催化裂化汽油脱硫系统运行方式分析

谢海峰,花 飞,龚朝兵

(中海石油炼化有限责任公司惠州炼化分公司,广东 惠州 516086)

摘 要:通过对不同反应温度下催化裂化汽油加氢脱硫效果及运行成本的分析,认为汽油选择性加氢脱硫应维持较低的反应温度,以减少辛烷值损失,同时保持与汽油脱硫醇装置串联运行,既能确保成品汽油硫醇硫质量分数低于 $10\,\mathrm{glg}$,又能降低整个催化裂化汽油脱硫系统的运行成本,延长加氢催化剂使用寿命。

关键词: 汽油加氢 反应温度 脱硫 成本分析

中海石油炼化有限责任公司惠州炼化分公司 (简称惠州炼化分公司) 500 kt/a 汽油加氢装置采用选择性加氢脱硫工艺,以全馏分催化裂化汽油为原料,在较低压力及缓和的操作条件下实现深度加氢脱硫、并尽量保留烯烃和降低辛烷值的损失。该装置主要包括催化裂化汽油加氢反应和汽油产品汽提两个部分,采用选择性高、稳定性好的催化剂。全馏分催化裂化汽油依次通过选择加氢反应器和选择加氢脱硫反应器。加氢后的催化裂化汽油进入脱硫联合装置的汽油脱硫醇单元,采用中国石油大学(北京)开发的无碱脱臭(Ⅱ)工艺。

为了寻找最佳的运行方式,惠州炼化分公司 对催化裂化汽油脱硫、脱硫醇系统的操作条件及 运行经济性进行了对比分析。

1 汽油加氢脱硫反应温度的影响

汽油加氢装置于 2012 年 12 月 24 日一次开车成功后,催化裂化装置逐步降低尾油掺炼量,12 月 28 日停止尾油掺炼。与催化裂化汽油相比,加氢汽油硫含量显著降低,但其硫醇硫含量难以达到成品汽油要求(不大于 10 g/g),使汽油脱硫醇单元不得不与汽油加氢装置串联运行。

为考察汽油加氢装置的脱硫性能,从 2013 年 1 月 14 日开始,逐步提高选择性加氢反应温度。当脱硫反应温度由 232 °C提高到 255 °C后,加氢汽油硫醇硫质量分数降至 11 g/g、总硫质量分数降到 13 g/g,辛烷值损失 1.6 个单位。

为降低辛烷值损失,根据加氢汽油和精制汽油硫含量情况,逐步降低加氢反应温度以摸索适

宜的操作条件。影响汽油加氢装置成本变化的主要因素是新氢消耗量和燃料气耗量,其它消耗(如电耗、贫胺液、蒸汽等)变化不明显。

1.1 加氢反应温度对脱硫率及辛烷值损失的影响

汽油加氢反应温度调整期间,辛烷值损失、脱硫率变化如表 1 所示。由表 1 可知,反应温度由 255 \mathbb{C} 降至 235 \mathbb{C} ,脱硫率由 96.54% 降到 75.09%,硫醇硫脱除率从 83.21% 下降到 41.18%,辛烷值损失从 1.6 降至 0.3,辛烷值损失和硫醇硫脱除率变化幅度较脱硫率下降幅度更大。因此,在满足全厂汽油调合对加氢汽油硫含量要求的前提下,应维持较低的加氢反应温度,以降低加氢汽油的辛烷值损失。

从表 1 中数据还可看出,随着汽油加氢反应温度的降低,选择性加氢对催化裂化汽油硫醇硫的脱除能力大幅减弱。根据惠州炼化分公司催化裂化、MTBE、烷基化三套装置实际产能,为保证加氢汽油、MTBE 和烷基化油按自然比例混合后硫醇硫质量分数低于 $10\,\mathrm{g/g}$,加氢汽油硫醇硫质量分数必须控制在 $12\,\mathrm{g/g}$ 以下。对照表 1 中的反应条件,只有当加氢反应温度高于 $250\,\mathrm{C}$ 时,才能实现这一硫醇硫含量控制目标。因此,为降低辛烷值损失,在控制加氢反应温度低于 $250\,\mathrm{C}$ 时,脱硫联合装置汽油脱硫醇单元必须与汽油加氢装置串联运行。

收稿日期: 2013-04-15; 修改稿收到日期: 2013-07-10。 作者简介: 谢海峰,男,硕士研究生,工程师,2005 年毕业于中 国石油大学(华东),从事全厂物料平衡、生产计划优化、生产 管理信息系统的建设与应用工作,已公开发表论文 16 篇。 通讯联系人: 谢海峰,E-mail:xiehaifengcnooc@163.com。

