石脑油预加氢工艺研究进展与工业应用

苑津博
中海石油舟山石化有限公司 浙江 舟山 316000

摘 要 石脑油是炼油与石化工业中重要的轻质馏分原料，广泛应用于催化重整、蒸汽裂解、芳烃生产及化工原料制备等过程。随着原油来源多样化及品质劣质化趋势日益明显，石脑油中硫、氮化合物及不饱和烃含量呈上升趋势，易导致下游催化剂中毒、结焦及装置运行周期缩短。因此，在石脑油进入下游装置前设置预加氢处理单元，已成为炼油企业保障装置安全稳定运行的重要技术手段。本文系统综述了石脑油预加氢工艺的反应机理，对比分析了钴-钼（Co-Mo）、镍-钼（Ni-Mo）、镍-钨（Ni-W）三大主流催化剂体系的性能特点与适用场景，梳理了典型工艺流程与关键操作参数的调控规律，并结合国内某炼化企业航煤加氢装置改造为石脑油预加氢装置的工业实例，验证了工艺优化与装置转产的可行性。在此基础上，重点探讨了先进过程控制、数字孪生、大数据分析等信息化技术在预加氢装置中的应用路径，最后对催化剂开发、节能降碳与智能化管控三大发展方向进行了展望。

关键词 石脑油；预加氢反应；加氢脱硫；加氢脱氮；催化剂；工艺优化

Research Progress and Industrial Application of Naphtha Pre-hydrogenation Process

Yuan Jinbo
CNOOC Zhoushan Petrochemical Co., Ltd., Zhoushan 316000, Zhejiang Province, China

Abstract Naphtha is an important light distillate feedstock in the refining and petrochemical industry, widely used in processes such as catalytic reforming, steam cracking, aromatics production, and chemical raw material preparation. As crude oil sources become increasingly diverse and crude oil quality deteriorates, the content of sulfur and nitrogen compounds and unsaturated hydrocarbons in naphtha is on the rise, which can easily lead to downstream catalyst poisoning, coking, and shortened unit operating cycles. Therefore, installing a pre-hydrogenation treatment unit before naphtha enters downstream units has become an important technical means for refining enterprises to ensure safe and stable operation of their units. This paper systematically reviews the reaction mechanisms of the naphtha pre-hydrogenation process, comparatively analyzes the performance characteristics and applicable scenarios of the three mainstream catalyst systems—cobalt-molybdenum (Co-Mo), nickel-molybdenum (Ni-Mo), and nickel-tungsten (Ni-W)—and summarizes the regulation patterns of typical process flows and key operating parameters. Combined with an industrial case in which a domestic refining enterprise converted a jet fuel hydrogenation unit into a naphtha pre-hydrogenation unit, the feasibility of process optimization and unit conversion is verified. On this basis, the application paths of information technologies such as advanced process control, digital twins, and big data analytics in pre-hydrogenation units are discussed in focus, and finally, three major development directions—catalyst development, energy saving and carbon reduction, and intelligent management and control—are prospected.

Key words Naphtha; Pre-hydrogenation Reaction; Hydrodesulfurization; Hydrodenitrogenation; Catalyst; Process Optimization

石脑油是原油经常减压蒸馏装置分离得到的重要轻质馏分，沸点范围一般为40～180 ℃，主要由正构烷烃、异构烷烃、环烷烃及一定比例的芳烃组成。在炼油加工流程中，石脑油既是重要的成品油调和组分，也是催化重整、连续重整及蒸汽裂解装置的主要进料来源。

