

# 催化重整预加氢单元改造为 FCC汽油加氢装置及其运行分析

辛丁业\*, 蔡耀荣, 焦志锋, 丁小强, 马春生

(中石油克拉玛依石化有限责任公司, 新疆 克拉玛依 834003)

**摘要:**根据国VI油品质量升级要求,采用某公司开发的CDOS-HCN技术及配套催化剂,将1套0.4 Mt/a半再生固定床催化重整装置预加氢单元改造为0.5 Mt/a催化汽油加氢装置。标定结果表明,改造后的催化汽油加氢装置可将FCC汽油的硫质量含量从125  $\mu\text{g/g}$ 降到12.4  $\mu\text{g/g}$ ,硫醇硫质量含量从25  $\mu\text{g/g}$ 降到2.3  $\mu\text{g/g}$ ,产品辛烷值损失为1.5个单位,烯烃含量降幅为8.1%。针对装置运行过程中存在的循环氢脱硫塔脱后带液、脱二烯烃反应器入口换热器结焦问题进行了原因分析,并提出了解决措施,可为其他炼厂类似装置的改造及操作提供经验和参考。

**关键词:**选择性加氢;改造;催化裂化汽油;运行

**中图分类号:**TE-6

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)10-0237-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.046

## Revamping catalytic reforming pre-hydrogenation unit into FCC gasoline hydrogenation plant and operation analysis

XIN Ding-ye\*, CAI Yao-rong, JIAO Zhi-feng, DING Xiao-qiang, MA Chun-sheng

(PetroChina Karamay Petrochemical Co., Ltd., Karamay 834003, China)

**Abstract:** According to China's national VI standard requirements for upgrading the quality of oil products, the pre-hydrogenation unit of an existing 400 000 t/a semi-regenerative fixed bed catalytic reforming plant is revamped to a 500 000 t/a FCC gasoline hydrogenation plant by adopting a CDOS-HCN technology and the matching catalyst developed by a company. Calibration results show that the revamped FCC gasoline hydrogenation plant can reduce the mass content of sulfur in FCC gasoline from 125  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  to 12.4  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , and the mass fraction of mercaptan sulfur from 25  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  to 2.3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , while the octane number of gasoline products losses 1.5 units and the mass content of olefins drops by 8.1%. The problems appeared in the operation process of the plant are analyzed and the relating solutions are given. This case can provide experience and reference for the revamping and operation of similar units in other refineries.

**Key words:** selective hydrogenation; revamping; FCC gasoline; operation

近年来,随着环保意识提高及环保法规日趋严格,国内多数城市都已将提高汽油产品质量、降低尾气排放作为打赢蓝天保卫战的必要手段,截至2021年初,北京、深圳、上海等经济发达地区已提前实施机动车国VI B排放标准,按计划2023年7月1日起其他城市也将全面施行<sup>[1-2]</sup>。面对环保政策及市场需求的双重要求,国内各炼油厂必须积极对装置进行升级改造,才可以满足油品质量提升的客观要求。

为满足中国石油车用汽油质量升级总体要求,进一步降低FCC汽油中的硫及烯烃含量,中石油克拉玛依石化有限责任公司(以下简称克石化)分别在2014年、2018年进行2次技术改造,将原0.4 Mt/a半再生固定床催化重整装置预加氢单元改造为0.5 Mt/a催化汽油加氢装置。该装置采用北京海顺德钛催化剂有限公司(以下简称海顺德)CDOS-HCN技术,以下对该装置的改造和运行情况进行分析,可为其他炼厂的油品质量升级及装置改造提供经验和参考。

## 1 装置技术改造

### 1.1 设计原料与产品

改造后装置的原料为1 Mt/a催化裂化装置的稳定汽油,改造目的为通过脱二烯烃反应器、轻/重石分馏塔及重汽油深度脱硫、脱硫醇反应器,将FCC汽油中的总硫及硫醇硫质量含量分别降至15、5  $\mu\text{g/g}$ 以下。加氢后的轻汽油产品作为0.15 Mt/a醚化装置原料,加氢后的重汽油与醚化汽油混合后作为清洁汽油调和组分。设计原料和产品性质如表1所示。

表1 设计原料及产品性质指标

项目	原料	轻汽油	重汽油	混合汽油
密度(20℃)/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	720			
$w(\text{硫})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	120	$\geq 15$	$\geq 20$	$\geq 15$
$w(\text{氮})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	28			
$w(\text{硫醇})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	35	$\geq 5$	$\geq 5$	$\geq 5$
二烯值/[ $\text{gI}\cdot(100\text{g})^{-1}$ ]	2.2	$\geq 0.2$		
RON	91.5			损失 $\geq 1.7$

