

技术进展

航煤生产精制技术进展及前景

王利¹, 屈清洲¹, 张雄福²

(1. 中国石油天然气股份有限公司大连石化分公司技术发展处, 辽宁大连 116031;

2. 大连理工大学化工学院化学工艺系, 辽宁大连 116012)

摘要:综述了国内外航空燃料(航煤)生产精制工艺采用的几种方法,重点介绍了碱洗-吸附联合精制工艺、催化氧化脱硫醇-吸附联合精制工艺及碱洗-催化氧化脱硫醇-吸附复合精制工艺的基本原理和现状,以及国内近几年航煤生产脱硫和脱色精制工艺的改进进展。指出加氢精制工艺及纤维膜精制工艺将是大型炼化企业航煤生产中具有应用前景的精制工艺。

关键词:航空燃料;精制过程;脱硫醇;脱色

中图分类号:TE624.5;TE626.23

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)02-0014-04

Progress and prospect in technique for production of jet fuel

WANG Li¹, QU Qing-zhou¹, ZHANG Xiong-fu²

(1. Dalian Petrochemical Company, PetroChina Company Limited, Dalian 116031, China; 2. Department of Chemical Engineering and Technology, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Both the domestic and foreign technologies for the production of jet fuel are reviewed in this paper, with the emphatically analysis on the principles and the status of the coupled processes including the alkali wash-adsorption, catalytic oxidation of mercaptan-adsorption and alkali wash-catalytic oxidation of mercaptan-adsorption. The process improvements in the desulfurization and decoloring of jet fuel are also summarized. It is pointed out that the refining processes by virtue of hydrogenation and fiber membrane will be promising processes adopted in the production of jet fuel in the large-scale refining and chemical enterprises.

Key words: jet fuel; refining process; desulfurization; decoloring

航空煤油简称航煤,主要用作喷气发动机飞机的专用燃料。由于其特殊的应用场所和环境,使得对航空煤油的性能要求十分苛刻。不仅要求其具有良好的低温流动性能、较大的净热值和密度、较快的燃烧速度,燃烧完全,而且更要具有良好的安定性,包括储存安定性和热氧化安定性。随着社会经济和航空技术的高速发展,对航煤的需求量日益增加,同时对产品质量的要求也更趋于严格。航煤是石油产品中控制指标最多、质量要求最严的产品之一^[1]。

当今生产航煤的馏分来自两方面:直接从常压精馏装置切割获得的直馏组分和从重油经催化裂化、加氢裂化二次加工所得的馏分。由于不同装置加工的原油组成不同,特别是其中的非烃成分尽管含量很少,但差别甚大,对后续馏分油的加工与精制影响极大;同时,各装置加工条件也千差万别,导致生产航煤的馏分油中非烃杂质成分十分复杂,严重影响航煤产品的性能。因此,航煤生产中的精制问

题一直是人们关注的焦点之一,也是生产高品质航空煤油必须解决的问题。

航煤精制的目的通常有两方面:一是脱除航煤馏分中的少量硫醇硫,解决航煤的腐蚀性问题;二是脱除航煤馏分中产生颜色的杂质组分,解决航煤的安定性问题。虽然解决上述2种问题的途径不同,但2种精制过程有着一定的相互联系,在采取方法和措施上常常互相配合、前后兼顾,最终达到航煤的腐蚀性和安定性问题同时解决的目的。

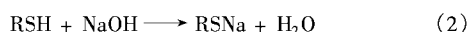
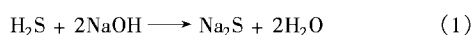
1 国内航煤生产采用的精制工艺路线

1.1 碱洗-吸附联合精制工艺

碱洗是早期使用的一种航煤精制方法,用NaOH水溶液与油品中的非烃类酸性化合物发生反应,生成相应的水溶性盐,再将水相从油相中分离出去,油相再经吸附剂吸附脱除剩余杂质和有色物质。其主要化学反应式如下:

收稿日期:2005-11-10

作者简介:王利(1963-),男,大学,高级工程师,主要从事炼油技术和管理方面的工作;张雄福(1963-),男,博士,副教授,主要从事无机膜和多孔催化与吸附分离材料的合成及应用于石油化工领域的研究,通讯联系人,0411-88993605,xfzhang@dlut.edu.cn。

