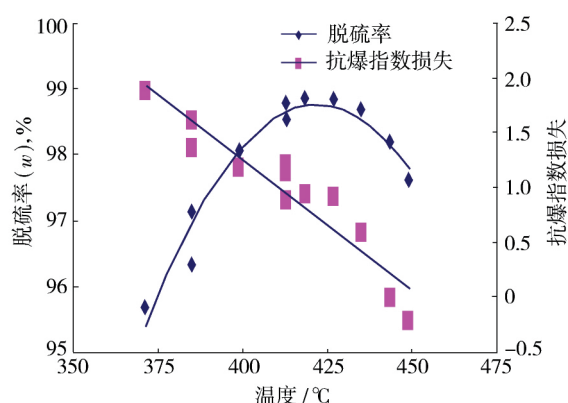


图 1 反应温度对 S Zorb 装置产品脱硫率、抗爆指数损失的影响

表 3 列出了齐鲁 1 号 S Zorb 装置开工初期,

不同工况下反应温度对辛烷值损失的影响。

表 3 反应温度对辛烷值损失影响

项目	工况 I	工况 II	工况 III	工况 IV
进料量/(t·h ⁻¹)	80.0	83.2	78.0	78.0
循环氢量/(m ³ ·h ⁻¹)	6 300	6 280	6 000	6 000
反应器温度/℃	406	417	433	435
反应压力/MPa	2.10	2.12	2.10	2.10
原料				
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	278	280	291	322
RON	90.4	91.2	91.7	92.0
产品				
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	3.3	3.5	4.5	5.0
RON	87.7	88.7	90.0	90.5
RON 损失	2.7	2.5	1.7	1.5

由表 3 可看出: 当其它操作条件及原料性质变化不大、反应器温度控制较低时(约 406℃), 汽油辛烷值 RON 损失达到 2.7 个单位(工况 I, 90.4 - 87.7 = 2.7); 当反应器温度控制在 430℃ 以上时, 汽油辛烷值 RON 损失降低至 1.5 个单位(工况 III, 91.7 - 90 = 1.7)。

1.2.2 反应压力和氢分压

烯烃加氢反应是体积减小的化合反应, 从反应动力学原理得知, 降低反应压力、氢分压都有利于降低产品辛烷值损失, 氢分压对产品硫含量、抗爆指数损失的变化见图 2。

表 4 列出了齐鲁 1 号 S Zorb 装置不同工况下反应压力对辛烷值损失的影响。

由表 4 可看出: 在处理负荷和原料硫含量大致相同条件下, 反应器压力由 2.62 MPa 降低至 2.36 MPa 时, 汽油辛烷值 RON 损失由 1.8 个单位降低至 0.7 个单位。

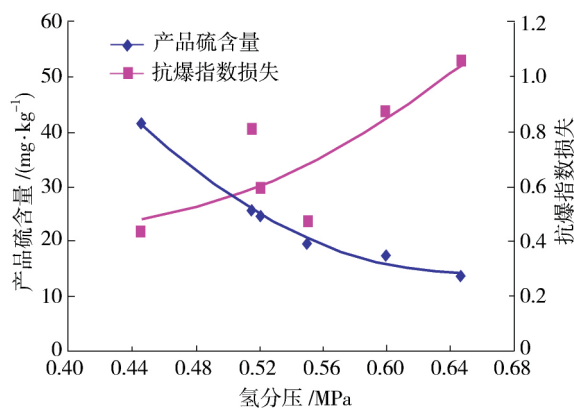


图2 产品硫含量与抗爆指数损失随着反应压力和氢分压而变化的趋势

表4 反应压力对辛烷值损失影响

项目	工况 I	工况 II	工况 III	工况 IV
进料量/(t·h ⁻¹)	82	78	78	80
循环氢量/(m ³ ·h ⁻¹)	4 500	4 400	4 400	4 300
反应器温度/℃	431	428	430	427
反应压力/MPa	2.62	2.50	2.40	2.36
原料				
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	95.6	94.0	95.5	91.6
RON	91.4	91.0	90.0	91.0
产品				
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	1.88	0.28	0.20	1.98
RON	89.6	89.4	88.8	90.3
RON 损失	1.8	1.6	1.2	0.7

