

Study on industrial application of RSA-100 catalyst in 600,000 tons/year hydrorefining unit of Cangzhou refinery

Jianzeng Bi

Cangzhou Branch of China Petroleum and Chemical Corporation, Cangzhou, Hebei, 061100, China

Abstract

The 600,000-ton-per-year diesel hydrotreating unit at Sinopec Cangzhou Branch primarily processes catalytic diesel as feedstock. This fuel exhibits critical characteristics including high sulfur and nitrogen content, low cetane number, and poor stability. To enhance the economic efficiency of the LTAG (Low-Temperature Aromatics Gas) co-processing unit, the facility implemented a catalyst replacement with RSA-100 catalyst gradation system in March 2020. Through comprehensive analysis of the catalyst performance parameters, feedstock composition, operational conditions, and product quality before the 2021 maintenance overhaul, along with evaluation of the catalyst's operational lifespan, this study demonstrates significant improvements: density reduction below 900kg/m³, sulfur mass fraction maintained around 200mg/kg with over 98% desulfurization efficiency, nitrogen mass fraction stabilized at approximately 10mg/kg achieving 98% denitration rate, and polycyclic aromatic hydrocarbon saturation reaching 80% on average. These advancements successfully achieved hydrogenation saturation objectives, substantially improving the unit's operational profitability.

Keywords

LTAG; RSA-100 catalyst; aromatic hydrocarbon saturation

RSA-100 催化剂在沧州炼化 60 万吨 / 年加氢精制装置中的工业应用研究

毕建增

中国石油化工股份有限公司沧州分公司, 中国·河北 沧州 061100

摘要

中石化沧州分公司60万吨/年柴油加氢加工原料主要为催化柴油, 催化柴油性质恶劣, 主要表现为硫、氮、芳烃含量高、十六烷值低、安定性差。为提高LTAG联合装置经济效益, 2020年3月中石化沧州分公司60万吨/年柴油加氢更换了RSA-100催化剂级配体系。通过对装置催化剂级配体系及换剂后截止2021年大修前的原料性质、操作条件、产品性质进行分析, 评价催化剂性能, 测算催化剂运行周期。通过该催化剂应用研究, 密度大幅降低, 低于900kg/m³, 硫质量分数200mg/kg左右, 脱硫率大于98%, 氮质量分数为10mg/kg左右, 脱氮率大于98%, 多环芳烃饱和率均值能够达到80%, 实现了加氢饱和的目的, 提高了装置运行效益。

关键词

LTAG; RSA-100催化剂; 芳烃饱和

1 引言

中国石油化工股份有限公司沧州分公司 60 万吨 / 年柴油加氢精制装置于 1998 年 2 月 28 日动工建设, 1999 年 4 月 30 日切换原料油实现一次开车成功。2002 年 10 月大修期间, 进行了装置扩能改造, 增上了一台进料泵、注水泵, 其它单元进行配套改造, 装置加工负荷扩大为 80 万吨 / 年。

由于该装置是上世纪 90 年代末建成投产的老装置, 限于当时的技术水平和标准规范, 装置的安全设施配置不满足现今的安全标准, 2018 年 11 月为提高装置安全性, 满足现

行安全环保标准, 对本装置进行改造, 具体内容包括: 新增 SIS 系统、进料防串压联锁、注水防串压联锁、高低分防串压联锁、高压废气排放防串压联锁、含硫污水防串压联锁、原料缓冲罐低液位保护联锁、软化水罐低液位保护联锁、加热炉联锁、循环氢压缩机进口分液罐高高液位保护联锁、循环氢低流量联锁等, 并在可能出现高压串低压的位置设置安全阀, 安全阀按控制阀完全失效来设计。本次安全性改造于 2019 年 4 月完工。

2019 年 5 月检修完成后再次开工, 当时二、三床层的催化剂仅进行了简单的过筛, 没有进行其他处理就再次回装反应器, 一床层补充了一些库存的 RS-2000 再生催化剂。运行至 2020 年 3 月, 产品质量难以满足运行要求, 产品密

【作者简介】毕建增 (1991-), 男, 中国河北献县人, 本科, 工程师, 从事化学工程与工艺研究。

度常 $> 920\text{kg/m}^3$ ，产品颜色逐渐变为深褐色，表征着加氢饱和和性能变差，故更换 RSA-100 催化剂级配体系。

2 催化剂性质与装填方案

本装置加氢精制主催化剂为 RSA-100，催化剂床层的顶部装填 RG-20/RG-30A/RG-30B/RG-1 的保护剂级配。

RSA-100 加氢精制催化剂是石科院针对催化柴油加氢开发的专用加氢处理催化剂，具有突出的多环芳烃饱和和活性，随着多环芳烃的饱和，催化柴油的十六烷值能够大幅提高。主催化剂 RSA-100 化学组成中 WO_3 含量 $< 26.0\%$ ，这也是催化柴油中多环芳烃加氢饱和和性能的来源。

