

DSO 技术在催化裂化汽油加氢装置上的应用

陈晓华¹, 冯连坤²

(1. 中国石油兰州石化分公司, 兰州 730060; 2. 中国石油云南石化有限公司)

摘 要: 介绍了 DSO 技术在中国石油云南石化有限公司 1.4 Mt/a 汽油加氢装置上的应用情况。结果表明:在装置加工负荷为 102%、催化裂化汽油硫质量分数为 103 g/g、轻重汽油切割质量比为 36:64 的条件下,生产的混合汽油产品硫质量分数为 11.4 g/g,硫醇硫质量分数从 18 g/g 降至小于 3 g/g,研究法辛烷值损失 1.4 个单位,低于设计值的 1.7 个单位;汽油诱导期从 168 min 增加至 505 min;装置能耗为 675 MJ/t,低于设计值的 838 MJ/t。经过 7 个月的运行,装置运行平稳,生产的混合汽油产品作为国 V 或国 VI 标准汽油调合产品进入全厂汽油池。

关键词: 催化裂化汽油 DSO 加氢脱硫 辛烷值 诱导期

随着 2017 年国 V 排放标准的实施,对车用油提出了更高的要求,要求车用汽油的硫质量分数不大于 10 g/g,对新建炼化企业提出了更高的要求。在中国石油云南石化有限公司(简称云南石化)新建炼油厂的汽油池中,催化裂化汽油设计比例为 38.03%(w),为了获得低硫汽油,必须对催化裂化汽油进行深度脱硫。

在催化裂化汽油加氢脱硫的技术开发中,主要有两条路线,一是提高加氢过程中脱硫反应相对于烯烃饱和反应的选择性,即多脱硫少饱和烯烃,尽量减少辛烷值损失,这类技术被称为选择性加氢脱硫。另一条技术路线是在加氢脱硫及烯烃含量可能降低的同时,促进其它有利于高辛烷值组分生成的反应,以弥补由于烯烃含量降低导致的辛烷值损失,这类技术被称为加氢脱硫及改质技术。

云南石化 1.4 Mt/a 汽油加氢装置采用中国石油石油化工研究院开发的 DSO 选择性汽油加氢脱硫技术,通过对催化裂化汽油进行加氢精制,降低硫含量,将生产的汽油组分与厂区的其它汽油组分一起调合,使出厂汽油产品满足 GB17930—2016(国 V 或国 VI 标准)对汽油硫含量的要求。DSO 技术不仅具有较高的加氢脱硫活性及脱硫选择性,而且具有很好的原料适应性,可以灵活地控制加氢脱硫反应深度,在达到产品硫含量要求的同时,辛烷值损失较少,能够满足装置长周期运行的要求^[1]。

DSO 技术已在国内多套装置上应用,并有生产低硫汽油产品的工业业绩^[2],但加工的催化裂化汽油多为国内低硫原油经过催化裂化生产的,对于加工由加氢渣油得到的催化裂化汽油的情况未有相关报道。以下主要分析 DSO 技术加工由加氢渣油催化裂化得到的催化裂化汽油,生产国 V 或国 VI 标准汽油调合组分的情况,可为同类装置提供参考。

1 装置概况

云南石化 1.4 Mt/a 汽油加氢装置于 2017 年 8 月一次开车成功,根据全厂汽油池情况,生产国 V 汽油调合组分。DSO 技术工艺装置原则流程见图 1。催化裂化汽油先进入预加氢反应器进行加氢预处理,将原料中的二烯烃转化为单烯烃,将轻质硫醇和硫化物转化为重质硫醇和硫化物,同时部分烯烃发生异构反应以提高汽油辛烷值;再经分馏塔分离,从侧线得到烯烃含量高、硫含量较低的轻馏分汽油(轻汽油),塔底重馏分汽油(简称重汽油)进入加氢脱硫反应器和加氢后处理反应器进行加氢脱硫和脱硫醇处理,得到硫含量低、烯烃含量低的重汽油,然后轻重汽油混合进入全厂汽油调合池。

