

生产低硫低烯烃汽油的 RIDOS 技术

李大东¹, 石亚华¹, 杨清雨²

(1. 中石化石油化工科学研究院, 北京 100083; 2. 中石化燕山分公司, 北京 102503)

[摘要] 通过研究高烯烃含量 FCC 汽油的烃类组成和结构, 针对性地开发了具有深度脱硫和烯烃饱和能力并减少辛烷值损失的 RIDOS 技术。RIDOS 技术的多种功能是通过一系列新催化剂实现的, 具有良好的原料适应性和操作稳定性。第一套 RIDOS 技术工业应用结果表明产品中硫的质量分数可小于 10 $\mu\text{g/g}$, 烯烃体积分数小于 20%, 抗爆指数损失仅 1.3。RIDOS 技术为生产满足更苛刻标准的汽油提供了可能。

[关键词] FCC 汽油; RIDOS; 烯烃; 硫; 异构化

[中图分类号] TE626.21 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742 (2004) 04-0001-08

1 世界汽油标准的发展趋势

在过去的 20 年里对汽车燃料的需求不断增长, 燃油的质量和发动机效率也在稳步提升, 最大的进步是无铅汽油的全面推广。许多国家正在进一步强化规范以降低发动机污染物的排放, 试验表明降低汽油中的硫和烯烃含量是减少汽车污染物排放的最有效手段之一^[1]。降低汽油中烯烃含量可以减少 NO_x 的排放以及废气和油蒸气的光化学反应活性, 减少对臭氧的影响; 降低汽油中的硫含量对配备三效转换器的汽车降低有害气体 HC, CO 和 NO_x 的排放有显著效果, 主要原因在于硫化物是三效催化转换器中使用的 Pt-Pd 活性金属的毒物。

如表 1 所示, 按美国 Tier II 规范要求, 从 2004 年开始到 2006 年汽油中硫的质量分数 $w(\text{S})$ 将过渡到小于 30 $\mu\text{g/g}$ 的水平。对于多数欧洲国家, 到 2005 年, 汽油中 $w(\text{S})$ 小于 50 $\mu\text{g/g}$ 。但是受税收政策的影响, 很多国家提前采用了更为严格的汽油标准, 如德国 2001 年已要求汽油中 $w(\text{S})$ 小于 50 $\mu\text{g/g}$, 2003 年小于 10 $\mu\text{g/g}$ 。欧盟计划到 2009 年汽油中 $w(\text{S})$ 小于 10 $\mu\text{g/g}$ 。预计大部分西

欧国家到 2005 年就会生产 $w(\text{S})$ 小于 10 $\mu\text{g/g}$ 的汽油。

表 1 世界汽油标准发展趋势

Table 1 Worldwide trends in gasoline specifications

Implementation Year	USA	Europe		Chinese National Standard	Beijing
	2006	2000	2005	2003	2005
RVP/kPa	45~50			74~88	
$w(\text{O})/\%$	2	2.7	2.3		
$\varphi_{\text{苯}}/\%$	1.0	1	1	2.5	
$\varphi_{\text{芳烃}}/\%$	30	42	35	40	
$\varphi_{\text{烯烃}}/\%$	14	18	18	35	
$w(\text{S})/(\mu\text{g}\cdot\text{g})$	30	150	50	800	150

中国汽油标准规定, 2003 年汽油中 $w(\text{S})$ 小于 800 $\mu\text{g/g}$, 烯烃体积分数 $\varphi_{\text{烯烃}}$ 小于 35%。到 2005 年, 北京要求采用更为苛刻的汽油标准, 其中 $w(\text{S})$ 小于 150 $\mu\text{g/g}$ 。

中国清洁汽油标准应有自己的特点, 应当充分考虑降低排放和中国炼油模式两方面因素。

从中国的炼油模式看, 要求北京在 2005 年达到汽油中 $w(\text{S})$ 小于 150 $\mu\text{g/g}$ 、 $\varphi_{\text{烯烃}}$ 小于 18% 是非常困难的。主要受两方面因素的影响: 1) 在中国, FCC 汽油在成品汽油中份额高, 占总量的 75%~

80%，而美欧只占30%~40%。2)在中国，绝大多数催化裂化装置为重油和渣油催化裂化，其汽油中的硫和烯烃含量高。 $\varphi_{\text{烯烃}}$ 一般都大于40%，如果在催化裂化部分不采取任何措施，可高达60%以上。成品汽油中约有90%~98%的硫及几乎所有的烯烃都来源于FCC汽油。所以，要解决汽油中硫和烯烃问题，主要是要降低FCC汽油中的硫和烯烃，并要尽量减少辛烷值损失。

