

文章编号: 1008-1534(2011)03-0195-05

# 汽油降硫助剂在催化裂化装置中的应用

侯利国<sup>1</sup>, 王艳秋<sup>2</sup>

(1. 中海石油炼化有限责任公司惠州炼油分公司, 广东惠州 516086; 2. 河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018)

**摘要:**为解决催化汽油硫含量高的问题,满足产品质量升级的要求,中海石油炼化有限责任公司惠州炼油分公司 120 万 t/a 催化裂化装置自 2010-05-24 到 2010-09-03 试用了 Grace Division 公司提供的 GSR5-HZ 降硫助剂,考察了该助剂的降硫效果。工业应用结果表明:该降硫助剂流化性能及稳定性能较好,与主催化剂 CGP-HZ 具有较好的匹配性,对产品质量没有明显不利影响。产品分布有所改变,液化气、汽油产率降低,总转化率下降 1.20%。当助剂占系统总藏量 25% 时,具有较强的降硫效果,汽油硫含量平均脱除率为 13.50%。

**关键词:**催化裂化;汽油;降硫;工业应用

中图分类号:TE626 文献标志码:A

## Application of sulfur reduction additive in FCC naphtha

HOU Li-guo<sup>1</sup>, WANG Yan-qiu<sup>2</sup>

(1. Branch Company of Huizhou Refinery, CNOOC Oil and Petrochemicals Company Limited, Huizhou Guangdong 516086, China; 2. College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

**Abstract:** To resolve the problem of high sulfur content of catalytic gasoline and meet the requirements of upgrading product quality, GSR5-HZ sulfur reduction additive offered by Grace Division Company has been applied in the FCC unit of CNOOC Huizhou Refiner from May 24 to September 3, 2010. The effect of sulfur reduction was tested. The commercial test result shows that the flow resistance and the stability of sulfur reduction additive are better and have good matching with the main catalyst CGP-HZ without obvious negative influence on product quality. The product slate is changed. The yield of liquefied petroleum gas and gasoline decrease and the total conversion rate decreases by 1.20%. With 25% additive in system inventory, the average removal rate of sulfur content in gasoline is 13.50%.

**Key words:** FCC; gasoline; sulfur reduction additive; commercial application

车用汽油中的硫燃烧形成的  $\text{SO}_x$  排入大气将造成严重的空气污染,且汽油中硫含量增加,汽车尾气中的烃类、CO 和  $\text{NO}_x$  物质排放增加。近几年来,随着环境保护的要求越来越高,各国对汽油中的含硫量限制越来越严格<sup>[1-3]</sup>。中国 80% 的汽油来自于催化裂化汽油,催化裂化中的汽油含硫量

占到汽油总硫量的 90% 以上。因此,降低中国催化裂化汽油中的硫含量,是降低汽油中硫含量的关键。国家质量技术监督局于 1999-12-18 发布的 GB 17930—1999《车用无铅汽油标准》规定了车用无铅汽油中硫的质量分数不大于 0.05%,而国家汽油新标准(GB 17930—2006 车用汽油 III)要求汽油中硫含量(质量分数)不高于  $150 \times 10^{-6}$ ,因此催化裂化装置迫切需要采取技术手段来降低催化裂化汽油中的硫含量,以满足汽油调和出厂要求。

收稿日期: 2010-12-22; 修回日期: 2011-03-10

责任编辑: 张士莹

作者简介: 侯利国(1972-),男,广东惠州人,工程师,主要从事石油化工加工方面的研究。

通讯作者: 王艳秋, E-mail: wangyanqiu288@163.com

## 1 装置概况

中海石油炼化有限责任公司惠州炼油分公司(简称惠州炼油分公司)120万t/a催化裂化装置采用北京石油化工科学院开发的适应“欧III”排放标准汽油组分并多产丙烯的MIP-CGP工艺技术,使用配套的CGP-HZ催化剂,由LPEC完成详细设计,于2009-04-26建成投产。反应部分为MIP串联变径的提升管反应技术,再生部分采用快速床+湍流床烟气串联完全再生的专利技术。装置原设计为减三蜡油、减四蜡油、加氢尾油混合进料,进料硫含量设计为0.21%(质量分数)。由于实际生产中常压、减压蒸馏装置进料与设计原料性质差异较大,减三、减四蜡油硫含量(0.40%~0.60%,质量分数)大大高于设计值,因而导致催化汽油硫含量偏高(实际生产中为 $250 \times 10^{-6} \sim 350 \times 10^{-6}$ ,设计值 $< 160 \times 10^{-6}$ )。

