

# 超低硫轻油制造过程中的高效率运转方法的开发

出光兴产株式会社 爱知制油所

## 1. 背景与需求

### (1) 公司简介

出光兴产株式会社以石油的提炼与销售、石油化学产品的生产与销售为基础，从事资源开发及以农用药品、有机EL为代表的电子功能材料的开发和制造业务。作为事业所，在国内有4家制油所、2家石油化学工厂，并且，在国内拥有18家分店、在海外的36个城市拥有事务所。爱知制油所是一所重油产率低的高分解型制油所，除拥有将进口的原油进行蒸馏的装置、对各馏分油进行脱硫的装置外，还拥有很多对馏分油进行改质、分解的装置。

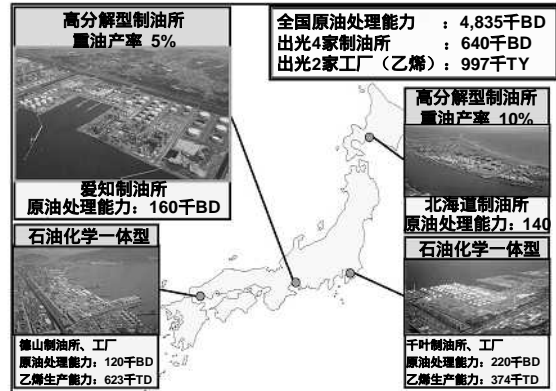


图1 本公司事业所

### (2) 能源管理体制与结构介绍

本事业所为了有助于防止地球温暖化，以每年削减能源使用量1%以上为目标，开展了有效利用能源的活动。本事业所的能源管理、节能推进工作由以所长为会长、副所长为副会长的生产管理委员会负责，在能源管理士的指导下，实施日常运转调整及定期的管理方法的重新审定。同时，以管理科的节能领导为核心，推进改善课题。在推进过程中，节能领导与总部机构的节能项目及其他事业所的节能领导取得合作，请求专业部门提供技术支持或努力将其他事业所的优秀事例进行普及等，使其成为有效率的的活动。

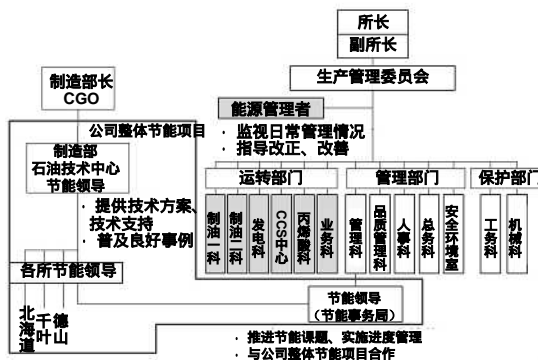


图2 公司整体能源管理体制

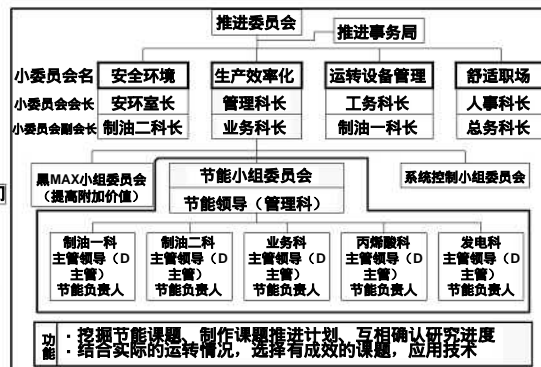


图3 所内TPM 体制

作为出光兴产制油所经营活动的特色，应列举在各事业所引进了TPM方法，建立跨科室的小委员会体制，推进着各种课题。在本事业所的节能活动中，在以管理科长为小委员会会长的生产效率化小委员会下，设置了节能小组委员会，以节能领导为核心，定期实施挖掘节能课题、制作课题推进计划、互相确认研究进度等。通过以直接参与运转的主管领导为成员，可结合实际的运转情况，选择有成效的课题，应用技术。