收稿日期:2018-03-12; 修改稿收到日期:2018-06-19。

作者简介:陈晓华,从事动力锅炉的技术管理工作。

通讯联系人:冯连坤, E-mail: fenglankun@petrochina.com.cn。

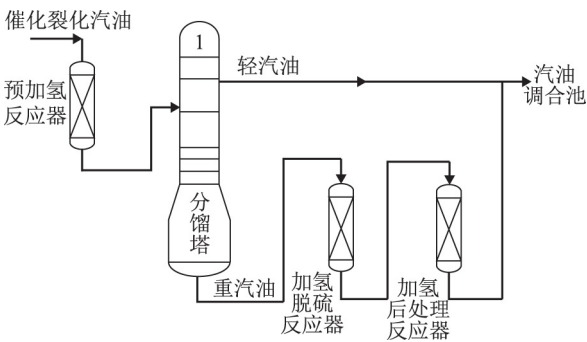


图 1 DSO 技术工艺原则流程

2 催化剂装填及预硫化

2.1 催化剂物化性质

装置采用与 DSO 技术相配套的 GHC 系列催化剂,其物化性质见表 1。

表 1 催化剂物化性质

项 目	预加氢 催化剂 GHC-32	加氢脱硫 催化剂 GHC-11	加氢后处 理催化剂 GHC-31
$w(\text{CoO}),\%$		1.5~15.0	
$w(\text{MoO}_3),\%$	4.0~16.0	5.0~20.0	
$w(\text{NiO}),\%$	4.0~21.0		5.0~20.0
形状	球形	三叶草	三叶草
长度/mm		3.0~8.0	3.0~8.0
孔体积/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	≥ 0.30	≥ 0.40	≥ 0.40
比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	≥ 100	≥ 150	≥ 100

2.2 催化剂装填

3 台反应器的催化剂均采用自然装填方式进行装填,预加氢反应器装填催化剂 60.28 t,顶部装填 GHC-21 和 GHC-22 保护剂,装填数据见表 2;加氢脱硫反应器分两个床层装填催化剂共 34.80 t,顶部装填 GHC-21 和 GHC-22 保护剂,装填数据见表 3;加氢后处理反应器装填催化剂 26.46 t,顶部装填 GHC-21 和 GHC-22 保护剂,装填数据见表 4。从表 2~表 4 可以看出,催化剂装填量与理论值基本相当,符合装填要求。

2.3 催化剂预硫化和钝化

催化剂采用湿法硫化,流程示意图 2。先对加氢脱硫催化剂和加氢后处理催化剂进行硫化,硫化完成后,反应加热炉出口温度降至 150℃,在线更改流程(如图 2 虚线所示),再对预加氢催化剂

进行硫化。

表 2 预加氢反应器装填数据

项 目	理论值			实际值	
	质量/t	堆密度/ ($\text{t}\cdot\text{m}^{-3}$)	装填高 度/mm	质量/t	堆密度/ ($\text{t}\cdot\text{m}^{-3}$)
GHC-21 保护剂	2.9		330	1.14	0.76
GHC-22 保护剂	2.02	0.7	600	1.50	0.55
GHC-32 催化剂	60.28	0.8	17 220	60.28	0.77
Φ3 mm 惰性瓷球					
Φ6 mm 惰性瓷球					
Φ13 mm 惰性瓷球					

表 3 加氢脱硫反应器装填数据

项 目	理论值			实际值	
	质量/t	堆密度/ ($\text{t}\cdot\text{m}^{-3}$)	装填高 度/mm	质量/t	堆密度/ ($\text{t}\cdot\text{m}^{-3}$)
GHC-21 保护剂			530	1.71	
GHC-22 保护剂		0.7	630	2.00	
上床层					
GHC-11 催化剂	14.06	0.68	3 540	13.80	0.68
Φ3 mm 惰性瓷球			90	0.62	
Φ6 mm 惰性瓷球			90	0.70	
下床层					
Φ6 mm 惰性瓷球			100	0.70	
Φ3 mm 惰性瓷球			90	0.625	
GHC-11 催化剂	21.07	0.68	5 300	21.00	0.68
Φ3 mm 惰性瓷球			140	0.87	
Φ6 mm 惰性瓷球			110	1.54	
Φ13 mm 惰性瓷球			630	4.90	

表 4 加氢后处理反应器装填数据

项 目	理论值			实际值	
	质量/t	堆密度/ ($\text{t}\cdot\text{m}^{-3}$)	装填高 度/mm	质量/t	堆密度/ ($\text{t}\cdot\text{m}^{-3}$)
GHC-21			230	1.65	
GHC-22			200	0.87	
GHC-31 催化剂	26.36	0.68	4 810	26.46	0.68
Φ3 mm 惰性瓷球			90	1.00	
Φ6 mm 惰性瓷球			170	1.68	
Φ13 mm 惰性瓷球			910	10.08	