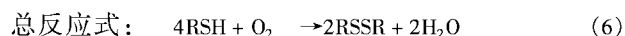
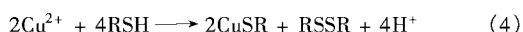


碱洗实际上主要是脱除油品中的少量硫醇以解决油品的腐蚀性问题,同时也能脱除其中的环烷酸类和酚类物质;吸附主要以颗粒白土、活性炭、硅胶等为吸附剂脱除油品中的其他少量杂质,如氮化物、醇类、酮类等极性氧化物及油品中残留的悬浮物、胶质、微量碱和金属离子等,以解决油品的颜色问题。碱洗-吸附联合精制工艺的优点是保留了许多油品中天然的抗磨和抗氧化性物质,不破坏油品中的原始成分或促使其中的部分组分转化、变质。但是,该方法缺点也是明显的:一方面,碱洗过程中产生的乳化现象给分离过程带来一些问题,且产生大量的废碱液、碱渣;另一方面,该工艺是一种浅度精制工艺,对原料性质有一定要求,而且吸附剂的吸附容量也是有限的。目前我国许多直馏航煤的生产虽沿用这种方法,但多数是在原有工艺技术基础上进行的改进。随着原油品质的变差,单纯的碱洗-吸附精制工艺很难满足航煤生产精制的要求。

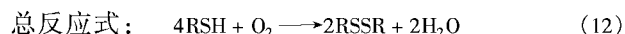
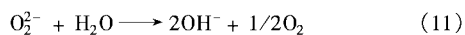
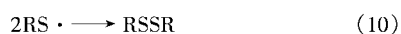
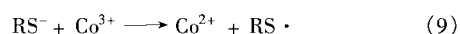
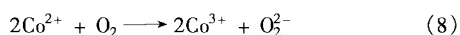
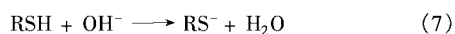
1.2 催化氧化脱硫醇-吸附联合精制工艺

催化氧化脱硫醇-吸附联合精制工艺是先采用催化剂将油品中的硫醇催化转化为腐蚀性很小的二硫化物^[2],再采用吸附剂(如白土)吸附脱除其中的含氮、氧化合物等极性有色物质,从而达到脱除腐蚀性硫醇及脱色的目的。

目前国内使用的催化剂主要有2种,一种是Cu-13X分子筛,其反应历程为:



另一种催化剂是磺化酞菁钴,其反应历程为:



二者所要求的操作条件也不同:Cu-13X分子筛的反应温度为100~160℃、压力为0.1~0.2 MPa,而磺化酞菁钴催化剂一般在35~40℃、压力为0.02~0.10 MPa且在碱性介质条件下进行催化反应。上述2种催化氧化过程均是在有氧条件下实现的,在将硫醇类硫转化为二硫化物的同时,难免会催

化氧化油品中的其他组分而影响后续的吸附脱色,其氧化程度取决于催化剂及相应的反应条件。因此,2种催化剂体系各自的优缺点也是明显的:Cu-13X分子筛催化剂体系装置投资较少,操作简单,但操作温度相对较高,对油品中其他组分的氧化转化影响大,原料性质、空气量和水含量等因素对反应效果影响也较大,再加上“掉铜”现象,使得经脱硫醇后的馏分色度质量明显降低,缩短了后续白土吸附脱色精制的操作寿命^[3];磺化酞菁钴催化剂体系催化氧化硫醇能力较强,原料适应范围较广,操作温度相对较低,对油品中其他组分的氧化转化影响小,但其最大的不足是需要碱性介质或碱中心的参与下才能实现硫醇的氧化转化,因此需要碱循环辅助装置、废碱液处理装置等设施,增加了装置的操作成本和复杂性。研究人员一直在对该技术进行改进研究,如降低碱用量,乃至在无碱条件下实现操作等^[4]。

