

CDOS-FRCN II 工艺 在 50 万 t 汽油加氢装置中的应用

蔡建崇¹, 彭成华², 杨峰^{2*}

(1. 中海油东方石化有限责任公司, 海南 东方 572600;

2. 北京海顺德钛催化剂有限公司, 北京 100176)

摘要:介绍了新建 50 万 t/a 汽油加氢装置采用第二代全馏分选择性加氢脱硫工艺技术(CDOS-FRCN II 工艺技术)的首次开车运行情况。CDOS-FRCN II 工艺技术工艺流程简单,省去了催化汽油轻重馏分切割(LCN/HCN)过程,且投资省、耗能低、操作方便灵活。该技术配套选择加氢催化剂 HDDO-100、选择加氢脱硫催化剂 HDOS-200、选择加氢脱硫醇催化剂 HDMS-100 及相配套的 HCP-100、HCP-200、HCP-300 系列保护剂。运行结果表明,该技术满足了生产产品硫 $\leq 10 \mu\text{g/g}$,烯烃体积分数 $\leq 24\%$,RON ≥ 93 国 V 汽油的技术要求。

关键词:全馏分选择性加氢脱硫;RON 损失;CDOS-FRCN II;硫含量;催化剂;国 V 汽油

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0132-03

Application of CDOS-FRCN II technology in 0.5 million t/a gasoline hydrogenation unit

CAI Jian-cong¹, PENG Chen-hua², YANG Feng^{2*}

(1. CNOOC Dongfang Petrochemical Co., Ltd., Dongfang 572600, China;

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

Abstract: The first running state of 0.5 million t/a gasoline hydrogenation unit using the second generation selective hydrodesulfurization technology (CDOS-FRCN II) for all distillate is introduced. The operation process of CDOS-FRCN II technology is simple. It removes the weight fraction cutting for catalytic gasoline and has other advantages such as lose cost, lower energy consumption and flexible operation. In addition, the selective hydrogenation catalyst HDDO-100, selective hydrodesulfurization catalyst HDMS-100 and the protective agent series HCP-100, HCP-200 and HCP-300 for CDOS-FRCN II technology are also provided. The running results show that the technology can meet the technical requirements for the China V gasoline products with sulphur $\leq 10 \mu\text{g/g}$, olefin volume content $\leq 24\%$ and RON ≥ 93 .

Key words: selective hydrodesulfurization technology for all distillate; RON loss; CDOS-FRCN II; sulphur content; catalyst; China V gasoline

面对严峻的环境污染形式,国务院要求高标油供应提速、扩容,2016年1月起我国东部地区11个省市全境供应国V标准车用汽柴油,并将全国供应国V标准车用汽柴油的时间提前至2017年1月。硫含量指标不大于 $10 \mu\text{g/g}$ 的国V汽油标准^[1]加速推进,促使国内炼油企业对汽油质量进行升级改造。

中海油东方石化有限责任公司(以下简称东方石化)新建50万t/a全馏分催化汽油选择加氢脱硫装置设计采用中海石油炼化有限责任公司惠州炼化分公司与北京海顺德钛催化剂有限公司(以下简称海顺德)共同开发的第二代全馏分选择性加氢脱硫工艺技术(CDOS-FRCN II 工艺技术),装置由镇海石化工程股份有限公司负责工程设计,催化剂配套

由北京海顺德钛催化剂有限公司开发的选择加氢催化剂 HDDO-100、选择加氢脱硫催化剂 HDOS-200、选择加氢脱硫醇硫催化剂 HDMS-100^[2]。2015年2月12日装置一次性开车成功,并生产出硫含量不大于 $10 \mu\text{g/g}$ 的国V标准产品,至此东方石化具备了向市场提供国V标准汽油的能力。

1 装置概况

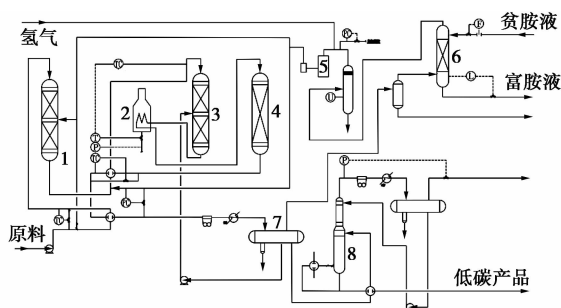
该全馏分选择性加氢脱硫工艺装置的反应部分由脱二烯烃反应器(一反)、加氢脱硫反应器(二反)以及加氢脱硫醇反应器(三反)组成,脱二烯烃反应器对原料的二烯烃进行脱除,保护加氢脱硫催化剂的性能,保证其周期性运行,加氢脱硫醇反应器对生