对于惠州炼油分公司MIP催化裂化装置来说,可以采取的降低汽油硫含量的措施如下:1)增设原料加氢预处理装置或者汽油脱硫装置;2)调整原料组成,增加原料油中加氢尾油比例,减少减三、减四蜡油比例;3)采用能降低催化裂化汽油硫含量的主催化剂;4)采用能降低催化裂化汽油硫含量的助剂。

增设原料预处理或者汽油加氢装置投资大、周期长,无法及时解决目前已经非常急迫的汽油质量问题。增加原料油中加氢尾油比例,会因为加氢尾油价格大大高于减三、减四蜡油价格而导致催化装置经济效益大幅下降,且由于管道输送能力限制,目前催化装置加氢尾油掺炼量已达到25%的最高比例,催化混合原料硫含量为0.31%(质量分数),汽油硫含量(质量分数)为 $250 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$ ,依然无法满足调和汽油的要求。目前条件下,采用能降低催化汽油硫含量的助剂是解决汽油质量问题的最佳选择。本次工业应用主要是考察Grace Division公司生产的GSR5-HZ降硫助剂在惠州炼油分公司催化裂化装置上的实际降硫效果。

## 2 工业应用情况

### 2.1 加剂方案

本次助剂试用分为3个阶段。

第1阶段 2010-03-08—2010-05-23,空白标定阶段。该阶段主要是在降硫助剂加入系统前采集原料油、汽油、柴油和催化剂样品及相关操作数据、物料平衡数据、样品分析数据,进行装置硫平衡计算,确定汽油硫含量、硫分布等基础数据,为将来降硫效果评价做准备工作。

第2阶段 2010-05-24—2010-07-03,降硫助剂快速加入阶段。该阶段按照2.5~3.0t/d的速度向系统内快速添加降硫助剂,直到降硫助剂在系统内的总藏量占系统总藏量(240t)的25%左右,总共添加92t干剂。期间继续采集原料油、汽油、柴油和催化剂样品及相关操作数据、物料平衡数据、样品分析数据,观察降硫效果。

第3阶段 2010-07-04—2010-08-31,降硫助剂平稳加入阶段。该阶段按照500kg/d的速度向系统内平稳添加降硫助剂,保持降硫助剂在系统内的总藏量占系统总藏量(240t)的25%左右,总共加入48t干剂。期间继续采集原料油、汽油、柴油和催化剂样品及相关操作数据、物料平衡数据、样品分析数据,观察降硫效果。2010-09-01—2010-09-03,维持装置原料及操作条件不变,进行降硫助剂的总结标定,对助剂降硫效果进行评价。

### 2.2 加剂方式

将所有降硫助剂全部存放在装有新鲜催化剂的储罐D-101内,使用自动加料器控制添加速度加入再生器内,根据每日系统催化剂藏量变化情况判断助剂添加量,每周一对D-101储罐进行检测,确认助剂实际加入量。

### 2.3 GSR5-HZ降硫助剂性质

惠州炼油分公司120万t/a催化裂化装置使用的主催化剂是CGP-HZ催化剂,GSR5-HZ降硫助剂采用Grace Division公司专有的GSR降硫技术,可使催化裂化进料中的各种形态硫易于裂解转化为 $H_2S$ ,减少汽油中的总硫含量。标定期间平衡剂及降硫助剂的性质见表1。

表1 平衡剂和助剂性质

Tab. 1 Characteristics of balancing agent and additives

项 目	平衡剂		GSR5-HZ
	空白标定	总结标定	助剂
微反活性/%	57.83	60.85	67.00
堆密度/( $g \cdot mL^{-1}$ )	0.98	1.01	0.83
比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	103	103	111
孔体积/( $mL \cdot g^{-1}$ )	0.21	0.24	0.34
粒径分布(0~40 $\mu m$ )/%	9.0	2.8	13.0
w(平衡剂重金属Ni)/( $\mu g \cdot g^{-1}$ )	2 335	3 921	3 776
w(平衡剂重金属V)/( $\mu g \cdot g^{-1}$ )	843	2 018	1 473