此外，在所有制油所引进了XHQ(neXt generation Head Quarters)这一实时收集、加工所有制油所、工厂的操作信息、并作为经营信息来显示的IT系统，实现了从最高管理层到现场的操作员，同时共享问题与课题，进行实时判断，制定对策的体制。在节能活动方面，为了使最高管理层和业务部门也能够监视各装置的单位能耗情况等，努力提高了从检测到故障到改善的行动速度。此外，通过列出各事业所的改善课题及其进展情况，可供比较和参考。在提高普及速度，培养竞争意识的同时，通过在部门整体共享本部门所采取的举措的成果，还可激励改善。

### (3)选择课题的理由

从本事业所的燃料使用量的详细情况来看，供给蒸汽与电气的公用事业供给设备约占28%，此外，各脱硫装置约占19%、制造脱硫反应所需的氢的氢制造装置占19%，后两者共约占38%。（图4）本脱硫装置是指通过在催化剂上与氢反应，去除石油及轻油、重油中所含的硫磺等杂质的装置（图5）。并且，氢制造装置是指在高温下，将轻质碳氢化合物等原料和水蒸汽改质为氢与二氧化碳，制造氢，作为用于脱硫的氢来供给的装置（图6）。在本改质反应中，为了产生吸热反应，需要在最高900 的高温区域实施，因此，需要非常大的热量。想必大家都知道，在石油产品的脱硫过程中需要很大的能量。另一方面，关于国内的环境对策，由于轻油中的硫份会通过燃烧变成硫磺氧化物，不仅会形成酸雨，而且，会降低柴油车尾气过滤器的功能，因此，作为产品轻油的环境规制，于2003 年规定应控制在50ppm、2007 年规定控制在10ppm以下，不断推进超低硫化。

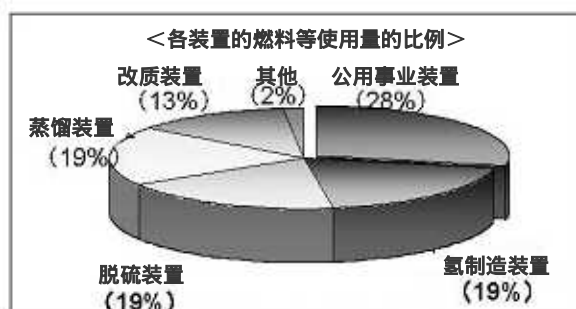


图4 各装置的能源消费比例

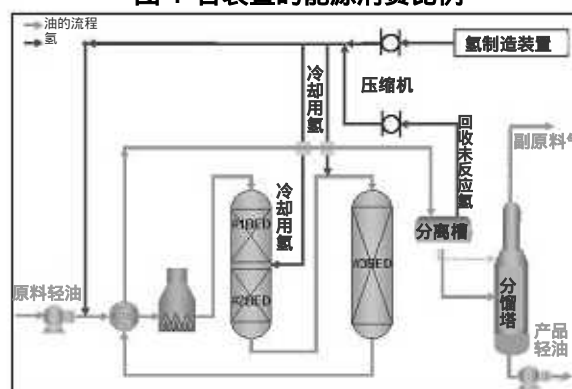


图5 轻油加氢脱硫装置的流程

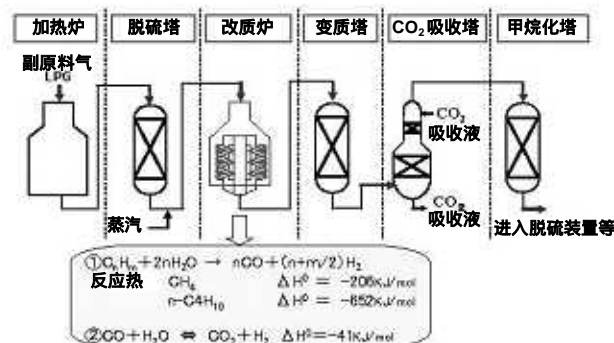


图6 氢制造装置流程

本结果追溯了脱硫过程中所需氢量增加的一个途径。由于这样一来，氢制造装置的运转率提高，氢制造装置的燃料使用量增加，因此，会引起作为废气的CO<sub>2</sub>量的增加，与环境举措背道而驰（参考图7、图8）。

