混合汽油产品辛烷值损失影响因素分析

安毅帆 杨立强 张 勇 贾红博(中石油长庆石化分公司,陕西 咸阳 712000)

摘 要:由于汽油加氢原料多采用催化裂化汽油,其硫含量较高,并且我国国Ⅵ汽油标准规定硫含量不大于 10mg/kg、所以需选用适当的工艺技术、使汽油的硫含量减少、但在脱硫时要减少辛烷值的损失。本文介绍了长 庆石化公司 60 万 t/a 汽油加氢装置,本装置采用中国石油石油化工研究院的催化汽油加氢脱硫专利技术 (DSO 技 术),本文主要研究汽油产品辛烷值损失的影响因素。

关键词:催化裂化汽油;加氢脱硫;辛烷值;影响

1 引言

随着世界各国机动车数量的快速增加, 机动车尾气 成为造成城市灰霾和光化学烟雾污染的重要原因,各国 制定了日益严格的清洁油品质量标准。本装置原料为催 化裂化汽油(FCC汽油),而FCC汽油含有较多的烯烃, 脱硫过程中烯烃极易加氢饱和造成汽油辛烷值下降,因 此减少烯烃的饱和是催化裂化汽油选择性加氢脱硫工艺 技术的主要目标, 故本公司采用中国石油石油化工研究 院的催化汽油加氢脱硫专利技术(DSO技术)。DSO技 术可将 FCC 汽油深度脱硫,采用"阶梯"脱硫的方式, 以最小的辛烷值损失脱除催化汽油中的硫, 具有原料适 应性强、反应条件缓和、脱硫率高、辛烷值损失小等特 点。图1为本装置汽油加氢工艺简图。

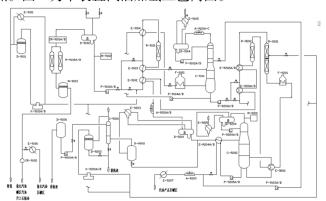


图 1 汽油加氢装置工艺流程简图

2 汽油原料及产品指标

装置原料采用本公司生产的 FCC 汽油, 原料中要 求硫含量≯ 140mg/kg; 醚化汽油与重汽油混合为最终的 汽油产品,产品中要求硫含量≯18mg/kg,辛烷值损失 **≯** 2₀

3 混合汽油辛烷值损失分析

本装置中, FCC 汽油脱砷后进入分馏塔分为轻、重 汽油, 轻汽油送往甲醇厂醚化, 重汽油经加氢脱硫单元 等后与醚化汽油混合作为产品。结合本装置工艺特点, 通过对预加氢与加氢脱硫阶段的分析, 研究辛烷值损失 原因。

3.1 辛烷值损失影响因素分析

3.1.1 反应温度影响

加氢反应为放热反应, 受热力学及动力学影响, 升

高温度,会抑制反应进行,但会提高反应速度,反应温 度还会影响反应深度,这会影响产物烯烃含量,直接影 响产品辛烷值损失。在汽油硫含量满足要求的前提下, 加氢脱硫反应温度的选择对降低产品辛烷值损失有重要 的影响。本文以加氢脱硫反应温度为研究对象, 选取以 往数据对硫含量及辛烷值损失进行作图分析,如图2为 辛烷值损失、硫含量随加氢脱硫反应温度变化的趋势。



图 2 辛烷值损失、硫含量与加氢脱硫单元反应温度关系 由图 2 可知, 当加氢脱硫反应温度升高, 混合汽油 中硫含量下降, 但辛烷值损失增大, 所以选择合适的温 度尤为重要, 也可能是催化剂失活使得需要的温度升高, 辛烷值损失增加。从图中可以看出温度为234℃左右时 产品硫含量与辛烷值损失较低。对于预加氢单元,温度 高低会影响催化剂的活性,从而影响产品辛烷值损失。 选取以往各预加氢反应温度下产品的辛烷值损失数值作 图 3。从图中可以看出温度为 115℃左右时效果较好。

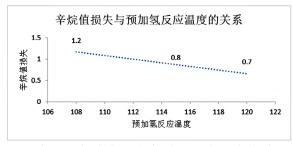


图 3 辛烷值损失与预加氢单元反应温度的关系

3.1.2 氢油比影响

高氢分压在热力学上有利,促进反应的进行,而维 持较高的氢分压需要通过大量氢气循环来达到,就要使 循环氢压缩机的流量、损耗增大, 使操作费用增大, 因 此要选择适宜的氢油比。另外,循环氢中硫化氢对加氢 脱硫反应具有抑制作用,但会促进烯烃加氢反应,因此 循环氢脱硫单元是不可缺少的部分。

3.1.3 空速影响

加氢脱硫反应中,空速降低,油品与催化剂接触时间增加,反应深度加深,但油品辛烷值会降低;空速过高,脱硫效果变差,需要提高温度来弥补。所以空速选取应适当。

3.1.4 反应压力影响

在加氢脱硫单元中,虽然当反应压力提高时,可以 促进反应的进行,使硫含量降低,但过大会使得裂化反 应增多,脱硫选择性变差。所以压力选择需要视实际情 况决定。

3.1.5 FCC 汽油性质的影响

辛烷值大小为烯烃>异构烃>正构烷烃,因此烯烃 越多,产品辛烷值越高,但可能会增加辛烷值损失。 FCC 汽油加氢反应烯烃转化为烷烃,使得产品辛烷值降 低。FCC 汽油中烯烃含量的高低直接影响汽油产品辛烷 值损失。