由表1对比结果可以看出,2次标定的平衡催化剂在微反活性、堆密度、比表面积及孔体积方面相差不大。平衡剂粒径分布有所变化,呈现了下降趋势,由9.0%降至2.8%。从整个降硫助剂加入阶段分析,没有对系统操作造成不利的影

助剂在系统藏量的增加,平衡剂 Ni 和 V 的质量分数增加,总结标定平衡剂 Ni 含量(质量分数,下同)较空白标定增加了 68%,V 含量增加了 139%,Ni 和 V 总含量为  $5\,939\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。平衡剂上的 Ni 和 V 本身就具备降低汽油硫含量的作用,因此平衡剂重金属含量的大幅增加将对降硫助剂的使用效果产生一定影响。

## 2.4 原料油性质及操作条件

惠州炼油分公司主要加工达里亚、蓬莱原油,脱前原油硫质量分数为 0.394 8%。催化原料来自常减压装置减三、减四蜡油及部分加氢尾油。降硫助剂加入期间,减三蜡油硫质量分数为 0.241 4%~0.490 8%,减四蜡油硫质量分数为 0.369 4%~0.634 4%。装置原料油性质对比情况见表 2。

表 2 原料油性质对比

Tab. 2 Comparison of feedstock properties

项 目	空白标定	总结标定
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	904.9	910.5
w(残炭)/%	0.30	0.42
w(总硫)/%	0.282 5	0.226 2
w(氮)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	1 587	1 855
10% 馏程/℃	360	363
50% 馏程/℃	434	440
90% 馏程/℃	499	520
w(Ni)/(μg·g <sup>-1</sup> )	2.2	5.5
w(V)/(μg·g <sup>-1</sup> )	< 1.0	< 1.0

## 2.5 操作条件

在应用降硫助剂 GSR5-HZ 的过程中,装置操作条件保持基本平稳,主要的操作条件见表 3。

表 3 装置操作条件

Tab. 3 Operating conditions of device

项 目	空白标定	总结标定
一反温度/℃	503	517
提升管出口温度/℃	491	498
反应压力/kPa	225	226
再生器压力/kPa	258	260
再生密相温度/℃	686	679
原料油预热温度/℃	195.2	217.2
回炼油量/(t·h <sup>-1</sup> )	5.2	12.6
回炼油浆量/(t·h <sup>-1</sup> )	0	0
主风量/(Nm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	124 343	125 543
雾化蒸汽流量/(t·h <sup>-1</sup> )	7.06	7.80
汽提段汽提蒸汽流量/(t·h <sup>-1</sup> )	3.5	3.5
分馏塔顶温度/℃	114.7	116.8

## 2.6 产品分布

装置物料平衡对比见表 4。由表 4 可知,与空

白标定相比较,总结标定产品分布略有所变化。其中液化气产率下降 1.34%,汽油产率下降 0.38%,柴油产率增加 0.73%,焦炭产率增加 0.44%,轻油收率增加 0.35%,总转化率下降 1.20%。

表 4 物料平衡对比

Tab. 4 Comparison of material balance

项 目	空白标定	总结标定
干气产率/%	2.41	2.49
液化气产率/%	18.71	17.37
汽油产率/%	39.86	39.48
柴油产率/%	29.37	30.10
油浆产率/%	2.95	3.36
焦炭产率/%	6.36	6.80
损失率/%	0.34	0.40
轻油收率/%	69.23	69.58
总转化率/%	67.34	66.14

## 2.7 汽油性质

从稳定汽油质量对比(见表 5)分析来看,密度变化不大,标定期间汽油干点较空白标定高 9.3℃。烯烃体积分数下降 5.00%,正构烷烃体积分数下降 4.01%;芳烃增加 5.13%,异构烷烃增加 6.60%,研究法辛烷值由 92.5 提高到 93.5。

表 5 稳定汽油质量对比

Tab. 5 Quality comparison of stable gasoline

项 目	空白标定	总结标定
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	725.2	735.7
干点/℃	189.3	198.6
w(硫)/(μg·g <sup>-1</sup> )	256	216.8
w(硫醇)/%	-	0.002 04
φ(烯烃)/%	32.99	27.99
φ(芳烃)/%	16.88	22.01
φ(饱和烃)/%	50.12	50.00
φ(异构烷烃)/%	28.54	35.14
φ(正构烷烃)/%	7.53	3.52
初馏点馏程/℃	38.5	36.8
10% 馏程/℃	49.6	50.5
50% 馏程/℃	89.1	100.6
90% 馏程/℃	165.1	172.8
终馏点馏程/℃	189.3	198.6
蒸汽压/kPa	54.0	51.8
辛烷值(RON)	92.5	93.5

