

# RFCC 汽油无碱脱臭 II 型工艺的工业应用

伍习初

(中原油田分公司石化总厂, 濮阳 457061)

**摘要:**介绍了无碱脱臭 II 型工艺与原有脱臭工艺的差别以及在中原石油石化总厂 50 万 t/a RFCC 装置上的工业应用情况。结果表明,该工艺技术先进,操作简单,精制汽油质量稳定,完全能满足 90# 汽油要求。

**关键词:**脱臭工艺;汽油;催化剂

中图分类号:TQ426.99

文献标识码:A

## Commercial application of II -type caustic-free sweetening technology for RFCC gasoline

WU Xi-chu

(Zhongyuan Oilfield Petrochemical General Works, Puyang 457061, China)

**Abstract:** Differences between II -type caustic-free sweetening technology and traditional processes and its commercial application in the 0.5 million t/a RFCC unit in Zhongyuan Oilfield Petrochemical General Plant were described. Results showed that the technology featured advanced process, simple operation and stable sweetened gasoline quality and fully conforms to the requirements of RON90 gasoline.

**Key words:** sweetening; process; gasoline; catalyst

由于原油中含硫组分的存在,在石油炼制过程中生产的催化裂化汽油往往也含有硫醇等活性硫化物,它不仅影响产品质量,而且会造成环境污染。

为了实现油品脱臭,世界各国开发了一系列的脱臭工艺,最广泛被采用的是 Merox 液-液法,它的原理是油品中的硫醇在催化剂磺化钛菁钴的作用下,与碱液反应生成硫醇钠盐,再经空气氧化变成二硫化物,由于二硫化物不溶于碱液而被分离出来,从而达到脱臭的目的。

Merox 液-液法虽然能脱出部分硫醇,但碱液消耗很大,废碱渣排放多,而废碱渣的处理一直是化学工业一大难题。随着环境保护呼声的日益高涨,为了减少环境污染,降低企业生产成本,开发新型的无碱脱臭工艺成为一种新的趋势。

无碱脱臭 I 型工艺是石油大学开发的第一代脱臭工艺。该工艺中催化剂的制备与常规固定法脱臭

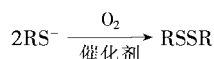
相同,即以活性炭为载体采用浸渍制备,而操作过程中向脱臭原料汽油中加入适量的活性助剂。活性助剂能与汽油互溶,在脱臭过程中既起碱的作用,又具有防止催化剂床层污染的功能,最后留在汽油中。在整个脱臭过程中,没有碱相出现,不排出废碱液,但所用的高活性助剂成本较高,原料来源不足。

无碱脱臭 II 型工艺的脱臭原理、催化剂的制备与无碱脱臭 I 型工艺基本相同,只是装置流程作了一定变动,并使用了能提高脱臭效果、延长装置运转周期且成本更低的高活性助剂,对环境无污染,而产品精制成本比无碱脱臭 I 型工艺更低。

### 1 无碱脱臭 II 型工艺的脱臭机理简述

在碱液和催化剂存在下,油品中的硫醇发生如下反应:





无论哪种脱臭法,均是硫醇分子与碱作用形成负离子,然后硫醇负离子转移至碱相,再发生氧化反应。由于异构硫醇及高级硫醇酸性较弱,碱溶性小,故不易从油相转移到碱相中去,所以传统的 Mercox 液-液法脱出率低,而无碱脱臭 II 型工艺除保留了固定床脱臭工艺的优点外,比较先进的是使用了具有很高活性的助剂均匀地溶解于油相中,不需要硫醇分子发生相转移即可形成硫醇负离子,因此大大提高了脱臭效果。

重油催化裂化汽油中异构硫醇及高级硫醇含量较大,低分子正构硫醇分子含量较小,因此,采用无碱脱臭 II 型工艺比 Mercox 液-液法更能促进负离子形成,必将提高异构硫醇及高级硫醇脱出率,保证产品质量满足高标号汽油的需求。