1.2.3 质量空速(WHSV)的影响

质量空速是进料流率与反应器中吸附剂藏量的比值。质量空速对脱硫率和产品辛烷值损失的影响见图3。

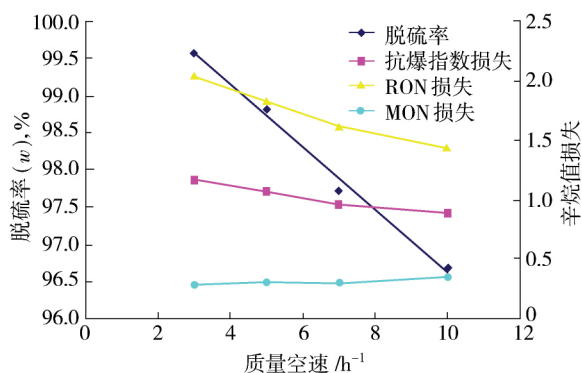


图3 质量空速对脱硫率与产品辛烷值损失的影响

在满足脱硫率的前提下,提高质量空速可以有效降低产品的辛烷值损失。齐鲁1号S Zorb装置质量空速对辛烷值损失影响的数据见表5。

由表5可知:齐鲁1号S Zorb装置高负荷运行时,进料量130 t/h,反应器藏量22~23 t,质量

空速5.5~6 h⁻¹,辛烷值RON损失较低,全月平均0.4~0.6个单位。进料负荷大幅降低后,进料量80 t/h,反应器藏量17~18 t,质量空速4.5 h⁻¹,辛烷值损失增大,全月平均0.8~1.0个单位。

表5 质量空速对辛烷值损失影响

项目	工况 I	工况 II	工况 III	工况 IV
进料量/(t·h ⁻¹)	130	130	80	80
反应器藏量/t	22	23	17	18
质量空速/h ⁻¹	5.91	5.65	4.71	4.44
原料				
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	103.0	75.0	97.0	91.3
RON	91.4	91.2	90.8	91.6
产品				
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	<3.2	<3.2	0.66	0.21
RON	91.0	90.6	90.0	90.6
RON 损失	0.4	0.6	0.8	1.0

1.3 吸附剂性质的影响

1.3.1 吸附剂硫、碳含量的影响

在保证产品硫含量合格的前提下,提高待生剂上的硫、碳含量,可以降低吸附剂的活性从而降低汽油辛烷值损失。由装置运行经验可知,待生吸附剂载硫量(w)在9%~10%时,精制汽油硫含量较稳定,即使原料硫含量短时间内升高,但由于该状态下的吸附剂脱硫能力弹性大,也不会造成精制汽油硫含量质量超标;同时辛烷值损失也较低。

1.3.2 吸附剂上失活组分Zn₂SiO₄的影响

S Zorb装置吸附剂活性组分为Ni/ZnO,其中Ni为加氢脱硫活性位,ZnO为载硫组元。在反应器吸附剂上的ZnO含量足够高时不会有NiS长期存在(NiS上的S会迅速被ZnO化学吸附);然而当ZnO大量变为失活组分Zn₂SiO₄时,吸附剂上就会长期存在NiS。NiS对烯烃的吸附能力远强于单质Ni,这些因素将会加剧烯烃加氢反应,促使辛烷值损失进一步增大^[2]。

表6列出了1号S Zorb装置不同吸附剂活性状态的运行数据及化验分析结果。

由表6可知:在其它操作条件及原料性质变化不大的情况下,吸附剂上失活组分Zn₂SiO₄含量(w)由33.4%降低至5.8%,汽油辛烷值RON损失由2.0个单位降低至1.1个单位。工况I及工况II条件下,吸附剂失活严重,脱硫率无法保证,辛烷值损失也较大。

表 6 齐鲁 1 号 S Zorb 装置不同吸附剂活性状态的运行数据及化验分析结果

项目	工况 I	工况 II	工况 III	工况 IV	工况 V	工况 VI
进料量/(t·h ⁻¹)	103	95	108	100	110	100
循环氢量/(m ³ ·h ⁻¹)	5 000	4 600	5 200	4 800	4 600	4 800
反应温度/℃	432	428	432	433	428	430
反应压力/MPa	2.60	2.60	2.61	2.63	2.60	2.63
原料						
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	446	382	466	477	391	557
RON	91.8	91.3	92.0	92.0	91.5	91.3
产品						
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	25.5	5.2	4.5	35.5	19.9	5.0
RON	89.8	89.3	90.3	90.4	90.0	90.2
吸附剂						
待生剂硫含量(ω), %	3.91	6.00	7.47	8.59	10.91	10.15
再生剂硫含量(ω), %	2.28	4.82	3.98	5.54	7.14	4.41
吸附剂 ZnSiO ₄ 含量(ω), %	33.4	30.6	16.1	12.8	8.0	5.8
RON 损失	2.0	2.0	1.7	1.6	1.5	1.1