精制汽油质量对比见表 6。

表6 精制汽油质量对比

Tab. 6 Comparison of the quality of refined gasoline

项 目	空白标定	总结标定
w(总硫)/%	0.024 0	0.020 5
博士试验	通过	通过
醋酸铅腐蚀	合格	合格
诱导期/min	803	800
铜片腐蚀时间/a	1	1

## 2.8 产品硫分布

总结标定期间装置硫平衡见表7。烟气总硫含

表7 装置硫平衡

Tab. 7 Balance of sulfur in device

项目		物料流量/ (kg·h <sup>-1</sup> )	物料含硫量(质量 分数)/%	硫或硫化物携带量/ (kg·h <sup>-1</sup> )	折合成硫单质量/ (kg·h <sup>-1</sup> )	硫分布/%
入方	混合原料	144 956	0.226 2	327.86	327.86	100
	干气	3 604	0.903 3	32.55	30.64	9.35
	液化气	25 180	0.552 6	139.16	127.97	39.03
出方 产 品	汽油	57 233	0.021 6	12.36	12.36	3.77
	轻柴油	43 625	0.188 7	82.32	82.32	25.11
	油浆	4 875	0.340 2	16.58	16.58	5.06
	焦炭	9 857	-	-	-	-
	损失	582	-	-	-	-
出方生 产排放	烟气	147 333 m <sup>3</sup> /h	17.4 mg/m <sup>3</sup>	-	18.28	5.58
	含硫污水	16 023 m <sup>3</sup> /h	2 478 mg/L	39.71	39.71	12.10

## 2.9 汽油总硫脱除率

为了消除原料油硫含量变化带来的影响,准确地反映 GSR5-HZ 降硫助剂的降硫效果,采用汽油

硫质量分数占催化裂化原料硫质量分数的比例数值变化来确定降硫的幅度。

汽油总硫脱除率计算方法如下:

$$\text{FCC 汽油 S 脱除率} = \frac{\frac{\text{FCC 汽油总 S(基准)}}{\text{FCC 进料总 S(基准)}} - \frac{\text{FCC 汽油总 S(标定)}}{\text{FCC 进料总 S(标定)}}}{\frac{\text{FCC 汽油总 S(基准)}}{\text{FCC 进料总 S(基准)}}} \times 100\%$$

表8中列出了空白标定阶段及降硫助剂加入阶段的原料硫质量分数、汽油硫质量分数及汽油硫质量分数与原料硫质量分数的比值。从表8中可以看出,汽油硫质量分数占催化裂化原料油硫质量分数的比值由空白标定时平均值 8.53 降低到加入阶段的平均值 7.91。在总结标定阶段,由于原料油含硫较空白标定及加入阶段下降,平衡剂中 Ni 和 V 含量较高,汽油干点较空白标定高 9.3 °C,使得汽油

S 与原料油的硫质量分数比值较空白标定高,这说明降硫助剂效果受到一定影响。因此,总结标定中汽油硫质量分数占原料油的比值,取加入阶段总平均值能更好地体现汽油的降硫效果。按照表8数据计算,汽油硫质量分数占原料油硫质量分数的比值由 8.53 下降到 7.91, GSR5-HZ 降硫助剂的汽油硫脱除率平均为 13.50%。

表 8 汽油硫占原料硫比例  
Tab.8 Proportion of sulfur in gasoline to sulfur in crude oil

项目	时段	汽油硫质量分数/%	原料油硫质量分数/%	汽油硫质量分数/原料油硫质量分数
空白	2010-03-08—2010-03-31	0.024 0	0.297 4	8.07
标定阶段	2010-04-01—2010-04-30	0.024 6	0.284 8	8.64
	2010-05-01—2010-05-23	0.023 5	0.265 0	8.87
快速加入阶段	2010-05-24—2010-07-03	0.023 8	0.309 7	7.69
平稳加入阶段	2010-07-04—2010-08-31	0.021 7	0.311 3	6.97
总结标定阶段	2010-09-01—2010-09-03	0.020 5	0.226 2	9.06