催化剂装填方案见表 1，全部采用布袋法装填。

表 1 催化剂各床层装填情况

位置	名称	高度/mm	装填体积/ m^3	质量/t
一床层	保护剂 RG-20	340	2.09	1.16
	保护剂 RG-30A	390	2.40	1.18
	保护剂 RG-30B	370	2.28	1.23
	保护剂 RG-1	560	3.45	2.03
	催化剂 RSA100	1140	7.02	6.70
	$\phi 3$ 25kg*33 包	100	0.62	0.82
	$\phi 6$ 25kg*33 包	90	0.55	0.82
二床层	$\phi 6$ 25kg*20 包	210	1.29	0.50
	催化剂 RSA100	3690	22.71	20.88
	$\phi 3$ 25kg*32 包	80	0.49	0.80
	$\phi 6$ 25kg*30 包	110	0.68	0.75
三床层	$\phi 6$ 25kg*30 包	100	0.62	0.75
	催化剂 RSA100	6140	37.79	34.2
	$\phi 3$ 25kg*20 包	100	0.62	0.50
	$\phi 6$ 25kg*640 包	180	1.11	1
	$\phi 13$ 25kg*110 包	300	1.85	2.75

本装置加氢精制主催化剂为 RSA-100，催化剂床层的顶部装填 RG-20/RG-30A/RG-30B/RG-1 的保护剂级配。瓷球用于支撑和覆盖催化剂。要求瓷球为惰性、无酸性、无有害杂质及灰尘等，使用前要经过干燥（含水质量分数 $< 0.5\%$ ）。

由表 1 可知，本次装填共计装填主催化剂 RSA-100 为 61.78 吨，保护剂 RG-20 为 1.16 吨，保护剂 RG-30A 为 1.18

吨，保护剂 RG-30B 为 1.23 吨，保护剂 RG-1 为 2.03 吨。本次装填催化剂全部为氧化态。

3 原料性质及主要操作条件

催化柴油的密度平均值为 964.66kg/m^3 ，最大值为 976.3kg/m^3 ，95% 馏出点温度平均值为 345.5°C ，最大值为 360°C ；终馏点温度平均值 357.63°C ，最大值为 369°C ；硫质量分数平均值为 1.3%，最大值为 1.7%；氮质量分数的平均值为 891mg/kg ，最大值为 1133mg/kg 。

新氢的纯度平均值为 88.4%，最大值为 95.5%，最小值曾低至 80%。循环氢的纯度平均值为 75.9%，最大值为 90.8%，最小值曾低至 66.5%，循环氢中的硫化氢体积分数的平均值为 731ppm，最高值为 14000ppm，最小值为 500ppm。

由于我厂氢气来源有 60% 来自于连续重整装置，新氢纯度较低，进而影响了加氢装置循环氢纯度。当反应器入口压力一定时，循环氢中氢纯度低会导致反应器的入口氢分压低，不利于芳烃的加氢饱和和催化剂的长周期运转。

在生产期间，压力的控制比较稳定。高分的压力在 5.9MPa 左右，反应器入口压力在 6.4MPa 左右，反应器入口至高分压降变化不大，未有增加的趋势，维持在 300-600kPa 之间。

在生产期间，新鲜进料量维持在 18t/h 左右、体积空速在 0.29h^{-1} 左右，总进料量维持在 58t/h 左右。

生产期间，反应器的入口温度由初期的 278°C 提至 307°C ，反应器的出口温度由初期的 324°C 提至 349°C ，加权平均温度由初期的 308°C 提至 343°C ，反应器的出入口温差基本维持在 $40\text{-}50^\circ\text{C}$ 之间。在 2020 年 11 月期间，有短时间内出现较高的温升情况。

4 产品主要性质

从表 2 可以看出，催化柴油加氢后产品的密度平均值为 901.14kg/m^3 ，95% 馏出点温度平均值为 318.6°C ，终馏点温度平均值为 339.37°C 。产品的硫质量分数平均值为 248.86mg/kg 、最大值为 1049mg/kg 、最小值为 58mg/kg ；加氢后产品氮的质量分数的平均值为 19.2mg/kg 、最大值为 37.53mg/kg 。

