

GARDES- II 器外完全硫化态催化剂 在汽油加氢装置的工业应用

文斌¹, 高海波^{2*}, 李银平¹, 唐绍泉³, 王东辉¹

- (1.独山子石化炼油厂重整加氢联合车间, 新疆独山子 833699;
- 2.中石油石油化工研究院兰州化工研究中心, 甘肃兰州 730060;
- 3.独山子石化炼油厂技术处, 新疆独山子 833699)

摘要: GARDES- II 器外完全硫化态催化剂在某石化公司 80 万 t/a 汽油加氢脱硫装置上成功应用, 与上一周期采用氧化态催化剂开工时相比, 硫化态催化剂具有开工过程安全环保、流程简单且耗时短等优点。装置标定结果表明, GARDES- II 器外完全硫化态催化剂完全可以满足该装置生产国 VI(A) 标准汽油的要求, 产品博士试验通过, 硫质量分数平均为 6.5 $\mu\text{g/g}$, 烯烃体积分数降低 4.7%, 研究法辛烷值 (RON) 损失为 0.45 个单位, 汽油收率为 99.05%。由此表明, GARDES- II 器外完全硫化态催化剂满足公司清洁汽油生产要求, 具有良好的脱硫、降烯烃能力以及较好的辛烷值恢复功能。

关键词: GARDES- II 技术; 器外完全硫化; 加氢脱硫; FCC 汽油; 辛烷值 (RON)

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)09-0211-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.09.042

Commercial application of GARDES- II external fully-vulcanized state catalyst in FCC gasoline hydrodesulfurization unit

WEN Bin¹, GAO Hai-bo^{2*}, LI Yin-ping¹, TANG Shao-quan³, WANG Dong-hui¹

- (1.Reforming and Hydrogenation Combined Workshop, The Refinery of PetroChina Dushanzi Petrochemical Company, Dushanzi 833699, China; 2.Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina Petrochemical Research Institute, Lanzhou 730060, China; 3.Technical Department, The Refinery of PetroChina Dushanzi Petrochemical Company, Dushanzi 833699, China)

Abstract: GARDES- II external fully-vulcanized state catalyst is successfully applied in a petrochemical company's 800,000 t/a gasoline hydrodesulfurization unit. Compared with the startup stage using an oxidation state catalyst, the start-up stage using the fully-vulcanized state catalyst is more safe, environmentally friendly, simple and quick. It can be seen from the calibration data that GARDES- II external fully-vulcanized state catalyst can fully meet the requirements of the unit to produce gasoline meeting China's national standard VI(A). The product has passed the doctoral test, and the mass fraction of sulfur is averaged at 6.5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The loss of research octane number (RON) is 0.45 units, the olefin volume fraction reduces by 4.7%, and the yield of gasoline reaches 99.05%. Therefore, GARDES- II external fully-vulcanized state catalyst meets the company's clean gasoline production requirements, showing excellent abilities in desulfurization and reducing olefins, and good performance in recovering octane number.

Key words: GARDES- II technology; complete vulcanization outside the apparatus; hydrodesulfurization; FCC gasoline; research octane number

随着人们生活质量的不断提高, 汽车成为不可或缺的交通工具之一, 随之而来的是汽车尾气对环境的污染。为实现“蓝天工程”, 国家推行实施了更高标准的国 VI(A) 汽油标准, 为应对汽油质量的持续升级, 开发出了清洁汽油生产技术。结合我国汽油池高硫、高烯烃的特点, 清洁汽油生产技术按技术种类可分为加氢脱硫、加氢改质和吸附脱硫技术 3 大类, 加氢脱硫技术包括 Prime-G⁺、CDTech、SCAN Fining、RSDS-II/III 和 OCT-M 等; 加氢改质技术包括 ISAL、OCT-GAIN、M-PHG 和 GARDES 等; 而吸

附脱硫技术主要指的是中石化 S-Zorb 技术^[1-2]。GARDES 系列技术由中国石油石油化工研究院、福州大学和中国石油大学(北京)合作开发。在不改变工艺流程, 不新增设备的前提下, 将原来的 GARDES 技术升级为 GARDES- II 技术, 并配套器外完全硫化态催化剂在某石化公司 80 万 t/a 汽油加氢装置上于 2019 年 9 月 13 日一次性开车成功。开工过程清洁环保, 省去了催化剂干燥和硫化等步骤, 投油后仅 6 h 汽油产品性质合格, 大大缩短了开工时间。