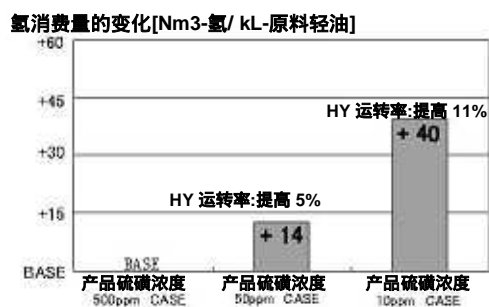


图7 伴随轻油低硫磺化的氢消费量的增加

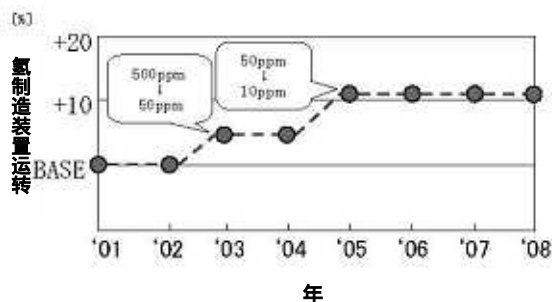


图8 氢制造装置运转率提高经过

针对这些环境对策，本事业所自2005 年开始，先于规制，在装置运转过程中，将产品轻油硫份控制在10ppm。通过积累运转业绩数据及实施中间试验，精确地预测了产品轻油的硫份。下述公式是反应示范公式简化后的内容。

$$K = A * \text{EXP}(-E / RT) * (PH_2)^\alpha$$

K: 反应速度常量 A: 频率因子 E: 活化能  
R: 气体常量 T: 反应温度、PH<sub>2</sub>: 氢分压  
α: 常量（通过实际测量值计算出的值）

结合以上背景，以制造产品轻油的第2轻油加氢脱硫装置（以下，称“2DH装置”）为对象，在轻油的超低硫运转（产品轻油中的硫份在10ppm以下）这一严格的运转条件下，对削减氢消费量，降低能源消费量等课题进行了挑战。

## 2. 举措内容

在面向课题采取举措时，将下述2点作为了前提。

是否可以通过分析催化剂反应，找到以前很难精度预测的氢分压的下限？

是否可以通过选择合理的运转条件来实现设备投资的最小化？

本事业所是一所可以将重质的残渣油进行分解的高分解型制油所，由于原油为重质油，轻油蒸馏成份中的硫磺浓度具有较高的倾向。因此，作为反应推动力的氢分压会在高压下运转。可以看出，在该条件下，原料轻油中的硫磺、氮成份分别变成硫化氢、氨，从构成轻油的碳化氢化合物中分离出来，在高压下，除烯烃的饱和、芳香族碳化氢的饱和、作为切断碳链的氢化分解等脱硫反应外，也消费氢（参考图9）。并且，众所周知，在脱硫反应中，如果降低用于反应的氢的分压，由多环芳香烃到单环芳香烃的氢化反应就会受到抑制，能够削减氢的消费量。



图9 削减氢的消费量的重点（概念图）

此外，如果降低氢分压，那么，在反应塔内溶解于轻油中的氢就会减少，也可削减溶解损失成份，因此，可以认为，能够有效地削减氢的消费量。

关于降低氢分压时的影响，由公司内的专业部门推进了对难脱硫化化合物的反应原理及中间试验等的分析数据收集。并且，提高了上述反应预测公式的精度，结合各种温度条件实施了案例研究，终于找到了可生产超低硫轻油的条件（参考图10）。即：弄清了如果在BASE的条件（现状）

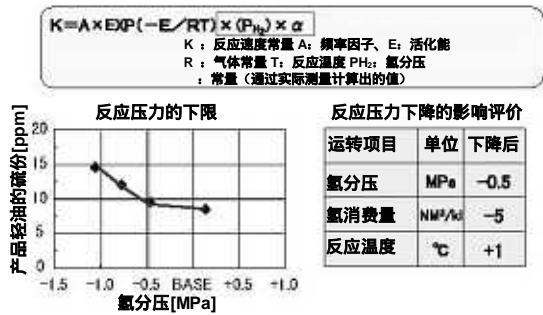


图 10 氢分压下限值的确定

下降低-0.5MPa以上，难脱硫化化合物等的脱硫反应性就会降低，因此，将氢分压的下限设定在了BASE-0.5MPa。可以看出，通过降低这一氢分压，未处理的轻油中的多环芳香烃的氢化反应受到了抑制，每1KL原料轻油，可削减氢消费量5Nm3。同时，也弄清了为了弥补氢分压降低部分的脱硫活性，应将反应温度提高1。

