

工艺与设备

催化裂化汽油加氢改质催化剂 M2 工业再生及 TM2-DSO 技术工业应用

王宝成¹, 霍东亮¹, 崔德强¹, 余济伟¹, 刘燕来², 张学军³

(1. 中国石油抚顺石化公司催化剂厂, 辽宁抚顺 113001; 2. 中国石油大连石化公司, 辽宁大连 116032; 3. 中国石油石油化工研究院, 北京 100195)

摘要: 为进一步提高汽油加氢改质(TMD)工艺技术的脱硫效果, 将 M2 催化剂成功进行了首次器外再生, 再生后与选择性脱硫剂 DSO 组合进行 TM2-DSO 技术第 2 阶段工业试验, 标定结果表明: 催化裂化(FCC)汽油经 TM2-DSO 工艺技术处理后, 硫质量分数由 198×10^{-6} 降至 44×10^{-6} , 烯烃体积分数从 47.7% 降至 28.8%, 芳烃体积分数从 17.0% 增加到 21.4%, 研究法辛烷值(RON)损失 0.7 个单位, 马达法辛烷值(MON)损失 0.5 个单位, 化学氢耗为 0.27%, 汽油收率为 99.13%。

关键词: 器外再生; FCC 汽油; 加氢改质; TM2-DSO 催化剂; 工业应用

中图分类号: TE624.43

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)08-0059-03

Industrial regeneration of hydro-upgrading catalyst M2 in FCC gasoline and application of TM2-DSO process

WANG Bao-cheng¹, HUO Dong-liang¹, CUI De-qiang¹, YU Ji-wei¹, LIU Yan-lai², ZHANG Xue-jun³

(1. Catalyst Plant, Fushun Petrochemical Company, CNPC, Fushun 113001, China; 2. Dalian Petrochemical Company, CNPC, Dalian 116032, China; 3. Petrochemical Research Institute, CNPC, Beijing 100195, China)

Abstract: For improving the desulfurization efficiency of TMD process technology, M2 catalyst is regenerated by out-reactor, and then it combines with the selectivity desulfurizer of DSO, TM2-DSO technology is applied in the second phase. The industrial results show that the mass ratio of sulfur decreases from 198 ppm to 44 ppm, the volume fraction of olefin decreases from 47.7% to 28.8%, RON and MON declines consequently 0.7 units and 0.5 units, respectively, but the volume fraction of aromatic increases from 17.0% to 21.4%, the consumption of chemical hydrogen is 0.27%, and the yield of gasoline is 99.13%.

Key words: regeneration by out-reactor; fluid catalytic crack (FCC) gasoline; hydro-upgrading; TM2-DSO catalyst; industrial application

为了减少汽车尾气中有害物的排放量, 世界各国对汽油中的硫和烯烃含量提出了越来越严格的限制^[1]。我国催化裂化汽油占成品汽油的 70% 以上, 车用汽油中 90% 的硫来自催化裂化汽油, 同时催化裂化汽油中烯烃体积分数高达 45% ~ 60%, 不符合自 2003 年以来起颁布执行的新配方汽油的标准。因此, 降低 FCC 汽油组分中的硫含量和烯烃含量是生产清洁汽油的关键^[2-9]。

1 工艺流程

中国石油抚顺石化公司开发的 FCC 汽油加氢改质 TMD 工艺技术, 是 FCC 汽油临氢状态, 在不同空速、不同温度、相同压力, 顺次经过预处理催化剂(T 段)、加氢改质催化剂(M 段)、补充精制催化剂(D 段)3 种不同性质催化剂作用下, 使原料 FCC 汽油发生加氢精制、芳构化、异构化等主要反应。该工

艺技术催化剂由 3 种不同性质、不同功能催化剂组成: 预处理催化剂在整个反应运行中主要起加氢精制作用, 以脱除原料汽油中的二烯烃, 对 M 反催化剂起保护作用; 加氢改质催化剂(M2), 为抚顺石化公司催化剂厂自主研发、生产, 牌号 FO-3558, 是整个 FCC 汽油加氢改质技术工艺的核心反应, M2 催化剂具有加氢异构、芳构、烯烃饱和、聚合、脱硫、脱氮等功能。可实现加氢与脱氢, 吸热与放热, 裂化与叠合反应, 在大幅度降低烯烃含量的同时, 通过异构、芳构等辛烷值恢复功能, 保证辛烷值基本不损失; 补充精制催化剂主要作用是在装置开工末期, M 反催化剂功能降低到产品质量达不到要求时, 对原料汽油起加氢改质补充反应。