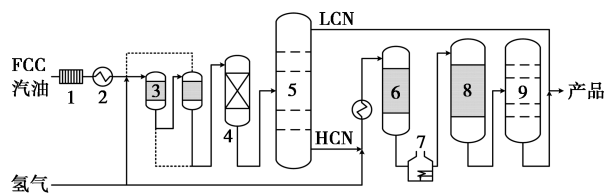
收稿日期: 2020-10-16; 修回日期: 2021-07-08

作者简介: 文斌 (1982-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事石油石化工艺管理工作, wenbin-2@petrochina.com.cn; 高海波 (1989-), 男, 硕士, 工程师, 从事炼油催化剂的研发工作, 通讯联系人, gaohaibo2017@petrochina.com.cn。

1 GARDES-Ⅱ 器外完全硫化态催化剂在某石化汽油加氢装置的开工及初期运行

1.1 80 万 t/a 汽油加氢脱硫装置工艺流程

2019 年初,全国范围内开始执行国 VI(A) 汽油标准,为解决降低烯烃含量与保持辛烷值的关键技术问题,某石化汽油加氢装置于 2019 年 8 月全厂检修之际,在前期已采用 GARDES 技术解决国 IV/V 标准汽油质量升级的基础上,再次选用 GARDES-Ⅱ 技术继续进行更高标准的汽油质量升级。GARDES-Ⅱ 技术汽油加氢装置主要由预加氢反应器、选择性加氢脱硫反应器和辛烷值恢复反应器组成,分别对应 3 个主催化剂^[3]。来自催化裂化装置的催化裂化汽油经过预处理罐和预加氢反应器脱除二烯烃和硫醇后,经分馏塔切割为轻汽油和重汽油,其中重汽油进入加氢改质单元,通过选择性加氢脱硫反应器和辛烷值恢复反应器,在确保辛烷值损失最小的情况下降低硫含量和烯烃含量^[4],经加氢改质后的重汽油产品依次经过高压分离器、稳定塔后与轻汽油混合后进入汽油调和罐。工艺流程示意图如图 1 所示。



1—过滤器;2—换热器;3—预处理罐;4—预加氢反应器;
5—分馏塔;6—选择性加氢脱硫反应器;7—加热炉;
8—辛烷值恢复反应器;9—稳定塔

图 1 80 万 t/a 汽油加氢脱硫装置原则示意图

1.2 GARDES-Ⅱ 催化剂的物性及装填

装置开工所采用的器外完全硫化态催化剂 GDS-10(S)/GDS-22(S)/GDS-32(S)/GDS-42(S) 与上一代 GARDES 技术配套的氧化态催化剂 GDS-10/GDS-20/GDS-30/GDS-40 相比,除了对催化剂的性能进行优化升级外,还实现了催化剂的器外完全硫化,缩短了装置开工时间^[5]。其中 GDS-22(S) 具有硫醇重质化、噻吩烷基化和部分烯烃双键异构化^[6];GDS-32(S) 在发挥高选择性加氢脱硫作用的基础上也兼具部分烯烃的单支链异构功能;GDS-42(S) 对加氢脱硫重汽油中的烯烃起到双支链异构化、芳构化等辛烷值恢复作用,并发挥补充脱硫的功能。各催化剂物性参数见表 1。

表 1 GARDES-Ⅱ 催化剂物性分析

项目	保护剂 GDS- 10(S)	预加氢 催化剂 GDS- 22(S)	加氢 脱硫剂 GDS- 32(S)	辛烷值 恢复剂 GDS- 42(S)
外观形状	三叶草 条形	三叶草 条形	三叶草 条形	三叶草 条形
径向尺寸/mm	Φ2.5~3.5	Φ1.2~2.2	Φ1.7~2.7	Φ1.2~2.2
堆密度/(t·m ⁻³)	≥0.50	≥0.60	≥0.40	≥0.70
强度/(N·cm ⁻¹)	≥70	≥100	≥70	≥100
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≥200	≥200	≥150	≥190
孔容/(mL·g ⁻¹)	>0.30	>0.30	>0.30	>0.15
催化剂组成	Ni-Mo/ Al ₂ O ₃	Ni-Mo/ Al ₂ O ₃	Co-Mo/ Al ₂ O ₃	Co-Mo/ Al ₂ O ₃

