

工业技术(332~336)

催化裂化汽油选择性加氢脱硫装置的工艺选择

孟祥东 周洪涛 孙守华

(中化泉州石化有限公司 福建 泉州 362103)

摘要: 为生产超低硫清洁汽油,对比分析了 CDHDS 及 Prime-G⁺ 这 2 种典型催化裂化汽油选择性加氢脱硫工艺的流程选择、催化剂选用、主要操作参数、产品质量和主要公用工程消耗情况。结果表明,在工艺流程方面 2 种工艺在轻汽油处理单元均采用全馏分汽油加氢技术,CDHDS 工艺在重汽油加氢脱硫单元采用的是催化蒸馏加氢脱硫技术,略优于 Prime-G⁺ 工艺采用的固定床加氢脱硫技术;2 种工艺使用的催化剂略有不同;在工业设计方面,采用这 2 种工艺虽然均可生产出超低硫清洁汽油,但与 Prime-G⁺ 工艺相比,CDHDS 工艺的主要操作参数略优,公用工程消耗较低。

关键词: 催化裂化汽油;选择性加氢脱硫;催化蒸馏加氢脱硫(CDHDS)工艺;Prime-G⁺工艺

中图分类号: TE 626.21; TE 624.4⁺31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-0045(2014)04-0332-05

汽车排放的尾气是大气主要污染源。降低汽油硫含量是减少汽车污染物排放的有效手段之一^[1]。美国 Tier II 规范要求从 2006 年起将汽油中硫的质量分数降低到小于 30×10^{-6} 。多数欧洲国家自 2005 年开始就执行了欧 IV 排放标准(EN 228—2004),要求汽油中硫的质量分数小于 50×10^{-6} 。欧盟要求自 2009 年起,汽油中硫的质量分数应小于 10×10^{-6} 。国内自 2013 年 10 月 1 日起在全国范围内陆续开始执行国 IV 清洁汽油排放标准,即汽油中硫的质量分数小于 50×10^{-6} 。北京自 2013 年 2 月 1 日起开始实施京 V 标准,即汽油中硫的质量分数小于 10×10^{-6} ^[2]。

传统催化裂化(FCC)汽油加氢脱硫工艺虽然能够有效脱除 FCC 汽油中的硫化物,但在脱硫同时会使大量烯烃饱和,从而导致汽油的辛烷值急剧下降,使氢耗增加。为避免汽油的辛烷值大幅度损失,国内外各公司先后开发出一系列减少汽油辛烷值损失的脱硫技术,即选择性加氢脱硫技术及加氢脱硫-辛烷值恢复技术^[3]。FCC 汽油选择性加氢脱硫工艺具有液收高、氢耗低、辛烷值损失少等优点,已在国内外广泛应用。为满足超低硫清洁汽油的生产需要,某公司选取并分析了国外 2 种典型 FCC 汽油选择性加氢脱硫工艺,即美国 Lummus 公司的 CDHDS 工艺和法国 Axens 公司的 Prime-G⁺ 工艺^[4],分别从工艺选

择、催化剂选用、主要操作参数、产品质量、主要公用工程消耗等方面进行了分析比较,确定最终需引进的最优方案。

1 工艺简介

1.1 工艺选择

1.1.1 轻汽油处理工艺的选择

FCC 汽油中含有大量二烯烃。二烯烃与催化剂接触时会发生聚合反应,生成的聚合物附着在催化剂上,使催化剂的孔道堵塞,致使催化剂失活。为确保产品质量及装置的长周期运行,改进型 FCC 汽油选择性加氢脱硫工艺均设置了二烯烃的选择性加氢饱和单元。在流程选择上主要有汽油全馏分处理技术(以 CDHDS 工艺、Prime-G⁺ 工艺等为代表)和汽油馏分处理技术(以 RSDS 工艺、OCT-M 工艺为代表)2 种工艺流程,分别如图 1 和图 2 所示。

在如图 1 所示的工艺流程中,自 FCC 装置来的全馏分汽油与氢气混合,进入选择性加氢反应器,在硫化态镍基及钼基催化剂作用下,主要进行着将二烯烃转化为单烯烃、将几乎全部硫醇及

