

催化柴油性质对 LTAG 加氢单元的运行影响分析

田 宇

(中国石化北海炼化有限责任公司 广西北海 536000)

摘要: 针对某炼厂 LTAG 加氢单元物料平衡及优化装置运行参数的需求,以催化柴油加氢改质工艺为研究对象,考查了催化柴油性质对 LTAG 加氢单元运行参数、产品收率和产品性质的影响。研究表明,LTAG 加氢单元在单独加工 MIP-DCR 工艺生产的 1#催化柴油时,相比 MIP-CGP 及 LTAG 工艺生产的 2#催化柴油,原料的组成更趋于高硫重质化,加氢脱硫反应耗氢比例增加 14.44%,催化剂对单环芳烃饱和反应的选择性降低,芳烃饱和反应耗氢比例下降 14.37%,装置氢耗上涨 0.15m%,原料油杂质脱除率、柴油产品收率及性质方面则无明显变化,可为同类工业加氢装置加工催化柴油原料提供工业运行实例的参考。

关键词: LTAG; 加氢工艺; 催化柴油

1 概述

某炼厂 LTAG 加氢单元(65×10⁴t/a 催化柴油加氢改质装置)是新建催化柴油加氢-催化裂化的催化组合 LTAG 联合装置的一部分。装置设计以 1#催化裂化装置和 LTAG 联合装置中的催化裂化单元(以下称为 2#催化裂化装置)的混合催化柴油为原料,通过多环芳烃加氢饱和、脱硫、脱氮等反应,主要生产满足 LTAG 联合装置催化单元要求的加氢柴油组分,最终再经催化将加氢柴油转化为高辛烷值汽油或轻质芳烃等产品^[1]。装置设计加工新鲜进料 65×10⁴t/a,循环油进料 40×10⁴t/a。

该装置主要由反应部分(包括新氢压缩机、循环氢压缩机、循环氢脱硫部分)、分馏部分及公用工程部分组成。反应部分包括两台串联的反应器,加氢第一反应器分三个催化剂床层,第二反应器有两个催化剂床层,采用中国石化股份有限公司石油化工科学研究院(以下简称石科院)开发的单段超深度脱芳烃及配套的 W-Mo-Ni/Al₂O₃ 加氢催化剂进行设计,该型催化剂的特点是在催化柴油加氢改质过程中可以保持较高的多环芳烃饱和率和单环芳烃选择性。

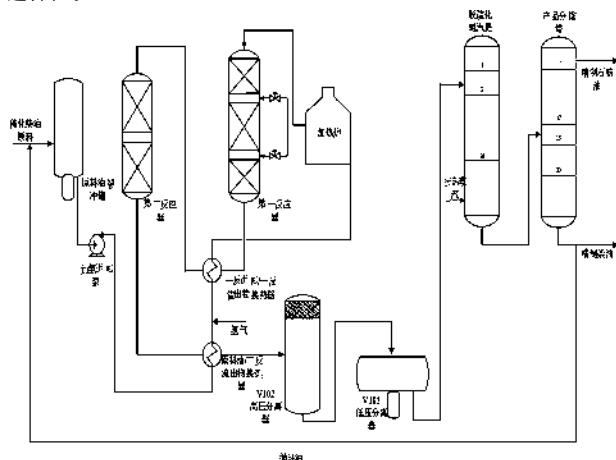


图 1 LTAG 加氢单元原则流程图

2 运行简介

1#催化裂化装置设计规模为 210×10⁴t/a,采用石科院开发的 MIP-DCR 技术由串联双反应区、变径提升管反应器构成新型反应系统对减压蜡油、减压渣油组成的混合原料进行催化裂化反应,该单元催化柴油性质主要表现为高密度、高硫含量,多环芳烃含量高

达 60%,十六烷值指数偏低,无法直接作为商品柴油,需进行加氢精制处理。

2#催化裂化装置设计规模为 120×10⁴t/a,采用石科院开发的 MIP-CGP 技术与 LTAG 技术,由双提升管模式及单段逆流高效再生技术构成反应-再生系统对加氢 LCO、加氢蜡油和少部分减压渣油进行催化裂化反应,该单元催化柴油性质主要表现为高密度、低硫含量,高多环芳烃含量较高,十六烷值指数偏低。两套催化装置的催化柴油性质见表 1。