1.3 碱洗-催化氧化脱硫醇-吸附复合精制工艺

碱洗-催化氧化脱硫醇-吸附复合精制工艺是将上述2种精制工艺复合使用,以强化精制效果。其中,碱洗主要脱除油品中的酸性类、酚类及部分硫醇类物质,催化氧化法继续脱除剩余硫醇硫,再用白土类吸附剂吸附脱除有色物质,实现航煤生产的脱硫醇、脱色精制。随着航煤直馏馏分油中非烃类化合物如硫化物含量的增加,该复合工艺的精制效果显然要优于单纯的碱洗-吸附精制工艺,并被广泛采用。但是,该复合精制工艺也带来了操作成本费用增加、工艺装置复杂、操作要求高等一系列问题。而且当遇到馏分油质量波动变化时,仍会出现产品不合格的现象。所以,改进现有的航煤精制工艺和采用新工艺是以直馏馏分油生产航煤的发展趋势和必经之路。

2 国内航煤生产精制工艺技术的改进

2.1 强化脱硫醇效果的工艺改进

待加工原油的品种和性质变化很大,经常会使航煤原料直馏组分中的活性硫如硫化氢、单质硫和硫醇硫等含量上升,导致航煤产品出现硫醇含量超标现象。因此,改进脱硫醇工艺,强化脱硫醇效果成为直馏馏分法生产合格航煤的重要举措之一。

用氧化锌作为脱硫剂,在装置中增添氧化锌脱硫塔进一步精制脱硫,解决了航煤燃料腐蚀性不合格问题。张洪钧^[5]以南阳原油常一线直馏馏分为原料,采用ZnO-13CuX-活性炭“三串联”工艺进行精制脱硫。馏分依次进入ZnO塔、13CuX塔及活性炭

塔,分别脱除微量的 H_2S 、硫醇硫及其他杂质,并经过滤器过滤得到合格航煤产品,取得了良好的精制效果。王宏等^[6]报道的石家庄炼化公司喷气燃料生产精制系统采用碱洗-催化脱硫醇-ZnO 脱硫-白土吸附脱色工艺,以强化脱硫效果,解决油品的银片腐蚀不合格问题。后来发现白土中可能夹杂着微量硫化物,有时仍导致油品的银片腐蚀不合格,因此,把部分精制工序进行了调整,改为碱洗-催化脱硫醇-白土吸附脱色-ZnO 脱硫工艺,解决了上述问题。

2.2 强化脱色效果的工艺改进

多数研究者认为^[7-8],碱性氮化物是产生颜色的主要原因,围绕如何脱除碱性氮化物的航煤精制工艺改进技术是一个合理的方向。洛阳石化总厂^[9]和石家庄炼化公司^[6]采用中国石化北京石油化工科学研究院开发的脱氮剂解决了其航煤生产装置中赛氏色值不合格问题。如洛阳石化总厂原精制工艺流程为:常压蒸馏-碱洗-催化脱硫醇-白土吸附精制,采用脱氮剂改进后的精制工艺流程是:常压蒸馏-脱氮剂-碱洗-催化脱硫醇-白土吸附精制-脱硫剂。其中脱氮剂的作用主要是预脱除直馏馏分中易生色的碱性氮化物,减轻白土吸附脱色的负荷,使航煤产品的色度合格;白土吸附后的脱硫剂进一步起到脱硫作用,保证航煤产品的银片腐蚀合格。因此,经该种精制工艺改进,可以达到强化脱色的目的。

调整和优化原有装置操作条件,控制航煤生产精制过程油品中不稳定组分的深度氧化显色是保证航煤产品色度合格的重要手段^[10]。中国石油大连石化公司直馏法航煤生产采用的精制工艺流程是:常压蒸馏-催化脱硫醇-活性炭吸附-白土吸附脱色精制。近期发现,颗粒白土失活很快,更换频繁,处理航煤馏分的倍数有时大幅度下降:原来白土处理馏分油的倍数平均为 500~600,现在经常出现 400、300 甚至 200 的情况,增加了生产成本及频繁更换白土带来的劳动强度。经与大连理工大学联合分析其整个航煤精制装置操作参数、馏分油的组成变化、不同颗粒白土性能与脱色之间的关系,结果表明,除了因原油组成带来的一些不利因素外,装置前后操作没有兼顾和没有实现优化操作是颗粒白土快速失活的主要原因。研究发现,航煤馏分中的有色成分主要是酚类、醇类和酮类等含氧化合物及其聚合物,与陈立波等^[11]对喷气燃料中有色组分的鉴定结果类似。中国石油大连石化公司航煤生产精制过程采用 Cu-13X 催化氧化脱除硫醇类硫,用活性炭、颗粒白土联合吸附脱色,其中活性炭由于长期不更换而失