## 2 无碱脱臭 II 型工艺工业应用

中原石油化工总厂催化装置从 1998 年 10 月开始生产 90# 汽油,除硫醇外,其他各项指标均能满足国标(GB24490—92)的要求。为了确保 90# 汽油全部合格,经过比较,决定选用无碱脱臭 II 型工艺,并委托洛阳石化工程公司采用这一工艺进行设计。1999 年 10 月,20 万 t/a 汽油脱硫醇装置建成后进行了负荷试运。

### 2.1 中原油田石化总厂汽油脱硫醇装置简介

本装置(20 万 t/a)采用了无碱脱臭 II 型工艺,工艺流程简单,选用了石油大学开发的新型催化剂

(上接第 43 页)

上的应用证明,由于料液呈喷淋状进入上分配盘,料液能够覆盖整个盘面,盘上小孔都有料液向下流淌,上下分配盘中都保持了一定的液位高度(在进料量稳定情况下一般为 5~20 mm),下分配盘能将料液均匀稳定的分配给各降膜管,生产结束后降膜管不结垢,分配盘及分配孔不挂垢,拆卸清洗方便,因此用户普遍对改进后的分布器应用情况反映良好。

## 4 其他注意事项

上下分配盘的制造工艺比较关键,为使降膜管获得一个良好的周边润湿率必须使上下分配盘与蒸发器的上管板保持平行且与蒸发器轴线垂直。分配盘盘底必须平整并保持一定的平面度,不允许出现凸凹不平现象,否则分配盘上一些分配孔料液分配

AFS-12;利用了原催化装置碱洗系统作预碱洗;原水洗罐改为沉降罐,分离汽油通过固定床反应器脱除硫醇后夹带的尾气;利用了碱液罐、汽油泵等旧装置,节省了投资。

### 2.1.1 工艺流程简述

自催化裂化装置吸收稳定部分来的汽油,经混合器与碱液混合后,进入沉降罐沉降分离。为尽量减少碱渣排放量,碱液采用循环洗涤,以脱除油品中的硫化氢。脱除硫化氢后的油品注入活化剂,通入非净化空气,经静态混合器混合后进入固定床反应器,反应器内置有催化剂的预制活性炭。进料时汽油、活化剂、催化剂进行氧化作用,以达到脱硫醇的目的。脱除硫醇后的汽油在沉降罐分离出夹带的尾气,经汽油成品泵、砂滤塔后送至罐区,分离出的尾气送至尾气吸收塔后排放。

### 2.1.2 AFS-12 催化剂简介

表 1 AFS-12 催化剂的物化性质

项目	数据
比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	986
总孔体积/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	0.60
微孔体积/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	0.34
粒度/ $\mu m$	6~12
堆积密度/ $g \cdot cm^{-3}$	0.60
磨损率/%	<10
氮质量分数/%	<0.06
碱质量分数/%	12.0~14.0
活性组分负载率/%	0.20~0.30
金属离子负载率/%	0.02~0.03

过多而另一些则料液分配不足,甚至出现断料,造成严重的料液分配不均。分配盘采用旋压成型后再进行钻孔等其他加工工艺,因为成型后变形小容易校正。采用平板下料成盘底后直接焊接成盘状的加工方法变形大,校正困难,需要将盘底加厚并采取防变形措施才能保证,因此不宜采用这种加工方法。此外为使料液能在盘上均匀流动,防止小孔挂垢,盘上小孔均作沉下划窝处理,分配盘内外表面及小孔不得有毛刺要进行抛光。

以上对单盘式分布器的改进过程应用效果及其他注意事项作了详细描述。三级盘式分布器近几年经用户使用检验,设备运行正常,没有因为分布器引起降膜管结焦而影响产品的质量,因此值得推广。