表 1 催化柴油组成性质

项目	1#催化柴油	2#催化柴油
密度(20℃)/(kg/m ³)	977.9	979.5
硫质量分数/%	2.61	0.50
氮质量分数/(mg/kg)	700.0	719.4
溴值/(gBr/100g)	8.2	6.1
十六烷指数	19.4	19.3
闪点/℃	95.5	87.0
初馏点	208	199
10%回收温度	237	229
50%回收温度	277	267
90%回收温度	345	339
95%回收温度	356	355
单环芳烃	16.15	19.73
双环芳烃	56.00	53.03
三环+芳烃	10.74	14.77
多环芳烃	66.7	67.8

自 LTAG 加氢单元开工以来,装置主要以 2#催化柴油作为新鲜进料,2#催化柴油与 1#催化柴油加工比例约为 7:3,装置新鲜原料加工负荷保持不足 50%,导致原料油加氢反应深度过高,产品的芳烃饱和率过高,多环芳烃含量最低达到 2%以下,远超过 >15%的设计值,柴油过度加氢导致产品质量过剩,装置的运行能耗和氢耗偏高。

3.装置调整情况

为优化装置运行工况,考察 LTAG 加氢单元切换催化柴油加工对装置运行及产品性质的影响,LTAG 加氢单元于 2023 年 9-10 月进行原料调整,将装置的新鲜进料全部切换至 1#催化柴油加工,对调

整前后的原料及产品性质、装置运行参数、催化剂运行数据进行了比较。

3.1 原料、产品性质情况

调整前后的原料及产品性质见表 2, 装置运行参数见表 3。

表 2 LTAG 加氢单元混合原料油性质

项目	2023.09	2023.10
密度 (20℃)/(kg/m ³)	918	918.5
硫质量分数/%	0.39	1.2
氯质量分数/(mg/kg)	<0.5	<0.5
氮质量分数/(mg/kg)	222	331.4
溴值/(gBr/100g)	2.1	2.8
十六烷指数	27.2	26.4
初馏点/℃	185	187
10%回收温度/℃	217	217
50%回收温度/℃	251	257
90%回收温度/℃	325	322
95%回收温度/℃	352	349
单环芳烃/%	33.5	32.27
双环芳烃/%	19.3	23.24
三环+芳烃/%	5.0	4.33
多环芳烃/%	24.3	27.6

表 3 LTAG 加氢单元的主要操作参数

项目	2023.09	2023.10
1#催化柴油流量/(t/h)	27.9	36.8
2#催化柴油流量/(t/h)	8.2	0
循环油量	69.4	69.4
反应器入口压力/MPa	7.5	7.5
反应器床层总压差/MPa	0.14	0.14
高分压力/MPa	7.1	7.1
体积空速(总进料)/h ⁻¹	0.77	0.77
R101 最高点床层温度/℃	353	353
R102 最高点床层温度/℃	316	316
R101 床层总温升/℃	60	58
R102 床层总温升/℃	11	9
新氢流量/(Nm ³ /h)	15544	16281
精制柴油出装置/(t/h)	5.6	4.4
精制柴油去催化/(t/h)	29.8	30
粗汽油量/(t/h)	0.55	0.79

由表 2 可见, 装置全部切换至 1#催化柴油加工后, 混合原料油硫含量由 0.39m% 上涨至 1.2m%, 多环芳烃含量上涨了 3.3m%, 氮含量上涨了 109.4mg/kg, 总芳含量增加了 2.07m%, 其余组成及馏程无明显变化。原料组分出现以上变化的主要原因在于 1#催化裂化装置的原料蜡油未经过加氢处理, 作为催化原料硫含量较高造成硫含量富集在 1#催化柴油组分, 而 2#催化裂化装置加工的原料柴油、蜡油均经过加氢精制处理, 令催化裂化装置原料得到充分改善, 进而引起 2#催化柴油的硫含量下降。由表 3 可见, LTAG 加氢单元切换至 1#催化柴油加工后装置主要操作参数无显著变化, 装置变化主要表现为原料硫含量大幅增加。

表 4 LTAG 加氢单元精制柴油性质

项目	2023.09	2023.10
密度 (20℃)/(kg/m ³)	889	881
硫含量/(mg/kg)	4.1	4.2
氮质量分数/(mg/kg)	<0.3	<0.3
溴值/(gBr/100g)	0.3	0.4
闪点/℃	73	72.5
十六烷指数	29.3	31.6
初馏点/℃	186	185
10%回收温度/℃	210	212
50%回收温度/℃	239	246
90%回收温度/℃	295	296
95%回收温度/℃	312	313
单环芳烃/%	40.93	44.42
双环芳烃/%	1.77	1.80
三环+芳烃/%	0.10	0.03
多环芳烃/%	1.9	1.8

