

浅析 LTAG 工况下柴油加氢单元单环芳烃选择性因数的影响因素

张明 王佳康 (中国石油化工股份有限公司济南分公司, 山东 济南 250101)

摘要: LTAG 技术是中国石化石油化学科学研究所开发的将催化裂化劣质柴油通过选择性芳烃饱和反应转化为高辛烷值汽油或轻质芳烃的新技术。本文结合中国石化济南炼化公司柴油加氢改质装置现状, 研究了在 LTAG 工况下原料油、反应温度、反应压力、体积空速等因素对单环芳烃选择性因数 S_{HDA} 的影响, 受装置能耗和氢耗的影响, 目前工况下最佳的原料油为催化裂化柴油, 最佳的反应温度为 300°C , 最佳氢分压为 6.40MPa , 最佳空速为 0.33h^{-1} 。

关键词: LTAG; 单环芳烃选择性因数; 选择性芳烃饱和反应

0 引言

催化裂化柴油馏分 (LCO) 在我国仍是主要的柴油调合组分, 约占柴油总量的 25%。LCO 的十六烷值低 (一般不大于 30)、密度高、芳烃含量高 (80% 左右)、氧化安定性较差, 必须通过加氢精制后才能进入柴油调合池。随着近年来柴油需求的持续降低, 压减催化裂化 LCO 产量、寻求 LCO 新出路成为各炼油厂的主要优化点。LTAG (LCO To Aromatics and Gasoline) 技术是中国石化石油化学科学研究所 (简称石科院) 近年开发的将催化裂化劣质柴油转化为高辛烷值汽油或轻质芳烃的新技术。该技术利用加氢单元和催化裂化单元组合, 将 LCO 先加氢再进行催化裂化, 通过设计加氢 LCO 转化区、同时优化匹配加氢和催化裂化过程的工艺参数, 实现最大化生产高辛烷值汽油或轻质芳烃。在加氢处理单元通过对 LCO 中的芳烃进行定向加氢饱和, 将 LCO 中双环以上芳烃加氢饱和为单环芳烃或环烷烃; 在催化裂化单元通过工艺参数优化, 使加氢产物最大化进行开环裂化反应, 最终实现 LCO 转化为富含芳烃的高辛烷值汽油。

1 济南炼化公司柴油加氢改质装置简介

本装置由中国石化集团公司北京设计院设计的 120 万 t/a 柴油加氢精制装置, 2002 年建成投产。2011 年为适应柴油质量升级, 本装置改为 80 万 t/a 柴油加氢改质装置, 采用石科院开发的中压加氢改质 MHUG 技术。2017 年为充分利用现有生产装置加工催化裂化柴油, 达到压减柴油、提升经济效益的目的, 采用石科院开发的催化柴油加氢处理-催化裂化组合生产高辛烷值汽油或芳烃 (LTAG) 专利技术进行改造, 本装置改为 90 万 t/a 柴油加氢改质装置。主要原料为催化裂化柴油, 产品部分作为 LTAG 催化单元的原料, 其余作为国 V 普柴出厂。装置于 2017 年 7 月首次开车成功。

2 LTAG 工况下单环芳烃选择性因数的影响因素

2.1 LTAG 柴油加氢单元反应机理

催化剂采用石科院开发的有较高芳烃饱和活性及单环芳烃选择性的柴油馏分加氢精制催化剂 RN-32L、

RS-1000 和具有强开环能力的 RIC-2、RIC-3 加氢改质催化剂。

LTAG 柴油加氢单元反应机理为将催化裂化柴油中的多环芳烃在催化剂作用下进行选择性加氢饱和, 转化为易于裂化的单环芳烃, 同时控制反应深度, 避免单环芳烃被进一步加氢饱和为环烷烃, 这种选择性加氢不仅有利于降低加氢苛刻度和化学氢耗, 也有利于加氢循环油在催化单元获得高辛烷值汽油。