下游装置通常对进料中的硫、氮杂质含量要求极为严格。例如，连续重整装置进料硫含量一般需控制在0.5 ppm以下，氮含量控制在0.5 ppm以下。若石脑油未经有效预处理直接进入下游装置，将会造成贵金属催化剂快速中毒失活，严重影响装置长周期运行。因此，石脑油预加氢工艺在炼油生产中具有不可替代的核心地位。随着石油炼化行业向炼化一体化、原料多元化、产品高端化方向转型，石脑油的市场需求持续提升，同时原油劣质化趋势对预加氢工艺的技术水平提出了更高要求。开展石脑油预加氢工艺的技术研究与应用分析，对推动炼化行业技术升级、保障装置长周期高效运行具有重要的理论与实践意义。在此背景下，将信息化技术与传统加氢工艺深度融合，实

现装置运行状态的实时感知、操作参数的智能优化与全生命周期的数字化管控，已成为炼油企业提质增效的重要途径[1-2]。

1 石脑油预加氢反应机理

石脑油预加氢是在氢气氛围、特定温度压力条件与催化剂作用下，原料中的有机硫化物、氮化物发生氢解反应，烯烃等不饱和烃发生加氢饱和反应的过程，核心包含加氢脱硫、加氢脱氮、烯烃饱和三类主反应，同时伴随少量芳烃加氢、加氢裂化等副反应。明确各类反应的机理与规律，是催化剂开发、工艺设计与参数优化的核心理论基础[3]。

1.1 加氢脱硫反应机理

加氢脱硫反应是石脑油预加氢过程中最核心的主反应，其反应实质是在催化剂活性中心作用下断裂有机硫化物中的碳硫键，并将硫原子与氢气反应转化为硫化氢，最终从原料中脱除。石脑油中常见硫化物包括硫醇、硫醚及噻吩类化合物，不同结构硫化物的加氢反应活性差异显著。其中，硫醇和硫醚分子结构相对简单，碳硫键键能低，空间位阻小，反应活性较高，在温和的反应条件下即可实现完全脱除；而噻吩及其衍生物由于芳香性强、分子空间位阻大，碳硫键断裂难度高，是石脑油中最难脱除的硫化物类型，也是预加氢过程的核心控制目标。

加氢脱硫主反应通式如下：

$$R\text{-}SH+H_2 \rightarrow R\text{-}H+H_2S \quad (1)$$

硫醇类硫化物的脱硫反应如式（1）所示。

$$C_4H_4S+4H_2 \rightarrow C_4H_{10}+H_2S \quad (2)$$

噻吩类硫化物的脱硫反应如式（2）所示，需要经过加氢饱和后才能实现碳硫键断裂。石脑油中主要硫化物的类型与反应活性对比如表1所示。

表1 石脑油中主要硫化物的类型与反应活性对比

硫化物类型	典型代表	碳硫键能（kJ/mol）	脱硫难度	脱除率（%）
硫醇	RSH	268 ~ 272	低	> 99.9
硫醚	RSR'	272 ~ 282	低	> 99.9
二硫化物	RSSR'	280 ~ 292	较低	99.5 ~ 99.9
噻吩	C_4H_4S	318 ~ 334	高	95 ~ 99
苯并噻吩	C_8H_6S	334 ~ 356	较高	90 ~ 98

1.2 加氢脱氮反应机理

石脑油中的氮化合物主要以吡啶、喹啉等含氮杂环化合物形式存在，分为碱性氮与非碱性氮两大类，其中碱性氮化合物占石脑油总氮含量的60%以上。

加氢脱氮反应的路径远复杂于加氢脱硫，通常需要依次经历芳环加氢饱和、杂环开环、碳氮键氢解断裂3个核心步骤，最终将氮原子转化为氨气脱除。与加氢脱硫反应相比，加氢脱氮反应的动力学能垒更高，对反应温度、氢分压等工况条件和催化剂加氢性能的要求也更为苛刻。同时，原料中的碱性氮化合物会优先吸附在催化剂活性中心上，对加氢脱硫反应产生显著的抑制作用，因此在预加氢过程中，需优先保障加氢脱氮反应的高效进行，才能实现原料的深度净化[4]。