* 收稿日期:2013-11-26;修回日期:2014-03-12

作者简介:孟祥东(1971—),男,山东滨州人,学士,工程师,从事炼油生产技术及管理工作。已发表论文 3 篇。

部分轻质硫化物转化为重质硫化物、烯烃的异构化等反应。选择性加氢反应产物在分馏塔内进行分离,分为轻汽油和重汽油。

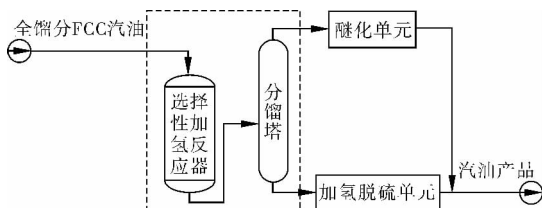


图1 汽油全馏分处理工艺流程

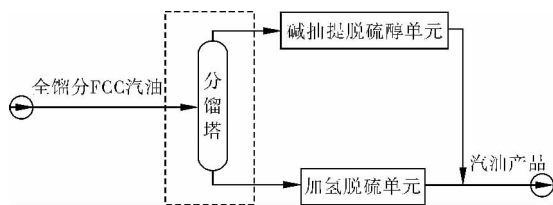


图2 汽油馏分处理工艺流程

由图1和图2可以看出,汽油全馏分处理工艺为汽油先加氢后分馏;汽油馏分处理工艺为先对全馏分汽油进行分馏,然后对获得的汽油馏分进行加氢^[5]。2种工艺技术的比较情况如表1所列。

表1 轻汽油处理工艺比较

项目	汽油全馏分处理工艺	汽油馏分处理工艺
投资成本	较高	较低
操作成本	较高	较低
加工损失	较小	较大
二烯烃对HDS催化剂性能的影响	经过选择性反应器后,二烯烃选择性加氢饱和,因对HDS催化剂性能影响较小	二烯烃在较高温度及压力等条件下,发生聚合结焦现象,进而影响催化剂性能
异戊烯利用情况	异戊烯与醚化单元的甲醇反应生成高辛烷值的TEMA,进而提高汽油产品的辛烷值	无

CDHDS工艺与Prime-G⁺工艺均设有轻汽油醚化单元。为满足分馏后轻汽油中硫醇硫的质量分数不大于 10×10^{-6} ,二烯烃质量分数小于0.5%,延长重汽油加氢脱硫催化剂的寿命等要求2种工艺均采用汽油全馏分处理工艺。

1.1.2 重汽油加氢脱硫工艺的选择

FCC汽油中烯烃和硫的分布如图3所示。

由图3可以看出,随着重组分含量的增加,汽油中烯烃的含量逐渐减少,硫含量逐渐增加。轻汽油中的硫主要为硫醇,重汽油中的硫主要为噻吩和苯并噻吩。

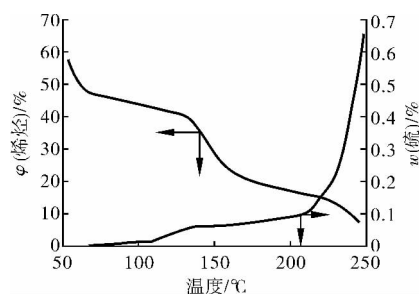


图3 FCC汽油中烯烃和硫的分布^[6]

CDHDS工艺采用了催化蒸馏原理。根据FCC汽油中烯烃和硫的分布特点,使每个组分在其最佳强度下处理,即使重组分在催化蒸馏加氢脱硫塔下段(温度高、氢气浓度高)脱硫,使轻组分在催化蒸馏加氢脱硫塔上段(温度低、氢气浓度低)脱硫,这样可选择性地促进脱硫反应而抑制烯烃饱和反应^[7]。Prime-G⁺工艺采用的是常规固定床工艺,选择性加氢脱硫反应在催化剂作用下进行。

在减少烯烃饱和的前提下,为使总硫质量分数小于 10×10^{-6} ,CDHDS工艺与Prime-G⁺工艺均采用了二段脱硫技术,并在操作条件及催化剂方面进行了优化。图4和图5分别为典型CDHDS工艺及HDS工艺的流程。由图4可以看出,采用CDHDS工艺时,重汽油进入催化蒸馏加氢脱硫塔,在催化剂模块作用下发生加氢脱硫反应,将硫质量分数降至 50×10^{-6} ;经硫化氢汽提塔将重汽油中的硫化氢汽提出来,再经精制反应器,在低氢分压条件下进行深度加氢脱硫反应;最后经稳定塔得到合格脱硫重汽油。