因此，以下问题成为了新的问题。

- 色相偏离标准：会促进着色物质（芳香族化合物）的生成，引起作为产品标准的色相的恶化。
- 降低节能效果：氢消费量下降，即使在氢制造装置上采取节能措施，2DH装置的原料加热炉的能源消费量也会增加。
- 催化剂寿命缩短：催化剂上会析出碳化氢化合物的碳质，引起催化剂的老化，进而缩短催化剂的寿命。

### 对降低氢分压时的产品轻油的色相的预测

根据迄今为止的经验，如果反应温度上升，那么，色相就会恶化，但是，在10ppm下生产时的关联性，无法定量地进行把握，不能确定限值。因此，关于色相方面，也积极地收集了来自催化剂生产厂家的信息及来自公司内专业部门的分析数据。

假定作为着色物质的缩聚后的多环芳香烃是通过二苯并噻吩类与多环芳香烃类的缩合反应生成的，在此基础上预测了这一反应的途径。（参考图11）将基于这一反应途径的反应速度公式与中间试验结果相结合，通过本所2DH装置的未处理轻油的结构与运转变量，确立了定量地对色相进行预测的方法。根据以上结果可以看出，能够通过反应塔出口温度预测色相，即使在反应温度提高1的情况下，也可将反应塔出口温度控制在低于着色界限温度的水平上。

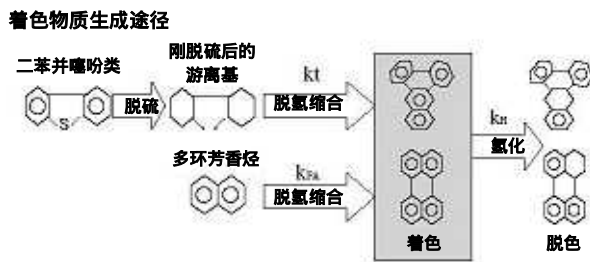


图 11 着色物质的反应途径

### 对温度分布的重新审定

虽然解决了氢分压下降时的产品标准、催化剂寿命问题，但是，如果从节能的角度考虑，由于需要通过提高反应温度来弥补脱硫活性的下降，因此，2DH装置的原料加热炉的能源消费量将会增加。在本项目中，关于降低氢分压，虽然通过削减氢消费，减轻氢制造装置负荷实现了节能，但是，由于2DH装置的原料加热炉的能源消费增加，因此，会降低节能效果。在这里，我们重点关注了反应塔出口温度相对于着色界限温度还有冗余空间这一点。具体来说，是通过调整用于控制反应塔内部的反应热的冷却氢，利用反应热来提高反应温度平均值的方法。即：考虑即使在反应平均温度相同的情况下，能否通过扩大反应塔入口温度与出口温度的差值（以下用  $T$  表示）来减轻原料加热炉的负荷。（参考图12）