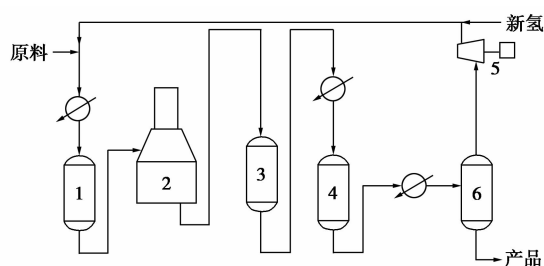
中国石油大连石化公司产能 20 万 t/a 汽油加氢改质工业试验装置, 是在原产能 40 万 t/a 柴油加氢精制装置上, 根据 FCC 汽油加氢改质 TMD 工艺

收稿日期: 2010-02-01

基金项目: 中国石油集团公司科研资金资助项目(06B50401)

作者简介: 王宝成(1968-), 男, 工程师, 主要从事汽油加氢工艺方面的研究工作, wbc123@petrochina.com.cn。

技术要求,经技术改造而建成投产的。2007年11月装置成功开工,至2009年3月停工,共运转16个月。在装置运转过程中,作为补充反应的D反应器一直未投用,所以在运行过程中,只有T、M 2个反应器在运行,从整个运行过程标定数据来看,除脱硫率外其余指标均已达到设计指标。为进一步提高该工艺技术的脱硫效果,现将M2催化剂进行了首次器外再生,再生后与中国石油石油化工研究院研制的选择性脱硫剂DSO组合进行TM2-DSO技术第2阶段工业试验,其工艺流程图如图1。



1—预处理反应器;2—加热炉;3—加氢改质反应器;
4—补充反应器;5—压缩机;6—高压分离器

图1 FCC汽油加氢改质工艺流程图

为了更彻底地将催化剂中的烃脱除,给催化剂创造良好的再生条件,在停工过程中,按照直馏汽油置换、热蒸汽提、降压氮气置换的步骤进行,各阶段温度、压力的控制比较平稳,这使得催化剂中的烃类得到相对彻底的脱除。

2 催化剂再生

2.1 实验室模拟再生

为保证催化剂在工业再生过程中不出现超温损坏催化剂的情况发生,首先对其进行实验室模拟再生,根据再生前后催化剂的物性,确定工业再生方案和操作条件。对待生M2催化剂进行了硫、碳含量、比表面积、孔容、强度等物性分析,其结果见表1。

表1 M2新鲜剂、待生剂、实验室模拟再生后、
工业再生后物性分析结果

	残碳质量 分数/%	残硫质量 分数/%	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	强度/ $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$
新鲜剂	—	—	>250	>0.15	>100
待生剂	9.65	1.50	217	0.11	87.4
实验再生	0.26	0.19	>250	>0.15	>100
工业再生	0.22	0.16	>250	>0.15	>100

在待生剂物性分析结果的基础上,分别在不同

的温度、时间条件下进行实验室模拟再生,经过实验室模拟再生后的催化剂物性分析结果见表1。从物性结果来看,各项物性指标基本达到新鲜剂的水平,满足再生催化剂的设计要求。

2.2 工业再生

本次失活的M2催化剂进行器外再生,采用的是旋转窑再生技术。

再生过程:经过振动筛将粉尘、瓷球筛选掉,经预热、脱烃段,将催化剂中的油脱除,再经过脱硫、脱炭,再生后催化剂经过定期取样合格,完成再生过程。再生后催化剂的收率达到97.54%,说明再生过程催化剂破碎少。再生后催化剂的物性结果如表1。

在100 mL加氢装置上进行活性评价,结果显示:工业再生后催化剂活性达到了新鲜剂水平。由此可以得出,此次M2催化剂器外再生是成功的。

3 工业应用

3.1 催化剂的装填

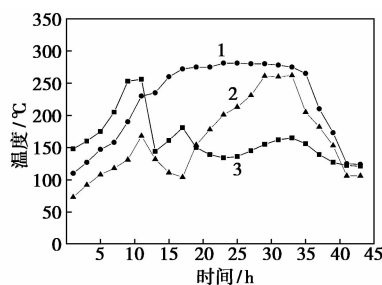
催化剂采用稀相装填。工业应用试验装置共3台反应器,分别装3种不同功能催化剂。催化剂的装填情况如表3所示。