硫化时,低压分离罐压力为 1.5 MPa;硫

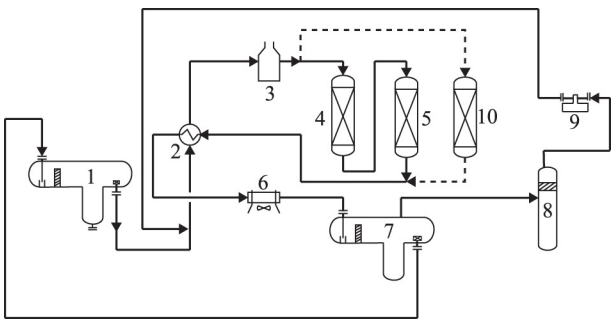


图 2 催化剂预硫化流程示意

1—原料罐；2—换热器；3—反应加热炉；

4—选择性加氢脱硫反应器；5—加氢后处理反应器；

6—空气冷却器；7—低压分离器；8—循环氢脱硫塔；

9—循环氢压缩机；10—预加氢反应器

化油处理量为 111 t/h, 体积空速为 2.0 h⁻¹; 循环氢压缩机负荷为 100%, 氢油体积比为 200~300; 硫化剂为 DMDS, 硫化油为直馏石脑油。

催化剂预硫化结束后, 装置引入催化裂化汽油正常生产。因渣油加氢装置未投入运行, 催化裂化汽油硫质量分数为 300~360 g/g, 大于设计值(240 g/g)。运行中考虑催化剂初期活性高, 而催化裂化汽油中的烯烃很容易反应放出大量的热, 为防止反应器床层飞温, 在生产初期将 40 t/h 混合产品返回至进料缓冲罐, 并将处理量从 100 t/h 提高至 140 t/h, 加氢脱硫反应器体积空速从 1.8 h⁻¹ 提高至 2.5 h⁻¹, 降低加氢脱硫反应原料中的烯烃浓度; 同时提高轻汽油收率(w)至 30%, 降低加氢脱硫反应进料中的轻烯烃含量; 采用逐步提高反应温度并控制反应温升的方法, 加快初期活性的钝化工作。

经过 24 h 的缓慢钝化, 加氢脱硫反应器上床层入口温度提至 230 ℃, 下床层入口温度提至 240 ℃, 出口最高温度控制在 273 ℃ 以内, 两个床层的总温升控制在 43 ℃ 以内, 生产的汽油产品硫含量满足控制指标要求。

3 装置标定情况

装置开车成功并平稳运行半年后, 于 2018 年 3 月 8—10 日进行 48 h 标定。标定原料为由加氢渣油得到的催化裂化汽油, 性质见表 5, 操作条件见表 6, 产品性质见表 7。标定期间, 轻重汽油切割质量比为 36:64。

表 5 原料性质		
项 目	设计值	标定值
馏程/℃		
初馏点	38	32
10%	52	46
30%	63	66
50%	91	94
70%	128	128
90%	170	169
终馏点	202	203
密度(20 ℃)/(kg·m ⁻³)	730	729
$w(\text{硫})/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	240	103
$w(\text{硫醇硫})/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	32	18
二烯值/($\text{gI}_2 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$)	1.2	<1.2
雷德蒸汽压/kPa	65.0	64.7
$\phi(\text{烯烃}), \%$	45	40.9
$\phi(\text{芳烃}), \%$	17	19.8
$\phi(\text{烷烃}), \%$	38	39.3
RON	92	92.2
诱导期/min	480	168

表 6 主要操作条件		
项 目	设计值	标定值
预加氢反应器		
入口温度/℃	150	118
入口压力/MPa	2.4	2.2
出口温度/℃	160	126
氢油体积比	10	4
床层温升/℃	10	8
体积空速/h ⁻¹	3	3
加氢脱硫反应器		
入口温度/℃	270	221
入口压力/MPa	2.4	2.3
下床层入口温度/℃		222
出口温度/℃	300	230
氢油体积比	359	439
床层总温升/℃	30	15
体积空速/h ⁻¹	3	2.7
加氢后处理反应器		
入口温度/℃	320	286
出口温度/℃	330	291
体积空速/h ⁻¹	4	3.6
氢油体积比		439
床层温升/℃	10	5
循环氢流量(标准状态)/m ³	62 500	62 760
低压分离器压力/MPa	1.5	1.5

