

# S-Zorb 国产吸附剂 在高桥催化裂化汽油脱硫装置上的应用

孙启明, 张 遥, 赵明洋

(中国石油化工股份有限公司上海高桥分公司, 上海市 200137)

**摘要:** 石油化工科学研究院研制的 FCAS-R09 S-Zorb 吸附剂在中国石化股份有限公司催化剂南京分公司实现了工业化生产, 其产品在中国石油化工股份有限公司上海高桥分公司 S-Zorb 装置上进行了工业应用试验。工业试验前后对装置进行标定, 通过有计划的加入国产吸附剂, 提高国产吸附剂在整个系统吸附剂藏量的比例至 60.4%。从工艺参数、原料和产品性质、物料平衡及硫平衡、氢耗、空速、氢油比、硫差、抗爆指数损失和物耗能耗进行比较分析, 结果表明与进口吸附剂相比, 国产吸附剂具有相当的脱硫反应活性及稳定性; 具有更好的辛烷值保留能力; 具有较好的流化性能及耐磨性能。在整个工业试验期间, 装置操作参数保持平稳, 装置能耗基本相同, 吸附剂单耗相同。标定结果表明, 汽油的脱硫率达到 97.6%; 产品收率达到了 98.84%; 抗爆指数损失率平均值为 0.54。

**关键词:** S-Zorb 催化裂化 吸附脱硫 国产吸附剂 工业应用

中国石油化工股份有限公司上海高桥分公司 (简称上海高桥) 1.2 Mt/a S-Zorb 催化汽油吸附脱硫装置是中石化第 2 套 S-Zorb 催化汽油脱硫装置。生产工艺采用中石化 S-Zorb 专利技术, 基于反应吸附脱硫原理, 使用吸附剂选择性地吸附脱除汽油中的含硫化合物, 以催化裂化直供的稳定汽油为原料, 在最大程度减少辛烷值损失的前提下, 生产低硫清洁汽油组分。

S-Zorb 装置开工后, 一直使用南方化学公司生产的进口吸附剂, 吸附剂来源单一。为了实现 S-Zorb 吸附剂的国产化, 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院 (简称石科院) 成功研制出 FCAS-R09 国产吸附剂 (以下简称国产吸附剂), 于 2009 年在中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司 S-Zorb 装置上进行了工业应用试验并取得成功。同时按照石科院提供的吸附剂制备工艺包, 中国石油化工股份有限公司催化剂南京分公司新建成的 2 kt/a 的 S-Zorb 吸附剂工业制备装置也于 2010 年 3 月生产出合格的国产吸附剂。

为考察 S-Zorb 国产吸附剂的使用性能, 并为今后国产吸附剂在其它装置上的应用提供经验和指导, 中国石油化工股份有限公司催化剂南京分公司生产的国产吸附剂在上海高桥 S-Zorb 装置上进行了工业应用试验。

## 1 工业应用

### 1.1 工业应用方案

S-Zorb 国产吸附剂在上海高桥汽油吸附脱硫装置上的工业应用方案如下:

(1) 维持现有操作条件, 逐步替换成国产吸附剂, 确保装置平稳生产;

(2) 国产吸附剂的工业应用过程中, 主要考察国产吸附剂的吸附脱硫性能、汽油辛烷值保留性能、磨损破碎及流化情况;

(3) 国产吸附剂的性能考察采用日常生产统计结果和标定结果相结合的方式。在国产吸附剂工业应用前先进行空白标定; 当国产吸附剂在反应再生系统中所占的质量分数达到 50% 以上, 选择合适时间在与空白标定相近的工况下进行总结标定;

(4) 在国产吸附剂工业应用过程中, 要根据可能出现的情况制定相应的应急预案, 确保高品质汽油的生产供应。

### 1.2 工业应用概况

2010 年 7 月 2 日至 4 日进行了国产吸附剂工业应用前的空白标定。2010 年 7 月 8 日开始按照方案向反-再系统内添加国产吸附剂逐步置

收稿日期: 2012-10-28。

作者简介: 孙启明, 工程师, 2004 年 6 月毕业于江苏工业学院环境与安全工程系, 现任该公司 1.2 Mt/a S-Zorb 催化汽油吸附脱硫装置装置长, 联系电话: 021-58611060-32273, E-mail: sunqiming\_gqsh@sinopec.com。