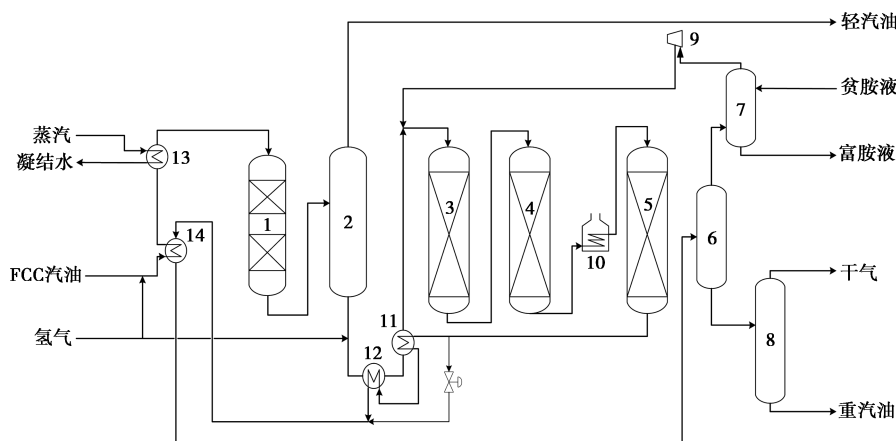
收稿日期:2021-12-05;修回日期:2022-08-04

作者简介:辛丁业(1989-),男,硕士,工程师,从事汽柴油加氢生产技术管理工作,通讯联系人,xindyksh@petrochina.com.cn。

## 1.2 工艺方案选择及工艺条件

目前国内外比较成熟的 FCC 汽油脱硫技术主要包括以 Prime-G<sup>+</sup>、M-PHG、CDOS 等为代表的选择性加氢脱硫技术,以 GARDES、OCTGAIN、RIDOS 为代表的加氢改质技术和以 S zorb 为代表的吸附脱硫技术 3 大类<sup>[3-5]</sup>。受原有装置的设备现状及汽油调和等诸多因素限制,2014 年在方案论证时最终选择了海顺德公司的 CDOS-FRCN 全馏分催化裂化汽

油加氢技术作为工艺方案,将原 0.4 Mt/a 半再生固定床催化重整装置预加氢单元改造为 0.4 Mt/a 催化汽油加氢脱硫装置。2018 年为满足汽油国 VI 标准质量升级及新建轻汽油醚化装置原料的需要,对该装置进行了再次改造,技术方案为海顺德公司的 CDOS-HCN 选择性加氢脱硫技术,改造后装置规模为 0.5 Mt/a。最终改造后装置工艺流程及设计工艺条件分别见图 1、表 2 所示。



1—脱二烯烃反应器;2—预分馏塔;3—第一加氢脱硫反应器;4—第二加氢脱硫反应器;5—脱硫醇反应器;6—气液分离器;7—循环氢脱硫塔;8—分馏塔;9—循环氢压缩机;10—反应产物加热炉;11,12—加氢脱硫进料/反应产物换热器;13—选择性加氢进料加热器;14—选择性加氢进料/加氢反应产物换热器

图 1 装置原则流程

表 2 装置的设计工艺条件

项目	脱二烯烃	第一加氢	第二加氢	脱硫醇
	反应器	脱硫反应器	脱硫反应器	反应器
体积空速/h <sup>-1</sup>	2.5	2.5	2.5	3.5
压力/MPa	2.5	2.0	2.0	1.8
氢油体积比	10	300~400	300~400	300~400
温度/°C	150~180	230~310	230~310	300~360

## 1.3 主要改造内容

### 1.3.1 反应系统改造

该装置改造前为 0.4 Mt/a 半再生固定床催化重整装置预加氢单元,为了充分利旧原有设备,降低改造工程量及投资费用,装置改造时将原脱砷反应器和脱氯反应器分别作为第一、第二脱硫反应器,原预加氢反应器作为脱硫醇反应器,并对加热炉和反应器流程进行了调整。考虑到 FCC 汽油原料的二烯烃含量高,反应过程极易聚合结焦的特点,为保证装置长周期运行,改造时新增脱二烯烃反应器。另外,为了降低循环氢中硫化氢和汽油中烯烃的副反应,保证催化剂活性及加氢脱硫选择性,装置改造时

