

满足生产国V标准汽油的 CDOS 技术工艺开发

吴青^{1*}, 彭成华², 赵晨曦¹, 钟瑞¹, 付玉梅², 杨峰², 李捷²

(1. 中海石油炼化有限责任公司惠州炼化分公司, 广东惠州 516086;
2. 北京海顺德钛催化剂有限公司, 北京 100176)

摘要:介绍了 CDOS 全馏分催化汽油选择加氢脱硫工艺技术开发过程及技术成果。工业应用结果表明, CDOS 技术可以解决汽油质量升级问题, 生产市场需求的国 V 标准汽油产品, 且工艺流程简单, 投资省, 能耗低, 具有很好的市场推广前景。

关键词: CDOS 技术; 加氢脱硫; 国 V 标准

中图分类号: TE6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0118-03

Development of CDOS technology for gasoline meeting National Emission Standard V

WU Qing^{1*}, PENG Cheng-hua², ZHAO Chen-xi¹, ZHONG Rui¹, FU Yu-mei²,
YANG Feng², LI Jie²

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

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

Abstract: The development of CDOS technology and its application in selective hydrodesulfurization of full range gasoline are introduced. The industrial application results show that CDOS technology can solve the problem about upgrading the quality of gasoline and produce the gasoline meeting National Emission Standard V. This technology has good market prospects due to its simple process, low cost and low energy consumption.

Key words: CDOS technology; hydrodesulfurization; National Emission Standard V

随着人们环保意识的增强,我国油品质量要求日趋严格,特别是2013年新年前后北京、天津、重庆、上海、河北、山东等地大面积出现雾霾天气造成了环境严重污染事件,促使了国内车用汽柴油质量升级步伐。目前北京、上海及广州等城市地区已执行汽油硫含量指标不大于 $10\ \mu\text{g/g}$ 的国V标准;2018年全国将全面执行汽油硫含量指标不大于 $10\ \mu\text{g/g}$ 的国V标准。

中海石油炼化有限责任公司惠州炼化分公司(以下简称惠炼)联合北京海顺德钛催化剂有限公司(以下简称海顺德)成功开发了第一代全馏分催化汽油选择加氢脱硫技术(CDOS-FRCN I)。该技术建设的首套惠炼50万t/a全馏分催化汽油选择加氢脱硫装置已于2012年12月一次开车成功,到目前为止该装置运行平稳,已连续运行22个月。其中2012年12月—2014年4月主要生产国IV标准汽油;为了满足国内市场国V标准汽油的需求,2014年5月—2014年10月全部生产国V标准汽油产品,很好满足了惠炼汽油质量升级需求。

2013年7月“全馏分催化汽油选择加氢脱硫工艺技术开发及首次工业应用”项目通过了中国石油

和化学工业联合会组织的专家鉴定。鉴定意见认为该成果工艺技术具有新颖性,整体达到国际先进水平。

为了进一步提高 CDOS 工艺技术的选择加氢脱硫水平,惠炼与海顺德又一次合作在中海油总公司立项“全馏分催化汽油选择性加氢脱硫生产国 V 标准汽油工艺技术开发”课题,开展第二代 CDOS 技术工艺(CDOS-FRCN II)的开发。

首先在海顺德研发中心开展了以惠炼催化汽油为原料的 CDOS 工艺(双脱硫催化剂体系)中试工作。中试过程采用海顺德工业生产的选择加氢催化剂 HDDO-100 及双脱硫催化剂 HDOS-200/HDMS-100。

1 CDOS 技术

目前国内催化裂化汽油脱硫技术主要有中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院(RIPP)的 RSDS-II、抚顺石油化工研究院(FRIPP)的 OCT-MD 技术,其主要原理均是把催化裂化汽油分割为轻汽油和重汽油,轻汽油通过碱洗脱臭脱硫,重汽油通过加氢工艺脱硫^[1-3]。

CDOS工艺相比其他技术的最大优势是选择加氢脱硫单元(SHDSU),能直接对来自选择加氢单元(SHU)的全馏分催化汽油(FRCN)进行加氢脱硫。本工艺无需任何脱臭装置即可满足产品对硫醇硫指标的要求。

2 CDOS-FRCN I 工业应用结果

以第一代CDOS-FRCN I工艺技术建设的惠炼50万t/a催化汽油选择加氢脱硫装置在自2012年12月投产后,到2014年4月主要生产国IV汽油供应市场,控制脱硫产品硫含量指标40~60 μg/g;自2014年5月起至今一直生产国V汽油供应市场,控制脱硫产品硫含量指标≤10 μg/g。惠炼催化汽油性质见表1,新氢组成见表2,不同阶段生产国IV/V标准汽油的装置运行数据见表3。