作者主要介绍由中石化石油化工科学研究院提供的一项产品能满足低硫低烯烃汽油标准的生产技术——RIDOS技术。

2 需要解决的技术难题

炼厂有多种可降低FCC汽油中硫和烯烃含量的方法。显然改变催化裂化的操作条件是最重要的手段之一。石油化工科学研究院开发了多项提高汽油品质的催化裂化技术，如GOR, MGD, MIP和FCC降硫助剂。但要满足苛刻的汽油质量标准，单靠这些技术是不够的。催化裂化原料加氢和催化裂化汽油加氢是两条较好的解决问题的途径。

FCC汽油中的硫和烯烃含量受到催化裂化装置操作条件的影响。一般催化裂化原料中的硫有5%~20%会进入FCC汽油中，平均水平大概在10%左右。如果催化裂化原料先进行加氢，那么残留在FCC汽油中的硫含量将只有催化裂化原料硫含量的5%左右^[2]。催化裂化原料加氢后不仅可以提高汽油的产量和质量，而且可以减少催化裂化装置的SO_x排放，但是由于催化裂化原料加氢是高压过程，投资和操作费用均较高^[3]，且氢耗大。相比较之下，FCC汽油加氢是一个低压过程，投资低，氢耗低。

FCC汽油加氢技术有FCC汽油选择性加氢技术^[4~6]和具有辛烷值恢复功能的FCC汽油非选择性加氢技术^[7~10]。此外，还有非加氢技术^[11~14]。

其中，具有辛烷值恢复功能的FCC汽油非选择性加氢技术具有脱硫降烯烃以及辛烷值损失较小的特点。已工业化的技术有Octgain^[7,8]，ExxonMobil, ISAL^[9,10]和Intehev-UOP。

但上述的非选择性加氢技术不能完全满足中国高烯烃含量FCC汽油的脱硫降烯烃并保持较小辛烷值损失的要求。FCC汽油中的烯烃含量对加氢反应及反应条件的选择和辛烷值损失程度有很大的影响。由于烯烃的辛烷值比它的加氢饱和产物要高

得多，因此，烯烃含量越高，加氢脱硫过程中烯烃饱和率也越高，辛烷值损失就越大。如表2所示，在高苛刻度条件下加氢，FCC汽油中 $\varphi_{\text{烯烃}}$ 由49.3%降低到0，RON损失达23.5。

这是RIDOS技术开发中需要解决的关键问题。RIDOS技术是一项非选择性加氢技术，特别适用于高烯烃含量FCC汽油的清洁化生产。

表2 烯烃饱和率与辛烷值的关系

Table 2 Relation between olefin saturation and octane number

Properties	Feed*	Product			
		1	2	3	4
$\varphi_{\text{烯烃}}/\%$	49.3	30.8	19.3	3.3	0
ΔRON		-6.6	-12.3	-19.6	-23.5
$\Delta(\text{R}+\text{M})/2$		-4.3	-8.7	-14.5	-18.4

3 如何解决问题

如前所述，在催化裂化汽油加氢异构脱硫降烯烃过程中需要着重考虑如何降低催化裂化汽油中的烯烃含量，而又不能太多地影响其辛烷值。

表3列举了不同烃类的辛烷值数据。由表3可知，对于分子结构近似的烷烃和烯烃，烯烃的辛烷值高于烷烃，且随着碳数的增加，这种差距越显著；支链的烷烃比直链烷烃辛烷值高，一般而言，支链数越多，辛烷值越高，烯烃的支链对其辛烷值影响不大；低碳烃的辛烷值高于高碳烃；芳烃的辛烷值高于同碳数的其它烃类。

研究催化裂化汽油实际组成及各烃类组分与辛烷值的关系，以便寻找和促进有利于提高汽油辛烷值的化学反应。表4~表7给出了一种典型催化裂化汽油的组成及加氢后烃类结构的变化。通过对这些数据的分析，试图寻找出提升辛烷值的途径。

表4列举了一种典型的渣油催化裂化汽油的族组成。数据表明其烯烃含量非常高， $\varphi_{\text{烯烃}}$ 达到50%以上，而 $\varphi_{\text{芳}}$ 却在20%以下，说明RFCC的辛烷值主要来源于烯烃而非芳烃。