新增了一套循环氢脱硫系统。反应系统具体改造内容见表 3。

表 3 反应系统改造内容

设备名称	数量/台	改造方案
反应器	4	新增 1 台,流程优化
反应产物空冷器	2	新增 2 台
新氢压缩机返回冷却器	1	新增
循环氢脱硫塔	1	新增
反应产物加热炉	1	增加 4 根炉管
原料过滤器	2	新增
反应产物换热器	1	新增
原料蒸汽加热器	1	新增

### 1.3.2 分馏系统改造

考虑到汽油质量升级需进一步提高汽油辛烷值并降低烯烃含量,克石化于 2018 年新建 1 套 0.15 Mt/a 催化轻汽油醚化装置。为了满足新建醚化装置的原料需求,改造时新增催化汽油预分馏塔,同时新增塔顶空冷、塔顶回流罐及塔底再沸炉,将催化汽油分割为轻、重汽油,轻汽油至新建醚化装置,重汽油进行深度加氢脱硫。分馏部分的具体

改造内容见表 4。

表 4 分馏系统改造内容

设备名称	数量/台	改造方案
催化汽油预分馏塔	1	新增
预分馏塔顶回流罐	1	新增
预分馏塔再沸炉	1	新增
预分馏塔顶空冷	3	新增

## 2 装置开工及标定情况

### 2.1 催化剂装填

装置改造后选择海顺德公司开发的 HDDO-100/HDOS-200/HDMS-100 催化剂,脱二烯烃反应器装填 HDDO-100 催化剂,主要作用是脱除催化汽油中的二烯烃并将小分子硫化物转化成大分子硫化物;第一、第二脱硫反应器装填 HDOS-200 催化剂,主要作用是对重汽油进行加氢脱硫;脱硫醇反应器装填 HDMS-100 催化剂,主要作用是在深度脱硫的同时保证硫醇硫指标合格。共装填 HDDO-100 催化剂 25 t,HDOS-200 催化剂 15.9 t,HDMS-100 催化剂 10.8 t,催化剂实际装填情况见表 5,催化剂物化性质见表 6<sup>[6]</sup>。

表 5 反应器催化剂实际装填情况

反应器	型号	高度/mm	重量/t
脱二烯烃反应器	HDDO-100	8300	25.0
第一加氢脱硫反应器	HDOS-200	4330	6.3
第二加氢脱硫反应器	HDOS-200	4240	9.6
脱硫醇反应器	HDMS-100	4900	10.8

表 6 催化剂物化性质

项目	HDDO-100	HDOS-200	HDMS-100
外形	三叶草	三叶草	三叶草
尺寸/mm	2.0	2.8/1.6	2.0
侧压强度/(N·cm <sup>-1</sup> )	>120	>120	>120
化学组成	NiO-M <sub>0</sub> O <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	NiO-M <sub>0</sub> O <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	NiO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>
孔体积/(mL·g <sup>-1</sup> )	>0.45	>0.4	>0.4
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	>130	>150	>150

### 2.2 催化剂预硫化

催化剂预硫化采用湿法硫化法,硫化剂为二甲基二硫(DMDS),以直馏汽油为硫化油,控制高分压力为 1.6 MPa,体积空速 2.0 h<sup>-1</sup>,氢油体积比 200:1。预硫化分 2 个阶段,第一阶段控制反应温度 210℃,恒温 4 h,控制循环氢中 H<sub>2</sub>S 体积分数在 0.3%~0.5%;第二阶段控制反应温度 280~315℃,恒温

4 h,控制循环氢中 H<sub>2</sub>S 体积分数在 0.5%~1.5%。硫化期间共消耗 DMDS 6.5 t,是理论用量的 1.2 倍。

### 2.3 装置标定

装置于 2018 年 10 月开车成功,在平稳运行 4 个月后对装置进行了标定,装置标定期间的主要操作条件见表 7,原料及产品性质见表 8。从表 7 可以看出,标定期间原料硫质量含量为 125 μg/g,高于改造设计值(120 μg/g),氮质量含量为 44.5 μg/g,高于改造设计值(28 μg/g),二烯值为 1.72 g/100 g,低于改造设计值(2.2 g/100 g)。从表 8 可以看出,标定期间装置加工量及各反应器入口压力基本与改造设计值一致,由于原料二烯值较改造设计值低,硫、氮质量含量均明显高于改造设计值,标定期间脱二烯烃反应器入口温度控制较改造设计值低 10℃,

