

全馏分催化汽油选择性 加氢脱硫装置的工艺设计

赵晨曦¹, 彭成华²

(1. 中海炼化惠州炼化分公司, 广东 惠州 516086; 2. 北京海顺德钛催化剂有限公司, 北京 100176)

摘要:中海油惠州炼化分公司(下简称惠炼)新建的50万t/a催化汽油加氢脱硫装置,采用惠炼与北京海顺德钛催化剂有限公司(下简称海顺德)合作开发的全馏分催化汽油选择性加氢脱硫工艺(CDOS-FRCN)技术。该技术催化汽油馏分不需要切割,具有设备投资少、能耗低、脱硫选择性高及辛烷值损失小的特点。尤其适用于处理惠炼催化裂化汽油,在原料硫含量不大于450 μg/g的情况下,能够生产硫含量不大于20 μg/g的低硫汽油,而且辛烷值损失<1.5个单位。

关键词:全馏分;催化汽油;选择性;加氢脱硫;辛烷值

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0134-03

Process design of full range gasoline selective hydrodesulfurization unit

ZHAO Chen-xi¹, PENG Cheng-hua²

(1. Huizhou Refinery Co. CNOOC, Huizhou 516086, China;

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

Abstract: The full range gasoline selective hydrodesulfurization technology (CDOS-FRCN) which is co-developed by Huizhou Refinery Co. CNOOC (Hereinafter referred to as: Huilian) and Beijing Haishunde Titanium Catalyst Co. (Hereinafter referred to as Haishunde), is adopted by the new 50 Mt/a gasoline hydrodesulfurization unit. This technology does not need separation and has the characteristic of saving investment, reducing energy consumption, high desulfurization selectivity and small octane number loss. The technology is especially appropriate for processing Huilian catalytic gasoline. When sulfur contents is less than 450 μg/g in feedstock, the gasoline with sulfur content less than 20 μg/g and RON loss less than 1.5 can be obtained.

Key words: full range; catalytic gasoline; selectivity; hydrodesulfurization; octane number

中海惠州炼化分公司(惠炼)汽油总产量为100万t/a,汽油调和组分包括催化汽油、烷基化油、MTBE、重整生成油、加氢轻石脑油、重整抽余油等,其中催化汽油约占汽油总产量的50%。为了降低汽油硫含量,惠炼采取催化裂化掺炼部分加氢裂化尾油的方式,以控制催化汽油硫质量含量在250~300 μg/g,使得调和汽油硫质量含量在150 μg/g以下。为了实现惠炼汽油产品质量升级,惠炼和海顺德合作开发了一种高选择性的催化汽油加氢技术“全馏分催化汽油选择加氢脱硫工艺技术(CDOS-FRCN)”。该技术以全馏分催化汽油为原料,在较低的压力和缓和的操作条件下实现深度加氢脱硫,并尽量保留烯烃和降低辛烷值的损失。由于CDOS-FRCN工艺相比国内外其他工艺^[1-2]具有无分馏系统,因此具有工艺简单、流程短、投资省和操作费用低等优势。

1 装置设计条件

1.1 反应部分设计操作条件

反应部分设计操作条件如表1所示。

表1 反应部分主要操作条件

项目	初期	末期
新鲜原料量/(万t·a ⁻¹)	50	50
新鲜原料量/(t·h ⁻¹)	59.5	59.5
体积空速/h ⁻¹		
R-101 加氢脱二烯烃剂	2.5	2.5
R-102 加氢脱硫剂	2.5	2.5
反应温度/℃		
R-101 第一床层(入口/出口)	130/136	190/197
R-101 第二床层(入口/出口)	136/141	197/203
R-101 总温升	11	13
R-102 第一床层(入口/出口)	245/270	290/315
R-102 第二床层(入口/出口)	250/275	295/320
R-102 床层总温升	30	30
R-101 床层平均温度	136	178
R-102 床层平均温度	258	303
R-101 入口氢油体积比	50	50
R-102 增加入口氢油体积比	400	400
反应产物分离器压力/MPa		1.65
反应产物分离器温度/℃		40
保护剂运转周期/a		3
主催化剂运转周期/a		3
主催化剂总寿命/a		6

1.2 原料及产品性质

本单元所处理原料油为催化裂化汽油,总硫质量含量设计值 $\leq 450 \mu\text{g/g}$,硫醇硫质量含量 $\leq 100 \mu\text{g/g}$,烯烃体积分数 $\leq 35\%$ 。原料油边界条件,温度 40°C ,压力 1.0 MPa(G) 。本项目的目的产品是硫质量含量 $\leq 20 \mu\text{g/g}$ 的低硫汽油产品(其他指标达到国IV标准),满足惠炼全厂汽油调和后达到欧V汽油标准。