1.4 循环氢纯度的影响

齐鲁 1 号 S Zorb 装置 2010 年开工以来使用的补充氢为管网高纯氢气,氢纯度(φ) 达到 99% 以上;循环氢纯度也维持在较高水平。2017 年 11 月引入加氢裂化净化低分气做为补充氢,循环氢纯度(φ) 由原来的 90% ~ 95% 降低至 80% ~ 85%。循环氢纯度与反应温升的变化趋势见图 4。

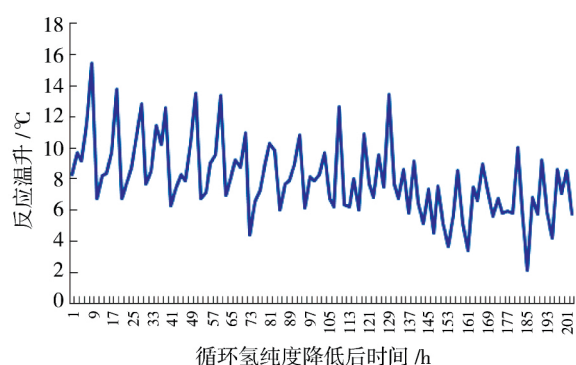


图 4 循环氢纯度降低后反应温升变化趋势

在保证精制汽油硫含量合格的前提下,降低循环氢纯度即降低了反应器氢分压,有效地抑制了烯烃加氢饱和反应,反应温升大幅降低,汽油辛烷值损失也明显变小。

齐鲁 1 号 S Zorb 装置循环氢纯度变化使汽油辛烷值损失也随之变化的情况见表 7。

表 7 循环氢纯度对辛烷值损失变化情况

项目	工况 I	工况 II	工况 III	工况 IV	工况 V
循环氢纯度(φ), %	92.7	91.6	82.7	81.7	81.4
RON 损失	0.92	0.90	0.62	0.59	0.48

由表 7 可看出:随着循环氢纯度(φ) 由 92.7% 降低至 81.4%,齐鲁 1 号 S Zorb 装置的汽

油辛烷值 RON 损失由 0.92 个单位降低至 0.48 个单位。

2 进一步降低汽油辛烷值损失的措施

综合分析汽油辛烷值损失影响因素及现阶段生产状况,齐鲁 1 号 S Zorb 装置降低汽油辛烷值损失采用的措施是:

- 1) 原料来量不足时,调整上游装置、齐鲁 150 万 t/a S Zorb 催化汽油吸附脱硫装置的原料量,尽量不打或者少打精制汽油回流(为保证装置长期安全运行进料量不宜频繁调整)。
- 2) 在保证精制汽油硫含量合格前提下,通过调整吸附剂再生操作,维持较高的吸附剂载硫、载碳量。
- 3) 观察反应器温升、反应器上部的指示温度及时调整加热炉出口温度。
- 4) 反应器压力、循环氢流量调整余地较小,维持现状。
- 5) 保证一定的新鲜吸附剂置换量,保持系统内吸附剂的活性。
- 6) 满足吸附剂循环速率达到工艺要求的情况下,继续降低吸附剂藏量,以提高质量空速。

参考文献:

- [1] 刘传勤,由惠玲. 齐鲁 S Zorb 装置吸附剂硅酸锌含量升高原因分析及对策[J]. 齐鲁石油化工 2014, 42(3): 199-203.
- [2] 史延强,徐广通. S Zorb 脱硫过程中汽油辛烷值损失原因及影响因素探讨: 2015 年中国石油炼制科技大会论文集[C]. 北京: 中国石化出版社 2015.

UPDATED DEVELOPMENT OF CONTINUOUS LIQUID-PHASE HYDROPROCESSING TECHNOLOGY AND ITS INDUSTRIAL APPLICATION IN DHT UNIT[1]

Ruan Yuhong, Liu Kaixiang (SINOPEC Engineering Incorporation, Beijing, 100101)

Abstract: The updated development of continuous liquid-phase hydroprocessing technology is introduced, and the main characteristics of the second-generation technology and its industrial application are analyzed. The main improvement in the second-generation technology focused on the development of up-flow reactor-separator and the optimization of the process flow and design of recycle oil system. The research and calculation results show that compared with the first-generation technology, the second-generation technology has simpler process flow, smaller plot plan, lower investment and higher intrinsic safety.

