

直馏汽油加氢脱芳技术研究

何 胜 熊 坚 黄 芳

(中国石化荆门分公司技术开发与服务中心,湖北荆门,448002)

摘要 采用荆门分公司直馏汽油进行加氢脱芳技术研究。结果表明,在中压条件下,采用两段法加氢脱芳工艺,可以生产出芳烃含量(w)小于0.1%的低芳溶剂油,产品质量与国外同类油品相当。同时考察了操作条件对加氢脱芳的影响。结果表明,在中压条件下,随着反应温度的升高,会出现一个芳烃脱除率最大值,即在某一特定压力下有一最佳反应温度;随着体积空速的增大,脱芳率降低。

关键词 低芳溶剂油 加氢 催化剂

中图分类号:TE624.4 **文献标识码**:B **文章编号**:1009-9859(2010)04-0319-03

1 前言

将直馏汽油经加氢脱硫、脱芳后,再通过精密分馏成窄馏分溶剂油,是直馏汽油通过深加工转化为高附加值产品的一种途径。

目前,国内的特种溶剂油生产厂的溶剂油产品规格采用企业自定标准,产品芳烃含量(w ,下同)较宽,小于0.5%即可。国外低芳特种溶剂油产品的生产主要集中在几个国际著名的石油公司,例如壳牌石油公司和埃克森石油公司,其特种溶剂油标准所要求的芳烃含量较严,要求芳烃含量小于0.1%。与国内溶剂油相比,国外溶剂油的芳烃含量很低,具有“三低、三无、一窄”(即低黏度、低芳烃含量、低硫氮含量;无毒、无味、无色;馏程窄)的特点。

可见,直馏汽油的综合利用应以生产窄馏分低芳溶剂油为主要努力方向,并力争使产品质量达到国内外同类高档产品的水平。为此,中国石化荆门分公司进行了直馏汽油加氢脱芳开发低芳特种溶剂油的试验研究。

2 试验部分

2.1 直馏汽油加氢脱芳试验方案设计

根据产品中芳烃含量的不同要求设计了两种试验方案:方案1为低投资试验方案,以直馏汽油馏分为原料,采用单反加氢脱芳工艺,目的是使产品中芳烃含量达到国内同类溶剂油的水平(芳烃含量小于0.5%);方案2为高投资试验方案,以

直馏汽油馏分为原料,采用两段法加氢脱芳工艺,目的是生产芳烃含量达到国外同类溶剂油的水平(芳烃含量小于0.1%)。

2.2 试验原料油

本次直馏汽油加氢脱芳试验所用原料分别取自荆门分公司联合一车间蒸馏一装置和联合二车间蒸馏二装置,采样时间为2008年7月,原料性质见表1。

表1 荆门分公司直馏汽油性质

项目	直馏汽油 A	直馏汽油 B
采样地点	蒸馏一装置	蒸馏二装置
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	744.2	735.0
w (芳烃),%	2.793	2.862
馏程/℃		
初馏点	60	46
50%	127	119
终馏点	175	172

2.3 试验催化剂

试验催化剂2种:抚顺石化研究院研制开发的催化剂A和催化剂B,均已成功的工业应用。本次试验催化剂使用前均已硫化和还原。试验是在100 mL小型加氢试验装置进行的。

收稿日期:2010-07-08;修回日期:2010-09-10。

作者简介:何 胜(1973-),男,工程师,1994年毕业于浙江大学化学工程系,学士学位。现在中国石化荆门分公司技术开发与服务中心从事加氢工艺研究工作。电话:0724-2211501-23223。

3 试验结果与讨论

3.1 方案 1

加氢脱芳催化剂分为硫化态和还原态两大类,由于还原态催化剂对原料中硫含量要求严格(小于 1 μg/g),因此单反加氢脱芳工艺只能采用硫化态催化剂,本次试验催化剂采用催化剂 A。

3.1.1 反应温度对加氢脱芳反应的影响

在氢分压 4.0 MPa、基准体积空速、氢油体积比 300:1 时,考察反应温度对加氢脱芳反应的影响,结果见表 2。从表 2 可看出,以直馏汽油 A 为

原料,当反应温度由基准温度升高 10 ℃时,产物总芳烃含量从 1.303%降至 0.891%;而当反应温度由基准温度升高 20 ℃时,产物总芳烃含量却升至 1.410%。以直馏汽油 B 为原料,结果相似。

而根据有关文献^[1]表明,在其他条件一定时,随着反应温度的升高,会出现一个芳烃脱除率最大值,即在某一特定压力下有一最佳反应温度,且最佳反应温度随反应压力的提高而升高。由表 2 可知,本次直馏汽油加氢脱芳的较佳温度为基准温度 +10 ℃。