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·									
反应温度 / ℃	研究法辛烷值			w(硫醇)/(ぬ・g ⁻¹)			w(总硫)/(g,• g ⁻¹)		
	催化裂化汽油	加氢汽油	RON 损失	催化裂化汽油	加氢汽油	脱除率,%	催化裂化汽油	加氢汽油	脱硫率,%
255	92. 2	90. 6	1. 6	63. 00	10. 50	83. 21	321.00	13. 00	96. 54
253	92. 3	90. 9	1. 4	62, 50	11.00	82. 54	332. 50	11. 50	95. 95
250	92. 3	91. 0	1. 3	58. 67	15. 67	79. 28	324. 33	18. 73	94. 23
249	92. 8	91.6	1. 2	67. 00	15.00	77. 59	295. 50	18. 10	93. 88
248	92. 7	91.6	1. 1	49. 00	16.00	67 . 35	296.00	16. 50	94. 43
247	93. 0	92. 1	0. 9	57. 50	18.00	68. 63	318. 50	21. 30	93. 30
246	93. 0	92. 1	0. 9	57. 00	22, 50	60. 37	329. 50	29. 60	91. 02
245	92. 9	92. 0	0. 8	61.00	23. 50	61 . 51	333. 00	32, 20	90. 33
244	92. 9	92. 1	0. 8	63. 50	23. 50	62. 93	325.00	29. 75	90. 85
243	92. 8	92. 1	0. 7	63.00	22.00	64. 48	304.00	29. 95	90. 14
242	92. 8	92. 2	0. 6	55. 00	22, 50	64. 79	305.00	32, 35	89. 40
241	92. 9	92. 4	0. 5	63.00	24.00	6 1. 90	263. 40	37. 90	85. 61
239	92. 6	92. 2	0. 4	71. 00	25. 00	59. 00	248. 30	52, 10	79. 02
236	92. 8	92. 4	0. 4	51. 00	30.00	42. 62	263. 70	55. 00	79. 14
235	92. 8	92. 5	0. 3	61.00	35. 00	41. 18	265.00	66.00	75. 09

表 1 不同反应温度下的加氢汽油辛烷值及脱硫率

1.2 反应温度对氢耗的影响

不同加氢脱硫反应温度下,处理每吨催化裂化汽油的氢耗变化如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着反应温度的降低,氢耗呈现明显下降趋势。当反应温度从 255 \mathbb{C} 下降到 235 \mathbb{C} ,氢耗(标准状态)从 31.7 m^3/t 下降到 12.5 m^3/t ,氢气消耗减少60.6%。因此,在加氢汽油硫含量满足调合要求的前提下,降低加氢反应温度可以减少装置新氢消耗,有利于降低装置的操作成本。

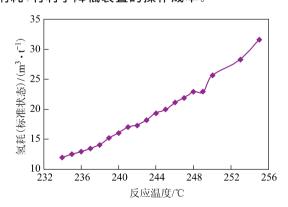


图 1 不同反应温度下的氢耗变化

1.3 反应温度对燃料气单耗的影响

在进料量为 67 t/h 的条件下,不同加氢反应 温度下装置加热炉燃料气单耗如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着加氢反应温度的降低,燃料气消 耗呈现出一个先下降后趋于稳定的变化趋势。在 250~243 ℃的温度区间内,燃料气单耗基本不变。在反应温度 240 ℃时燃料气消耗出现了波动,原因是在该时间段内,与汽油加氢装置相邻的烷基化装置出现异常情况,向燃料气管网排放了一定量的丙烷,造成燃料气热值变化、加热炉燃料气用量短时间出现波动。

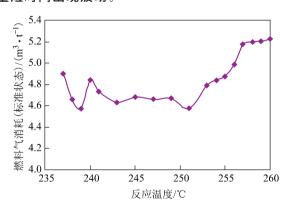


图 2 不同反应温度下的燃料气消耗变化

2 加氢装置在不同操作条件下的加工成本 变化

2.1 加氢成本变化

选取反应温度分别为 245 \mathbb{C} 和 255 \mathbb{C} 两种工况,对比分析催化裂化汽油加氢装置的物料消耗及成本变化,如表 2 所示。

由表 2 可知,当反应温度由 245 ℃提高至 255 ℃

= 2	ᄌᇊᇷᆕᄕ	应温度下相:	ナ 4/4 4/1 5/4 4元 7	1 世 本 亦 ル
বহ ∠	기기미 /비 줘 ! 💢	沙流浸 下怕:	大 イクリ ケイト ノ日 ホーヒ ノン	人以,420岁16.

