

S Zorb 装置烯烃含量与干点控制分析

徐志

(中国石化 扬子石油化工有限公司, 江苏 南京 210044)

【摘要】 S Zorb 作为中石化独有高脱硫率、辛烷值损失小的汽油生产工艺, 其作为目前国内主流国 VI B 汽油的来源, 其烯烃含量与干点控制在作为主调和物的情况下控制要求严格, 对于目前装置烯烃含量损失较大, 干点控制不稳定的情况进行分析并提出建议, 为后续装置优化调整提供参考依据。

【关键词】 石油化工; 汽油脱硫; S Zorb; 烯烃含量; 干点

一、研究背景

扬子石化 150 万吨 / 年 S Zorb 装置于 2024 年 3 月一次开车成功, S Zorb 装置作为炼油结构调整项目的生产类装置, 其正式投产对扬子石化整体汽油调控有着重要意义, 同样是目前市场国 VI B 汽油的主要来源, 为满足国 VI B 中烯烃含量的要求, 不仅需要上游装置对产品进行把控, S Zorb 装置也需根据要求进行适当调节。S Zorb 作为新型高脱硫率、辛烷值损失少的中石化专利工艺, 装置原理见图 1, 其主要反应为硫的吸附、烯烃加氢、烯烃异构化等, 其反应方式见下:

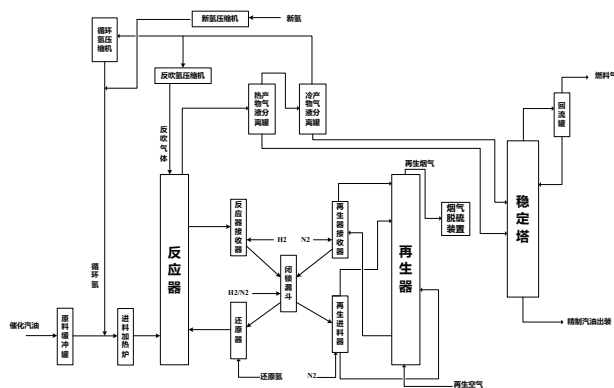


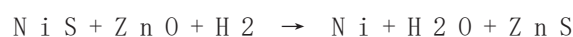
图 1 S Zorb 工艺流程简图

(一) 硫的吸附

作为主要反应过程, 镍将汽油中的硫原子“吸”出来后, 硫原子即与氧化锌发生反应, 生成硫化锌。自由的镍原子再从汽油中吸附出其它硫原子, 反应机理见公式 (1-2), 该反应为放热反应。



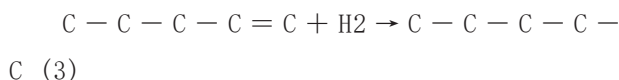
(1)



(2)

(二) 烯烃加氢反应

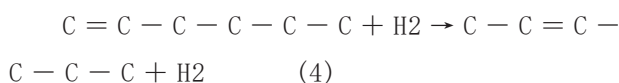
烯烃加氢反应会降低汽油中的烯烃含量, 但会相应提升其干点, 主要由于烷烃相较于烯烃分子量更大, 化学性质更稳定, 该反应为强放热反应, 反应机理见公式 3。



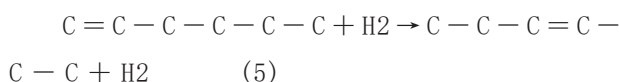
C (3)

(三) 烯烃异构化反应

由于烯烃双键位于内部的辛烷值高于双键在边缘, 这类反应有利于减少辛烷值损失, 烯烃的加氢异构化反应是微放热反应, 而且在汽油组分中所占比例很小, 所以不会使反应器的温度产生显著的变化, 反应机理见公式 (4-5)。



C-C-C + H₂ (4)



C-C + H₂ (5)

S Zorb 反应强度主要依靠于吸附剂活性、反应压力、反应温度、氢油比和质量空速, 吸附剂活性越强, 反应压力越高, 氢油比越大, 脱硫效果越好, 烯烃加氢反应越剧烈, 而降低质量空速会加快烯烃加氢饱和的速率。吸附剂的活性通过再生系统再生来进行控制, 反应系统和再生系统之间的吸附剂循环通过闭锁料斗实现。

