

# CDOS 催化裂化汽油选择加氢脱硫技术的首次工业应用

于建忠<sup>1</sup>, 张远征<sup>1</sup>, 李胜昌<sup>1</sup>, 周世岩<sup>1</sup>, 南晓钟<sup>1</sup>, 杨向党<sup>1</sup>, 彭成华<sup>2</sup>, 付玉梅<sup>2</sup>, 张宗辉<sup>2</sup>  
(1. 中国石油华北石化分公司, 河北 任丘 062000; 2. 北京海顺德钛催化剂有限公司, 北京 100176)

**摘要:**介绍了 CDOS 技术在中国石油华北石化分公司汽油加氢脱硫装置上开工情况及运行结果。工业应用标定结果表明, 采用 CDOS 技术可将 FCC 汽油硫含量由 541 ~ 600  $\mu\text{g/g}$  降至 41 ~ 49  $\mu\text{g/g}$ , 硫醇硫含量降至不大于 10  $\mu\text{g/g}$ , 辛烷值 (RON) 损失 1.0 ~ 1.4 个单位, CDOS 技术可为炼油厂生产硫含量小于 50  $\mu\text{g/g}$  的清洁汽油提供经济、灵活的技术方案。

**关键词:**CDOS 技术; FCC 汽油; 加氢脱硫; 辛烷值

**中图分类号:**TE624.41

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253 - 4320(2009)11 - 0065 - 03

## First industrial application of CDOS FCC gasoline selective hydrodesulfurization technology

YU Jian-zhong<sup>1</sup>, ZHANG Yuan-zheng<sup>1</sup>, LI Sheng-chang<sup>1</sup>, ZHOU Shi-yan<sup>1</sup>, NAN Xiao-zhong<sup>1</sup>,  
YANG Xiang-dang<sup>1</sup>, PENG Cheng-hua<sup>2</sup>, FU Yu-mei<sup>2</sup>, ZHANG Zong-hui<sup>2</sup>

(1. Huabei Petrochemical Co., CNPC, Renqiu 062000, China;

2. Beijing Haishunde Titanium Catalyst Co.Ltd., Beijing 100176, China)

**Abstract:** The start operational situation and running results of CDOS technology applied to hydrodesulfurization unit of Huabei Petrochemical Co. CNPC are reviewed. The results of industrial application show that the sulfur content decreases from 541 - 600  $\mu\text{g/g}$  to 41 - 49  $\mu\text{g/g}$ , the mercaptan sulfur content decreases to less than 10  $\mu\text{g/g}$ , and RON loss is 1.0 - 1.4. CDOS technology is an economic and flexible process, which can applied to production of clean gasoline with sulfur content less than 50  $\mu\text{g/g}$  for refinery.

**Key words:** CDOS technology; FCC gasoline; hydrodesulfurization; octane number

随着环保法规的日趋严格, 生产低硫清洁燃料已成为各炼油厂迫切需要解决的问题。2008 年 1 月 1 日起, 北京市强制执行汽油硫含量指标不大于 50  $\mu\text{g/g}$  的京 DB11/238—2007 标准, 即实施车用汽油使用京 IV 标准的清洁汽油; 中国石油华北石化分公司(简称华北石化)为了解决汽油质量升级问题, 生产北京市场需求的京 IV 标准汽油, 将原来 1<sup>#</sup> 半再生重整预加氢装置改造为催化汽油选择加氢脱硫装置(简称汽油脱硫装置), 采用北京海顺德钛催化剂有限公司(简称海顺德)开发的 FCC 汽油选择加氢脱硫技术(CDOS)<sup>[1]</sup>对催化裂化装置生产出的 FCC 汽油进行选择加氢脱硫加工处理, 生产出硫含量小于 50  $\mu\text{g/g}$  的低硫汽油产品。

2009 年 8 月, CDOS 技术首次在华北石化装置上工业应用, 生产出汽油硫含量不大于 50  $\mu\text{g/g}$ , 硫醇硫含量不大于 10  $\mu\text{g/g}$  指标的合格产品, RON 损失 1.0 ~ 1.4 个单位, 实现了 CDOS 技术在工业装置

上的成功应用。

## 1 装置概况

CDOS 技术特点是工艺简单、操作条件缓和, 可适应不同宽度馏分 FCC 汽油原料的加氢处理, 甚至全馏分 FCC 汽油的加氢处理。CDOS 选择加氢脱硫装置可利用原加氢装置进行改造, 可节省投资<sup>[2]</sup>。

华北石化 FCC 汽油加氢脱硫装置是利用原来 1<sup>#</sup> 半再生重整预加氢装置改造而成的。反应器利用重整预加氢反应器及脱氯反应器, 2 反应器之间注入冷氢调节反应温度。并新增 1 套循环氢胺洗脱硫化氢的系统。