表5列举了渣油催化裂化汽油烷烃的结构情况。可以看出汽油中的烷烃结构以异构烷烃为主。异构烷烃占烷烃总量的约83%。异构烷烃中又以单甲基烷烃为主，占78%。C₇⁺烷烃（包括C₇）在全馏分烷烃中所占的比例为55%。

表6列举了渣油催化裂化汽油烯烃的结构和含量。从表中可以看出烯烃结构基本以直链烯烃和单

表 3 烃类辛烷值

Table 3 Octane number of hydrocarbon

		RON	MON
Linear Paraffins	C ₅	61.7	62.6
	C ₆	24.8	26
	C ₇	0	0
	C ₈	0	0
2-methyl Paraffins	C ₅	90.3	92.3
	C ₆	73.4	73.5
	C ₇	42.4	46.4
	C ₈	20.7	23.1
2, 3-dimethyl Paraffins	C ₅	85.5	80.2
	C ₆	91.8	93.4
	C ₇	92.8	95.6
	C ₈	73.5	77.4
	C ₉	50.3	60.5
Naphthenes	C ₆	83	77.2
	C ₇	74.8	71.1
	C ₈	45.6	40.8
	C ₉	17.8	14
Straight Olefins	C ₅	97.9	82.0
	C ₆	99.2	84.6
	C ₇	72.5	68.1
	C ₈	98.3	79.4
2-methyl Olefins	C ₅		
	C ₆	97.5	80.0
	C ₇		
2, 3-dimethyl Olefins	C ₈	90.2	
	C ₅		
	C ₆	56.3	56.5
	C ₇	97.3	84.7
Aromatics	C ₈	96.3	83.6
	C ₆	>100	>100
	C ₇	>100	>100
	C ₈	>100	97.9
	C ₉	>100	98.7

表 4 RFCC 汽油组成

Table 4 RFCC naphtha composition

	φ_P	φ_O	φ_N	φ_A	Subtotal
C ₄	0.76	3.53			4.29
C ₅	5.53	14.98	0.12		20.63
C ₆	4.42	13.13	0.95	0.98	19.48
C ₇	4.04	8.85	2.11	3.17	18.17
C ₈	3.52	5.91	1.49	4.96	15.88
C ₉	2.54	4.33	1.00	5.07	12.94
C ₁₀	1.87	2.32	0.30	2.24	6.73
C ₁₁	0.71	0.58	0.08	0.19	1.56
C ₁₂	0.13				0.13
Total	23.52	53.63	6.05	16.52	99.72

表 5 RFCC 汽油烷烃分布

Table 5 Paraffins distribution in RFCC naphtha

	%			
	Straight paraffin	Mono-branched paraffin	Multi-branched paraffin	Subtotal
C ₄	0.20	0.02	0.00	0.22
C ₅	0.97	5.35	0.00	6.32
C ₆	0.84	4.72	0.90	6.46
C ₇	1.13	3.07	1.00	5.20
C ₈	0.82	2.44	1.23	4.49
C ₉	0.51	1.94	0.95	3.40
C ₁₀	0.37	1.33	0.81	2.51
C ₁₁	0.15	0.42	0.33	0.90
Total	4.99	19.29	5.22	29.50

表 6 RFCC 汽油烯烃分布

Table 6 Olefins distribution in RFCC naphtha

	%			
Carbon Number	Straight Olefin	Mono-branched Olefin	Multi-branched Olefin	Cycle Olefin
C ₄	3.44	—	—	—
C ₅	6.99	7.23	—	0.7
C ₆	4.58	6.1	0.26	1.79
C ₇	3.41	3.42	0.61	2.11
C ₈	2.57	1.20	0.45	0.96
C ₉	2.09	1.53	0.82	0.1
Total	23.08	19.48	2.14	5.66

甲基烯烃为主，直链烯烃约占烯烃总量的 45%，单甲基烯烃约占烯烃总量的 41%。

表 7 列举了渣油催化裂化汽油完全加氢后烷烃的结构和含量。显然直链烷烃和单甲基烷烃是主要的烷烃类型。该催化裂化汽油加氢后直链烷烃占烷烃总量 30%，单甲基烷烃约占 54%。同未加氢渣油催化裂化汽油的烷烃结构相比，正构烷烃的比例大幅度上升，这主要是从直链烯烃加氢饱和而来。

由此可以认为催化裂化汽油中的直链烯烃和烷烃是辛烷值提升的潜力所在。如果这些烃类可异构化成单甲基或多甲基的烃类，同传统加氢相比，辛烷值可升高。但在高的烯烃饱和率的情况下，仅靠异构化反应是否可以完全弥补辛烷值损失？