产品性质方面, 柴油产品的各项指标在调整前后均能合格, 硫含量、闪点、多环芳烃含量、馏程等指标无明显变化, 精制柴油中单环芳烃含量上涨了 3.49m%, 十六烷值指数提升了 2.3 个单位, 在原料硫含量显著增加后, 加氢深度仍能得到保证, 该部分精制柴油注入十六烷值剂后可作为国 VI 车用柴油调和组分。

3.2 原料及产物分布情况

表 5 LTAG 加氢单元原料及产物分布

项目	2023.09	2023.10
1#催化柴油	26.77%	96.00%
2#催化柴油	69.09%	0
氢气	4.15%	4.00%
入方总量	100.00%	100.00%
低分气	0.31%	0.28%
塔顶气	1.41%	2.95%
反冲洗污油	2.54%	2.17%
石脑油	2.03%	2.22%
精制柴油	92.72%	91.39%
酸性气	0.98%	0.98%
出方总量	100.00%	100.00%

原料及产品分布方面, 结合调整前后 LTAG 加氢单元的原料、产品性质及反应系统运行参数, 剔除反冲洗污油收率的影响, 全部切换至 1#催化柴油加工后, 加氢精制柴油产品收率出现小幅度下降, 汽提塔顶气收率上涨了 1.54%, 其余产物收率较调整前差别不大。

3.3 催化剂运行指标

原料油中的大部分硫和氮反应生成硫化氢和氨气, 少量的硫和氮还存在各产品中。为了研究反应过程优劣并考察催化剂运行指标, 结合原料调整前后的组成性质及校正后的物料平衡数据可计算出精确的杂质脱除率和芳烃饱和度, 其计算公式如下:

(1) 杂质脱除率计算

$$\text{脱硫率} = (\omega_1 - \omega_2) / \omega_1 \times 100\%$$

$$\text{脱氮率} = (\omega_4 - \omega_3) / \omega_4 \times 100\%$$

式中:

- ω_1 —原料硫质量分数, %;
 ω_2 —反应产物硫质量分数, %;
 ω_3 —反应产物氮质量分数, %;
 ω_4 —原料氮质量分数, %。

(2) 芳烃饱和率及选择性计算

多环芳烃饱和率 $= (\gamma_1 - \gamma_2) / \omega_1 \times 100\%$

单环芳烃选择性 $= (\gamma_4 - \gamma_3) / (\omega_1 - \omega_2) \times 100\%$

式中:

- γ_1 —原料多环芳烃质量分数, %;
 γ_2 —反应产物多环芳烃质量分数, %;
 γ_3 —原料中单环芳烃质量分数, %;
 γ_4 —反应产物单环芳烃质量分数, %。

表 6 LTAG 加氢单元催化剂运行指标对比

项目	2023.09	2023.10
脱硫率/%	99.97	99.98
脱氮率/%	99.96	99.96
多环芳烃饱和率/%	97.16	97.16
总芳烃饱和率/%	49.91	42.81
单环芳烃选择性/%	35.79	43.14

计算结果如表 6 所示, 装置脱硫率达到 99.98%, 脱氮率为 99.96%, 多环芳烃饱和率达到 97.16%, 杂质脱除率、多环芳烃饱和率无明显变化, 这意味着该装置在低负荷工况下原料硫含量增加后, 催化剂仍能发挥较好的加氢作用。总芳烃饱和率下降了 7.1%, 单环芳烃选择性上涨了 7.35%, 表明催化柴油单环芳烃饱和为环烷烃的反应选择性降低, 原料硫含量增加后抑制了单环芳烃饱和反应, 原料油过度加氢饱和程度下降^[2]。

3.4 化学反应耗氢

将化学氢耗以加氢反应方式分解, 得出每种加氢反应化学氢耗。根据《加氢处理工艺及工程》中表 4-5-3, 可知每种化学反应耗氢对应的经验耗氢量计算方法。

表 7 加氢反应的化学耗氢量计算

序号	加氢反应	化学耗氢量 $[\text{Nm}^3/\text{m}^3(\text{进料})]$
1	加氢脱硫	$(18 \sim 23) \times (\text{进料与生成油含硫质量分数的差值})$
2	加氢脱氮	$62 \times (\text{进料与生成油含氮质量分数的差值})$
3	加氢脱氧	$44.5 \times (\text{进料与生成油含氧质量分数的差值})$
4	烯烃饱和	$1.18 \times (\text{进料与生成油溴价单位的差值})$
5	芳烃饱和	$4.8 \times (\text{进料与生成油芳烃体积含量的差值})$