二、现状分析

在开工初期，原料汽油与精制汽油的烯烃含量见图2，可以看出原料烯烃含量普遍较高，且波动较为明显，主要由于开工初期装置未稳定，吸附剂活性较高，反应强度大，烯烃加氢反应大于脱硫反应，最大烯烃损失为6.6%（体积分数），辛烷值损失较为严重。

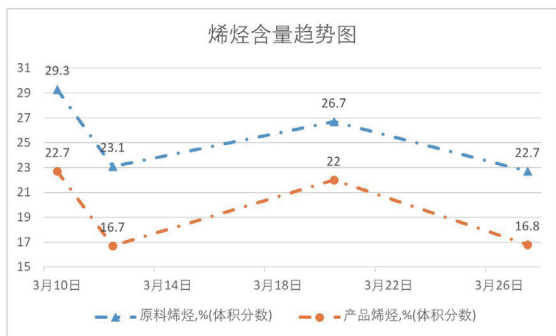


图2 原料和产品烯烃含量趋势图

同时期的原料汽油和精制汽油的干点见图3，可以发现烯烃含量的减少会导致精制汽油的干点有部分提升，这主要是烯烃加氢饱和生成烷烃含量增加，烯烃含量较高会导致重馏分中饱和烃和芳香烃含量增加造成干点有所上升^[1]，S Zorb汽油干点的主要控制手段主要来自于上游装置例如催化裂化装置的反应强度与分馏系统温度压力控制。正常生产运行周期期间，精制汽油的干点与原料油相比基本没有变化，当装置负荷较低且系统硫含量较低时，烯烃含量较高，烯烃加氢反应剧烈，导致烯烃损失率较高，相应辛烷值损失加大，产品效益损失。

对于烯烃损失较多的现象，主要原因包括吸附剂活性强、反应压力较高、氢油比较大等，对此需要对其进行分析来合理控制精制汽油烯烃损失。

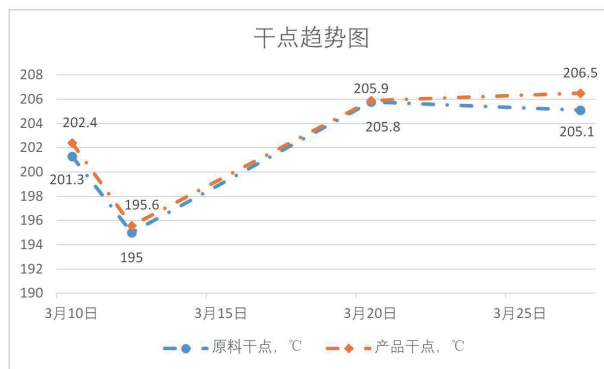


图3 原料和产品干点趋势图

（一）吸附剂活性

生产期间待生吸附剂和再生吸附剂的载硫载碳量见表1，从载硫量可以看出，开工期间原料油的硫含量相对较低，作为主反应的吸附脱硫反应强度较弱，这也说明系统吸附剂活性较强，再生剂的载硫质量比整体在5%左右，这符合反应过程中已有部分硫原子完全吸附在吸附剂活性位点处，这类硫难以脱除，能够保证再生吸附剂的固定载硫率，确保反应温升在可控范围内。但是待生吸附剂的载碳量整体趋势在上升，这也说明烯烃加氢反应仍较为剧烈，烯烃损失率较大，相应辛烷值损失较大，部分碳原子吸附在吸附剂上。

（二）反应压力

反应压力作为吸附脱硫反应和烯烃加氢反应的主要推动力，反应压力越高，在氢气纯度基本保持不变时氢分压越高，脱硫反应和烯烃加氢反应就越为剧烈，开工生产期间反应压力与反应一段温升的趋势见表2，但由于开工初期系统循环氢纯度较高，整体氢分压较高，在2.496MPa时一段温升达到了14.6℃，正常工况下一段温升主要为硫的吸附放热反应，但由于装置开工初期加工负荷和硫含量较低，反应器底部主要反应由硫的吸附