表1 原料性质

项目	指标范围	设计指标
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.72~0.74	0.70~0.77
总硫含量/(μg·g ⁻¹)	300~450	≤450
硫醇硫含量/(μg·g ⁻¹)	40~80	≤70
氮含量/(μg·g ⁻¹)	30~49	≤50
烯烃体积分数/%	21~32	≤35
二烯烃含量/[g·(100g) ⁻¹]	0.5~1.2	≤2
馏程 ASTM D-86		
IBP~EBP/℃	34~204	34~205
RON	90.5~93.3	92

表2 新氢组成

项目	H ₂ 体积 分数/%	C ₁ 体积 分数/10 ⁻⁶	CO + CO ₂ 体积 分数/10 ⁻⁶
组成	99.62	0.00	0.00
设计限定值	≥90	≤0.5	≤20

表3 装置运行数据

阶段	国IV汽油	国V汽油
日期	2012年12月— 2014年4月	2014年5月— 2014年10月
处理量/(t·h ⁻¹)	59~72	62~72
R-101 入口温度/℃	130~140	135~160
R-102 入口温度/℃	230~250	260~270
原料硫含量/(μg·g ⁻¹)	230~400	300~450
产品硫含量/(μg·g ⁻¹)	40~60	6~11
原料 RON	91.8~93.3	90.8~93.2
产品 RON	91.7~93.2	89.8~92.0
RON 损失	0~0.2	1.0~1.6

3 CDOS-FRCN II 工艺技术开发

3.1 CDOS-FRCN II 工艺中试

中试在海顺德研发中心的固定床汽油加氢装置上进行,流程示意图见图1。选择加氢催化剂 HDOO-100、选择加氢脱硫催化剂 HDOS-200、选择加氢脱硫醇催化剂 HDMS-100 分别装填图1中一反、二反和三反内。氢气为钢瓶装纯氢,氢气原料一次性通过。

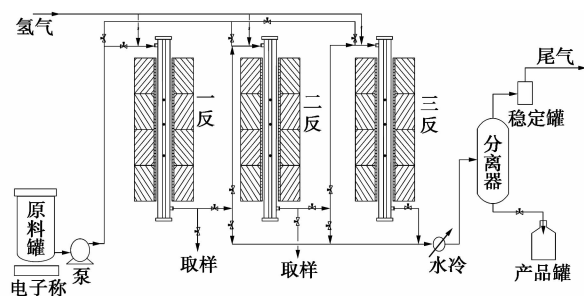


图1 固定床汽油加氢中试装置流程示意图

中试原料是惠州炼化催化裂化装置的 FCC 汽油,具体的原料油性质见表4、表5。从表中可以看出,惠炼 FCC 汽油硫质量分数为 354.5×10^{-6} ,硫醇硫为 43.1×10^{-6} ,RON 为 93.0,溴价 43.3 g/100 g,烯烃质量分数为 21.71% (PONA)。

氢气:H₂ 钢瓶,体积分数大于 99.9%。

表4 原料油性质

项目	FCC 汽油
密度(20℃)/(g·mL ⁻¹)	0.7385
硫质量分数/10 ⁻⁶	354.5
硫醇硫质量分数/10 ⁻⁶	43.1
溴价/[g·(100g) ⁻¹]	43.3
RON	93.0
馏程(D86)/℃	
IBP	45
10%	52
30%	70
50%	98
70%	135
90%	174
EBP	203

表5 原料油 PIONA 组成

碳数 n	正构 烷烃 P	异构 烷烃 I	烯烃 O	环烷 烃 N	芳烃 A	合计质量 分数/%
4	0.36	0.17	1.50	0.00	0.00	2.03
5	1.06	11.31	7.42	0.14	0.00	19.75
6	0.58	7.98	3.91	2.57	0.55	15.59

续表

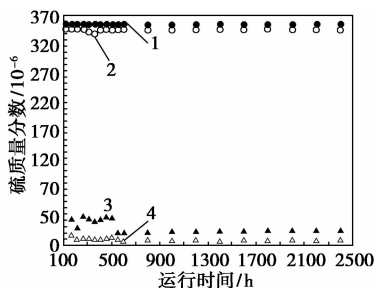
碳数 n	正构 烷烃 P	异构 烷烃 I	烯烃 O	环烷 烃 N	芳烃 A	合计质量 分数/%
7	0.38	2.55	2.94	3.08	3.00	11.95
8	0.15	2.57	2.09	2.14	7.00	13.95
9	0.13	1.18	1.60	0.86	6.98	10.75
10	0.19	0.96	1.74	0.15	6.99	10.03
11	0.32	3.66	0.51	0.32	3.29	8.10
12	0.21	1.73	0.00	0.00	0.00	1.94
合计质量分数/%	3.38	31.93	21.71	9.25	27.81	94.09