2.2 原料油性质对单环芳烃选择性因数的影响

装置进料主要是催化裂化柴油、直馏柴油的混合物, 原料油性质见表 1, 其中样本一原料油全部为催化裂化柴油, 样本二原料油中催化裂化柴油占比为 87%, 直馏柴油占比为 13%。一般用单环芳烃选择性因数 S_{HDA} 来表征加氢反应的选择性。 $S_{\text{HDA}} = (\Delta_{\text{单环芳烃}}) / (\Delta_{\text{多环芳烃}})$, 其中 $\Delta_{\text{单环芳烃}}$ 为与原料相比单环芳烃质量分数的增加量, $\Delta_{\text{多环芳烃}}$ 为多环芳烃质量分数的减少量。

表 1 原料油和产品柴油的馏分烃类组成

馏份烃类组成	样本一		样本二	
	原料	产品柴油	原料	产品柴油
链烷烃	18.4	20.9	19.3	25.5
一环烷烃	6.8	5.4	6.2	7
二环烷烃	2.1	6.3	2.7	8
三环烷烃	0.6	3.4	0.4	4.1
总环烷烃	9.5	15.1	9.3	19.1
总饱和烃	27.9	36	28.6	44.6
烷基苯	10.2	12.9	11.6	12.4
茚满或四氢萘	10.3	34.7	11.1	29.5
茚类	2.3	7.5	2.4	6.3
总单环芳烃	22.8	55.1	25.1	48.2
萘	1.4	2.1	1.7	1.8
萘类	27.7	2.9	27.2	2.4
蒽类	8.8	2.7	7.6	2.2
蒽稀类	5	1.1	4.4	0.8
总双环芳烃	42.9	8.8	40.9	7.2
三环芳烃	6.4	0.1	5.4	0
总芳烃	72.1	64	71.4	55.4

S_{HDA}	0.80	0.59
-----------	------	------

从表 1 可以看出掺炼了部分直馏柴油后原料油中链烷烃和单环芳烃含量分别提高了 0.9% 和 2.3%，多环芳烃降低了 3.0%，产品柴油单环芳烃含量降低了 6.9%，经过芳烃选择性加氢饱和和反应后样品二 S_{HDA} 与样品一相比较降低了 0.21。因此掺炼了 13% 直馏柴油对芳烃加氢饱和反应影响较大，说明目前装置不适合加工直馏柴油，但为了平衡全厂柴油，对原料油掺炼少量的直馏柴油进行加工。

2.3 反应温度对单环芳烃选择性因数的影响

反应温度是影响芳烃加氢饱和反应的重要因素，本装置在原料为催化裂化柴油、氢分压 6.4MPa、体积空速为 $0.36h^{-1}$ 条件下，对不同反应温度下的单环芳烃选择性因数进行探究，数据见表 2。

表 2 反应温度与单环芳烃选择性因数对应表

序号	精制反应器入口温度 / $^{\circ}C$	单环芳烃选择性因数
1	287	0.55
2	288	0.61
3	294	0.71
4	300	0.80

由表 2 中数据可知，反应温度由 $287^{\circ}C$ 提高至 $300^{\circ}C$ 时， S_{HDA} 提高 0.25，其中反应温度由 $287^{\circ}C$ 提高至 $288^{\circ}C$ 时， S_{HDA} 提高最多为 0.06，说明在较低温度下提高 $1^{\circ}C$ 温度对芳烃选择性加氢反应影响相对较大，当温度由 $288^{\circ}C$ 提高至 $294^{\circ}C$ 时，温度提高 $6^{\circ}C$ ， S_{HDA} 提高 0.1，说明在这个温度范围内芳烃饱和反应速率的提升程度较之前有所缓和，温度由 $294^{\circ}C$ 提高至 $300^{\circ}C$ 时，温度提高 $6^{\circ}C$ ， S_{HDA} 提高 0.09，这两段 $6^{\circ}C$ 温度区间内 S_{HDA} 提高量接近一致，说明在这两段温度区间内芳烃饱和反应速率的提高程度是接近一致的。

受装置能耗和氢气耗量的影响本装置未采用较高的反应温度进行试验，但反应温度继续提高到一定程度会导致单环芳烃继续加氢饱和，从而降低产品的单环芳烃含量，进而会导致 S_{HDA} 降低，而且芳烃饱和反应为放热反应，过高的温度也会一定程度上抑制反应的进行，同样会引起 S_{HDA} 下降，因此在一定的装置能耗和氢耗的影响下， $300^{\circ}C$ 是目前最佳的芳烃加氢饱和反应温度。