表7 产品性质

项 目	轻汽油		重汽油		轻重混合汽油		预加氢产品		分馏塔塔底物料	
	设计值	标定值	设计值	标定值	设计值	标定值	设计值	标定值	设计值	标定值
馏程/℃										
10%	44	34.6	102	100.7	53	48.5	52	51.5	103	101.0
50%	61	42.3	144	129.7	92	90.8	91	97.0	144	129.0
90%	70	59.3	191	182.3	179	167.9	170	171.5	191	182.0
终馏点	80	70.9	202	206.8	202	197.6	202	204.4	202	206.0
$w(\text{硫})/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	20	32.8	10	3.8	13	11.4		115	324	140
$w(\text{硫醇硫})/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	5	<3	6	<3	6	<3		<3	9	<3
$\phi(\text{烯烃}), \%$	63.9	52.3		27.0	35.2	37.2		40.3	35.6	32.4
$\phi(\text{芳烃}), \%$	1	<1		31.2				19.9	20.5	30.5
$\phi(\text{烷烃}), \%$	35.1	47.0		41.8				39.8	43.9	37.1
RON		96.0		87.0				92.4		89.4
诱导期/min		72		539		505				

4 标定结果分析

4.1 原料和产品性质分析

装置加工的原料为由加氢渣油得到的催化裂化汽油。从表5可以看出,原料的硫质量分数为103 g/g,低于设计值(240 g/g),原料的诱导期为168 min,小于设计值(480 min)。文献[3]结果表明,加氢渣油具有重组分裂解性能差、重金属含量高特性,其催化裂化反应温度高,平衡催化剂上重金属(镍+钒)含量高,导致热裂化反应增多、氢转移反应减少,致使汽油中共轭二烯烃含量高。渣油加氢在脱硫脱氮的同时也脱除了原料中的氧,原料中氧含量低可导致汽油中酚含量低,进而导致催化裂化汽油的诱导期较短。

从表7可以看出:标定期间轻重混合汽油产品的硫质量分数为11.4 g/g,低于设计值(13 g/g);与原料相比,轻重混合汽油的RON损失1.4个单位,符合产品辛烷值损失不大于1.7个单位的设计要求。辛烷值损失大主要是原料的诱导期太短,为提高混合汽油产品的诱导期,提高了装置加工深度。

硫质量分数为11.4 g/g的混合汽油产品与重整汽油(硫质量分数为0.7 g/g)、异构化汽油(硫质量分数为0.5 g/g)、MTBE汽油(硫质量分数为1 μg/g)、加氢裂化轻石脑油(硫质量分数为1 g/g)、烷基化汽油(硫质量分数为0.6 g/g)进行调合,使出厂汽油产品满足国V或国VI标准对汽油硫含量的要求。

4.2 预加氢催化剂分析

预加氢催化剂的作用主要有两个:①将原料中的二烯烃转化为单烯烃,将分馏塔塔底物料中的

二烯烃控制在合理范围内,防止二烯烃结焦堵塞分馏塔塔底重沸炉管,保护下游加氢脱硫催化剂,延长装置运行周期;②将轻质硫化物转化为重质硫化物,使轻汽油硫含量满足国V或国VI汽油标准要求,并有部分烯烃发生异构化等反应。

标定期间预加氢反应器入口温度为118℃(设计值为150℃),预加氢产品的RON为92.4,比原料提高0.2个单位,烯烃体积分数从40.9%降至40.3%,说明催化剂活性较好,发生了烯烃异构化反应,辛烷值提高;经过预加氢后的轻汽油硫质量分数为32.8 g/g,分馏塔塔底物料硫质量分数为140 g/g,表明预加氢催化剂在初期缓和的工艺条件下将轻质硫化物转化成了重质硫化物。