项目	工况 1(245 ℃)	工况 2(255 ℃)	工况 2-工况 1	介质单价 $/(元 \cdot t^{-1})^{1)}$	价格×単耗差/(元・t ⁻¹)
氢气消耗量/(kg•t ⁻¹)	1. 37	2. 27	0.90	14 926	13. 43
循环水消耗量/(t•t ⁻¹)	6.01	6. 31	0.30	0. 21	0.06
1. 0 MPa 蒸汽消耗量/(kg • t ⁻¹)	37. 12	37. 98	0.86	257	0. 22
0.45 MPa 蒸汽消耗量/(kg·t ⁻¹)	8. 09	13. 96	5. 87	163	0. 96
燃料气消耗量/(kg • t ⁻¹)	6.05	5. 13	-0.92	5 300	-4. 88
合计					9. 79

¹⁾ 介质价格参照惠州炼化分公司内部装置成本利润测算价格。

后,每吨催化裂化汽油加氢成本增加 9.79 元。在维持标定期间催化裂化装置负荷(98%)的情况下,惠州炼化分公司每天生产催化裂化汽油 1 580 t,相当于增加成本约 1.55 万元/d。

2.2 汽油调合成本变化

反应温度提高后,精制汽油的硫含量、辛烷值降低。但若维持同样的汽油调合方案,调合汽油的辛烷值只能达到92.4(93 号汽油要求辛烷值不低于93),调合方案如表3所示。如果用适当加入辛烷值改进剂(MMT)的方式提高汽油辛烷值,则经工况2的加氢处理后,每天需消耗 MMT 0.039 t,成本为1.05 万元/d。

表 3 典型的汽油调合方案

组分	产量/	研究法	———— 调合	
组刀	$(t \cdot d^{-1})$	加氢工况 1	加氢工况 2	比例,%
催化裂化汽油	1 580	92. 2	91. 4	60. 56
MTBE	101	117. 0	117. 0	3. 87
烷基化油	343	96. 8	96.8	13. 15
混合芳烃	270	103. 8	103. 8	10. 35
加氢石脑油	130	79. 0	79. 0	4. 98
芳烃抽余油	185	59. 0	59. 0	7. 09
调合结果	2 609	93. 0	92. 4	100

注:催化裂化装置负荷按 140 t/h(98%)测算,MTBE、烷基化 装置按此负荷相应匹配;根据此调合方案,按工况 1,2 生产,成品汽油硫质量分数分别为 36 g/g 和 13 g/g;加氢前,催化裂化汽油研究法辛烷值统一按 93 测算。

综上所述,当加氢脱硫反应器温度由 245 ℃ 提高到 255 ℃后,加氢装置运行成本和油品调合成本一共增加 2.60 万元/d。

3 汽油脱硫醇单元运行成本

在满负荷、平稳运行的前提下,汽油脱硫醇单元 2012 年共加工 553.1 kt 催化裂化汽油,其成本

构成如表 4 所示,运行总成本为 508.4 万元,平均每吨催化裂化汽油的脱硫醇成本为 9.19 元。在催化裂化装置维持 98% 的负荷运转的情况下,日均生产催化裂化汽油 1.580 t,则汽油脱硫醇单元运行成本约为 1.45 万元/d。

表 4 汽油脱硫醇单元运行成本

项 目	年消耗量/t	单价	金额/元
脱硫醇催化剂	82. 9	39 658	3 287 648. 2
助催化剂	50	14 925	746 250. 0
30%液碱	60	1076	64 560. 2
工业风(标准状态)	263 5201)	0. 11	28 987. 2
电	1 449 3602)	0.66	956 577. 6
合计			5 084 023. 3

- 注:单价单位分别为元/t、元/m³、元/kWh。
- 1) 单位为 m³。
- 2) 单位为 kWh。

为了使加氢汽油达到同样的硫醇硫含量控制目标(不大于 $12 \, \mathrm{g/g}$),若通过提高汽油加氢反应深度的方式来实现,运行成本会增加。维持催化裂化汽油缓和加氢、同时将汽油加氢与汽油脱硫醇串联运行,可以降低运行成本。