异构化反应对 C₅~C₇ 烷烃和 C₅, C₆ 烯烃辛烷值的影响见表 8 和表 9。

由此可以得到如下结论：烷烃、烯烃经过异构化反应达到热力学平衡后辛烷值有普遍的提高，烷烃碳数越高，达到热力学平衡后辛烷值的升高越明显。这对弥补 FCC 汽油加氢脱硫过程中辛烷值损失非常有利。尽管异构化反应非常有效，但如果需

表7 RFCC汽油加氢后烷烃分布

Table 7 Paraffins distribution in RFCC naphtha after hydrogenation

				%
	Straight Paraffin	Mono-branched Paraffin	Multi-branched Paraffin	Subtotal
C ₄	1.70	0.10		1.80
C ₅	6.42	11.58		18.00
C ₆	4.75	10.36	1.20	16.31
C ₇	2.82	5.52	0.89	9.23
C ₈	1.91	4.60	2.03	8.54
C ₉	1.43	3.36	1.38	6.17
C ₁₀	1.00	2.01	1.60	4.61
C ₁₁	0.33	0.89	1.20	2.42
Total	20.36	38.42	8.30	67.08

表9 达到热力学平衡时烯烃辛烷值变化^[15] (计算值)Table 9 Octane number change of olefin at thermodynamic equilibrium^[15] (calculation value)

	C ₅ olefins			C ₆ olefins		
	Feed	50% HYD	100% HYD	Feed	50% HYD	100% HYD
ON change of feed at different HYD level	89.4	-3.8	-12.1	90.6	-16	-32.2
ON change of olefins at equilibrium with different HYD comparing with feed	+1.6	-1.6	-4.2	-3.1	-11.5	-20.3
ΔON	+1.6	+2.2	+7.9	-3.1	+4.5	+11.9

基于这一思路, RIPP 开发了催化裂化汽油加氢脱硫降烯烃 (RIDOS) 技术。其工艺流程如下: 首先根据产品目标和原料性质进行催化裂化汽油馏分切割; 轻馏分采用碱抽提精制脱除硫醇; 重馏分进行加氢脱硫、脱氮、降烯烃和辛烷值恢复。重馏分加氢装置同普通的汽油加氢装置非常接近。反应器底产物经过高压分离器分离后, 进入汽油稳定塔进行分馏, 其中所含的 C₃~C₄ 从中分离除去, 以满足对产品蒸气压的要求。精制汽油从稳定塔底部流出, 与脱除硫醇后的轻馏分汽油按一定比例混合, 即成为装置的目的产品。由于反应为放热反应, 所以反应全程对热量需求很小。

4 新催化剂体系的开发

为了完成 RIDOS 技术所需要的反应, 开发出 RIDOS 系列催化剂。以下是各催化剂的功能及特性。

4.1 保护剂

催化裂化汽油中含有较多的二烯, 这些二烯非常活泼, 在一定的反应温度下, 除本身聚合外, 还

要深度饱和烯烃, 那么辛烷值损失还是要随烯烃饱和程度的加深而加大。也就是说, 单靠异构化是无法完全弥补因烯烃饱和而造成的辛烷值损失。如前面所述, 低碳烃的辛烷值要高于高碳烃, 所以要完全解决问题, 除促进异构化反应外, 还必须适当减小烃类分子的相对分子质量。

表8 达到热力学平衡时烷烃辛烷值变化^[15] (计算值)Table 8 Octane number * change of paraffin at thermodynamic equilibrium^[15] (calculation value)

	C ₅ paraffins	C ₆ paraffins	C ₇ paraffins
ON of feed	82.3	70.3	45.4
ON change of paraffins at equilibrium	+0.9	+2.4	+19.6

* Octane number means (MON + RON) / 2

会同催化裂化汽油中其它烃类发生反应, 生成胶质及其它的结焦前身物, 从而降低催化剂的活性并会增加压降。由于聚合反应的速率随反应温度的升高而加快, 烯烃饱和率越高, 放出的热量越多, 二烯聚合速率就越快。因此需要在催化裂化汽油原料接触到主催化剂之前, 在缓和条件下脱除二烯。