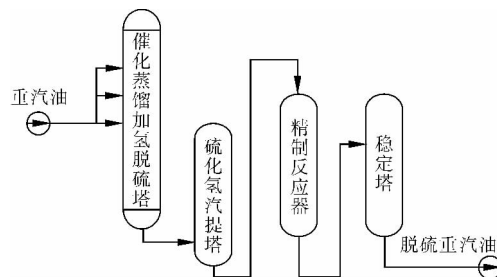


图4 典型CDHDS工艺流程

由图 5 可以看出,采用 Prime-G⁺ 工艺时,重汽油依次进入装有不同催化剂的 2 台加氢脱硫反应器,经高压分离器分离后进入稳定塔,获得合格脱硫重汽油。

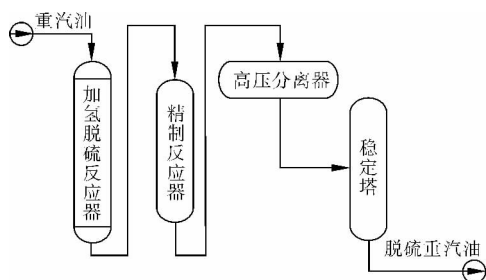


图 5 典型 HDS 工艺流程

固定床工艺虽具有投资少、操作相对简单等优点,但仍存在某些缺点:(1)因氢分压过高而导致烯烃饱和及辛烷值严重损失;(2)因对循环氢

压缩机要求严格而导致投资成本增加;(3)固定床反应器中的催化剂易发生结焦,结焦会使催化剂的孔道和活性位阻塞,使催化剂的活性降低并使催化剂床层的压降增加。

与传统固定床工艺相比,CDHDS 工艺具有的优点是:(1)在催化蒸馏加氢脱硫塔内,同时进行着 FCC 汽油的催化加氢反应和蒸馏分离过程;(2)催化蒸馏加氢脱硫塔内的大量回流不断地冲洗着催化剂,将生成的焦冲至塔底产品中,避免催化剂发生结焦现象,使催化剂的寿命大幅度延长;(3)催化蒸馏加氢脱硫塔中的每个催化剂床层之间均设置进料口,可通过调整进料位置以适应不同组分的进料需求。

1.2 催化剂的选择

CDHDS 和 Prime-G⁺ 工艺所用催化剂间的差异如表 2 所列。

表 2 CDHDS 和 Prime-G⁺ 工艺所用的催化剂

项目	商品名	活性组分	特点
CDHDS 工艺			
选择性加氢反应器	KL-8233 TL	Ni-Mo	适用于含有硫醇的轻石脑油及其他烯烃含量较低的烃类物料的硫醚化反应,以降低硫醇含量
催化蒸馏加氢脱硫塔	CDModules	Co-Mo	将催化剂颗粒装填于规整填料内构成催化剂模块单元,填料用波纹状不锈钢丝网和不锈钢棒材制成
精制反应器	DC-130	Co-Mo	适用于烯烃含量较低的石脑油及其他烃类物料的加氢脱硫反应,以降低残留的硫含量
Prime-G ⁺ 工艺 ^[8-9]			
选择性加氢反应器	HR-845	Mo-Ni	支撑材料用高纯铝,主要用于二烯烃加氢、反式烯烃异构化、轻硫醇及轻硫化物与烯烃的硫醚化等反应
加氢脱硫反应器	HR-806	Co-Mo	稳定性好,选择性高,易于再生,加氢脱硫效率高,烯烃加氢可控,液收损失最小,使用寿命长
精制反应器	HR-841	Ni-Mo	在没有额外烯烃饱和的情况下进一步催化加氢脱硫反应

由表 2 可以看出,就选择性加氢反应器所用的催化剂而言,2 种工艺均采用了镍基和钼基催化剂,不同之处是 CDHDS 工艺所用催化剂的载体为 Al_2O_3 ,而 Prime-G⁺ 工艺所用催化剂的支撑材料采用高纯铝。就催化蒸馏加氢脱硫塔/加氢脱硫反应器所用的催化剂而言,2 种工艺均采用了钴基和钼基催化剂。CDHDS 工艺所用催化剂嵌在笼状堆积结构(CDModules,如图 6 所示)内。采用这种结构不仅可有效防止催化剂脱落,避免生成催化剂粉末及颗粒,而且催化剂床层的压降极低,有利于延长催化剂的使用寿命。

Prime-G⁺ 工艺采用的是普通型催化剂颗粒。

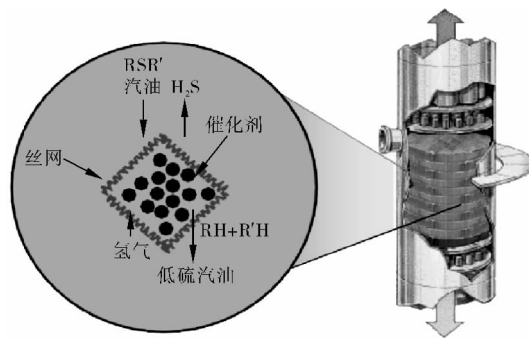


图 6 催化蒸馏加氢脱硫塔使用的催化剂模块(CDModules)^[10]