表1 待生剂和再生剂载硫载碳量

日期	待生剂载硫, % (质量分数)	待生剂载碳, % (质量分数)	再生剂载硫, % (质量分数)	再生剂载碳, % (质量分数)
3月11日	6.96	2.37	5.60	1.55
3月14日	6.85	2.69	5.36	1.81
3月21日	6.65	3.48	5.12	2.31
3月25日	6.57	3.51	5.01	2.21

反应转变为烯烃加氢反应^[2]，从图1中可以看出此时原料烯烃含量较高，烯烃加氢反应平衡向右移动，导致温升较高。随着反应压力的降低，烯烃加氢反应程度减弱，一段温升降低。

表2 反应压力和一段温升趋势表

日期	反应压力, MPa	一段温升, °C
3月11日	2.496	14.6
3月14日	2.575	12.7
3月21日	2.476	11.0
3月25日	2.528	11.5

(三) 氢油比

S Zorb装置的氢油比主要指系统循环氢与汽油摩尔比值，氢油比较高，脱硫反应和烯烃加氢反应程度越强，同样较高的氢油比可以有利于降低反应系统内焦炭的生成，现阶段系统氢油比控制在0.27左右，循环氢用量相对较大，后期仍需进行相应调整。

(四) 质量空速

质量空速主要指装置进料量与反应吸附剂藏量的比值，由于上游装置负荷率较低，为保证系统吸附剂正常循环，开工初期向反应器内装剂相对较多，导致质量空速较低，空速低，混氢汽油在反应器内停留时间延长，反应程度加大，这也是导致烯烃加氢反应程度较大的原因之一。

三、优化建议

对于S Zorb开工初期出现的烯烃加氢反应剧烈，反应温升较高的现象，需根据公司实际需求来控制精制汽油的硫含量、烯烃含量、辛烷值和干点等指标，在完成要求的前提下尽可能降低辛烷值损失，满足调和汽油需求的烯烃含量，主要可以从以下几个方面控制：

(一) 提高再生吸附剂的载硫率，每日根据原料汽油硫含量来及时调整再生系统再生用风量，在保证产品合格的前提下尽可能压低再生风量，减弱再生效果，降低吸附剂活性，降低烯烃加氢反应程度。

(二) 加大负荷，减少汽油循环量，若上游装置能够提量可以有效降低为保证装置最低负荷情况下的精制汽油循环量，避免精制汽油再反应导

致烯烃含量和辛烷值损失加大，加大进料量可以增加质量空速，降低汽油在反应器内的停留时间，减弱反应强度。

(三) 提高加热炉出口温度，烯烃加氢反应随着反应温度的升高而减弱，烯烃加氢反应为强放热反应，从反应动力学来看，反应温度的升高会导致放热反应减弱，因此在控制范围内应尽可能提高加热炉出口温度来控制反应温度^[3]。

(四) 降低反应压力和氢油比，降低反应压力和氢油比可以有效减弱反应强度，但也存在导致反应器过滤器ME101差压上涨过快和反应器结焦的风险^[4]，在保证过滤器差压上涨趋势平缓的情况下合理降低反应压力。

四、总结

在针对新建S Zorb装置开工初期烯烃含量损失较大，干点指标控制较为严格情况下，在上游装置合理调整的情况下，S Zorb装置也可通过自身参数的调整对烯烃含量较大程度调整，相应对于干点也能起到部分调整效果，满足公司对于调和汽油的指标要求，尽可能增加产品效益。

参考文献：

- [1] 马骥孚，王文寿，刘宪龙，等.S Zorb精制汽油终馏点上升原因分析[J].石油炼制与化工，2017，48(5)：5.
- [2] 李永强，史元杰，冯建华.S Zorb装置低负荷运行出现的问题及对策[J].炼油技术与工程，2021.
- [3] 习远兵，高晓东，李明丰，等.催化裂化汽油选择性加氢过程中烯烃加氢饱和反应动力学研究[J].石油炼制与化工，2011，42(9)：21-23.
- [4] 苑宝龙，毛文华.金陵石化Szorb装置反应器过滤器ME101长周期运行方案[J].当代化工，2018，47(6)：1199-1201.

作者简介：

徐志(1995—)，男，汉族，硕士研究生，助理工程师，研究方向：汽油吸附脱硫。