表 7 标定期间的主要操作条件

项目	改造设计值 (初期)	标定值
进料量/(t·h <sup>-1</sup> )	59.5	60
高压分离器压力/MPa	1.5	1.5
氢油体积比		
脱二烯烃反应器	8~13	10
第一/第二加氢脱硫及脱硫醇反应器	300~400	355
反应温度/℃		
脱二烯烃反应器入口/出口	150/155	140/146
第一加氢脱硫反应器入口/出口	230/260	241/250
第二加氢脱硫反应器入口/出口	230/260	250/272
脱硫醇反应器	300/305	308/312
反应压力/MPa		
脱二烯烃反应器入口压力	2.5	2.5
第一加氢脱硫反应器压力	2.0	2.0
第二加氢脱硫反应器压力	2.0	2.0
脱硫醇反应器压力	1.8	1.9

表 8 标定原料及产品性质

项目	原料	轻汽油 产品	重汽油 产品	混合汽油 产品
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.72	0.64	0.76	0.72
w(硫)/(μg·g <sup>-1</sup> )	125	4.4	16.1	12.4
w(硫醇)/(μg·g <sup>-1</sup> )	25	1	3	2.3
二烯值/[gI <sub>2</sub> ·(100 g) <sup>-1</sup> ]	1.72	0.02	0.19	0.12
馏程/℃				
初馏点	34	25	76	33
10%	52	30	93	54
50%	86	44	117	101
90%	157	53	163	159
终馏点	184	62	185	183.5
w(烯烃)/%	44.5	48.2	32.4	36.4
RON	92.5	96	87.2	91

第一、第二加氢脱硫反应器入口温度较改造设计值高 20℃。

从产品性质来看,标定期间轻汽油硫质量含量为 4.4 μg/g、硫醇硫质量含量为 1 μg/g,重汽油硫质量含量为 16.1 μg/g、硫醇硫质量含量为 3 μg/g,均优于设计产品指标。另外,混合汽油硫质量含量为 12.4 μg/g,烯烃质量含量较原料降低 8.1%,辛烷值损失为 1.5 个单位,符合设计小于 1.7 的指标要求,满足公司清洁汽油调和需要,说明 CDOS-HCN 工艺配套催化剂具有较高的选择性及抗烯烃饱和能力,可以满足国 VI 汽油标准质量升级的需要。

### 3 装置运行存在的问题及解决措施

#### 3.1 循环氢脱硫塔脱后带液问题

##### 3.1.1 问题描述

该装置开工初期运行平稳,但随着运行时间的延长,自 2020 年 3 月开始循环氢脱硫塔呈现间歇性液泛现象,具体表现为:塔的压降从 30 kPa 上涨至 40 kPa,塔内胺液无法沉降,由于塔顶频繁出现带液情况,导致循环氢压缩机入口分液罐液位短时间内出现快速上涨,如图 2 所示。该问题严重时,循环氢压缩机入口分液罐切液调节阀全开仍无法有效降低液位,只能被迫采取降低贫胺液量及循环氢进塔量进行缓解,装置平稳及安全运行受到极大压力。

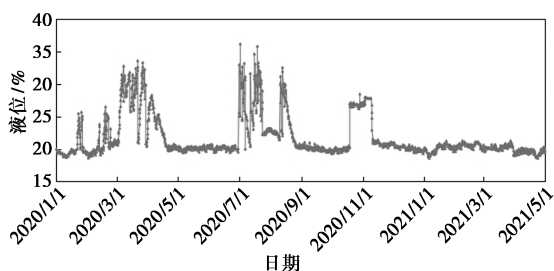
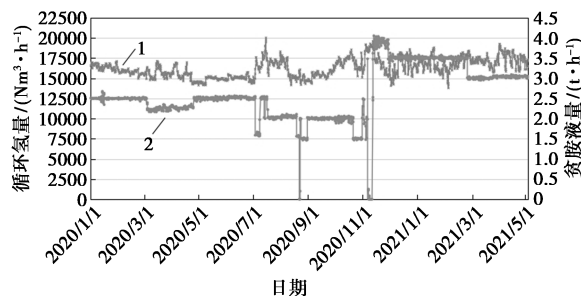