表2 T、M、D 3个工段反应器催化剂装填情况

	装填高度/mm	装填量/t	瓷球/t
T段	1130	1.1	1.36
M段	5970	17.0	8.64
D段	3800	3.6	2.15

3.2 催化剂干燥

高分压力2.2 MPa,氮气循环量12 000 m^3/h ,催化剂干燥曲线图如图2。干燥过程共出水1.03 t,占理论出水量的97.15%。



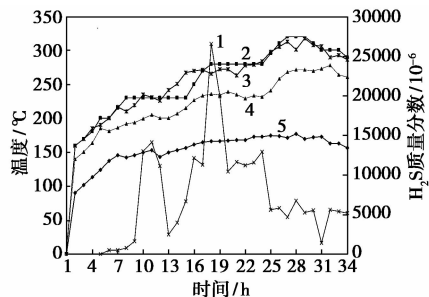
1—M反应器;2—D反应器;3—T反应器

图2 催化剂干燥曲线图

3.3 催化剂预硫化

硫化介质油为直馏汽油,硫化剂为DMDS。

硫化工艺条件:高压压力 2.0 MPa,根据循环氢中硫化氢含量适时注入硫化油。反应器床层温度 150℃ 时开始注硫,待硫化氢穿过床层后,继续升温,并在 230、320℃ 温度点恒温,以达到最佳硫化效果。硫化过程中共注入硫化剂 1.8 t,硫化期间脱水 0.45 t,为理论出水量的 85%。硫化升恒温曲线图如图 3。



1—H₂S 含量;2—MR 标准升温曲线;3—MR;4—DR;5—TR

图 3 催化剂硫化过程温度及 H₂S 含量曲线图

3.4 换 FCC 汽油调整操作

因 M2 催化剂初活性较强,在开工进油时控制不好极易出现“飞温”,而且开工调整周期较长,为改变这种状况,在实验室评价装置进行了条件摸索,总结出了在低压下直接用 FCC 汽油进行钝化,可以缩短开工周期及防止催化剂床层出现“飞温”现象。

硫化结束后,降低高压压力,温度降到 150℃ 以下,换进 FCC 汽油,进行缓慢升温,待 T、M、D 各反应加权床层温度达到各催化剂的反应温度时,稳定 30~40 h 后,将高压压力调至 2.0 MPa,再稳定一定时间装置进入平稳运行期。

TM2-DSO 工艺技术在中国石油大连石化公司 20 万 t/a 汽油加氢改质装置工业应用中期标定,主要工艺条件及油品性质如表 3 所示。

表 3 TM2-DSO 工艺技术工业试验结果

项目	FCC 汽油	产物
高压压力/MPa	1.8	1.8
反应器床层平均温度/℃		
T	206	206
M	387	387
D	266	266
体积空速/h ⁻¹		
T	14.5	14.5
M	4.7	4.7
D	1.15	1.15
氢油体积比	350:1	350:1
硫质量分数/10 ⁻⁶	198	44

RON	92.1	91.4
MON	79.9	79.4
(R + M)/2	86.0	85.4
FIA 烯烃体积分数/%	47.7	28.8
FIA 芳烃体积分数/%	17	21.4
化学氢耗/%	—	0.27
汽油收率/%	—	99.13

上述标定结果表明:TM2-DSO 工艺技术能够生产符合国 IV 标准的清洁汽油,具有很好的工业化应用推广前景。

4 结论

(1) M2 催化剂工业再生过程中,在预热、脱烃段催化剂的温升不大,说明停工过程对催化剂脱油处理比较彻底。停工采用正确的方法脱除催化剂中的烃类,对催化剂的安全再生和再生质量都是有益的。

(2) M2 催化剂工业再生前进行了实验室模拟再生,根据实验室模拟再生条件和再生后物性分析,合理地确定了工业再生方案和操作条件,由物性分析及活性评价结果表明:此次 M2 催化剂器外再生是成功的。

(3) TM2-DSO 工艺技术工业标定结果表明:该技术能够生产符合国 IV 标准的清洁汽油,具有很好的工业化应用推广前景。

参考文献

- [1] 蔡目荣,丁福臣,李术元. 生产低烯烃汽油的技术对策[J]. 石油与天然气化工,2001,30(5):246-249.
- [2] 张广建,郑伟华. 汽油选择加氢脱硫技术工业应用[J]. 中外能源,2006(11):70-73.
- [3] 黄薇,范煜,鲍晓军. FCC 汽油加氢改质催化剂研究进展[J]. 石油与天然气化工,2005,34(2):100-104.
- [4] 黄薇,范煜,鲍晓军. FCC 汽油加氢改质工艺研究开发进展[J]. 石油与天然气化工,2005,34(1):26-31.
- [5] 涂先红,方向晨,赵乐平. FCC 汽油加氢脱硫降烯烃技术进展[J]. 当代化工,2006,35(2):114-116.
- [6] 高金森,徐春明,白跃华. 催化裂化汽油改质降烯烃反应过程规律的研究[J]. 石油炼制与化工,2004,35(8):41-44.
- [7] 赵乐平,胡永康. FCC 汽油加氢降烯烃新技术的开发[J]. 工业催化,2004,12(4):24-26.
- [8] 赵乐平,李扬,胡永康,等. OTA 全馏分 FCC 汽油降烯烃技术开发[J]. 抚顺烃加工技术,2004(1):19-32.
- [9] 石振东,崔德强,霍东亮,等. 高硫 FCC 汽油加氢脱硫降烯烃 DSRA 技术开发[J]. 工业催化,2008,16(4):40-42. ■