此外,缓和加氢还能延长催化剂使用寿命,加氢反应温度越高,催化剂结焦速率越快,催化剂寿命就会越短。

4 结 论

- (1) 加氢反应温度对催化裂化汽油硫醇硫脱除影响较大,在反应温度超过 $250 \, ^{\circ}$ 后,加氢汽油硫醇硫质量分数才能降至 $12\,\mathrm{g/g}$ 以下。
- (2) 汽油加氢装置与汽油脱硫醇装置串联运行有利于在保持缓和加氢的前提下实现汽油硫醇硫质量分数低于 $12\,\mathrm{g/g}$ 的目标,同时可降低整个脱硫系统的运行成本。

ANALYSIS OF OPERATION MODE FOR FCC GASOLINE HYDRODESULFURIZATION SYSTEM

Xie Haifeng, Hua fei, Gong Chaobing

(CNOOC Huizhou Refining & Petrochemicals Company, Huizhou, Guangdong 516086)

Abstract: The effect of FCC gasoline selective hydrodesulfurization and the operation cost at different reaction temperature were analyzed. It is concluded that the lower reaction temperature is better for reducing RON loss and that the process of FCC gasoline hydrodesulfulization followed by sweetening unit is good for lowering sulfur content of the final product to less than 10 g/g and at the same time for reducing the operation cost and prolonging the catalyst service life.

Key Words: FCC gasoline hydrotreating; reaction temperature; desulfurization; cost analysis



RTS 技术在中国石化广州分公司工业 应用并首次实现国 V 柴油生产

RTS 技术在中国石化广州分公司的成功应用,标志着石科院在清洁柴油生产领域的超深度加氢脱硫技术又上了一个新台阶。使用 RTS 技术可通过改造现有装置满足超低硫柴油生产,且改造过程简单,只需增加一个反应器。

[中国石化石油化工科学研究院科研处供稿]

俄罗斯积极推进炼油厂升级改造

当今全球炼油厂正在投巨资进行升级改造,其主要目标是:增强加工更重原油和含硫原油的灵活性;提高能源效率;符合未来更严格的环境标准和法规;提高高价值产品的收率。以俄罗斯为例:

TAIF-NK石化公司在 Nizhnekamsk 炼油厂新建的 HRCC 渣油转化联合装置中首次采用了 KBR 公司开发的 VCC 浆液床渣油加氢裂化工艺。该联合装置将加工 2.7 Mt/a 的减压渣油和 1.0 Mt/a 的 VGO,将其转化为高品质

产品,预计于 2016 年建成。

Lukoil 公司将投资 200 亿美元用于两个炼油厂的改造。在 Nizhny Novgorod 炼油厂将新建 FCC 和 HC 联合装置,该装置可生产符合欧 V 排放标准的汽油,并年产 400 kt 柴油和 150 kt 丙烯,计划于 2018 年建成。在 Perm 炼油厂将建设深度转化联合装置,包括 2.0 Mt/a 延迟焦化、柴油加氢处理、制氢和酸性水汽提装置。另外,Lukoil 公司还将投资 14 亿美元在 Volgograd 炼油厂建设 VGO 深度转化联合装置,其中包括 3.5 Mt/a 的 VGO 加氢裂化装置,可生产符合欧 V 排放标准的柴油。

[卢人严摘译自 Hydrocarbon Processing, 2013-08]

石脑油中 CS₂ 含量高给下游 加工带来不利影响

在第 22 届 CFR 远东公开标准石脑油会议上,亚洲石脑油行业中的供应商、用户和贸易商讨论了改变公开标准石脑油合约条款的可能性,要求卖家测试和提供石脑油的 CS_2 水平信息。目前只要求印度 Sikka 提供石脑油的 CS_2 含量,但由于 CS_2 含量升高不再局限于 Sikka,日本石化生产商认为测试必须扩大到欧洲、俄罗斯、巴布亚新几内亚等地区。据报道,目前 CS_2 含量范围为 $5\sim28~\mu\mathrm{g}$,远超日本用户要求的最高为 $1~\mu\mathrm{g}$ 的理想值, CS_2 含量高可导致 C_3 衍生物不合格,使合成橡胶等下游产品出现质量问题,高浓度的 CS_2 也可以导致 BTX 抽提单元发生永久性中毒。然而,与会者认为,由于许多实验室没有 CS_2 含量测试设备,可能会出现成本升高、供应减少的问题。

[张伟清摘译自 Worldwide Refining Business Digest Weekly,2013-07-22]