为此开发了新一代的保护剂。该类保护剂应具有脱二烯能力强及烯烃饱和和活性低的特性。

在研究过程中发现, 原来使用的保护剂 (参比剂 A) 不能满足需求。如表 10 所示, 在与主催化剂匹配的反应条件下, 参比剂 A 的碘值 (每 100 g 样品所消耗碘的克数, 代表二烯含量) 仍为 1.0, 而且该保护剂的结焦速率很快, 在运转 48 h 后, 保护剂上的积炭 $w_{\text{积炭}}$ 就达到了 5.88%, 不利于保护剂的长期稳定使用。RGO-2 是通过调整催化剂表面酸性和加氢功能的强度而新开发的选择性双烯饱和催化剂。该催化剂具有高的双烯饱和能力和低的烯烃饱和能力。同参比剂 A 相比, 在相同的反应条件下, 具有相当的烯烃饱和率和高二烯脱除率, 而且积炭量大幅下降。

表 10 RGO-2 和参比剂 A 的催化性能

Table 10 RGO-2 and ref. cat. A catalytic properties

	Feed	Ref. Cat. A	RGO-2
Iodine Number ^①	1.6	1.0	<0.2
Bromine Number ^②	34	36.9	36.4
w 积炭 ^③ /%		5.88	3.74

① Mass (g) of iodine reacted with 100 g of sample
 ② Mass (g) of bromine reacted with 100 g of sample
 ③ After 48 h reaction on FCC naphtha oil

4.2 加氢精制催化剂

在 HDS 反应条件下，虽然烯烃的饱和非常快，但也还会发生聚合反应。所以即使脱除了双烯，仍要防止烯烃的聚合结焦，否则催化剂的寿命会受到影响（尽管比未经脱双烯处理的原料要好）。为了减缓焦炭的生成，反应温度应尽可能低。

另一方面，加氢精制催化剂还要避免催化裂化汽油中高辛烷值组分芳烃的饱和。加氢脱硫降烯烃系列催化剂中的加氢精制催化剂同常规加氢精制催化剂相比，要求具备如下特征：1) 高的加氢脱硫活性；2) 高的烯烃饱和和活性；3) 低的芳烃饱和和活性。

从载体、助剂、活性组元的选择等多方面着手，经过大量的试验工作，研制开发出有较高活性的催化裂化汽油加氢脱硫降烯烃催化剂 RS-1A，同普通的催化剂（参比剂 B）相比在脱硫和烯烃饱和方面均具有明显的优点。如图 1 和图 2 所示，在 95% 脱硫率下，RS-1A 比参比剂 B 的反应温度低 15℃；在 60% 烯烃饱和率下，RS-1A 比参比剂 B 反应温度低 40℃。

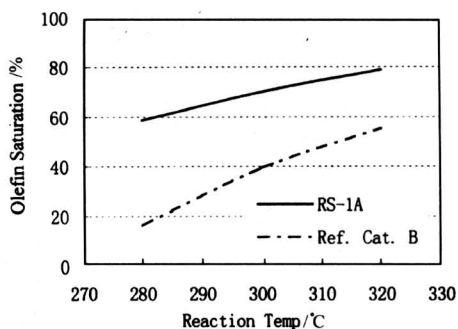


图 1 不同催化剂 HDS 和反应温度的关系
 Fig.1 HDS vs. Reaction temperature of different catalysts

4.3 异构化催化剂

异构化催化剂的开发是 RIDOS 技术开发的关键。采用烯烃和烷烃的异构化反应来表征催化剂的性能。主要的工作集中在分子筛酸强度和酸中心分布的调变上。开发的催化剂应当具有良好的异构化功能和催化其它提高辛烷值的反应的能力。所开发的异构化催化剂 RIDOS-1 的性能如图 3 所示。催化剂表现出良好的活性和对异构烃的选择性。

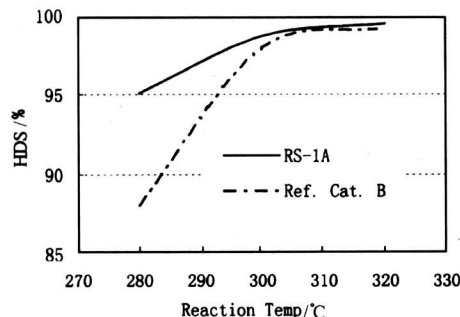


图 2 不同催化剂 HYD 和反应温度的关系
 Fig.2 HYD vs. Reaction temperature of different catalysts