GARDES-Ⅱ 器外完全硫化态催化剂采用真空密闭式集装箱包装,确保催化剂安全的同时,也利于提高催化剂的现场装填速度,装填形式采用非密封式氮气环境人工装填方式,装填前及过程中均采用无氧作业,严格控制装填过程中氧气含量以及催化剂床层温升。催化剂装填情况见表 2。

表 2 GARDES-Ⅱ 催化剂实际装填表

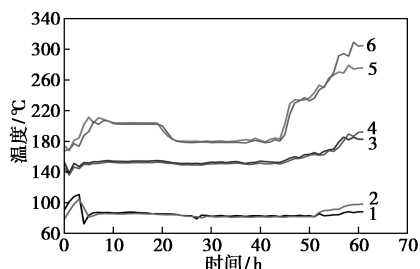
名称	催化剂装填体积/m ³	催化剂装填质量/t
GDS-10(S) 催化剂	7.74	6.1
GDS-22(S) 催化剂	52.38	34.7
GDS-32(S) 催化剂	34.76	15.6
GDS-42(S) 催化剂	58.89	36.6
合计	153.76	93.0

1.3 装置的开工情况

装置通过开工验收,具备开工条件,装置引氢气对反应系统进行氢气置换、气密。引重石脑油分馏循环、升温,加氢脱硫反应产物加热炉点炉,加氢脱硫反应产物加热炉出口温度向 120℃ 升温、恒温,预加氢反应器 R1001 入口温度升至 80℃,加氢脱硫反应器 R2001 入口温度升至约 155℃,辛烷值恢复反应器 R2002 入口温度升至约 235℃,切换 FCC 汽油,逐步提高加氢脱硫反应产物加热炉 F2001 出口温度至 275℃,2019 年 9 月 13 日 5:00 左右,混合汽油连续 2 点次取样分析合格,加氢汽油改进合格罐,装置开车正常及产品合格。

由图 2 可以看出,汽油加氢装置 3 个反应器升温到位后开始在指令温度下进行恒温、启动进料,由于等待上游工艺系统操作调整,汽油加氢装置 3 个反应器分别在 85、155、180℃ 下处于恒温阶段,一直持续约 10 h 后,反应器按照催化剂的升温曲线进行逐步升温,FCC 汽油切入装置 6 h 后混合汽油合格,

从开始进料至产品合格共耗时 27 h (不包括等待上游进料 10 h, 其中 FCC 汽油切入装置 6 h 后混合汽油产品合格)。开工过程相比氧化态加氢催化剂, 节省了催化剂的干燥、硫化、退硫化油的时间, 因此 GARDES-II 完全硫化态催化剂可以节省 3 d 时间。



1—一反入口; 2—一反出口; 3—二反入口;
4—二反出口; 5—三反入口; 6—三反出口

图 2 80 万 t/a 汽油加氢脱硫装置反应器
温度变化趋势

1.4 装置的初期运行情况

装置开工正常后, 加工负荷逐步根据平衡进行调节, 在稳定加工量及轻汽油抽出比例情况下, 为了使汽油产品满足国 VI (A) 清洁汽油同时进一步降低辛烷值损失, 对 3 个反应器的运行条件进行优化, 收集装置开工后 3 个月原料及混合汽油产品分析数据见表 3。

表 3 GARDES-II 催化剂运行条件及结果

项目	2019.10	2019.11	2019.12
各反应器运行温度/℃			
一反入/出口	95.1/96.9	92.0/95.6	92.0/96.5
一反温升	1.8	3.6	4.5
二反入/出口	195.6/196.5	192.9/197.0	190.1/192.3
二反温升	0.9	4.1	2.2
三反入/出口	278.0/286.3	278.1/287.0	278.0/284.0
三反温升	8.3	8.9	6
$w(\text{硫})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	89	85	47.5
$w(\text{硫醇硫})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	15.5	20.2	12.1
族组成(体积分数)/%			
芳烃	26.7	19.8	27.2
饱和烃	51.4	54.4	52.5
烯烃	21.9	25.8	20.3
研究法辛烷值(RON)	89.2	89.4	89.1
产品性质			
$w(\text{硫})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	3.6	5.2	3.2
博士试验	通过	通过	通过
族组成(体积分数)/%			
芳烃	26.3	20.0	27.4
饱和烃	53.7	58.8	55.2
烯烃	16.0	18.2	13.8
研究法辛烷值(RON)	89	89.1	88.7