2.4 反应压力对单环芳烃选择性因数的影响

反应压力也是影响芳烃加氢饱和反应的主要因素之一，而影响芳烃加氢饱和反应的实际因素是氢分压，在原料为催化裂化柴油、反应温度为 $288^{\circ}C$ 、体积空速为 $0.36h^{-1}$ 的条件下，将反应器氢分压分别控制在 6.40MPa、6.63MPa、6.86MPa，数据见表 3。

表 3 氢分压与单环芳烃选择性因数对应表

序号	精制反应器氢分压 /MPa	单环芳烃选择性因数
1	6.40	0.83
2	6.63	0.61
3	6.86	0.55

通过表中数据可知，在相同的反应工况下，当氢分压由 6.40MPa 提高至 6.63MPa 时 S_{HDA} 降低 0.22，继续提

高氢分压至 6.86MPa 时， S_{HDA} 降低 0.06，说明继续提高氢分压后，反应速度降低趋势变缓，通过数据说明反应压力过高会导致单环芳烃继续加氢形成环烷烃，引起产品单环芳烃含量的降低，从而导致 S_{HDA} 降低，由于本装置设计氢分压为 6.4MPa，操作氢分压基本在 6.4MPa 以上，因此未采用较低的反应压力进行试验，在低压条件下，适当的提高氢分压会增加芳烃加氢饱和反应的深度，增加产品中单环芳烃含量，因此在目前的工况下，芳烃加氢饱和反应最佳氢分压为 6.4MPa。

2.5 体积空速对单环芳烃选择性因数的影响

体积空速也是影响芳烃加氢饱和反应的重要因素之一，体积空速为每小时通过反应器内进料体积与催化剂体积的比值，在原料为催化裂化柴油、氢分压 6.4MPa、反应温度 $288^{\circ}C$ 条件下，通过提高和降低反应进料量来改变反应的体积空速，数据见表 4。

表 4 体积空速与单环芳烃选择性因数对应表

序号	体积空速 / h^{-1}	单环芳烃选择性因数
1	0.33	0.74
2	0.37	0.62
3	0.38	0.55

由表 4 可知在氢分压 6.4MPa、反应温度 $288^{\circ}C$ 条件下，当空速由 $0.38h^{-1}$ 降低至 $0.33h^{-1}$ 时， S_{HDA} 提高 0.19，其中空速由 $0.38h^{-1}$ 降低至 $0.37h^{-1}$ 时 S_{HDA} 提高 0.07，而空速由 $0.37h^{-1}$ 降低至 $0.33h^{-1}$ 时 S_{HDA} 仅提高 0.12，说明适当的降低空速会使反应深度变大，多环芳烃能更多的转化为单环芳烃，然而过低的空速会导致单环芳烃继续加氢生成环烷烃，因此空速降低到一定程度后继续降低会导致 S_{HDA} 降低，受装置能耗的影响未进行低空速下芳烃加氢饱和反应的试验，因此目前工况下芳烃加氢饱和反应的最佳空速为 $0.33h^{-1}$ 。

3 结论

随着近年来柴油需求的持续降低，压减催化裂化 LCO 产量、提高汽柴比成为各炼油厂的主要优化点。本文根据本装置的实际情况，通过大量数据对比，分析了原料油性质，反应温度，反应压力，体积空速等因子对多环芳烃选择性加氢饱和反应的影响，得出结论：LTAG 工况不适宜加工直馏柴油，加工原料全部为催化裂化柴油时效果更好，受装置能耗和氢耗的影响，在目前工况下芳烃加氢饱和反应的最佳反应温度为 $300^{\circ}C$ ，最佳氢分压为 6.4MPa，最佳体积空速为 $0.33h^{-1}$ 。

参考文献：

- [1] 陈俊武, 卢捍卫. 催化裂化在炼油厂中的地位 and 作用展望 [J]. 石油学报 (石油加工), 2003, 19(1): 1-11.
- [2] 龚剑洪, 毛安国, 刘晓欣, 等. 催化裂化轻循环油加氢-催化裂化组合生产高辛烷值汽油或轻质芳烃 (LTAG) 技术 [J]. 石油炼制与化工, 2016, 47(7): 15.

作者简介：

张明 (1988-) 男，汉族，山东潍坊人，硕士，助理工程师，研究方向：化学工程与技术。