去吸附脱色功能,更主要的是 Cu-13X 脱硫醇塔操作后期因催化活性下降而过度提高操作温度,使得油品被深度氧化,导致颗粒白土吸附脱色处理油品的倍数下降。经过优化 Cu-13X 脱硫醇塔操作条件和使用周期,并配合启用活性炭吸附塔,最终使颗粒白土吸附脱色塔的使用周期得到延长,颗粒白土吸附脱色处理油品的倍数恢复到了原来处理航煤馏分的倍数,解决了油品颜色深、颗粒白土寿命短而更换频繁的问题。

3 结语与展望

随着航空技术的发展和发动机的不断更新换代及国内外对环保要求的日益提高,对航煤的质量提出了更高要求,寻求低硫、低腐蚀和高稳定性的航煤是最终目标。然而,原油的性质变化越大,油品的品质愈差,特别是油品中硫含量增大和酸值升高。仅依靠在原有精制工艺基础上进行简单的改进,很难满足高质量航煤的生产要求。为此,一些新的工艺技术相继出现,如加氢精制工艺技术、纤维膜精制工艺技术^[12-13]等。由于航煤的精制主要是脱硫和脱色,其中脱硫是关键,其工艺技术的好坏直接关系到脱色效果。因此,一些新技术的运用也是针对脱硫工艺技术。

3.1 加氢精制工艺技术

航煤加氢精制工艺技术是 20 世纪 70 年代发展起来的一种技术,能有效地使原料油中的硫、氮、氧等非烃化合物氢解,生成各种烃和 H_2S 、 H_2O 、 N_2 等物质,从而很容易被分离脱除,可以显著改善航煤的产品质量。加氢精制工艺过程多种多样,最先进的代表工艺是 RHSS 临氢脱硫醇工艺^[14]。RHSS 工艺是采用临氢脱硫醇催化剂 RHSS-1 或 RHSS-A,在压力 0.5~1.5 MPa、温度 200~260℃、氢/油体积比 30~50、体积空速 3~4 h^{-1} 的条件下,将硫醇含量较高的煤油或喷气燃料馏分中的硫醇硫含量脱至 10 $\mu\text{g/g}$ 以下。RHSS 工艺流程简单,操作方便,原料适应性强,产品质量较好,产生的污染物少,环境友好,因此该技术是未来航煤生产精制工艺技术的发展趋势。但是,加氢精制过程中也破坏了油品中的许多天然抗氧化、抗磨性组分,降低了油品的其他性能,而且,加氢精制工艺技术投资规模大,操作费用高,涉及高温、高压氢气气氛环境带来的生产安全性差问题。同时,我国目前航煤生产以直馏馏分油工艺路线居多,精制工艺也以非加氢精制为主。预计我国以直馏馏分油生产航煤路线,并采用非加氢精