由表 3 可以看出, 开工正常后运行初期 3 个反应器入口温度均较高, 分别为 95.1、195.6、278℃。经过 2019 年 11 月调整后, 一反、二反入口温度分别降低了 3.1、2.7℃, 辛烷值恢复反应器由于温度已经处于低限, 二反、三反温升分别为 4.1、8.9℃, 主要是由于二反入口温度仍然偏高。经过装置运转, 根据产品分析降低二反入口温度至 190℃, 一反、三反入口温度维持不变, 二反温升也逐步由 4.1℃ 降至 2.2℃ 维持稳定, 三反温升降至 6℃, 一反由于受系统氢压力、氢油比、原料组成等影响, 温升有所增加。

从表 3 中原料性质及产品结果可以看出, 原料硫含量从 47.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 增加至 89 $\mu\text{g}/\text{g}$, 混合汽油产品硫含量分别为 3.2、3.6 $\mu\text{g}/\text{g}$, 脱硫率分别为 93%、96%。从产品分析可以看出, 与国 VI 汽油标准中硫含量限制指标相比还有很大余地。从原料与产品研究法辛烷值对比可知, 辛烷值(RON) 损失只有 0.2~0.4 个单位, 远低于协议中辛烷值(RON) 损失(原料硫 $\leq 100 \mu\text{g}/\text{g}$, 辛烷值损失 ≤ 1), 产品中博士试验均为通过, 表明催化剂有较高的加氢脱硫、脱硫醇活性和选择性。

2 装置标定

装置运行稳定后进行初期标定, 按 100% 负荷进行标定, 标定周期定为 24 h。在加工负荷 91.7 \pm 5 t/h 的条件下, 调整反应条件及分馏系统操作稳定, 轻汽油停去醚化、改进重汽油, 主要操作条件为: R1001 入口温度 95 \pm 5℃, R1001 氢油体积比 4~7, 轻汽油的抽出比例 37% 以上, R2001 入口温度 190 \pm 5℃, R2002 入口温度 272 \pm 5℃; 3 个反应器温升与表 3 中基本一致, 原料性质及产品评价结果见表 4。

表 4 80 万 t/a 汽油加氢脱硫装置初期标定结果

分析项目	原料	产品
密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	735.4	735.9
馏程/℃		
初馏点	29.5	30.2
10%	48.5	47.3
30%	71.1	69.5
50%	102	100.1
70%	136.7	135.3
90%	177	175.7
终馏点	201.3	200.3

续表

分析项目	原料	产品
族组成(体积分数)/%		
饱和烃	57.2	59.1
烯烃	20.2	15.5
芳烃	22.7	22.5
$w(\text{硫})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	82.2	6.5
$w(\text{硫醇硫})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	9.1	博士试验通过
研究法辛烷值(RON)	86.9	86.55
液收/%	—	99.05

从表 4 中标定结果可以看出,在标定条件下,原料硫含量相对较高情况下,混合汽油硫含量降至 $6.5 \mu\text{g}/\text{g}$,脱硫率达 92.1%,产品博士试验通过,GDS-22(S)、GDS-32(S)和 GDS-42(S)催化剂的组合具有较高的加氢脱硫与脱硫醇活性。产品与原料研究法辛烷值对比分析,研究法辛烷值(RON) 损失 0.45 个单位,液收为 99.05%,均高于催化剂协议要求,从产品与原料族组成对比可知,芳烃含量变化不大,烯烃降幅仅 4.7%,表明 GARDES- II 完全硫化态催化剂经过反应器操作条件优化,在某石化 80 万 t/a 汽油加氢脱硫装置的应用具有较优异反应活性和选择性能。

3 结论

(1) GARDES- II 完全硫化态催化剂从开始投油至产品合格仅耗时 6 h,与氧化态加氢催化剂^[7]及开工进程相比,可以节省催化剂的干燥、硫化、退硫化油的时间,GARDES- II 完全硫化催化剂可以节省开工时间 3 d 以上。