3.1.6 轻汽油切割比的影响

在预加氢单元中,发生双烯烃选择加氢转化为单烯烃、轻质硫化物转化为重质硫化物的反应,大部分硫化物存在于重汽油中,而轻汽油单烯烃含量较高,所以轻汽油的辛烷值较高。本文以轻汽油切割量为研究对象,选取本装置以往数据对轻汽油硫含量及辛烷值损失进行作图分析。如图 4 为轻汽油硫含量、产品辛烷值损失与轻汽油切割量的关系。

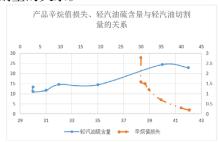


图 4 轻汽油硫含量、辛烷值损失与轻汽油切割量的关系可以看出,当轻汽油切割量较大,轻汽油硫含量较多,产品辛烷值损失较小。当轻汽油切割比为 40% 左右时,既能保证轻汽油的硫含量满足要求,也能使辛烷值损失较低。

3.2 辛烷值损失解决办法分析

3.2.1 适当降低加氢脱硫单元反应温度

确保产品硫含量满足要求后,适当降低加氢脱硫反应温度,减少烯烃的饱和,以达到较低的辛烷值损失。 根据数据分析可知温度为 234℃左右时,可以获得较好的结果。

3.2.2 适当提高预加氢单元反应温度

可适当提高预加氢反应温度,提温后二烯烃和轻质 硫化物的转化率提高,预加氢催化剂的选择性和活性变 好,辛烷值损失降低。分析可知预加氢温度在115℃左 右时可获得较好的结果。

3.2.3 增加轻汽油切割比例

提高分馏塔塔底温度、冷后温度可使轻汽油切割量

增加、产品辛烷值损失降低,切割量的选择需保证轻汽油硫含量满足要求。分析可知切割量为 40% 时可得到较好的结果。

3.2.4 适当增加醚化汽油加入量

可以通过改变加入醚化汽油的量来改变混合汽油产品的辛烷值,醚化汽油量加大,则会适当提高混合汽油产品的辛烷值,从而减少达到减少辛烷值损失的目的。

3.2.5 改善原料性质

提高原料烯烃含量,虽可提高原料的辛烷值,但这会使得辛烷值损失略微增加,所以需选择有较高异构烷烃含量、较低烯烃含量的高辛烷值 FCC 汽油,生产中应严格监控原料指标。

3.2.6 选活性、选择性较好的催化剂

当催化剂活性、选择性较好时,可避免因低活性、 较差选择性造成的温度过高现象,减少因高温造成的辛 烷值损失。

3.2.7 适当增大空速、反应压力,减小氢油比

增大空速、减小氢油比、增大反应压力都会减少产品的辛烷值损失,但需结合实际操作条件保证产品硫含量满足要求。这些因素相比其他因素不太好调节,一般不作为主要调节手段。

4 结论

①生产应选择活性、选择性较好的催化剂;②反应温度对辛烷值损失影响较大,调整预加氢反应温度在115℃左右、加氢脱硫反应温度在234℃左右;③控制FCC汽油原料以及醚化汽油的加入。保证FCC汽油有高异构烷烃含量和低烯烃含量;醚化汽油加入量根据情况而定;④控制轻汽油切割比为40%左右,可使得轻汽油硫含量满足要求,且辛烷值损失较低;⑤根据实际情况选择空速、氢油比以及反应压力等因素,一般情况该三者的调节不作为主要调节方法。

在实际生产中,各个因素的选择应结合实际情况而 定。本装置所采用技术在确保硫含量满足要求时,降低 混合汽油辛烷值损失,具有良好的工业应用前景。

参考文献

- [1] 李光辉. 中国市售车用汽柴油中硫和烃类含量现状研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院,2016.
- [2] 于型伟,李向进,黄明富,等.催化汽油加氢脱硫工艺技术现状及节能方向研究[J].石油石化节能,2016 (06):4-7.
- [3] 闻德忠,罗重春.催化裂化汽油全馏分选择性加氢脱硫技术的应用[]]. 炼油技术与工程,2007,37(02):7-10.
- [4] 张强,周洪涛,孙守华,等.FCC 汽油选择性加氢脱硫单元产品辛烷值的影响因素分析[J]. 炼油技术与工程,2014,44(10):46-49.
- [5] 赵乐平, 周勇, 段为宇.OCT-M催化裂化汽油选择性加氢脱硫技术[]]. 炼油技术与工程,2004,34(2):6-8.
- [6] 袁景利,刘燕来,程驰.循环氢脱 H_2S 对催化汽油加氢脱硫效果的影响 []]. 当代化工,2011,40(04):363-366.