图 2 循环氢机入口分液罐液位情况

##### 3.1.2 原因分析及解决措施

图 3 给出了循环氢脱硫塔循环氢量及贫胺液的变化情况。从图 3 可以看出,实际运行过程中循环氢进塔量基本维持在 15 000~18 000 m<sup>3</sup>/h,贫胺液量基本维持在 2.0~3.5 t/h,与设计及开工初期工况基本一致,基本可排除偏离设计工况的原因。查阅历史数据,2018—2020 年该塔贫胺液和循环氢的温差基本维持在 12~14℃,满足 ≤10℃ 的指标要求,基本可排除贫胺液和循环氢的温差小引起的胺液发泡的原因。由于塔的操作未发生明显变化,根据其他炼厂经验,在塔不打开的情况下,2020 年 3 月和 6

月分别尝试用水和蒸汽对该塔进行冲洗和蒸煮,从跟踪情况来看,重新投用后均可以维持 1~2 个月的平稳运行,但塔顶带液问题没有彻底解决。



1—循环氢量;2—贫胺液量

图 3 循环氢脱硫塔循环氢量及贫胺液量变化趋势

由于频繁切除循环氢脱硫塔进行冲洗会造成循环氢中 H<sub>2</sub>S 含量超标,影响催化剂活性。为彻底解决该问题,2020 年 11 月 8 日对该塔进行了拆检。拆检后发现该塔 1~8 层塔盘存在大量黑色垢样,通过对垢样进行元素分析,发现垢样成分中金属元素主要以 Fe 为主,质量分数达到 55.6%,非金属元素主要以 S 为主,质量分数达到 20.6%,表明该垢样主要为 Fe 的腐蚀产物。因此判断引起循环氢脱硫塔脱后带液的主要原因主要有 2 点:一是塔盘上存在固体腐蚀物杂质,大量的细微固体悬浮物的存在引起胺液出现发泡现象,导致塔出现液泛<sup>[7]</sup>;二是塔盘上浮阀被堵塞后,塔内降液管、塔盘等局部气相负荷过大,造成严重雾沫夹带或者液泛。

主要采取以下措施进行应对:①加强对上游贫胺液质量的管控,定期更换胺液净化树脂,保证滤后贫胺液中热稳定盐质量分数 ≥2%,控制胺液系统腐蚀;②将贫胺液泵入口过滤器精度适当提高并定期进行清理,避免大颗粒固体进入塔内形成垢层堵塞塔盘;③优化塔的操作,在满足循环氢中 H<sub>2</sub>S 指标要求的前提下,循环氢部分改跨线,增加贫胺液流量,提高塔盘上的液相流速,避免细微固体在塔盘上沉积;④塔内第一层塔盘离塔顶除沫网只有 500 mm,小于塔板间距(600 mm)及塔设备设计推荐值(900 mm)<sup>[8]</sup>,可能造成塔顶空间内循环氢携带的胺液液滴自由沉降时间不够,引起雾沫夹带,经与设计单位讨论后拆除第一层塔板。采取上述措施后,该塔已平稳运行接近 1 年,再未出现塔顶脱后带液问题。

#### 3.2 脱二烯烃反应器入口换热器结焦问题

##### 3.2.1 问题描述

催化汽油经过选择性加氢进料/加氢反应产物

换热器(E-104C)及选择性加氢进料加热器(E-401)换热后进入脱二烯烃反应器(R-401)。图4给出了脱二烯烃反应器入口换热器温度变化趋势。从图中可以看出,随着装置运行时间的延长,在加工负荷基本不变的情况下,发现E-104C管程出口温度逐渐从开工初期的137℃逐渐降至110℃,同时壳程出口温度逐渐从92℃上涨至115℃,表明该换热器换热效果逐渐变差。为了保证R-401入口温度,2019年11月初投用进料加热器E-401,随着运行时间及蒸汽温度的逐步提高,该换热器原料换热温度也呈现下降趋势,尤其自2020年10月开始,5个月内原料换热后温度从150℃下降至108℃,降低速度明显加快。由于加热蒸汽已无调节余地,R-401入口温度无法达到工艺要求,2021年3月,装置局部停工对换热器E-401进行拆检。