AFS-12 催化剂是以活性炭为载体,金属有机络合物为活性组分制造而成,其性能指标如表 1。

AFS-12 催化剂不溶于水,外观为黑色,无定型。AFS-12 催化剂活性组分在使用过程中不流失,其活性和稳定性均好于磺化钛菁钴催化剂。

## 2.2 装置试运行情况

表 2 主要工艺参数

项目	实际值	设计值
汽油流量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	20~30	25
非净化风流量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	5~10	15
活化剂注入量/ $10^{-6}$	10~15	10~20
反应器压力/MPa	0.2~0.3	0.6
反应器温度/ $^{\circ}\text{C}$	30~40	40
碱液质量分数/%	5~10	10
汽油沉降罐压力/MPa	0.1~0.2	0.4
沙滤塔压力/MPa	0.7~0.9	0.84

本装置于 1999 年 10 月试车一次成功,当天投

料,4 h 后取样分析,产品合格。经过近 3 个月的运转,产品质量稳定,试验合格率保持在 100%。

装置主要工艺条件见表 2。

原料及产品性质见表 3。

表 3 原料及产品性质

项目	实际值	国家标准
原料汽油硫醇质量分数/ $10^{-6}$	20~50	
原料汽油博士实验	不通过	
精制汽油硫醇质量分数/ $10^{-6}$	4~9	<10
精制汽油博士试验	通过	通过

## 3 结论

无碱脱臭 II 型工艺流程简单,操作简便,对原料性能适应性好,产品质量稳定,基本上无废碱液排放,所生产的 90# 汽油完全能满足国标要求,适应当今社会对环保越来越重视的潮流,具有很好的推广应用价值。■

# 2002 中国国际化工技术和设备展览会 暨化工科技成果发布与合作洽谈会

展会时间:2002 年 3 月 11~13 日 展会地点:全国农业展览馆北京

主办单位:中国化工装备协会、中国化工报社、中国国际贸易促进委员会北京分会

此次展览将是在中国加入 WTO 后,中国区域第一次化工装备行业的专业盛会。

### 参展范围如下:

1. 化工设备及压力容器和包装设备 含单层、多层、热套、衬里和堆焊的塔器、反应器、换热器、槽车、贮罐、球罐、钢瓶、电解槽、釜类、锅类,以及粉碎、分离、反应、聚合、结晶、萃取、蒸发、过滤、混合、造粒、干燥等单元设备;压力容器含化工应用一、二、三类压力容器、移动式压力容器等;包装设备含固体、液体、粉体、颗粒等包装设备、喷码技术和防伪技术设备。

2. 搪玻璃设备 含各类搪玻璃反应釜、贮罐、换热器、塔器、管道等。

3. 化工机械及备品配件 含各类机、泵、阀、封头、法兰、管道、管件、液位计等备品配件。

4. 仪器仪表 含自控、分析、测量、检测、记录、实验等一、二次仪器仪表及有关配件。

5. 橡胶塑料机械 含炼胶机、压延机、成型机、挤出机、硫化机等橡胶、塑料加工设备。

6. 防爆电器 含防爆电器机、防爆灯具、防爆开关、防爆电磁阀、其他防爆电器元件。

7. 环保设备 含水处理设备、膜分离设备、除尘设备、焚烧设备、通风设备等。

8. 化学制药与生物工程专用设备 含原料药、中药、生物制品等加工设备和分析仪器,药品包装设备、净化设备。

9. 纳米技术在化工行业的应用展区 包含化工、制药、生物等行业应用的纳米技术和设备。

10. 化工、制药、生物等行业的科研院所、网站、杂志等 展览期间,主办单位为参展商还将举办科技成果发布与合作洽谈会,为参展商与所有到会参观商开辟涉及科研院所、设备制造厂与设备需求客户三方在新技术、新成果、新产品、新需求的发布与合作洽谈。

组委会地址:中国北京朝阳区西坝河东里甲 16 号 211

室 邮政编码:100028 电话: +86 10 84515481/3/4/5

传真: +86 10 84515484/5 E-mail: chemtec@sina.com

联系人:王泽宇先生