原料油及预期产品性质见表2。

表2 原料油性性质表

原料油名称	原料油设计值	预期产品性质
密度(20°C)/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.70~0.77	0.733
硫/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 450	20
硫醇硫/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 100	7
氮/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 50	< 30
烯烃(FIA)体积分数/%	≤ 35	23
二烯烃/[$\text{g}\cdot(100 \text{ g})^{-1}$]	≤ 2	
砷质量分数/ 10^{-9}	≤ 50	
硅质量分数/ 10^{-9}	≤ 100	
馏程 ASTM D-86/ $^\circ\text{C}$		
IBP		40
10%	≤ 70	51
30%		65
50%	≤ 120	91
70%		132
90%	≤ 190	165
EP	≤ 200	194
研究法辛烷值 RON	93.2	91.7
ΔRON		< 1.5
马达法辛烷值 MON	83.2	
抗爆指数(R+M)/2	87.8	
机械杂质	无	
实际胶质/[$\text{mg}\cdot(100 \text{ mL})^{-1}$]	≤ 5	
游离水/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 100	
碱(Na^+)/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 0.1	

1.3 物料平衡

在初期操作条件下精制汽油收率98%左右,含硫汽提塔顶气收率在2%左右,氢耗为0.23%。具体物料平衡数据见表3。

表3 运转初期物料平衡表

物料名称	收率/%	数量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)
入方		
原料油	100	59523.0
新氢	0.23	139.3
反应注水	5.04	3000.0
贫溶剂	16.80	10000.0
合计	122.07	72662.3

出方

精制汽油	98.14	58418
含硫汽提塔顶气	2.11	1267
富溶剂	16.82	10012
含硫污水	5.00	2975
合计	122.07	72662.3

1.4 装置能耗

装置通过优化换热网络,提高加热炉热效率,采用高效塔板、新型高效电机、新型脱硫溶剂、冷却后的急冷氢等手段,降低装置的整体能耗。全装置设计能耗为 703.33 MJ/t ,折合标油为 16.80 kg/t (能耗的统计中未包括开工、停工、事故、消防和临时吹扫的能耗),相比其他催化汽油加氢脱硫装置具有能耗低的优势^[3-4](未计富溶剂再生的能耗)。能耗属较低水平,具体能耗数值见表4。

表4 全装置能耗计算表

项目	消耗量		能源折算值		设计能耗/单位能耗/	
	单位	数量	单位	数值	($\text{MJ}\cdot\text{h}^{-1}$)	($\text{MJ}\cdot\text{t}^{-1}$)
电	kWh/h	1939	MJ/kWh	10.89	21115.71	354.75
燃料气	m^3/h	281	MJ/m^3	40.806	11466.49	192.64
1.0 MPa 蒸汽	t/h	2.21	MJ/t	3182	7032.22	118.14
循环水	t/h	275	MJ/t	4.19	1152.25	19.36
除氧水	t/h	3	MJ/t	385.19	1155.57	19.41
凝结水	t/h	-1.91	MJ/t	320.29	-611.75	-10.28
含硫污水	t/h	2.975	MJ/t	46.05	137.00	2.30
净化风	m^3/h	120	MJ/m^3	1.59	190.80	3.21
氮气	m^3/h	36	MJ/m^3	6.28	226.08	3.80
合计						703.33

注:公称规模 0.5 Mt/a ,进料量 59.523 t/h ;单位能耗折合标准油 16.80 kg/t 。

2 装置主要设计特点

本装置由反应部分(包括循环氢压缩机和循环氢脱硫)、汽提部分组成,装置流程简单。反应部分采用2台反应器串联,第一台为脱二烯烃反应器,第二台为加氢脱硫反应器。汽提部分采用单塔低压汽提流程。装置流程示意图见图1。