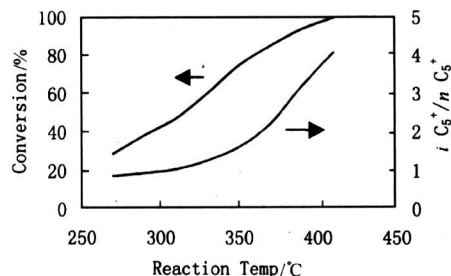


图 3 RIDOS-1 的活性和对异构烃类的选择性
 Fig.3 Activity and selectivity to iso-hydrocarbon of RIDOS-1

RIDOS 技术对各种原料油具有良好的适应性，同时操作灵活性也很大。

表 11 中的 FCC 汽油具有很高的烯烃和硫含量。经过 RIDOS 技术处理， $w(S)$ 可降低到 100 $\mu\text{g/g}$ ， $\varphi_{\text{烯烃}}$ 可降低到 20% 以下。同时通过调整操作苛刻度，可调整产品的辛烷值。

在低苛刻度的操作条件下，尽管损失一些辛烷，但同普通的 FCC 汽油加氢相比，已经有很大的改善。这主要归因于 RIDOS 技术有较强的提升辛烷值的能力。由于汽油收率与辛烷值有密切的关联，在低苛刻度下，有较高的收率，辛烷值不足部分可通过调入高辛烷值组分，如重整汽油、MTBE

等来解决。

对于没有高辛烷值调合组分的炼厂，由于加氢脱硫降烯烃过程产生的辛烷值损失问题必须由 RIDOS 工艺过程本身加以解决，推荐使用高苛刻度的操作条件（见表 11），产品 3 同原料相比，在脱硫降烯烃的同时，辛烷值还有所升高。

Feed-2 的烯烃含量没有 Feed-1 高（见表 12），因此在脱硫降烯烃同时保持汽油辛烷值的难度相对较小，相对 Feed-1 操作条件比较缓和。为保证辛烷值不损失，同基准温度相比，只需提高 20℃；而 Feed-1 则需要提高 30℃ 才能保证产品辛烷值不降低，而且 Feed-2 的 C₅⁺ 液收也高于 Feed-1。

表 11 RIDOS 中试结果 - 1

Table 11 RIDOS pilot results - 1

Properties	Feed-1	Product-1	Product-2	Product-3
React. Temp. /℃		Base	Base + 15	Base + 30
w(S)/μg·g ⁻¹	1300	100	100	96
φ _{烯烃} /%	54.3	19.2	20.2	23.5
ΔRON		-4.2	-1.6	+1.2
Δ(R+M)/2		-2.5	-0.4	+2.1
w _{C₅⁺} /%		93.9	88.4	83.2
w _{C₃⁺} /%		100.9	100.8	100.4

表 12 RIDOS 中试结果 - 2

Table 12 RIDOS pilot results - 2

Properties	Feed-2	Product-1	Product-2	Product-3
React. Temp. /℃		Base	Base + 10	Base + 20
w(S)/μg·g ⁻¹	1400	165	158	161
φ _{烯烃} /%	38.6	14.9	16.7	16.9
ΔRON		-3.4	-0.8	+1.3
Δ(R+M)/2		-2.7	-0.5	+1.2
w _{C₅⁺} /%		94.9	91.2	88.2
w _{C₃⁺} /%		100.3	100.4	100.2

表 13 列举了 RIDOS 对其它 3 种 FCC 汽油的处理结果。所有列举原料均可用 RIDOS 技术来生产低硫低烯烃含量的汽油。

值得注意的是，尽管根据原料的不同和操作苛刻度的不同，汽油收率有所不同，但是 C₃⁺ 收率始终大于 100%。也就是说，绝大部分非汽油馏分的产品为液化气，该液化气不含烯烃。典型的 RIDOS 液化气组成见表 14，其中直链烷烃约占 75%，是较好的乙烯裂解原料。中型裂解试验表

明，综合乙烯收率可达到 35%，三烯总收率超过 57%，综合乙烯收率比优质石脑油高 2%~3%。

表 13 RIDOS 中试结果 - 3

Table 13 RIDOS pilot results - 3

Properties	FCCN-3		FCCN-4		FCCN-5	
	Feed	Product	Feed	Product	Feed	Product
w(S)/μg·g ⁻¹	104	12	125	8	597	52
φ _{烯烃} /%	34.3	13.5	38.3	13.3	47.4	21.0
ΔRON		-2.4		-1.4		-1.8
Δ(R+M)/2		-1.0		-0.4		-0.5
w _{C₅⁺} /%		90.9		89.0		90.2
w _{C₃⁺} /%		100.2		100.3		100.2