表 2 产品主要性质

采样日期	硫含量, mg/kg	密度 (20°C), kg/m^3	95% 回收温度, $^\circ\text{C}$	终馏点, $^\circ\text{C}$	氮含量, mg/kg
2020/3/30	-	797.5	274.0	290.0	0.75
2020/4/27	533.0	902.9	320.5	343.0	19.78
2020/5/25	276.0	900.1	316.5	338.5	19.57
2020/6/22	350.0	902.3	330.0	343.0	21.78
2020/7/20	209.0	894.1	322.5	342.5	21.59
2020/8/17	191.0	895.9	322.0	342.0	21.24
2020/9/14	283.0	902.5	315.5	341.5	15.97
2020/10/12	148.0	901.3	315.5	346.0	16.39
2020/11/9	116.0	898.6	313.5	337.0	18.21

采样日期	硫含量, mg/kg	密度 (20℃), kg/m ³	95% 回收温度, °C	终馏点, °C	氮含量, mg/kg
2020/12/7	101.0	894.7	304.5	324.5	16.98
2021/2/1	158.0	909.5	307.5	345.0	18.27
2021/3/1	143.0	908.9	312.5	342.0	18.10
2021/4/12	133.0	911.5	319.5	341.0	18.18

表 3 原料及产品主要性质对比

样品名称	原料	原料	柴油	柴油
	8月10日	8月17日	8月10日	8月17日
密度, kg/m ³	968.4	967.2	893.8	899.1
折射率	1.57	1.56	1.49	1.50
硫含量, %	1.44	1.42	/	/
硫含量, mg/kg	/	/	161.0	226.0
氮含量, mg/kg	1000	927	5.9	11
碳, %	90.94	90.93	88.2	88.57
氢, %	9.06	9.07	11.8	11.43
溴价, gBr/100mL	6.1	5.0	0.4	0.3
水含量, mg/L	429.0	418.0	120.0	124.0
链烷烃	7.7	7.1	10.0	9.5
环烷烃	3.1	3.1	34.6	26.2
单环芳烃	27.9	28.3	45.1	50.8
双环及多环芳烃	61.3	61.5	10.3	13.5
总芳烃	89.2	89.8	55.4	64.3
多环芳烃饱和率, %	/	/	83.2	78.0

由表 3 可知, 原料油经过加氢处理后, 产品的密度大幅降低, 低于 900kg/m³, 硫质量分数 200mg/kg 左右, 脱硫率大于 98%, 氮质量分数为 10mg/kg 左右, 脱氮率大于 98%。

为方便描述, 将双环及双环以上芳烃统称为多环芳烃。为合理表征催化柴油的加氢深度, 引入多环芳烃饱和率和单环芳烃选择性定义:

$$\text{多环芳烃饱和率} = (\text{PAf} - \text{PAp}) / \text{PAf} * 100\%$$

以上公式中, PAf 为原料多环芳烃质量分数, %; PAp 为产品多环芳烃质量分数, %。

由表 3 可知, 多环芳烃质量分数由 61% 降至 14% 以下, 两个样品的多环芳烃饱和率分别为 83.2% 和 78.0%, 平均值为 80.6%。

5 结论

1) 催化剂评价结果表明, RSA-100 催化剂级配体系活性与稳定性较好, 加氢后 LCO 密度降低至 900kg/m³ 以下, 能够满足 LTAG 加氢单元降低 LCO 密度的要求。

2) RSA-100 催化剂级配体系对原料中硫含量脱除性能较好, 产品硫含量均值 < 250ppm, 脱硫率 > 98%。

3) RSA-100 催化剂级配体系对原料中芳烃转化性能好, 有效降低了 LCO 中的多环芳烃含量, 多环芳烃含量降低至 15% 以下, 多环芳烃的饱和率约 80%。

4) RSA-100 催化剂升温速度约为 1.9°C/月, 按照生产末期反应器入口温度为 330°C 计, 本次大修开工后, RSA-100 催化剂仍可使用 12 个月。

参考文献

- [1] 习远兵、鞠雪艳. LTAG 加氢单元技术开发. 中国石化加氢技术交流论文集. 2018年6月第一版
- [2] 李大东、聂红等. 加氢处理工艺与工程. 中国石化出版社. 2016年1月第二版
- [3] 龚剑洪, 毛安国等. 催化裂化请循环油加氢-催化裂化组合生产高辛烷值汽油或轻质芳烃 (LTAG) 技术[J]. 石油炼制与化工, 2016, 47(9): 1~5
- [4] 葛泮珠, 任亮, 高晓冬等. 催化裂化柴油中多环芳烃选择性加氢饱和工艺研究[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46(7): 47~51
- [5] 习远兵、鞠雪艳. LCO 加氢深度对 LTAG 技术的影响. 2017 年炼油加氢技术交流论文集.