加氢脱氮主反应通式如下：

$$C_5H_5N+5H_2 \rightarrow C_5H_{12}+NH_3 \quad (3)$$

以吡啶为例的碱性氮化合物加氢脱氮反应如式（3）所示，该反应需要先经过芳环完全加氢饱和，再发生碳氮键断裂。

1.3 烯烃加氢饱和反应

石脑油中含有一定比例的烯烃组分，尤其是焦化、催化裂化等二次加工过程产出的石脑油，烯烃含量可达15%～40%。这些不饱和烃化学性质活泼，在下游装置的高温反应条件下，易发生聚合、缩合反应生成胶质甚至焦炭，不仅会造成下游催化剂结焦失活，还会导致反应器床层压降升高、换热设备堵塞，严重影响装置运行安全与周期。

通过预加氢过程中的烯烃加氢饱和反应，可将不饱和烯烃转化为稳定的烷烃，显著提高原料的热稳定性与储存安定性，从源头降低下游装置的结焦风险。该反应为强放热反应，是预加氢反应器床层温升的主要来源，工业生产中需通过工艺参数调控反应速率，避免床层超温。同时，烯烃加氢过程需兼顾反应选择性，避免过度加氢导致原料中芳烃饱和，造成催化重整原料的芳烃潜含量损失，影响下游装置的生产效益。

烯烃加氢饱和反应通式如下：

$$R\text{-}CH=CH\text{-}R'+H_2 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R' \quad (4)$$

烯烃加氢饱和反应如式（4）所示，反应焓变ΔH一般为－120 ~ －125 kJ/mol，属于强放热反应。

三类主反应的热力学与动力学特征对比如表2所示。

表2 石脑油预加氢三类主反应的热力学与动力学特征对比

反应类型	反应温度（℃）	反应焓变（kJ/mol）	活化能特征	反应速率
加氢脱硫	260 ~ 340	－60 ~ －80	中等	快
加氢脱氮	300 ~ 380	－80 ~ －100	较高	较慢
烯烃饱和	200 ~ 300	－120 ~ －125	低	极快

2 催化剂体系与性能比较

石脑油预加氢工业装置普遍采用固定床反应器，加氢催化剂是整个工艺的核心，直接决定了原料净化效果、装置运行周期与生产经济性。当前工业主流的预加氢催化剂均为负载型金属硫化物体系，以Al_2O_3为载体，活性组分主要包括钴-钼（Co-Mo）、镍-钼（Ni-Mo）及镍-钨（Ni-W）三大类。不同催化剂体系在加氢脱硫、脱氮及烯烃饱和方面表现出差异化的性能特点，适配不同的原料工况与生产需求。

三类催化剂的活性相结构差异可用以下关系描述。Co-Mo催化剂的活性相以CoMoS型结构为主，其Co助剂促进MoS_2片层边缘的活性位点形成：

$$Co+MoS_2 \rightarrow CoMoS+S^* \quad (5)$$

Ni-Mo催化剂的活性相为NiMoS型结构，Ni原子同样位于MoS_2片层边缘，取代部分Mo原子位置，形成高活性的加氢脱硫/脱氮双功能活性中心。催化剂活性组分的负载量通常遵循以下经验关系：

$$w(MoO_3)=10\%\sim15\%，w(CoO/NiO)=2\%\sim5\% \quad (6)$$

式中，w—质量分数。催化剂载体γ-Al_2O_3的比表面积一般为200 ~ 300 m²/g，孔容为0.5 ~ 0.8 mL/g，适宜的孔道结构有利于反应物分子的内扩散与产物分子的脱附。

在实际工业运行中，催化剂性能的发挥不仅取决于配方本身，还与装置运行数据的实时监测和操作参数的精准调控密切相关。通过集散控制系统（distributed control system，DCS）与实验室信息管理系统（laboratory information management system，LIMS）的数据集成，可对催化剂床层温度分布、压降变化、产品硫氮含量等关键指标进行在线跟踪，及时判断催化剂活性衰减趋势，为催化剂换剂周期优化和工艺参数调整提供数据支撑。