RIDOS 液化气的另一用途为车用液化气。由于车用液化气要求烯烃含量较低，所以 RIDOS 液化气作为车用液化气非常合适。与民用液化气为主要用途相比，每吨液化气价格至少可增加 425 元。

表 14 RIDOS 液化气组成

Table 14 RIDOS LPG composition

组分	w/%
C ₃	44.7
nC ₄	29.8
iC ₄	25.5
Total	100.0

表 15 RIDOS 液化气经济比较

Table 15 Economical evaluation of RIDOS LPG

Purposes	Price (RMB)	Price Different (RMB)
	/Yuan·t ⁻¹	/Yuan·t ⁻¹
Civil LPG	2 025	
Vehicle LPG	2 450~2 650	425~625

5 RIDOS 技术首次工业应用

中石化燕山分公司是一个大型的炼油化工企业，是北京油品市场的主要供应商。由于其所处的特殊位置，所以提供的汽油应符合比全国其它地区更为严格的标准。

2002 年，燕山分公司、石油化工科学研究院和中石化工程建设公司联合设计、建造了一套 RFCC 汽油脱硫降烯烃的装置，产品达到世界燃油规范 II 类汽油标准，w(S) 小于 30 μg/g，φ_{烯烃} 小于 20%，原料性质见表 16。根据原料性质和产品要求，催化剂预计总寿命 4 年。装置使用的催化剂体系具有加氢精制和辛烷值恢复双重功能。采用分层装填和中间注冷氢的方法以提高操作的灵活性。

设计要求抗爆指数损失不得大于 2 个单位。

装置设计从 2001 年冬季开始，由石科院提供 RIDOS 技术工艺包，燕化公司设计院负责装置工程设计。本装置依托燕山分公司原有 26×10^4 t/a 润滑油加氢装置经改造而成。

2002 年 7 月 RIDOS 装置具备开工条件。首先将装填的氧化态催化剂转化成硫化态，使之达到所需的活性。采用湿式硫化法，DMDS 为硫化剂进行了预硫化。硫化前必须干燥催化剂，保证除去水分。硫化 and 钝化结束后，于 8 月 2 日开始进新鲜原料油 HCN。开始处理量为设计负荷的 80%，产品质量达到设计要求，开工成功。

2 周后达到 100% 负荷。脱硫率和烯烃饱和度达到最大，装置进入正常生产调整阶段。

2003 年 4 月进行了初期标定。反应条件以达到设计要求为准，在大约 1 天的时间内保持稳定。标定期间每间隔 12 h 采一次样品，共 3 次，分析油品性质，并进行物料平衡的标定。结果如表 17

表 16 原料 FCC 汽油性质

Table 16 Properties of FCC naphtha

Feedstock	RFCCN	LCN	HCN
$\rho_{20^\circ\text{C}}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	715.9	644.6	754.25
$w(\text{S})/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	108.5	53.5	131
$w(\text{S})_{\text{Mercaptan}}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	22	41.5	17
$w(\text{N})/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	95.5	15.5	135
Composition(FIA)/%			
φ_{P}	38.5		33.8
φ_{O}	48.5		45.4
φ_{A}	13.0		20.9
Distillation(D-86)/ $^\circ\text{C}$			
IBP	37	24	77
30%	67	33	103
50%	92	38	120
70%	124	44	143
FBP	192	75	199

表 17 RIDOS 技术物料平衡

Table 17 RIDOS material balance

	Products Distribution, w/%	Guaranty Criteria/%
$\text{C}_1 + \text{C}_2$	0.56	0.47
$\text{C}_3 + \text{C}_4$	11.35	15.22
RIDOS Gasoline	89.31	85.45
C_3^+ Yield	100.36	100.67
H_2 Consumption	1.02	1.12

和表 18 所示。结果表明，在原料性质相当的情况下，产品各项指标达到并超过了技术保证值。抗爆指数损失只有 1.3 个单位， C_3^+ 收率比保证值高 4%。

表 18 产品 RIDOS 汽油性质

Table 18 RIDOS gasoline properties

	FCCN Feed	RIDOS Gasoline	Design Value
$\rho_{20^\circ\text{C}}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.7159	0.7036	
$w(\text{S})/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	109	9	30(max)
$w(\text{S})_{\text{Mercaptan}}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	22	<3	<10
$w(\text{N})/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	96	4	
Composition(FIA)/%			
φ_{P}	38.5	67.8	
φ_{O}	48.5	17.8	25(max)
φ_{A}	13.0	14.4	
RON	91.2	88.2	
MON	79.7	80.1	
(R+M)/2	85.4	84.1	83.4