(2) 通过装置开工后运行数据可以看出,经过逐步的操作优化和反应器入口温度调节,由于受系统氢压力、氢油比、原料组成等影响一反温升略有升高,二反温升逐步由 4.1°C 降至 2.2°C 维持稳定,三反温升降至 6°C ,温升趋于稳定,说明催化剂具有较高的反应活性。

(3) 在标定条件下,原料硫含量相对较高情况下,混合汽油硫含量降至 $6.5 \mu\text{g}/\text{g}$,脱硫率达 92.1%,产品博士试验通过,研究法辛烷值(RON) 损失 0.45 个单位,液收为 99.05%,烯烃降幅为 4.7%,表明 GARDES- II 完全硫化催化剂能完全满足公司清洁汽油生产要求,具有良好的脱硫(硫醇硫)活性以及较低的辛烷值损失性能。

参考文献

- [1] 叶芳芳,张帅,李长刚,等.生产清洁汽油技术的研究进展[J].现代化工,2019,39(7):71-76.
- [2] 高海波,张永泽,崔勇,等.GARDES- II 汽油加氢精制技术的工业应用[J].石油炼制与化工,2019,50(6):18-23.
- [3] 石冈,范煜,鲍晓军,等.催化裂化汽油加氢改质 GARDES 技术的开发及工业试验[J].石油炼制与化工,2013,44(9):66-72.
- [4] 魏芳.0.8 Mt/a 催化汽油加氢脱硫装置的设计与运行[J].炼油技术与工程,2015,45(1):11-14.
- [5] 张岩,向永生,姚文君,等.CO-Mo/Al₂O₃ 及 Ni-Mo/Al₂O₃ 加氢催化剂的器外硫化成套技术的开发及工业应用[J].中国创新成果,2019,20(13):33-35.
- [6] 向永生,黄金刚,石冈,等.GARDES 工艺在 FCC 汽油加氢装置的工业应用[J].工业催化,2015,23(2):131-135.
- [7] 胡晓荣,张岩,向永生,等.GARDES- II 器外完全硫化催化剂在催化裂化汽油加氢脱硫装置的工业应用[J].石油炼制与化工,2019,50(9):59-63. ■
- [8] Luo H P, Xiao W D, Zhu K H. Isobaric vapor-liquid equilibria of alkyl carbonates with alcohols[J]. Fluid Phase Equilibria, 2000, 175(1/2):91-105.
- [9] Fang Y J, Qian J M. Isobaric vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing the carbonate group —OCO—[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005, 50(2):340-343.
- [10] Whiteoak C J, Martin E, Belmonte M M, et al. An efficient iron catalyst for the synthesis of five- and six-membered organic carbonates under mild conditions[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2012, 354(2/3):469-476.
- [11] Yang Z, Xia S Q, Shang Q Y, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for the binary system (Ethane-1,2-diol+Butan-1,2-diol) at (20, 30, and 40) kPa[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(3):825-831.
- [12] Ding M S. Liquid-solid phase equilibria and thermodynamic modeling for binary organic carbonates[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2004, 49(2):276-282. ■

(上接第 210 页)

- [2] 严家进,刘定华,刘晓勤.新型电解液有机溶剂碳酸丁烯酯的合成[J].南京工业大学学报:自然科学版,2013,35(2):115-118.
- [3] 冯雪.碳酸乙酯酯交换合成碳酸二甲酯的反应体系研究[D].天津:天津大学,2016.
- [4] Ji N, Zhang T, Zheng M Y, et al. Cover picture: Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(44):8321-8321.
- [5] Zhu L, Yan J, Xiao W. Measuring and correlating the vapor liquid equilibria of the binary system ethylene glycol and 1,2-butanediol [J]. Chem Eng (China), 2012, 40:35-37.
- [6] Yang C S, Feng X, Sun Y K, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for two binary systems {propane-1,2-diol+ethane-1,2-diol and propane-1,2-diol+butane-1,2-diol} at $p = (10.0, 20.0, \text{ and } 40.0) \text{ kPa}$ [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, 60(4):1126-1133.
- [7] 陈兵,李光兴.碳酸二甲酯—甲醇体系汽液平衡数据的测定及