4.3 加氢脱硫催化剂分析

加氢脱硫催化剂的作用是使重汽油在一定的温度、压力、空速和氢油比条件下发生加氢脱硫反应,同时伴有少量的烯烃加氢饱和反应和极少量的脱氮反应等。

标定期间加氢脱硫反应器入口温度为221℃,低于设计值(270℃),经过加氢脱硫后,硫质量分数从140 g/g降至3.8 g/g,脱硫率为97.3%,烯烃体积分数从32.4%降至27.0%,烷烃体积分数从37.1%升至41.8%,RON从89.4降至87.0,RON损失2.4个单位。脱硫率较高表明催化剂在初期缓和的操作温度下脱硫活性较好,烷烃含量提高说明发生了烯烃饱和反应,在标定温度下催化剂加工深度偏高,还需要进一步降低反应器入口温度。目前从全厂汽油调合池情况来看,存在辛烷值过剩情况,诱导期需要进一步提高,因此适当提高了装置的加工深度。

5 生产技术分析

装置标定期间实际处理量为 169 t/h,为设计负荷的 102%,在设计指标范围内(166 67~183 t/h),能耗为 675 MJ/t,低于设计值(838 MJ/t),生产的轻重混合汽油产品可以作为国 V 或国 VI 汽油调合组分。

装置在设计阶段就考虑将加氢脱硫单元的热量回收利用,用加氢脱硫的多余热量给预加氢反应器和分馏塔进料加热。标定期间,换热跨线调节阀开度在 45%,多余的热量提高了分馏塔进料温度,降低了分馏塔塔底重沸炉瓦斯消耗量,详细换热流程见图 3。

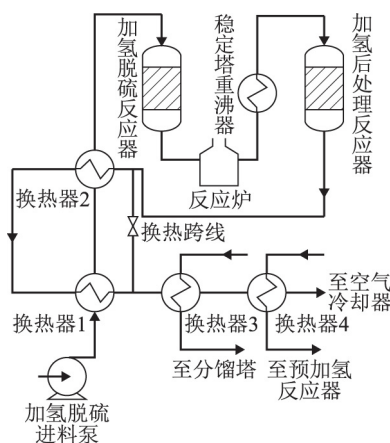


图 3 加氢脱硫单元换热流程

装置运行 7 个多月的数据显示,预加氢反应器和加氢脱硫反应器压降上升幅度在可控范围内,加热炉、换热器、机泵能满足装置运行要求,产品质量合格。

6 结 论

DSO 选择性加氢脱硫技术在云南石化 1.4 Mt/a 汽油加氢装置上的应用表明:在加工硫质量分数为 103 g/g 的催化裂化汽油、轻重汽油切割质量比为 36 : 64 的情况下,生产的混合汽油硫质量分数为 11.4 g/g,硫醇硫质量分数从 18 μ g/g 降至小于 3 g/g,RON 损失 1.4 个单位,可以生产满足国 V 或国 VI 标准的汽油调合组分。

参 考 文 献

- [1] 兰玲,鞠雅娜.催化裂化汽油加氢脱硫(DSO)技术开发及工业试验[J].石油炼制与化工,2010,41(11):53-56
- [2] 刘晓步,夏少青,刘瑞萍,等.采用 DSO 技术催化汽油加氢装置的首次工业应用[J].炼油技术与工程,2014,44(7):28-31
- [3] 吴世逵,梁朝林,徐柏福,等.加氢渣油催化裂化汽油诱导期短的原因分析及对策[J].石油炼制与化工,2008,39(8):50-54

APPLICATION OF DSO TECHNOLOGY IN FCC GASOLINE HYDROGENATION UNIT

Chen Xiaohua¹, Feng Liankun²

(1. Catalyst Factory of Lanzhou Petrochemical Company, PetroChina, Lanzhou 730060;

2. Yunnan Petrochemical Company, PetroChina)

Abstract: The application of DSO technology in 1.4 Mt/a gasoline hydrogenation unit of Yunnan refinery was introduced. The data showed that at the conditions of feed S content of 103 g/g, the processing load 102%, and mass ratio of light gasoline and heavy gasoline of 0.36 : 0.64, the final gasoline product has sulfur content of 11.4 g/g. Mercaptan sulfur content reduces from 18 g/g to less than 3 g/g. The RON loss of gasoline is 1.4, lower than the design value 1.7, the induction period increases from 168 min to 505 min. The energy consumption is 675 MJ/t, less than the design value 838 MJ/t. After 7 months of operation, the unit runs smoothly, the gasoline product can be used as the China standard V or VI gasoline blending component.

Key Words: FCC gasoline; DSO; hydrodesulfurization; octane number; induction period