6 结论

1) 石油化工科学研究院通过大量的基础研究工作，详细分析了催化裂化汽油的结构组成，发现只有通过烷烃异构化，并使分子适当变小才能有效降低催化裂化汽油的烯烃含量和保持较高的辛烷值。

2) 通过 RIDOS 系列催化剂的开发，保证 RIDOS 技术诸功能的实现，并对不同原料油具有好的适应性，及操作灵活性。

3) 在燕山石化进行的首次工业应用结果表明，用 RIDOS 技术处理燕山催化汽油，产品 $\varphi_{\text{烯烃}}$ 低 (<20%)，并已达到无硫汽油水平 ($w(\text{S}) < 10 \mu\text{g}/\text{g}$)，抗爆指数损失只有 1.3 个单位，汽油收率高，并且硫醇含量合格，可以直接进行油品调和。

4) 石科院开发的催化裂化汽油加氢脱硫降烯烃 RIDOS 系列催化剂及技术为我国生产清洁汽油提供了可靠的技术支撑。

参考文献

- [1] Krenzke L D, Kennedy J, Baron K, et al. Hydrotreating technology improvements for low emissions fuels[A]. NPRA[C].1996. AM-96-67
- [2] Nocca J-L, Gialella R M, Cosyns J, et al. Sulfur and olefin management in the gasoline[A]. NPRA[C].

1995. AM-95-50
- [3] Nocca J-L, Cosyns J, Didillon B, et al. Cost-effective attainment of new European gasoline sulfur specifications within existing refineries[A]. European refining technology conference[C]. Berlin, 1998
- [4] Greeley J P. Technology options for meeting low sulfur mogas targets[A]. NPRA[C]. 2000. AM-00-11
- [5] Nocca J-L. PRIME-G⁺™: from pilot to start up of world's first commercial 10 ppm FCC gasoline desulfurization process[A]. NPRA[C]. 2002. AM-02-12
- [6] Gardner R. Start-up of first CD-HYDRO[®]/CDHDS[®] unit at IRVING oil's St. John, New Brunswick refinery[A]. NPRA[C]. 2001. AM-01-39
- [7] Sarli M S. OCTGAIN™: a new unique gasoline desulfurization process[A]. NPRA[A]. 1994. AM-94-39
- [8] Tryjankowski D A. Mobil's OCTGAIN(tm) process: FCC gasoline desulfurization reaches a new performance level[A]. NPRA[C]. 1999. AM-99-30
- [9] Martindale D C, Antos G L, Baron K. Sulfur, Nitrogen, and Aromatics Removal from Fuels: a Comparison of Processing Options[A]. NPRA[C]. 1997. AM-97-25
- [10] Salazar J A, Martines N P and Pérez, J A. The ISAL™ process: a refiner's option to meet RFG specifications[A]. NPRA[C]. 1998. AM-98-50
- [11] Greenwood G J. Next generation sulfur removal technology[A]. NPRA[C]. 2000. AM-00-12
- [12] DeRosset A J. Adsorptive separation of contaminants from naphtha[P]. USP 4337156
- [13] Varraveto D M. IRVAD(tm) process — low cost breakthrough for low sulfur gasoline[A]. NPRA[C]. 1999. AM-99-42
- [14] Boron D J. Biodesulfurization of gasoline: an assessment of technical and economic feasibility and outline of R&D roadmap toward commercialization [A]. NPRA[C]. 1999. AM-99-54
- [15] Farkas A. Physical chemistry of the hydrocarbons [M]. New York: Academic Press, 1950

Low Sulfur Low Olefin Gasoline Production By RIDOS Technology

Li Dadong¹, Shi Yahua¹, Yang Qingyu²

(1. Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China;

2. Yanshan Petrochemical Company, SINOPEC, Beijing 102503, China)

[Abstract] By analysis of the component and structure of real high olefinic FCC naphtha, a technology of deep desulfurization and olefin saturation with minimal octane loss is developed, which is named RIDOS. The multi-functions of RIDOS technology are achieved by using a series of new catalysts, which show the good feed adaptability and operation flexibility. The results of the first commercial RIDOS unit show that an ultra-low sulfur ($w(S) < 10 \mu\text{g/g}$), low olefins gasoline ($\varphi_O < 20\%$) is produced, while the road octane number loses only 1.3 unit. RIDOS technology provides the possibility for producing the clean fuels meeting most strict specifications.

[Key words] FCC naphtha; RIDOS; olefin, sulfur; isomerization