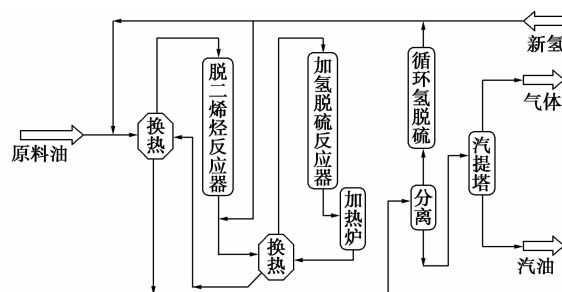


图1 全馏分催化汽油选择性加氢流程图

2.1 装置的主要设计特点

(1) 反应炉设在加氢脱硫反应器出口, 反应流出物升温后与反应进料换热, 间接加热反应进料以减轻结焦。

(2) 设置循环氢脱硫设施, 脱后循环氢中 H_2S 质量含量不大于 50 mg/kg。

(3) 在二反产物空冷器上游设置注水设施, 避免铵盐沉积堵塞设备和管道。采用除氧水代替脱盐水, 以降低带入反应系统的氧气含量。

(4) 原料油由催化装置直供, 并在装置原料缓冲罐设氮气保护设施, 防止原料油接触空气导致二烯烃氧化聚合, 是减轻反应器顶结焦和压降上升的有效措施。

(5) 不设新氢压缩机, 新氢从循环氢压缩机入口补充。循环氢压缩机采用 2 台往复式压缩机, 1 开 1 备操作。

(6) 汽提部分采用单塔低压汽提流程, 重沸器采用低压蒸汽作为热源。与采用水蒸汽通入塔底的汽提方式相比, 精制汽油的铜片腐蚀合格率稳定性提高, 可达 100%。

(7) 二反产物/混合进料换热器采用立式换热器, 可以减少占地, 强化传热效果, 提高传热效率。

(8) 设置循环氢旋流脱炔器, 减轻循环氢带炔对循环氢脱硫的不利影响。循环氢带炔是造成循环氢脱硫塔发泡的主要原因, 通过采用循环氢旋流脱炔器, 可脱除 90% 的夹带炔类。

(9) 循环氢脱硫塔顶设置塔顶旋流脱胺器, 可以有效降低循环氢对胺液的夹带量。胺液是本装置催化剂的毒物, 专利商要求循环氢中胺液夹带量 < 10 $\mu\text{g/g}$ 。

(10) 采用冷却后的急冷氢, 减少急冷氢量, 达到降低循环氢压缩机负荷, 节约电耗的目的。

(11) 循环氢先到加热炉对流段加热, 再与一反出口产物混合, 达到合理用能, 提高加热炉热效率, 并节省投资的效果。

2.2 催化剂性能

脱二烯烃反应器装填主催化剂型号为 HDDO-100, 加氢脱硫反应器装填主催化剂型号为 HDOS-200, 这 2 种催化剂都是以新型 $TiO_2-Al_2O_3$ 催化材料为载体。

HDDO-100 属 Mo-Ni 系催化剂, 除具有脱二烯烃, 烯烃异构化(外烯烃转化为内烯烃), 小分子硫醇/硫化物转化大分子硫醇、硫化物性能外, 能把原料中一些毒物富集起来(如脱除砷), 从而保护下游

主催化剂, 增强其稳定性。在脱二烯烃反应过程中, 催化剂 HDDO-100 因表面上逐渐结焦及有害杂质的影响, 脱二烯烃活性逐渐下降, 这可以通过适当提高反应温度来弥补催化剂活性的下降。失活催化剂可采用常规器外再生来恢复活性。

HDOS-200 属 Mo-Co 系催化剂, 相比国内外同类催化剂的最大优势是具有极强的抗烯烃饱和能力, 可在全馏分 FCC 汽油选择加氢脱硫过程 CDOS-FR 中使用。在深度加氢脱硫同时, 保持很少的烯烃饱和及氢耗, 相应产生最小的汽油辛烷值损失, 同时具有优良的活性稳定性。催化剂运转周期寿命不低于 3 年, 催化剂可再生, 总寿命不低于 6 年。催化剂具体理化性质见表 5。

表 5 催化剂理化性质

催化剂型号	HDDO-100	HDOS-200
形状	条状	条状
直径/mm	2	1.6/2.8
长度/mm	3~8	3~8
化学组成	MoO ₃ -NiO/TiO ₂	MoO ₃ -CoO/TiO ₂
	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
比表面/(m ² ·g ⁻¹)	>130	>150
孔容/(mL·g ⁻¹)	>0.45	>0.40
抗压强度/(N·cm ⁻¹)	>120	>120
普通装填密度/(g·mL ⁻¹)	0.70~0.80	0.55~0.65

3 结论

CDOS-FRCN 技术先进, 工艺创新。①工艺流程简单、操作方便、投资省、能耗低; ②脱硫灵活性高, 可直接达到深度脱硫目标; ③催化剂 HDDO-100 相比传统选择脱二烯烃催化剂, 除具有选择加氢脱二烯烃性能外, 还具有烯烃异构化等功能, 对提高汽油辛烷值具有一定贡献; ④催化剂 HDOS-200 相比同类催化剂显示了很高和加氢脱硫选择性, 即在同等脱硫率情况下, 烯烃饱和率及辛烷值损失最小。CDOS-FRCN 技术从技术和经济角度最适合惠炼汽油质量升级的技术需求。

参考文献

- [1] 庞少伟, 傅士钊, 李栋. 催化汽油选择性加氢脱硫技术 OCT-MD 的工业应用研究[J]. 现代化工, 2011, 31(1): 71-74.
- [2] 丁燕军, 屈建新. 第二代催化汽油选择性加氢技术的应用[J]. 石油化工技术与经济, 2010, 26(4): 8-11.
- [3] 江波. 法国 Prime-G+ 汽油加氢技术在锦西石化催化汽油加氢脱硫装置的应用[J]. 中外能源, 2009, 14(10): 64-68.
- [4] 赵乐平. OCT-M 催化汽油选择性加氢脱硫技术工业应用[J]. 当代化工, 2006, 35(2): 109-113. ■