Key words: continuous liquid-phase hydroprocessing; second-generation technology; up-flow reactor-separator; recycle oil system; industrial application

APPLICATION OF COMBINED TECHNOLOGY OF CENTRIFUGAL FLASH AND FIBER OIL REMOVAL IN RICH AMINE TREATMENT[6]

Xue Nan (SINOPEC Engineering Incorporation, Beijing, 100101)

Abstract: The form of rich amine with hydrocarbons and oils entrained is microbubbles, easily gasified light hydrocarbons and liquid oils. Centrifugal flash technology is used to quickly separate the microbubbles and light hydrocarbons, and fiber oil removal technology is used to deeply capture and separate the liquid oil droplets. This combined technology was implemented in a 1.4 Mt/a hydrocracking unit. The light hydrocarbons and condensed oil in the rich amine were recycled, the flashing gas volume of the flash tanks in downstream solvent regeneration unit was reduced by over 95% compared with the gas volume before modification, and the desulfurization solvent loss was reduced, meeting the current economic and environmental protection requirements of the desulfurization system in inferior crude oil processing.

Key words: rich amine regeneration; centrifugal flash; fiber oil removal; hydrocarbon and oil recovery; non-thermal separation

SCHEME OF INSTALLING SIDE STRIPPER FOR HYDROGENATION FRACTIONATOR TO PRODUCE -35 # LOW POUR POINT DIESEL[9]

Wu Zhenhua (SINOPEC Tahe Refining & Chemical Co., Ltd., Aksu, Xinjiang, 842000)

Abstract: The 1.4 Mt/a gasoline and diesel mixed hydrogenation unit at SINOPEC Tahe Refining and Chemical Co. Ltd. is located in Xinjiang. In winter, the -35 # low pour point diesel was produced mainly by

mixing a certain proportion of aviation kerosene and pour point depressant components into the -10 # low pour point diesel, which not only wastes the aviation kerosene resources, but also may cause wax crystallization and precipitation during the storage and transportation, thus affecting the use of diesel products. Based on the research, the existing No. 2 hydrogenation fractionator is planned to be revamped to directly produce -35 # low pour point diesel by side line, i.e., a share of diesel components is to be extracted from the hydrogenation fractionator and sent to the newly installed low pour point diesel stripper based on the distillation range cutting experimental data, the gas phase at the top of the stripper will return to the fractionator, low pour point diesel conforming to the -35 # National V automobile diesel indicators can be produced from the bottom of the stripper, and the diesel from the bottom of the fractionator can be sold as the blending component for -10 # National V automobile diesel.

Key words: low pour point diesel oil; hydrogenation fractionator; distillation range cutting; side; stripper

ANALYSIS OF FACTORS AFFECTING OCTANE NUMBER LOSS OF GASOLINE IN S ZORB UNIT[12]

Liu Yongcai, Li Jia (SINOPEC Qilu Company, Zibo, Shandong, 255434)

Abstract: According to the change of octane number loss of gasoline in the 900 kt/a S Zorb unit at SINOPEC Qilu Company under different operating conditions since its first start-up, the factors affecting the octane number loss of gasoline are analyzed, including the influences of raw materials, reaction conditions, adsorbent properties and recycling hydrogen purity. Combining with the operation status of the unit, some measures are put forward for further reducing the octane number loss of refined gasoline.

Key words: S Zorb; FCC gasoline; olefin; octane number; loss

INVESTIGATION OF MALDISTRIBUTION OF GAS-SOLID FLOW IN FLUIDIZED BED REACTOR OF GAS PHASE POLYETHYLENE UNIT[16]

Li Xiaoxia, Wu Litao (SINOPEC Engineering Incorporation, Beijing, 100101)

Abstract: Maldistribution of gas-solid flow strongly affects the stable and safe operation of gas-solid fluidized bed reactor. In this paper, the fluidized reactor of gas phase polyethylene unit is taken as the research subject to identify and regulate the maldistribution of gas-solid flow based on the range and standard deviation of temperature in jet impact zone and stagnant zone above distribution plate. The results show that there is maldistribution of gas-solid flow in the fluidized bed reactor, and the maldistribution of gas-solid flow in the jet impact zone is more serious than that in the stagnant zone. When the condensate content of recycle