### 3 结 语

1) Grace Division 公司生产的 GSR5-HZ 降硫助剂物理性质与惠州炼油分公司催化裂化装置主催化剂 CGP-HZ 性质相近, 具有催化裂化活性, 但其活性水平低于主催化剂。产品分布有所改变, 液化气、汽油产率降低, 总转化率下降 1.20%。

2) 稳定汽油的烯烃体积分数下降 5.00%, 芳烃增加 5.13%, 异构烷烃增加 6.60%, 研究法辛烷值由 92.5 提高到 93.5, 其余变化不大。

3) GSR5-HZ 降硫助剂流化性能及稳定性较好, 加入期间没有对装置的操作造成不利的影

响。4) GSR5-HZ 降硫助剂具备较好的降低催化裂

化汽油硫含量的性能。在降硫助剂占系统总藏量 25% 左右的条件下, 汽油硫质量分数占原料油硫质量分数的比值由 8.53 下降到 7.91, 汽油总硫脱除率平均为 13.50%。从装置硫平衡中可以看出汽油中的硫大部分以 H<sub>2</sub>S 的形式转移到液化气中。

### 参考文献:

[1] 许友好, 张久顺, 龙 军. 生产清洁汽油组分的催化裂化新工艺 MIP[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(8): 1-5.  
[2] 许友好. 多产异构烷烃的催化裂化工艺两个反应区概念实验研究[J]. 石油学报(石油加工), 2004, 20(4): 1-5.  
[3] 曹汉昌, 郝希仁. 催化裂化工艺计算与技术分析[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000.

(上接第 172 页)

加入扩频序列的 SMF-LSCMA 算法的性能提升是以算法的复杂度为代价的, 从改进算法的理论推导就可以看出, 在每一次权值更新时, 先要完成  $m$  级信号对消器的更新。但是为了保证通信质量, 一定程度上牺牲算法复杂度是值得的, 因此本算法的提出具有一定的实际意义。

### 4 结 语

主要研究了 TD-SCDMA 系统中智能天线的自适应算法, 在简要介绍了 LS-DRMTA 算法、LS-DRMTCMA 算法以及 SMF-LSCMA 算法后, 提出了一种加入扩频序列的 SMF-LSCMA 算法, 实质上是一种改进算法。在以波束赋形的准确性和输出信噪比作为衡量算法性能的指标, 经过对相关算法进行仿真比较后发现, 加入扩频序列的 SMF-LSCMA 算法在波束赋形和输出信噪比方面具有优势, 在对计算复杂度要求不高的特定情况下特别是在低信噪比时, 算法对系统性能有较好的改善。

### 参考文献:

[1] KANG Shao-li, QIU Zheng-ding. Performance of the downlink multi-beam algorithm in TD-SCDMA system [A]. Proceeding of ICSP02[C]. [S. l.]: [s. n.], 2002.  
[2] RONG Z, RAPPAPORT T S. Simulation of multi target adaptive algorithms for wireless CDMA systems[A]. Proc IEEE Vehicular Technology Conf[C]. [S. l.]: [s. n.], 1996.  
[3] LIBERTI J C, RAPPAPORT T S. 无线通信中的智能天线\_ IS95 和第 3 代 CDMA 应用[M]. 马 凉译. 北京: 机械工业出版社, 2002.  
[4] 范志攀, 吴 瑛, 张 莉. SMF-LSCMA 盲自适应多波束形成算法研究[J]. 无线电通信技术, 2005, 31(5): 5-9.  
[5] 朱小芳, 陈业光. 噪声对消在信号处理系统中的应用[J]. 现代电子技术, 2006, 29(24): 86-89.  
[6] 张 华, 龚耀寰. W-CDMA 系统上行链路阵列接收及自适应并行干扰对消技术[J]. 电子学报, 2001, 29(12): 1 589-1 592.  
[7] 李 鹏, 李 莉. TD-SCDMA 系统中基于递归平均的外环功率控制研究[J]. 河北工业科技, 2008, 25(6): 342-345.  
[8] 李 鹏, 李 莉. TD-SCDMA 系统空中接口容量研究[J]. 河北科技大学学报, 2009, 30(4): 330-332.