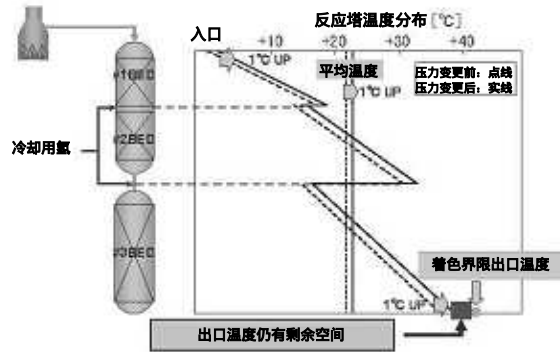


图 12 对温度分布进行重新审定的着眼点

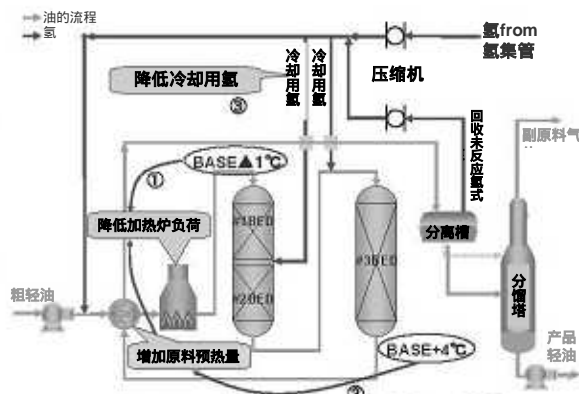


图 13 重新审定温度分布的效果

本方法首先能够通过降低冷却用氢来降低压缩机的动力。并且，通过将反应塔出口温度提高到着色界限温度（在图13中为+4），对原料油与反应塔出口油进行热交换，提高原料油加热炉的入口温度，相反，通过降低反应塔入口温度（在图13中为-1）来降低原料油加热炉出口温度，可以减轻加热炉负荷。

### 讨论氢分压降低时对催化剂寿命的影响

由于降低氢分压，将反应温度提高1后，也可能会缩短催化剂寿命，因此，我们对催化剂的寿命进行了预测，确认没有问题(参考图14)。

本事业所结合定期修理期，将催化剂的寿命定为2年，我们发现即使将反应温度提高1，催化剂寿命也可达到2年以上。

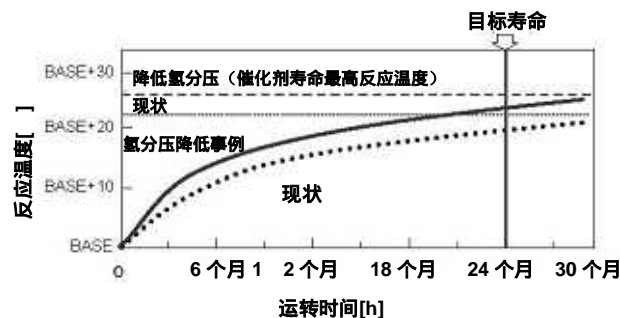


图14 对催化剂寿命的讨论

### 3. 对本项目的评价

#### (1) 节能性

本所通过采取以上措施，换算原油后，超额完成了计划（1,400kl/年），实现1,760kl/年的节能，削减了5,300t/年的CO<sub>2</sub>。这相当于轻油硫份在10ppm下增加的CO<sub>2</sub>的约50%。

##### 降低氢分压

根据在催化剂化学理论上进行的预测，通过降低反应塔的氢分压，削减了除2DH装置脱硫反应外消耗的氢消费量。其结果是，减轻了氢制造装置的负荷，削减了氢制造装置改质炉的燃料使用量。

##### 利用反应热

通过运用化学工学手段将催化剂化学理论应用于运转现场，可以将反应塔催化剂层的 T 的管理值提高+5 。本结果可实现催化剂层温度分布的最佳化，降低反应塔入口温度的管理值，提高出口温度的管理值，通过降低反应塔入口温度，可减轻原料加热炉的负荷，通过提高反应塔出口温度可提高原料轻油的预热温度，因此，在很大程度上实现了节能。

表-1 节能效果

课题名称	节能目标（计划）		节能效果（实绩）	
	削减燃料	削减燃料	削减燃料	削减CO <sub>2</sub>
	（原油换算kL/年）	（原油换算kL/年）	（原油换算kL/年）	（ton/年）
1. 降低氢分压	600	600		2,000
2. 利用反应热	800	1,100		3,300
合计	1,400	1,760		5,300

#### (2) 先进性、独创性

众所周知，在加氢脱硫装置中，通过降低氢分压，关于多环芳香烃成份的氢化，可有选择地促进脱硫反应，而本次，我们成功地对本事业所负责处理较重质的来自原油的轻油蒸馏成份的2DH装置的氢分压的下限进行了定量地把握。

我们对实际运转数据进行了分析，实施了中间试验，与公司内相关部门进行了讨论，建立了精度高的反应样本公式。通过这一样本公式，找到了可满足产品硫份标准的必要最低限度的氢分压。