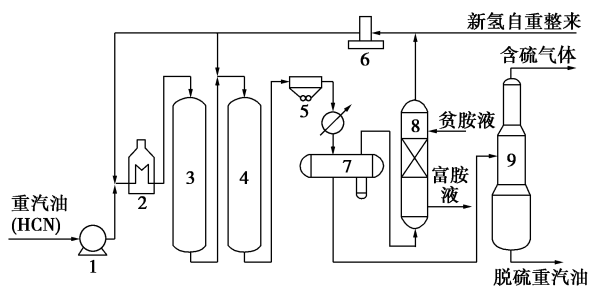
华北石化共有 2 套催化裂化装置(简称二催和三催)。来自二催和三催的 FCC 汽油(简称 FRCN)首先进行选择加氢脱双烯烃, 然后分馏切割为 FCC 轻汽油(LCN)和 FCC 重汽油(HCN)的 2 个组成; HCN 则进入 CDOS 选择加氢脱硫装置, 通过 HDOS-200

收稿日期: 2009 - 09 - 07

作者简介: 于建忠(1957 - ), 男, 工程师, 长期从事石油炼制生产和管理工作; 付玉梅(1976 - ), 女, 硕士, 工程师, 从事催化剂研发工艺的研究, 通讯联系人, 010 - 67861166 - 1618, fuyym@hsd - ti. com。

选择加氢脱硫催化剂的作用,在降低汽油硫含量的同时,减少烯烃的饱和而使汽油辛烷值损失最小化,加氢脱硫后的低硫 HCN 去汽油调合灌区;碱洗后 LCN 醚化后去汽油调合罐区。

CDOS HCN 加氢脱硫工艺的流程见图 1。



1—原料泵;2—原料加热炉;3—反应器 R-101;  
4—反应器 R-102;5—空气冷凝器;6—循环氢压缩机;  
7—高压分离器;8—循环氢脱硫塔;9—汽提塔

图 1 HCN 加氢脱硫工艺的流程

## 2 催化剂的性质和装填量

CDOS 技术采用 HCP-100、HCP-300 保护剂及 HDOS-200 催化剂。其主要理化性质见表 1、表 2。HCP-100、HCP-300 保护剂及 HDOS-200 催化剂装填量分别是 0.4、0.5、5.2 t。

表 1 保护剂物化性质

项目	HCP-100	HCP-300
外形	七孔球	单孔圆柱
尺寸(φ)/mm	15~18	6
侧压强度/N·cm <sup>-1</sup>	>200	>80
化学组成	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> -NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>
孔容/mL·g <sup>-1</sup>	—	>0.5
比表面/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	—	>120
装填密度/g·mL <sup>-1</sup>	0.8~1.0	0.5~0.6

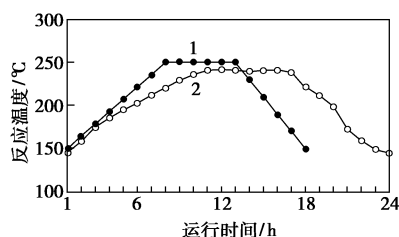
表 2 催化剂物化性质

项目	HDOS-200-1.6	HDOS-200-2.8
外形	三叶草	三叶草
尺寸(φ×长度)/mm	1.6×(3~8)	2.8×(3~10)
侧压强度/N·cm <sup>-1</sup>	>120	>120
化学组成	MoO <sub>3</sub> -CoO/ TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> -CoO/ TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
孔容/mL·g <sup>-1</sup>	>0.40	>0.40
比表面/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	>120	>120
普通装填密度/g·mL <sup>-1</sup>	~0.60	~0.60

## 3 催化剂的干燥和预硫化

### 3.1 催化剂的干燥

2009 年 8 月 3 日氮气气密检验结束;8 月 4 日开始氮气干燥,8:40 开启循环压缩机(K-101A),9:40 点反应进料加热炉开始程序升温,14:30 启动循环压缩机(K-101B)、空气冷凝器(A-102A)。初期升温速率较慢,因此实际干燥时间拖后 4 h。催化剂干燥曲线见图 2。2009 年 8 月 5 日 15:00 氮气干燥结束,装置引氢气进行置换并进行 2.0 MPa 氢气气密检查。

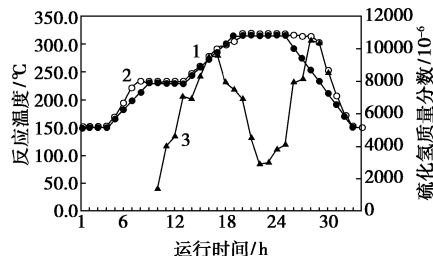


1—理论干燥曲线;2—实际干燥曲线

图 2 催化剂干燥曲线

### 3.2 催化剂预硫化

2009 年 8 月 6 日,经 2.0 MPa 氢气气密性检验合格后,开始催化剂预硫化,HDOS-200 系列催化剂采用器内湿法预硫化,硫化介质油为直馏汽油,所用的硫化剂为二甲基二硫(DMDS),具体操作过程严格按照海顺德提供的硫化方案进行。硫化工艺条件:高压塔压力 1.7 MPa,直馏汽油循环量 14.4 t/h,循环氢量大于 10 000 m<sup>3</sup>/h。催化剂硫化过程反应器 R-101 入口温度和循环氢中 H<sub>2</sub>S 浓度随运行时间变化如图 3 所示。