换进口吸附剂。2011年5月25日至27日进行了国产吸附剂工业应用的总结标定。截止到2011年5月27日,共加入国产吸附剂35 t,国产吸附剂占反-再系统总藏量的60.4%。

## 2 工业标定对比

### 2.1 工艺参数

表1中列出了空白标定及总结标定时装置主要工艺参数。标定时所用原料油均为上海高桥I、II、III套催化裂化装置生产的催化裂化汽油,氢气均为重整氢,产品精制汽油去12号罐区,干气并入燃料油管网。

表1 装置标定主要工艺操作参数

Table 1 Main parameters of industrial summarization

项 目	空白标定	总结标定
反应进料量/(t·h <sup>-1</sup> )	124.2	120.2
反应压力/MPa	2.47	2.64
反应温度/℃	429	432
氢烃摩尔比	0.26	0.21
再生空气量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	385	286
再生器温度/℃	502	502
再生器压力/MPa	0.11	0.11
稳定塔顶压力/MPa	0.71	0.70
稳定塔顶温度/℃	58.2	58.4
稳定塔底温度/℃	141.3	135.8

由工艺参数对比可见,在空白标定及总结标定过程中装置运行情况均良好,各项工艺参数基本相当,只是随着装置运行时间的延长,反应器过滤器差压有所升高。为了将反应器过滤器差压维持在合适的范围内,小幅度的降低了装置负荷,同时反应压力略有升高。

### 2.2 原料和产品性质对比

由于上海高桥S-Zorb装置原料为催化裂化装置生产的稳定汽油,原料中硫含量波动较大,空白标定期间原料中硫质量分数在230~320 μg/g,总结标定期间原料中硫质量分数为180~281 μg/g。原料中硫含量波动和突然变化给装置平稳操作带来一定的难度,也会对产品的辛烷值和硫含量(或者脱硫率)产生一定影响。表2为空白标定及总结标定时取得的汽油原料及产品的主要性质数据,其中的数值均为标定期间采集到数据的平均值。由表2可见,空白标定和总结标定过程中汽油的脱硫率分别为95.6%和97.6%,总结标定过程中汽油的脱硫率稍高。

空白标定及总结标定时取得的汽油原料及产

品的其它性质指标见表3。

表2 汽油原料及产品性质

Table 2 Properties of gasoline feedstock and product

项 目	空白标定	总结标定
w(原料硫)/(μg·g <sup>-1</sup> )	269	233
w(产品硫)/(μg·g <sup>-1</sup> )	11.8	5.6
抗爆指数损失	0.60	0.5
脱硫率/%	95.6	97.6

表3 汽油原料及产品的其它性质

Table 3 Others properties of gasoline feedstock and product

项 目	空白标定		总结标定	
	原料	产品	原料	产品
密度(20℃)/(kg·m <sup>-3</sup> )	724.7	724.2	719.5	718.0
w(硫)/(μg·g <sup>-1</sup> )	269.0	11.8	233.0	5.6
族组成/%				
正构烷烃	5.77	7.88	8.22	10.19
异构烷烃	30.02	31.56	31.18	32.52
烯烃	34.05	29.53	31.14	26.88
环烷烃	6.72	7.06	7.37	7.78
芳烃	22.84	23.41	21.30	21.77
未知	0.59	0.56	0.79	0.86
抗爆指数损失		0.6		0.5
常压馏程/℃				
初馏点	34.0	33.6	31.0	33.6
10%	48.2	49.4	46.0	46.2
50%	90.7	91.1	84.7	85.7
90%	169.2	169.2	164.1	164.7
终馏点	201.5	202.6	198.0	200.5
蒸汽压/kPa	65.3	63.6	68.5	68.0
溴价/[gBr·(100g) <sup>-1</sup> ]	44.0	41.1	40.7	34.7
实际胶质/[mg·(100mL) <sup>-1</sup> ]	1.5	<0.5	1.2	<0.5
铜片腐蚀/级	1b	1a	1b	1a