表 2 反应温度对芳烃加氢饱和反应的影响

原料油	直馏汽油 A			直馏汽油 B		
	基准	基准		基准	基准	基准
体积空速						
反应温度/℃	基准	基准 +10	基准 +20	基准	基准 +10	基准 +20
w(氮)/(μg·g ⁻¹)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
w(硫)/(μg·g ⁻¹)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
w(芳烃), %	1.303	0.891	1.410	0.897	0.789	0.937

注:其他反应条件:氢分压 4.0 MPa;氢油体积比 300:1。

3.1.2 空速对芳烃加氢饱和反应的影响

空速对芳烃加氢饱和反应的影响试验结果见表 3。由表 3 可见,在基准反应温度 +10 ℃、氢分压 4.0 MPa、氢油体积比 300:1 的条件下,当空速由基准空速降低至基准空速/2 时,总芳烃脱除率随空速的降低而升高,两种直馏汽油原料的加氢脱芳产品芳烃含量在 0.3%~0.4%,但是达不到国外同类溶剂油的水平(芳烃含量小于 0.1%)。

表 3 空速对芳烃加氢饱和反应的影响

原料油	直馏汽油 A		直馏汽油 B	
	基准	基准/2	基准	基准/2
体积空速				
w(氮)/(μg·g ⁻¹)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
w(硫)/(μg·g ⁻¹)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
w(芳烃), %	0.891	0.395	0.789	0.379

注:其他反应条件:基准反应温度 +10 ℃;氢分压 4.0 MPa;氢油体积比 300:1。

虽然降低空速会增加芳烃饱和率,但体积空速过小,会使原料油在反应器中的停留时间延长,加氢裂解,造成催化剂积炭,产品闪点降低;而且空速过小会造成装置处理能力下降。因此,在选择体积空速时,应根据原料性质、产品质量要求,与氢分压、反应温度的互补性,加以优化选择。

3.2 方案 2

试验采用的两段法加氢生产低芳溶剂油工艺所配套的催化剂为催化剂 A 及催化剂 B。其中,催化剂 B 为还原态贵金属催化剂,装填在第二段反应器,用于加氢脱芳,贵金属催化剂的使用温度一般都比硫化态催化剂的反应温度要低,且根据催化剂 B 的使用要求,在二段加氢脱芳的温度选择上,采用的二段脱芳温度为基准 -50 ℃;催化剂 A 装于第一段反应器,用于加氢精制保证二段进料中的硫、氮含量符合催化剂 B 的要求,其试验结果见表 4。

由表 4 可见,两种原料的二段加氢脱芳生成油中的芳烃含量最低为 0.011%,均大于 0.1%,达不到国外同类溶剂油的水平。

3.3 加氢脱芳生成油经切割后的各段馏分质量

为得到窄馏分低芳溶剂油产品,对加氢脱芳生成油进行了实沸点蒸馏切割试验。虽然只有采用两段法加氢脱芳工艺的产物芳烃含量达到国外低芳溶剂油产品的水平,但是考虑到低芳特种溶剂油市场的多样性,还选取 2 个采用单反加氢脱芳工艺得到的加氢产物进行了窄馏分切割试验,这样在市场需求变化的时候可灵活调整产品方案。切割后的各馏分性质见表 5 和表 6。

表 4 两段法加氢脱芳工艺的试验结果				
原料油	直馏汽油 A		直馏汽油 B	
	一段加氢脱硫	二段加氢脱芳	一段加氢脱硫	二段加氢脱芳
工艺条件				
氢分压/MPa	4.0	4.0	4.0	4.0
反应温度/℃	基准 +10	基准 -50	基准 +10	基准 -50
体积空速/h ⁻¹	基准	基准	基准	基准
氢油比/(m ³ ·m ⁻³)	300:1	500:1	300:1	500:1
生成油性质				
w(氮)/(μg·g ⁻¹)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
w(硫)/(μg·g ⁻¹)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
w(芳烃), %	0.395	0.011	0.379	0.029

表 5 两段法加氢脱芳产物各馏分主要性质								
项目	全馏分 A	窄馏分 A1	窄馏分 A2	窄馏分 A3	全馏分 B	窄馏分 B1	窄馏分 B2	窄馏分 B3
馏程/℃								
初馏点	77	78	128	149	72.5	85	128	149
50%	133	99	141	164	127	111	141	160
干点	197	128	163	—	172	149	169	—
w(芳烃), %	0.011	<0.01	<0.01	<0.059	0.014	0.016	0.003	0.016
w(硫)/(μg·g ⁻¹)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
收率, %	98.95	47.79	18.97	29.98	98.89	51.92	18.57	21.68