收稿日期:2015-05-20;修回日期:2015-06-24

作者简介:蔡建崇(1986-),男,硕士,工程师,从事馏分油加氢的生产及研发工作,caijch@cnooc.com.cn;杨峰(1985-),男,本科,工程师,从事加氢催化剂的研究及工艺的开发,通讯联系人,010-67861166-1840, yangf@hsd-ti.com。

成硫醇硫有很好的氢解作用,降低了加氢脱硫反应器的反应深度;加热炉设在加氢脱硫反应器出口与加氢脱硫醇反应器入口之间,二反反应流出物经过升温后进入脱硫醇反应器,三反流出物依次与二反入口物料、一反入口物料进行换热,这样降低能耗也减轻了炉膛结焦;另外,设计循环氢胺洗脱硫化氢系统,三反流出物经过冷却、气体分离、去稳定塔气提硫化氢后,得到低硫汽油。

CDOS-FRCN II工艺流程见图1。



1—脱二烯烃反应器;2—加热炉;3—加氢脱硫反应器;
4—加氢脱硫醇反应器;5—循环氢压机;6—循环氢脱硫塔;
7—气液分离器;8—稳定塔

图1 CDOS-FRCN II工艺的流程图

由图1看出,CDOS-FRCN II工艺与传统催化汽油选择加氢脱硫工艺(如CDHydro/CDHDS工艺、Prime-G+工艺)相比,省去了原料预分馏切割过程,简化了工艺流程,节省了投资,降低了能耗^[3]。

2 催化剂及预处理

东方石化50万t/a全馏分催化汽油选择加氢脱硫装置采用海顺德公司开发的选择性加氢催化剂HDDO-100、选择加氢脱硫催化剂HDOS-200、选择加氢脱硫醇硫催化剂HDMS-100。

该系列催化剂是采用新型纳米TiO₂催化材料为载体的钛基催化剂,HDDO-100除具有脱二烯烃、脱砷、脱硅及脱金属性能外,还具有良好的烯烃异构功能,有助于提高辛烷值;HDOS-200脱硫活性较高,选择性好,与国内外同类铝基催化剂相比在抗烯烃饱和能力上有较大优势,在达到脱硫目标的同时,其辛烷值损失较小,且具有优良的活性稳定性;HDMS-100对硫醇硫具有很高的氢解作用,可以在达到汽油深度脱硫的同时,使汽油硫醇硫指标合格,而辛烷值基本不损失^[4]。该系列催化剂特别适用于全馏分催化汽油选择加氢脱硫过程。

2.1 催化剂装填

催化剂采用普通装填方法,其中HDDO-100、

HDOS-200和HDMS-100分别装填于一反、二反、三反,装填质量分别23.5、22.0、23.0t,计算其装填密度分别为0.68、0.65、0.67t/m³。

2.2 催化剂干燥

催化剂装填后,引进N₂气密,建立反应系统氮气循环,按照预定催化剂干燥温度升温程序进行。先以≤20℃/h的升温速度,提高反应器入口温度至150℃,恒温2h,以15℃/h再提高反应器入口温度至250℃,恒温≥6h后,以≤30℃/h的降温速度将床层温度降至≤150℃^[5]。

催化剂干燥温度曲线见图2。

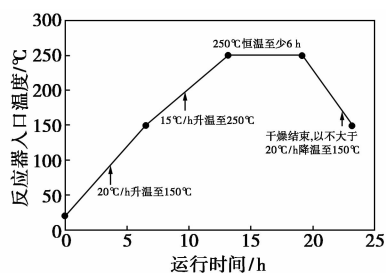


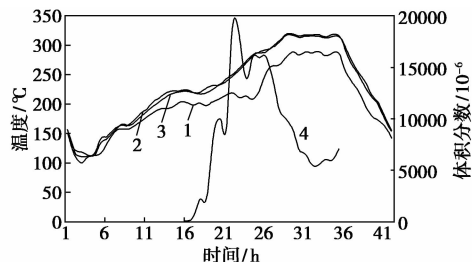
图2 催化剂干燥曲线图

2.3 催化剂预硫化

催化剂采用湿法硫化方法,硫化油为直馏汽油,硫化剂为二甲基二硫(DMDS)。硫化操作条件:高分压力1.65MPa,液空速2.5h⁻¹,氢油体积比300,循环氢体积分数≥86%,催化剂HDDO-100、HDOS-200、HDMS-100的最高硫化温度分别为280、315、315℃。

按照预定硫化程序进行催化剂预硫化处理,2015年2月7日17:00开始注入DMDS并升温,9日3:00停止注入DMDS,并以≤20℃/h的速率开始降温至150℃,至此催化剂硫化结束。