制工艺技术仍占有重要地位,在现有工艺技术基础上予以改进和提高仍具有十分重要的现实意义和经济价值。

3.2 纤维膜精制工艺技术

纤维膜精制工艺技术是美国 Merichem 公司开发的一种用空气和含有碱溶液的催化剂通过纤维膜接触器脱除油品中硫和酸杂质的专利技术,它能提供一个很大的接触面积,能加快传质和反应速率,有效提高油品的脱硫、脱酸率。该技术的关键设备是其内部含有大量纤维的接触器,如图 1 所示。在接触界面上,碱液和烃相产生非分散性接触,在表面张力的作用下,碱液顺着纤维流动时被分散成一层极薄的膜。当烃相与这层膜接触时,不仅接触面积大、传质和反应速率快,而且烃相与膜层不会混合在一起,使得分离过程简单而高效,避免了现有碱洗或碱性体系催化脱硫醇带来的油品乳化和油品携带碱液的严重问题。所以,该技术成为非临氢直馏航煤馏分精制的良好方法,美国直馏航煤馏分的精制工艺多数采用纤维膜精制工艺。该工艺不仅用于精制航煤,而且对于汽油和柴油的脱酸、脱硫效果同样表现出极大的优越性。我国目前一些汽油和柴油的脱酸、脱硫已采用了纤维膜精制工艺技术,但还没有将其应用在直馏航煤馏分精制过程中。但已有一些研究单位已经开展了纤维膜精制工艺技术在轻质油品方面的研究^[15],并取得了较好的结果,表现出良好的应用开发前景。

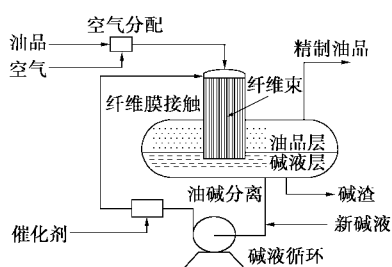


图 1 油品纤维膜接触器精制工艺技术工作原理

总之,从我国目前的炼油工艺技术发展水平来

看,航煤加氢精制工艺路线尽管受投资和安全性限制,但随着其工艺技术研究、改进和发展的进一步加强,将是未来大型炼化企业航煤生产采用的首选精制工艺技术之一。而由于原油品质日益变差,现有许多直馏法航煤生产装置也愈来愈难以满足高质量航煤产品的需要,开发和运用纤维膜精制工艺技术将是长远之计。

(本项目得到中国石油天然气股份有限公司大连石化分公司的支持与合作,在此表示衷心的感谢!)

参考文献

- [1] 刘济赢.中国喷气燃料[M].北京:中国石化出版社,1991.
- [2] 陈国富,姜皓胤.新建的40万t/a航煤脱硫醇装置经济分析[J].石油化工经济分析,1995,12(1):36-37.
- [3] 李通广,何孝莉.采用脱硫醇工艺提高喷气燃料质量[J].石化技术与应用,2002,20(1):32-34.
- [4] 施小红,梁锋,吴晓春.轻质油品脱硫醇技术进展[J].化学工业与工程技术,2002,23(2):25-29.
- [5] 张洪钧.改善3号喷气燃料质量的措施[J].炼油设计,1998,28(3):19-21.
- [6] 王宏,陶志平.喷气燃料精制工艺的改造[J].石油炼制与化工,2004,35(5):29-31.
- [7] 齐江,张瑾,戴猷元.石油产品溶剂脱氮研究进展[J].现代化工,1999,19(11):9-11.
- [8] Batts B D, Fathoni A Z. A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil[J]. Energy Fuels, 1991, 5(1): 2-21.
- [9] 韩剑敏,王岫山.喷气燃料变色的原因及解决办法[J].炼油设计,2000,30(12):40-42.
- [10] 伊西青,宋建国.影响喷气燃料质量因素分析及精制工艺改进[J].炼油技术与工程,2005,35(7):16-19.
- [11] 陈立波,郭绍辉,宋兰琪,等. Pingba RP-3 喷气燃料中有色组分的鉴定及其特性研究[J]. 燃料化学学报,2004,32(6):684-688.
- [12] 王立新.喷气燃料的纤维膜精制工艺[J].炼油设计,2001,31(7):29-31.
- [13] 胡尧良.轻质油品脱硫精制乳化难题的技术突破——介绍纤维膜接触器技术及应用[J].炼油设计,1999,29(5):47-53.
- [14] 夏国富,朱玫,聂红,等.喷气燃料临氢脱硫醇 RHSS 技术的开发[J].石油炼制与化工,2001,32(1):12-15.
- [15] 刘慧丛.喷气燃料精制工艺与机制研究[D].北京:北京航空航天大学,2001. ■

更正启事

本刊 2005 年第 12 期“从管理节水走向系统节水”的作者杨友麒工作单位应为中国化工信息中心/北京圣金桥信息技术公司。

特此更正

《现代化工》编辑部