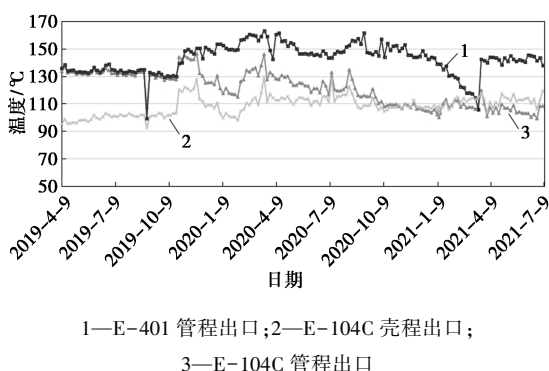


图4 脱二烯烃反应器入口换热器温度变化趋势

### 3.2.2 原因分析及解决措施

换热器拆检后发现E-401管束内部及管板上存在大量土黄色垢样,局部管束已被完全堵死。通过对垢样进行元素分析,发现垢样成分主要以碳为主,含量达到79.2%。该装置原料中二烯值含量1.0~2.5 g/100 g,由于装置开工初期重汽油加氢单元反应入口温度控制较低,重汽油加氢单元反应产物(350℃左右)热量存在过剩,部分反应产物不经过与重汽油原料换热,直接经高换跨线进入E-104C壳程,导致E-104C管束温度超过二烯烃的缩合温度150~250℃<sup>[9]</sup>,原料中二烯烃出现缩合结焦。另外,运行过程中随着E-104C换热效率不断下降,为了保证R-401入口温度,将E-401加热蒸汽温度从170℃提至230℃,同样造成E-401原料侧管束内部结焦。

主要采取以下措施进行应对:①按设计上限控制脱二烯烃反应器氢油比,抑制E-104C、E-401管束内二烯烃结焦;②优化重汽油加氢单元原料换热

流程,控制重汽油原料全部与反应生成油换热,保证反应产物与重汽油原料换热器跨线实际开度 $\geq 5\%$ ,E-104C壳程入口温度 $\geq 200^\circ\text{C}$ ;③控制蒸汽加热器E-401壳程侧蒸汽温度不超过215℃。采取上述措施后,2021年3—10月期间,换热器E-104C管束结焦及换热效率下降情况明显有所好转,但由于装置不具备停工条件,只能待2022年大修期间对结焦管束进行处理。换热器E-401管束清焦完毕投用后,换热效率也未见明显下降,可以满足后期R-401的入口温度要求。

## 4 结论

(1)0.4 Mt/a半再生固定床催化重整装置预加氢单元改造为0.5 Mt/a催化汽油加氢脱硫装置,可以生产出满足国VI标准的清洁汽油调和组分,该改造方案是可行的。

(2)标定结果表明,在装置满负荷运行时,轻汽油、重汽油硫质量含量分别为4.4、16.1  $\mu\text{g/g}$ ,轻汽油、重汽油硫醇硫质量含量均小于5  $\mu\text{g/g}$ ,混合汽油产品硫质量含量为12.4  $\mu\text{g/g}$ ,辛烷值损失为1.5个单位,烯烃含量降幅为8.1%,均优于设计指标,可以满足清洁汽油调和的需要。

(3)装置运行过程中存在的循环氢脱硫塔脱后带液问题,可以通过控制胺液质量、塔操作优化及提高塔顶空间的方式解决;脱二烯烃反应器入口换热器结焦问题,可以通过调整反应氢油比、换热流程优化、降低热介质换热温度等方式进行控制。

## 参考文献

- [1] 王伟.国VI标准汽油质量升级方案分析[J].石油炼制与化工,2019,50(8):6-8.
- [2] 谢朝钢,叶岗.市场导向炼油企业转型升级的技术选择[J].石油炼制与化工,2019,50(4):1-3.
- [3] 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):18-20.
- [4] 鞠雅娜,梅建国,兰玲,等.催化裂化汽油选择性加氢脱硫改性[J].石化技术与应用,2019,37(2):111-113.
- [5] 赵晨曦,彭成华,付玉梅,等.全馏分催化汽油选择性加氢脱硫工艺技术(CDOS-FRCN)开发及应用[J].炼油技术与工程,2016,46(12):14-16.
- [6] 蔡建崇,田振兴,彭成华,等.DCC汽油全馏分选择性加氢脱硫技术(CDOS-FRCN II)的工业应用[J].石油炼制与化工,2018,49(1):15-17.
- [7] 戴学海.胺液的发泡原因及处理措施[J].石油与天然气化工,2002,31(6):304-305.
- [8] 路秀林,王者相.化工设备设计全书(塔设备)[M].北京:化学工业出版社,2004:298-302.
- [9] 陈远文.焦化汽油加氢装置反应系统结垢原因分析及对策[J].石油炼制与化工,2011,42(4):27-29. ■