催化剂硫化温度曲线见图3。



1—R101入口温度;2—R102入口温度;3—R103入口温度;
4—循环氢硫化氢体积分数

图3 催化剂硫化温度曲线

3 装置运行结果

2015年2月10日9:00装置进料全部切换成催

化汽油进料,并于 2 月 12 日生产出合格产品。原料性质及新氢组成见表 1、表 2。

表 1 原料性质

项目	指标范围	设计指标
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.72~0.73	0.70~0.77
总硫含量/(μg·g ⁻¹)	200~230	≤500
硫醇硫含量/(μg·g ⁻¹)	~7	≤100
氮含量/(μg·g ⁻¹)	3.2	≤200
烯烃体积分数/%	~30	≤40
二烯烃含量/[g·(100 g) ⁻¹]	1.5~2	≤3.5
砷含量/(μg·kg ⁻¹)	<1	≤20
硅含量/(μg·kg ⁻¹)	—	≤100
50%点/℃	≤120	≤120
干点/℃	≤205	≤205
游离水含量/(μg·kg ⁻¹)	无	≤100

表 2 新氢组成

项目	H ₂ 体积 分数/%	CH ₄ 体积 分数/%	CO + CO ₂ / (μL·L ⁻¹)
组成	99.62	0.00	0.00
设计限定值	≥99	≤0.1	≤20

中海油东方石化 50 万 t/a 全馏分催化汽油选择加氢脱硫装置自 2015 年 2 月开车运行至 4 月主要满足国 IV 汽油的生产需求,控制产品硫含量在 30~40 μg/g,辛烷值损失只有 0.5~0.7 个单位,2015 年 4 月 20 日至 25 日进行产品硫含量指标 ≤10 μg/g 国 V 汽油的调整操作,产品硫 ≤10 μg/g,烯烃体积分数 ≤24%,RON ≥93,满足中海油东方石化生产国 V 汽油产品,相应 RON 损失 ≤1.5。

调整运行情况见表 3。

表 3 装置运行数据

阶段	国 IV 汽油	国 V 汽油
日期	2015 年 2 月—4 月	2015 年 4 月 20 日— 2015 年 4 月 25 日

处理量/(t·h ⁻¹)	60~72	62~72
R-101 入口温度/℃	130~135	130~133
R-102 入口温度/℃	225~250	255~260
R-103 入口温度/℃	280~320	300~320
原料硫含量/(μg·g ⁻¹)	220~400	200~210
产品硫含量/(μg·g ⁻¹)	30~40	7~10
原料 RON	93~95	95
产品 RON	92.5~94.5	93.5
RON 损失	0.5~0.7	1.5
原料烯烃体积分数/%	32~34	32.5
产品烯烃体积分数/%	21.5~28	23.5

4 结论

全馏分催化汽油选择加氢脱硫系列催化剂是新型钛基催化剂,相比传统铝基催化剂具有卓越加氢活性、选择性及稳定性。在有效地降低汽油硫含量同时,烯烃饱和率低,辛烷值损失小。

CDOS-FRCN II 工艺技术全馏分不需分馏切割,具有工艺简单、投资省、能耗低的特点,可为炼厂生产硫含量 ≤10 μg/g 的国 V 汽油。

(3)中海油东方石化 50 万 t/a 催化汽油选择加氢脱硫装置运行结果表明,CDOS-FRCN II 工艺技术先进,满足对生产低硫汽油的要求。

参考文献

- [1] 龚朝兵,赵晨曦,谢海峰.全馏分催化汽油加氢脱硫工艺的标定与运行分析[J].中国化工贸易,2014,(15):49-50.
- [2] 张星,孙方宪,尹恩杰,等.CDHydro/CDHDS FCC 汽油选择性加氢脱硫工艺设计[J].炼油技术与工程,2010,40(1):6-9.
- [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] 于建忠,彭成华,付玉梅.CDOS 催化裂化汽油选择加氢脱硫技术的首次工业应用[J].现代化工,2009,29(11):65-67.
- [5] 赵晨曦,彭成华.全馏分催化汽油选择性加氢脱硫装置的工艺设计[J].现代化工,2014,34(1):34-36. ■

TEGO® Dispers 673—用于溶剂型塑胶漆的新型分散剂

赢创的 TEGO® Dispers 673 是专门为高品质溶剂型塑胶漆设计的一款分散剂,用于分散炭黑时具有优异的黑度,尤其是在中等固含涂料体系内。该品质的分散剂特别适用于计算机、通信和消费类电子产品及汽车内饰件涂料。

TEGO® Dispers 673 具有优异的颜色稳定性,除了能高

效分散炭黑之外,也能很好地分散各种有机颜料,与许多基料体系有良好的相容性。此外,TEGO® Dispers 673 易于加工,有强降黏作用并能维持色浆黏度的稳定性,同时不影响其他重要性能,如附着力、耐化学性、耐防晒霜和抗紫外线性能。(施嘉)