计算各原料、产品组分的氢含量, 将化学氢耗以加氢反应方式分解, 结合原料调整前后反应系统各参数可计算出每种加氢反应化学氢耗比例。

表 8 LTAG 加氢单元各化学反应耗氢比例

项目	2023.09	2023.10
脱硫反应/%	8.85	23.29
脱氮反应/%	1.70	1.96
脱氧反应/%	-	-
烯烃饱和和反应/%	2.69	2.36
芳烃饱和和反应/%	86.76	72.39
合计/%	100.00	100.00
化学氢耗/%	4.17	4.32

由原料调整前后反应系统参数计算可知, 高芳烃组分的催化柴油硫含量增加 3 倍后, LTAG 加氢单元脱硫反应耗氢比例上升了 14.44%, 芳烃饱和和反应耗氢比例下降 14.37%, 装置总氢耗上涨了 0.15m%。分析原因为原料硫含量增加造成催化柴油单环芳烃饱和和为环烷烃的反应选择性降低, 抑制了单环芳烃加氢饱和和反应, 其中芳烃饱和和反应过程又以单环芳烃饱和和反应的单位耗氢量最大, 进而导致了该部分化学反应耗氢比例显著降低。然而, 在原料切换后受原料脱硫反应耗氢增加的影响, 装置在保证产品质量合格的前提下, 总氢耗仍会呈现上升趋势。

催化柴油在 LTAG 加氢单元改质过程中, 单环芳烃加氢饱和和为环烷烃的反应是我们所不希望的, 其耗氢量比例越高说明催化剂的多环芳烃饱和和反应的选择性越差, 同时加氢 LCO 过度饱和也会造成 LTAG 催化裂化单元干气中氢气含量上升, 转化生成的汽油芳烃含量及辛烷值含量下降。因此, 对于采用 LTAG 技术加氢的装置来说, LCO 加氢的主要目标是获得高的多环芳烃饱和率和高单环芳烃选择性, 即需要尽可能多地将多环芳烃加氢饱和和为单环芳烃, 同时也要尽可能避免单环芳烃进一步加氢饱和和为环烷烃^[3-4]。

4 结论

(1) 采用 MIP-DCR 工艺产出的催化柴油与 LTAG 工艺产出的催化柴油相比, 主要区别在于 MIP-DCR 工艺加工的原料油性质较差造成催化柴油硫含量偏高, LTAG 加氢单元在低负荷工况下加工两种催化柴油的均可满足产品质量控制要求。

(2) LTAG 加氢单元切换加工高硫催化柴油后, 产品收率方面无明显变化, 但硫化氢收率会出现大幅度上升。为了充分发挥催化剂性能, 装置需尽量避免低负荷运行, 防止柴油中的单环芳烃过度加氢饱和和进而降低 LTAG 催化裂化单元的汽油芳烃及辛烷值含量。

(3) 催化剂性能方面, LTAG 加氢单元反应系统 W-Mo-Ni/Al₂O₃ 加氢催化剂表现出较好的催化活性, 混合原料油硫含量上升后脱硫率、脱氮率仍能保证在 99% 以上, 多环芳烃饱和率达到 97%。单环芳烃含量上升, 表明催化柴油单环芳烃饱和和为环烷烃的反应选择性降低, 分析为原料硫含量增加后抑制了单环芳烃的过度饱和和反应。

(4) 原料硫含量增加造成催化柴油单环芳烃饱和和为环烷烃的反应选择性降低, 抑制了单环芳烃加氢饱和和反应, 可以降低该反应的化学氢耗, 但受脱硫反应比例增加的影响, 装置总氢耗仍会呈现上升趋势, 在工业应用过程中, 需选择合适的催化柴油加工类型和掺炼比, 实现装置运行效益最大化^[5]。

参考文献:

- [1] 吴军. 催化柴油改质装置生产新产品技术应用总结[J]. 炼油技术与工程, 2023, 53(02): 27-30.
- [2] 葛洋珠, 任亮, 高晓冬. 催化裂化柴油中多环芳烃选择性加氢饱和和工艺研究[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46(07): 47-51.
- [3] 王哲, 唐津莲, 鞠雪艳, 等. LTAG 技术中加氢单元的选择与对比分析[J]. 石油炼制与化工, 2023, 54(03): 7-13.
- [4] 习远兵, 龚剑洪, 李明丰, 等. LCO 加氢处理生产催化裂化原料的加氢深度研究[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(12): 39-43.
- [5] 韩龙年, 方友, 李保良, 等. 催化柴油掺炼比对柴油加氢工艺的影响[J]. 石油与天然气化工, 2023, 52(04): 25-31.