在降低氢分压时，需要通过提高反应温度来弥补脱硫活性的下降，伴随反应塔出口温度上升引起的色相恶化成为实施过程中的难题。但是，我们针对分子水平的着色物质生成的反应原理进行了假设，通过来自催化剂生产厂家的信息及本公司的中间试验结果，成功地确定了有关着色物质生成的反应速度公式。我们预测伴随上述氢分压下降引起的反应温度的上升，不会使产品色相超出标准所允许的范围，可应用于实际机器。

在将上述化学反应中的新知识应用于实际机器时，我们并非单纯地停留在提高反应温度上，而是在最大限度地将反应热用于原料预热等方面下了功夫。

即：即使在相同的反应温度下，通过使 $\Delta T$ 高于现有水平，降低反应塔入口温度，同时提高反应塔出口温度，成功地减轻了用于增加出口流体与原料的热交换量的原料加热炉的负荷。

此外，将催化剂层负荷从前段移动到了后段，从防止催化剂耗尽的角度，成为一项有效措施。

### (3) 通用性、影响性

由于本项目是以选择合理的反应压力条件、降低冷却用氢等、重新审定运转变量(反应温度)为主，因此，在抑制设备投资的同时，可实现投入能源的最小化，可广泛应用于加氢脱硫装置。同时，该项目在改造费用方面，纯回收年限为0.1 年左右。

同时，通过在分子水平上分析化学反应，确立了能够将色相等很难管理的品质规制定量地精确到界限值的工具，因此，成为了长期稳定运转的基础。

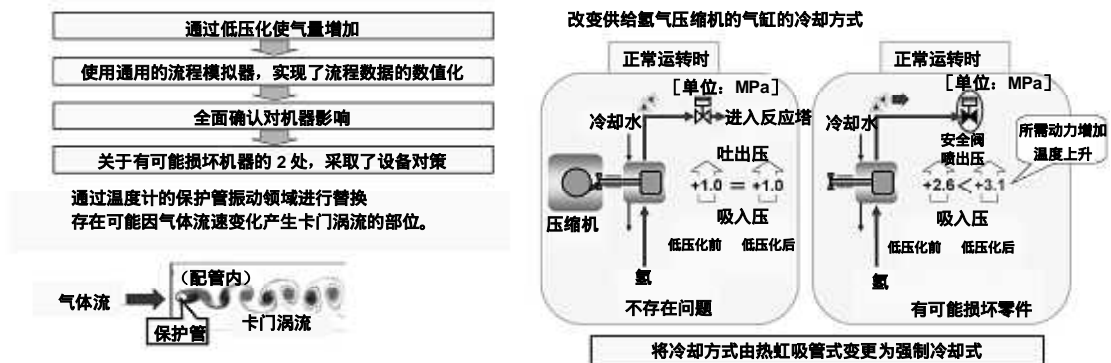
### (4) 继续性、持续性

关于降低氢分压时对机器的影响，我们也进行了确认。由于低压化，气体容量增加，因此，关于流程状态变化，使用了通用的流程模拟器，建立了模式，实现了流程数据的数值化。关于加热炉、热交换器、压缩机及温度计等计量仪器，通过流线谱的流动分析结果，对有关差压、振动、腐蚀等进行确认而不存在问题。

其结果是，为了保持设备的持久健全性，在以下2点进行小规模改造。

更换防止因卡门涡流产生振动的温度计保护管

为了在紧急时保护机器，将压缩机气缸的冷却方式由热虹吸管变为强制冷却方式



### 讨论对催化剂寿命的影响

如上所述，我们在讨论时，也对催化剂寿命进行了分析，确认不存在问题，没有在运用后成为问题的倾向。

#### 4. 附带效果

在本项目中，通过深入对催化剂反应进行分析，以改变运转条件实现的改善为主体进行讨论，解决了无需大规模设备改造，性价比高的节能课题。

（费用 8百万日元、回收年限 0.1 年）

在实施本次讨论时，通过由业务部门与现场技术人员联合采取措施，实现了将优化反应塔的温度分布这一反应理论与现场的实践性知识相融合，并达到了节能效果。此外，青年技术人员不仅掌握了反应理论，还掌握了将其应用到实际装置中的应用能力，掌握了具体的解决课题的方法等，体验到成就感，并取得了很大的进步。今后，我们还将不断挑战改善装置的节能、削减能源使用量及有助于防止地球温暖化的活动。

（结束）