由表3可知,空白标定及总结标定得到产品的性质相当,与原料相比产品密度、蒸汽压及馏程性质相当,溴价、胶质稍低,铜片腐蚀级别稍优。

同时,对表3列出的汽油原料及产品中碳氢化合物组成的分析结果可知,总结标定与空白标定结果基本相同,经过S-Zorb反应得到的产品中碳氢化合物组成都发生变化,其中正构烷烃及异构烷烃的数量增加,烯烃数量降低,环烷烃及芳烃数量略有增加。在空白标定及总结标定过程中汽油产品中碳氢化合物的具体变化情况为:原料中正构烷烃质量分数和产品中正构烷烃质量分数分别增加了36.6%及24.0%;原料中异构烷烃质量分数和产品中异构烷烃质量分数分别增加了5.13%及4.30%;原料中烯烃质量分数和产品中烯烃质量分数分别降低了13.3%及13.7%;原料中

环烷烃质量分数和产品中环烷烃质量分数分别增加了 5.06% 及 5.56%; 原料中芳烃质量分数和产品中芳烃质量分数分别增加了 2.50% 及 2.21%。

2.3 物料平衡及硫平衡

空白标定及国产吸附剂工业应用总结标定物料平衡见表 4。由表 4 可以看出,由于国产吸附剂标定时反应过滤器差压比较高,因此处理量上

比空白标定要低一些。从整个物料平衡来看,两次标定物料基本平衡,国产吸附剂工业应用标定时,稳定塔顶干气量比较少,因而其液收要比空白标定要高。工业总结标定原料硫含量相对空白标定来说要低一些,同时产品中硫含量也要低一些,加之此次标定使用是转剂线,闭锁料斗转剂速率较快,因而吸附剂活性较高,脱硫效率较高。

表 4 物料平衡及硫平衡  
Table 4 Contrasts of material balance and sulfur balance

项 目	进料			出料			
	物料加工量 /t	w( 物料硫) /%	w( 总硫) /t	物料加工量 /t	w( 物料硫) /%	w( 总硫) /t	液体收率 /%
空白标定							
催化汽油	5 963	0.026 9	1.604				
氢气	17	0	0				
精制汽油				5 900	0.001 20	0.071 0	
干气				78		0	
烟气						1.520 0	
损失				2			
合计	5 980		1.604	5 980	1.591 00		98.94
工业总结标定							
催化汽油	5 795	0.023 3	1.350				
氢气	19	0	0				
精制汽油				5 764	0.000 56	0.032 3	
干气				47	0	0	
烟气						1.317 0	
含氨污水					0.001 96	0	
损失				3	0.023 30	0.000 7	
合计	5 814		1.350	5 814		1.350 0	99.14

国产吸附剂试验时产品收率为 99.14%,高于空白标定时的 98.84%,但比设计值 99.29% 低。

2.4 氢耗、空速、氢油比、硫差

反应中的氢耗、空速、氢油比和硫差对比见表 5。由表 5 可以看出,国产吸附剂工业应用总结标定时氢耗要比空白标定高;空速比空白标定的 5.0 要小很多,主要因为工业总结标定时反应器内吸附剂藏量高了 12 kPa,约 4 t 吸附剂。由于工业总结标定反应系统压力比较高,为了减小辛烷值损失,装置主动降低了氢油比。

表 5 反应中的氢耗、空速、氢油比、硫差  
Table 5 Contrasts of hydrogen loss ,space velocity ,  
hydrogen/oil ratio and sulfur difference

项 目	设计值	空白标定	总结标定
氢耗 /%	0.223	0.285	0.328
重时空速 /h <sup>-1</sup>	4.9	5.0	4.2
氢油摩尔比	0.29	0.2~0.3	0.20~0.25
硫差 /%		2.96	3.29