CDOS 中试工艺条件见表 6。惠炼 FCC 汽油经过一段选择加氢反应(一反)、二段选择加氢脱硫反应(二反)及三段选择加氢脱硫醇反应(三反)后,最终产品硫质量分数指标达到 10×10^{-6} 。

表 6 CDOS 中试工艺条件

反应器 (催化剂)	一反 (HDDO-100)	二反 (HDOS-200)	三反 (HDMS-100)
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	130~150	240~250	300~340
反应压力/MPa	2.0	2.0	2.0
空速/ h^{-1}	3.0~4.0	3.0~4.0	3.0~4.0

惠炼 FCC 汽油经 CDOS 技术处理后,各段产物中硫质量分数运行结果见图 2。由图 2 可以看出,装置运行 2 400 h,一反生成油硫质量分数与原料油相比变化不大,基本保持稳定;经一段选择加氢 + 二段第一选择加氢脱硫处理后,产物硫质量分数低于 50×10^{-6} ,催化剂性能稳定;经一段选择加氢 + 二段第一选择加氢脱硫 + 三段第二选择加氢脱硫处理后,其生成油硫质量分数低于 10×10^{-6} ,达到预期目标。



硫质量分数:1—原料;2—一反产物;3—二反产物;4—三反产物

图 2 CDOS 处理后各段产物硫含量结果图

典型产品的产品性质见表 7。从表 7 可以看出,惠炼 FCC 汽油经过 CDOS 工艺(一段选择加氢 + 二段第一选择加氢脱硫 + 三段第二选择加氢脱硫)处理后,硫质量分数由 354.5×10^{-6} 降低至 8.14×10^{-6} ,硫醇硫质量分数也由 43.1×10^{-6} 降至

3×10^{-6} ,对比原料油 FCC 汽油,脱硫率为 97.7%,烯烃(溴价计)饱和率为 25.6%,RON 损失为 0.7,实测产品液收率(C_5+)99.1%。

表 7 典型产品性质

项目	FCC 汽油	脱硫汽油产品
颜色	浅黄色	透明无色
密度(20 $^{\circ}\text{C}$)/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.7385	0.7390
RON	93.0	92.3
总硫质量分数/ 10^{-6}	354.5	8.14
硫醇硫质量分数/ 10^{-6}	43.1	3.0
溴价/[$\text{g}\cdot(100\text{g})^{-1}$]	43.3	32.2
馏程/ $^{\circ}\text{C}$		
IBP	45	43
10%	52	53
30%	70	74
50%	98	100
70%	135	136
90%	174	174
EBP	203	203
脱硫率/%		97.7
烯烃饱和率/%		25.6
ΔRON		-0.7
产品液收率(C_5+)/%		99.1

3.2 CDOS-FRCN II 工艺技术工业化实施

目前惠炼 CDOS-FRCN I 工艺装置为单一脱硫反应器,并且从工业运转数据中得知脱硫产品硫含量 $10 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ 中基本都是硫醇硫。为了降低脱硫催化剂加氢深度,减少辛烷值损失,在现装置基础上实施 CDOS-FRCN II 技术工业化,即在现脱硫反应器后增添针对硫醇硫脱除反应器,该反应器催化剂 HDMS-100 对硫醇硫有很强氢解作用。

本工艺只需在该装置加热炉 F-101 之后串联 1 台加氢脱硫醇反应器 R103,而装置其他工艺参数基本不变。在相同目标产品硫质量分数 $\leq 10 \times 10^{-6}$ 时,该工艺 R102 脱硫反应器加氢深度降低,可使 R102 反应器入口温度降低 10°C 以上,这除能耗稍降低外,关键能降低辛烷值损失、产品硫醇硫及保证装置运行周期。目前该技术工业化正在实施。

参考文献

- [1] 张志雄,葛培珠. 催化裂化汽油加氢脱硫技术分析[J]. 炼油技术与工程,2011,41(2):26-29.
- [2] 陈勇,习远兵,周立新,等. 第二代催化裂化汽油选择性加氢脱硫(RSDS-II)技术的中试研究及工业应用[J]. 石油炼制与化工,2011,42(10):5-8.
- [3] 赵乐平,方向晨,王艳涛,等. 催化裂化汽油选择性深度加氢脱硫技术 OCT-MD 的开发[J]. 炼油技术与工程,2008,38(7):3-6. ■