就精制反应器使用的催化剂而言,CDHDS 工艺采用的催化剂虽然组分与催化蒸馏加氢脱硫塔内装填的催化剂组分一样,但前者形状是直径为 1.6 ~ 3.0 mm、挤出长度为 5 ~ 10 mm 的圆柱体,可在较低氢分压下发生深度脱硫反应。Prime - G⁺ 工艺采用的催化剂不具有烯烃饱和性能,型号为 HR - 841,可将痕量硫脱除。

2 工艺设计

2.1 原料性质

加氢脱硫装置使用的原料为上游 FCC 装置(采用 MIP 技术)生产的 FCC 汽油,其性质如表 3 所列。

表 3 FCC 汽油的性质

项目	量值	项目	量值
w(总硫)/%	0.03	馏程/℃	
φ(烯烃)/%	37	10%	50
φ(芳烃)/%	16	30%	68
研究法辛烷值	91.5	50%	85
诱导期/min	>500	70%	116
馏程/℃		90%	172
初馏点	38	终馏点	200

2.2 主要操作参数

为满足生产超低硫汽油的需要,CDHDS 工艺与 Prime - G⁺ 工艺给出了各自的主要操作参数,如表 4 所列。

表 4 2 种生产工艺的主要操作参数

项目	CDHDS 工艺	Prime - G ⁺ 工艺
选择性加氢反应器		
汽油进料量/(t·h ⁻¹)	190.476	190.480
入口压力/MPa	2.52	2.28
入口温度/℃	165	150
出口温度/℃	178	165
脱硫塔或脱硫反应器*		
入口压力/MPa	1.79	2.15
入口温度/℃	262	260
出口温度/℃	314	290
精制反应器		
入口压力/MPa	1.53	1.88
入口温度/℃	262	320
出口温度/℃	265	325

* : 催化蒸馏加氢脱硫塔或加氢脱硫反应器。

由表 4 可以看出,就选择性加氢反应器而言,CDHDS 工艺的操作条件均略高于 Prime - G⁺ 工艺。就催化蒸馏加氢脱硫塔和加氢脱硫反应

器而言,前者的操作压力略低于后者,操作温度略高于后者。在 CDHDS 工艺使用的催化蒸馏加氢脱硫塔内,催化剂床层温度分布应满足一定温度梯度,以达到脱硫率高、辛烷值损失小的目的。就精制反应器而言,CDHDS 工艺采用的操作压力及操作温度均略低于 Prime - G⁺ 工艺,在较低温度及压力条件下,可有效降低烯烃的饱和程度,使产品的辛烷值损失降至最低。

2.3 产品性质

CDHDS 工艺和 Prime - G⁺ 工艺所产超低硫清洁汽油的性质如表 5 所列。

表 5 精制 FCC 汽油产品的性质

项目	CDHDS 工艺	Prime - G ⁺ 工艺
w(总硫) × 10 ⁶	10	10
φ(烯烃)/%		22.1
雷氏蒸汽压/kPa	62.0	61.9
研究法辛烷值增量*	1.4	0.8

* : 包括轻汽油醚化单元提高的研究法辛烷值。

由表 5 可以看出,从工艺设计角度出发,使用相应催化剂,采用 CDHDS 及 Prime - G⁺ 工艺均可生产出硫质量分数小于 10 × 10⁻⁶ 的清洁汽油,满足欧 V 标准要求。由于各工艺均配备有轻汽油醚化工艺(C₅₋₆ 叔碳烯烃与甲醇反应,生成相应醚类),所以混合后不仅 FCC 汽油产品中烯烃的含量相对较低,而且汽油的辛烷值可分别提高 1.4 0.8 个单位,这对提高企业的经济效益有利。

2.4 主要公用工程消耗

在相同设计负荷及正常操作条件下,CDHDS 和 Prime - G⁺ 工艺的主要公用工程消耗如表 6 所列。

表 6 2 种工艺的主要公用工程消耗

项目	CDHDS 工艺	Prime - G ⁺ 工艺
电/kW	911	2 265
循环水/(t·h ⁻¹)	64.9	64.0
中压蒸汽/(t·h ⁻¹)	14.2	45.0
燃料气/(GJ·h ⁻¹)	70.757	22.609

由表 6 可以看出,在处理量相同的情况下,CDHDS 工艺的电能消耗明显低于 Prime - G⁺ 工艺。CDHDS 工艺电能消耗较低的原因是:(1) 在反应压力方面,虽然 2 种工艺的选择性加氢反应压力相差不大,但 CDHDS 工艺的加氢脱硫反应