2.5 抗爆指数损失  
产品抗爆指数损失情况见表 6。

表 6 抗爆指数损失对比  
Table 6 Contrasts of anti-knocking index

项 目	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	均值
空白标定									
原料抗爆指数	86.2	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	85.9	
产品抗爆指数	85.4	85.4	85.5	85.5	85.4	85.4	85.4	85.4	
抗爆指数损失	0.8	0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	0.59
总结标定									
原料抗爆指数	84.15	84.40	84.45	84.40	84.50				
产品抗爆指数	83.65	83.85	83.95	83.80	83.95				
抗爆指数损失	0.50	0.55	0.50	0.60	0.55				0.54

由表6可以看出,国产吸附剂抗爆指数损失的平均值为0.54,而空白标定时抗爆指数平均损失为0.59,国产吸附剂的辛烷值损失比进口剂小。

## 2.6 装置能耗物耗对比

标定期装置各种能耗物耗情况见表7。

表7 标定期装置能耗物耗

Table 7 Contrasts of energy and material loss at marked regularly

项 目	消耗总量		单耗		设计
	空白 标定	总结 标定	空白 标定	总结 标定	
总处理量/t	5 980	5 814			
新鲜水/t	3	4	0.001	0.001	0
循环水/t	21 363	17 986	3.57	3.09	1.86
燃料气/t	22.0	18.8	3.679	3.234	4.280
除氧水/t	22	10	0.004	0.002	0.021
电/(kW·h)	40 320	39 600	6.74	6.81	9.25
1.0 MPa 蒸汽/t	89	148	0.015	0.025	0.025
总能耗/ (MJ·kg <sup>-1</sup> )			0.283	0.289	0.370
剂耗/t	0.2	0.2	0.03	0.03	0.06

由表7可以看出,此次国产吸附剂标定能耗为0.289 MJ/kg,比空白标定高0.006 MJ/kg,主

要原因:(1)处理量比空白标定低;(2)蒸汽用量比空白标定高,主要是装置调整蒸汽压,用量较多。但总体来说相差不大。

装置空白标定与工业总结标定,吸附剂每次消耗都在0.2 t左右,因此物耗相差不大。

## 3 结 论

中国石油化工股份有限公司催化剂南京分公司生产的S-Zorb国产吸附剂在上海高桥1.20 Mt/a汽油吸附脱硫装置上的工业应用试验结果表明:

(1)与进口吸附剂相比,国产吸附剂具有相当的脱硫反应活性和稳定性,表现出了更好的辛烷值保留性能,且具有较高的流化性能和耐磨性能。

(2)随着S-Zorb装置内国产吸附剂所占比例的不断提高,装置操作参数保持平稳,物料平衡计算结果表明,装置能耗在国产剂使用前后基本相同,吸附剂单耗相同。

(编辑 杜婷婷)

# Application of domestic S-Zorb absorbent in commercial FCC gasoline desulfurization unit

Sun Qiming, Zhang Yao, Zhao Mingyang

(SINOPEC Shanghai Gaoqiao Petrochemical Co., Ltd., Shanghai 200137)

**Abstract:** The FCAS-R09 domestic S-Zorb absorbent developed by SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing (RIPP) was produced in SINOPEC Nanjing Catalyst Company and applied in the commercial S-Zorb process unit of SINOPEC Shanghai Gaoqiao Petrochemical Co., Ltd. Performance tests have been made before and after the commercial demonstration. The absorbent has been added as scheduled to increase the percentage of domestic absorbent in absorbent inventory of the system. Analysis and comparison have been made of process parameters, feed and product properties, material balance, sulfur balance, hydrogen consumption, hourly space velocity, hydrogen to oil ratio, sulfur difference, octane number loss, material consumption and energy consumption. The results show that, as compared with overseas absorbent, the domestic absorbent has a good desulfurization activity and a higher stability. In addition, it also has a good fluidization performance and erosion resistance performance. In the period of commercial demonstration of domestic absorbent, the operating parameters were stable and the energy consumption of the unit was the same as that before application of the absorbent. The unit consumption of the absorbent was the same. The results of performance tests show that the sulfur removal rate of gasoline reaches 97.6%, the product yield is as high as 98.84% and octane number loss is 0.54%.

**Key Words:** S-Zorb, FCC, absorption desulfurization, domestic absorbent, commercial application