3 工业应用实例

在国内某炼化企业生产实践中，针对下游连续重整装置原料缺口，利用现有1.4 Mt/a航煤加氢装置开展石脑油预加氢适应性改造与工业应用[5]。

该企业航煤加氢装置长期低负荷运行、产能富余，而新建连续重整装置缺乏配套石脑油预加氢设施。经设备校核与工艺模拟，确认核心设备承压等级与处理能力满足要求，无须大规模改造，仅通过更换催化剂、小幅优化流程与调整操作参数，即实现航煤加氢装置向石脑油预加氢装置转产。

核心措施包括：将原Co-Mo系催化剂更换为Ni-Mo系石脑油预加氢专用催化剂，提升加氢脱氮与烯烃饱和能力；循环氢系统新增胺液脱硫单元，避免硫化氢累积抑制反应；空冷器前增设注水系统，防止铵盐结晶堵塞；对反应温度、压力、氢油比、空速等参数进行系统优化。同步推进信息化配套建设：通过集散控制系统（distributed control system，DCS）对反应器入口温度、氢油比、空速等关键参数进行实时采集与自动调节，利用在线分析仪表连续监测产品硫、氮含量，并将数据上传至制造执行系统（manufacturing execution system，MES），实现工艺参数与产品质量联动追溯；基于历史数据建立床层温升与催化剂活性衰减趋势分析模型，提供预警，降低非计划停工风险。

精制产品完全满足连续重整装置进料要求（硫含量 < 0.5 ppm、氮含量 < 0.5 ppm、烯烃含量 < 1.0%）。该实践证实，通过工艺优化与适应性改造利用现有加氢装置开展石脑油预加氢，无须大规模设备投资，建设周期短，经济性与工程可行性良好，为同类企业装置挖潜增效提供了参考。

4 结论与展望

石脑油预加氢是炼油化工生产中保障下游装置稳定运行的核心预处理工艺，是炼化一体化产业链中不可或缺的关键环节。通过系统分析预加氢过程的反应机理、催化剂体系、工艺流程与操作参数可知，适配原料性质的催化剂选型与工艺条件精细化优化，是提高预加氢效果、实现装置高效经济运行的核心关键。

当前，随着原油劣质化、重质化趋势日益加剧，二次加工石脑油的掺炼比例持续提升，石脑油原料的杂质组成更趋复杂，同时下游装置对原料品质的要求不断严苛，“双碳”目标下炼化行业对装置节能降碳的需求也持续升级，石脑油预加氢技术面临着更高的挑战。

未来，石脑油预加氢技术的发展应聚焦三大核心方向：一是加强高活性、高选择性、高稳定性加氢催化剂的开发，突破劣质原料超深度加氢净化的技术瓶颈，在实现杂质深度脱除的同时，最大限度降低芳烃潜含量损失；二是推进节能型工艺流程优化，结合换热网络集成、低温热回收、氢网络优化等技术降低装置能耗与氢气消耗，实现低碳运行；三是深化先进过程控制、数字孪生、大数据分析等信息化技术与预加氢工艺的融合，构建覆盖原料性质预测、反应过程模拟、操作参数协同优化与设备健康管理的全生命周期智能管控体系，推动石脑油预加氢技术向高效化、绿色化、智能化方向发展。

参考文献

[1]徐承恩.炼油工艺手册[M].北京:中国石化出版社,2016.

[2]方向晨.加氢精制技术[M].北京:中国石化出版社,2020.

[3]Speight J G. The Chemistry and Technology of Petroleum[M].CRC Press,2014.

[4]唐晓东,李晶晶,温晓红,等.FCC汽油烷基化脱硫工艺技术研究进展[C]//第八届2014北京国际炼油技术进展交流会论文集.2014:223-230.

[5]赵阳.FCC汽油选择性加氢脱硫催化剂及其反应性能研究[D].西安:西安石油大学,2016.

（本文编辑 曹 阳）