1—理论硫化曲线;2—实际硫化曲线;3—H<sub>2</sub>S 浓度

图 3 R-101 入口温度和循环氢中 H<sub>2</sub>S 浓度随时间变化曲线

从图 3 可以看出,整个硫化过程基本和理论硫化过程一致。整个硫化过程中共注入硫化剂约 739 kg,高于理论需求量的 529 kg,催化剂预硫化合格。

## 4 工业应用

自2009年7月30日开始装置清扫,催化剂装填、干燥和硫化后,引进催化汽油HCN原料;并于8月27—31日,对装置运行结果进行标定。标定原料是来自三催FCC汽油和部分二催FCC汽油的混合油,原料FRCN分馏切割成LCN和HCN的切割点为

$80 \pm 3^\circ\text{C}$ ;标定产品为稳定塔底部的低硫HCN和碱洗塔脱硫醇硫后的LCN的混合油。标定主要操作条件为:高分压力1.7 MPa,反应器R-101入口温度 $260^\circ\text{C}$ ,体积空速 $2.5 \text{ h}^{-1}$ ,氢/油体积比为400~450。

CDOS技术对FCC汽油生产硫含量小于 $50 \mu\text{g/g}$ 汽油产品的标定结果见表3。

表3 CDOS技术生产硫含量小于 $50 \mu\text{g/g}$ 汽油产品的标定结果

项目	标定时间									
	2009-08-27		2009-08-28		2009-08-29		2009-08-30		2009-08-31	
	原料	产品	原料	产品	原料	产品	原料	产品	原料	产品
密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.7147	0.7056	0.7163	0.7061	0.7148	0.7081	0.7118	0.7067	0.7148	0.7047
硫质量分数/ $10^{-6}$	600	46	554	41	571	43	548	49	547	45
硫醇硫质量分数/ $10^{-6}$	46	10	47	10	47	7	47	8	48	10
RON	91.0	89.6	90.8	89.6	91.0	89.8	91.0	90.0	91.0	90.0
烯烃体积分数/%	40.9	31.1	40.8	32.1	40.7	31.6	39.1	32.6	40.6	30.9
脱硫率/%	—	92.3	—	92.6	—	92.5	—	91.1	—	91.8
烯烃饱和率/%	—	24.0	—	21.3	—	22.4	—	16.7	—	23.9
$\Delta\text{RON}$	—	-1.4	—	-1.2	—	-1.2	—	-1.0	—	-1.0
馏程/ $^\circ\text{C}$										
IBP	39	40	41	40	40	41	41	42	41	44
10%	58	51	57	51	56	50	58	54	57	57
50%	86	82	88	79	88	80	88	80	88	89
90%	150	149	150	149	151	148	150	149	150	151
FBP	170	173	173	177	167	168	170	171	169	171

从表3可以看出,华北石化FCC汽油的硫含量为 $541 \sim 600 \mu\text{g/g}$ ,硫醇硫含量为 $46 \sim 48 \mu\text{g/g}$ ,烯烃体积分数 $39.1\% \sim 40.9\%$ ;经CDOS处理后,其汽油产品硫含量降至 $41 \sim 49 \mu\text{g/g}$ ,硫醇硫含量降至 $7 \sim 10 \mu\text{g/g}$ ,脱硫率达到 $91.1\% \sim 92.6\%$ ,而烯烃饱和率只有 $16.7\% \sim 24.0\%$ ,相应RON损失 $1.0 \sim 1.4$ 个单位,显示了选择加氢催化剂HDOS-200的性能优良,不仅具有较好的脱硫选择性,而且具有很好的脱硫醇硫性能。CDOS技术的工业应用结果达到预期效果,完成了合作技术协议规定的指标要求。

## 5 结语

工业应用结果表明,FCC汽油经CDOS技术加

工处理后,硫含量由 $541 \sim 600 \mu\text{g/g}$ 降至 $41 \sim 49 \mu\text{g/g}$ 及硫醇硫含量降至不大于 $10 \mu\text{g/g}$ ,RON损失 $1.0 \sim 1.4$ 个单位;选择加氢催化剂HDOS-200的性能优良,不仅具有较好的脱硫选择性,而且具有很好的脱硫醇硫性能。CDOS技术可为炼油厂生产硫含量小于 $50 \mu\text{g/g}$ 的清洁汽油提供经济、灵活的技术方案。

## 参考文献

- [1] 彭成华,付玉梅.满足生产欧IV标准汽油的CDOS-FR技术研究[M].北京:美国CRITERION催化剂技术公司,2007:157-159.
- [2] 彭成华,沈炳龙.最小辛烷值损失的全馏分FCC汽油脱硫技术[J].石油化工,2004,33(增刊):1496-1498. ■