注:总收率中还包括初馏点至 80℃ 这一段馏分的油品收率,其中产物 A 的初馏点至 80℃ 馏分收率为 2.21%,产物 B 的初馏点至 80℃ 馏分收率为 6.72%。

表 6 单反加氢脱芳产物各馏分主要性质								
项目	全馏分 C	窄馏分 C1	窄馏分 C2	窄馏分 C3	全馏分 D	窄馏分 D1	窄馏分 D2	窄馏分 D3
馏程/℃								
初馏点	70.5	83	128	151	62	80	123	145
50%	132	110	141	162	126	110	140	160
干点	174	140	163	—	169	146	164	—
w(芳烃), %	0.218	<0.202	<0.233	<0.341	0.395	0.459	0.278	0.35
w(硫)/(μg·g ⁻¹)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
收率, %	96.97	48.57	17.8	25.42	95.12	52.09	15.83	21.51

注:总收率中还包括初馏点至 80℃ 这一段馏分的油品收率,其中产物 C 的初馏点至 80℃ 馏分收率为 5.18%,产物 D 的初馏点至 80℃ 馏分收率为 5.69%。

由表 5~6 可见,两段法加氢脱芳产物切割后各馏分的芳烃含量均满足国外低芳溶剂油产品的要求;单反加氢脱芳产物各馏分主要性质除芳烃含量较高外,其余各项性质均与两段法加氢脱芳工艺产品相当,这表明采用单反加氢脱芳工艺可生产出芳烃含量小于 0.5% 的窄馏分溶剂油。

4 结论

(1)以直馏汽油为原料,采用两段法加氢脱芳工艺,可生产出芳烃含量小于 0.1% 的低芳溶剂油;采用单反加氢脱芳工艺可生产出芳烃含量

小于 0.5% 的低芳溶剂油,具体工业生产时,可根据溶剂油市场实际情况调整生产工艺。

(2)采用方案 2 生产的低芳溶剂油经窄馏分切割后的各段馏分芳烃含量小于 0.1%,表明采用方案 2 生产的窄馏分低芳溶剂油的质量达到了国外同类产品的水平。

参考文献

1 李大东. 加氢处理工艺与工程. 北京:中国石化出版社,2004:119~129

(下转第 340 页)

4 实施效果

以上措施实施后,温热水罐内水的氯离子浓度明显降低,如表 4 所示。

由表 4 可见,引入凝结水后氯离子浓度大大降低,发汗罐泄漏明显减少。2009 年下半年发汗罐换热管总共泄漏 24 根,少于以前的单罐单次的

泄漏量,达到了预期效果。

表 4 引入凝结水前后温热水罐内氯离子浓度对比 mg/L

项目	氯离子浓度				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
引入凝结水前	788	904	897	885	945
引入凝结水后	170	67	200	86	145

ANALYSIS AND COUNTERMEASURE ON LEAKAGE
OF WAX SWEATING CAN

Li Haiying

(Jinan Branch Company of SINOPEC, Ji'nan, Shandong, 250101)

Abstract Aimed at the serious leakage occurred in the new replaced wax sweating can which had run for only six months, the analysis was made on corrosion leakage situation of the sweating can over the years. The leakage causes were analyzed from the following factors, such as the running process of wax sweating can, the water quality of circulated water and the anticorrosion coating of pipes. And then the corresponding solving measures were given.

Key words sweating tank, leakage, chloride ion, corrosive media, corrosion coating

(上接第 321 页)

STUDY ON HDA OF STRAIGHT - RUN GASOLINE

He Sheng, Xiong Jian, Huang Fang

(Technology Development & Service Center of Jingmen Branch Co. , SINOPEC, Jingmen, Hubei, 448002)

Abstract HDA technology was used to treat straight - run gasoline of Jingmen Branch Company . Result showed that low arene solvent naphtha product with arene content less than 0.1% was obtained under medium pressure, and the product was similar to the naphtha in a-broad in quality. In addition, the effect of the operation conditions on HDA was investigated, the results indicated that a removal rate peak value of arene appeared as reaction temperature increased under medium pressure. In other words, an optimum reaction temperature existed under the special pressure. And the removal rate of arene reduced as the volume space velocity increased.

Key words low arene solvent naphtha, hydrogenation, catalyst

裂解汽油原料选择性加氢脱硫工艺

一种用于裂解汽油所含二烯烃和硫化物选择性加氢的工艺,该工艺包括在高活性加氢催化剂和选择性加氢条件下对裂解汽油进料中所含二烯烃和有机硫化物进行一步加氢处理。二烯烃和有机硫含量降低的反应器出口物流分离为两部分,一部分作为反应器进料循环,其他送入下游进一步处理。(SHELL OIL CO[US])/ WO2010144512, 2010-12-16

(宋晓军摘编)