压力略低于 Prime - G⁺ 工艺; (2) 由于 CDHDS 工艺采用催化蒸馏可通过回流带走大量反应热, 需要的循环氢流量较小, 相比而言, Prime - G⁺ 工艺采用固定床脱硫, 带走反应热需要的循环氢流量较大, 所以 CDHDS 工艺所用循环氢压缩机的功率较小; (3) 在冷却介质及冷却方式方面, 由于 Prime - G⁺ 工艺主要采用空冷器冷却, CDHDS 工艺多采用空冷器 - 水冷器组合冷却方式, 所以 CDHDS 工艺的电能消耗较低。2 种工艺的循环水消耗基本相同。虽然 CDHDS 工艺的中压蒸汽消耗显著低于 Prime - G⁺ 工艺, 但燃料气消耗却明显高于 Prime - G⁺ 工艺, 这是因为 CDHDS 工艺的加热炉为催化蒸馏加氢脱硫塔的重沸炉, 催化蒸馏加氢脱硫塔的反应产物给重汽油加氢脱硫单元的多个换热器(例如硫化氢汽提塔再沸器、精制反应器进料预热器、稳定塔再沸器等)提供热源, 这样可使中压蒸汽用量下降。

3 结束语

分析比较结果显示, 从设计角度考虑, 使用相应催化剂, 选用 CDHDS 工艺及 Prime - G⁺ 工艺虽然均可生产出超低硫清洁汽油, 但从轻汽油处理工艺、重汽油加氢脱硫工艺、主要操作参数、公用工程消耗等方面综合考虑, CDHDS 工艺略优于

Prime - G⁺ 工艺, 最终确定引进 CDHDS 工艺。

参考文献:

- [1] Krenke L D, Kennedy J E, Baron K, et al. Hydrotreating technology improvements for low emissions fuels [C]//NPRA Annual Meeting, AM-96-67. San Antonio, 1996.
- [2] 北京市质量技术监督局. DB 11/238-2012 车用汽油[S]. 北京: 北京市质量技术监督局, 2012-05-31.
- [3] 方向晨, 关明华, 廖士纲. 加氢精制[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006: 93-121.
- [4] 孙守华. FCC 汽油选择性深度加氢脱硫工艺研究进展[J]. 化学工程师, 2013, 27(3): 47-50.
- [5] 刘成军, 张香玲, 温世昌, 等. 催化裂化汽油轻馏分醚化装置工艺设计方面的问题探讨[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(3): 13-17.
- [6] 刘成军, 孔飞, 孙久茂. 生产清洁汽油的方案选择[C]//中国石油炼制技术大会论文集(补充). 北京: 中国石化出版社, 2009: 256-261.
- [7] 张星, 孙方宪, 尹恩杰, 等. CDHydro/CDHDS FCC 汽油选择性加氢脱硫工艺设计[J]. 炼油技术与工程, 2010, 40(1): 6-9.
- [8] 董海明, 曲云, 孙丽琳. Prime - G⁺ 技术在催化裂化汽油加氢脱硫装置上的应用[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(11): 27-30.
- [9] 许维清. Prime - G⁺ 汽油加氢技术改造 30 万 t/a 柴油加氢装置[J]. 山东化工, 2012, 41(3): 79-82.
- [10] Peninger R S, Demeter J C, Judzis A, et al. Start-up of first CDHDS unit at Motive's Port Arthur, Texas Refinery[C]. 2001 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, AM-01-11.

Process selection of selective hydrodesulfurization unit of catalytic cracking gasoline

MENG Xiang-dong, ZHOU Hong-tao, SUN Shou-hua

(Quanzhou Petrochemical Co Ltd, SINOCHEM Quanzhou 362103, China)

Abstract: In order to produce ultra-low sulfur clean gasoline, 2 typical selective hydrodesulfurization processes for catalytic cracking gasoline, CDHDS and Prime - G⁺, were compared and analyzed in processes, catalysts, main process parameters, product quality and utility consumption. The results showed that the full range gasoline hydrogenation technology was used to treat light gasoline in both processes, and the catalytic distillation hydrodesulfurization technology, which was a little better than fixed-bed hydrodesulfurization used in Prime - G⁺

process, was adapted to treat heavy gasoline in CDHDS process. The catalysts used in both processes were slightly different. And though both the processes could be used to produce ultra-low sulfur clean gasoline, compared to Prime - G⁺ process, CDHDS process had lower utility consumption and its process parameters were slightly better.

Key words: catalytic cracking gasoline; selective hydrodesulfurization; catalytic distillation hydrodesulfurization (CDHDS) process; Prime - G⁺ process