

汽油无碱脱臭 II 型工艺 在 1.0Mt/a 催化裂化装置的应用

尹铨

(中国石油大庆炼化分公司, 黑龙江大庆, 163411)

摘要 介绍了汽油无碱脱臭 II 型工艺在大庆炼化公司 1.0Mt/a 催化裂化装置的工业应用情况, 分析生产过程中出现的问题, 同时对工艺优化提出一些建议。

关键词 无碱脱臭 汽油 固定床 精制

中图分类号: TE624.5 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)02-0115-04

1 前言

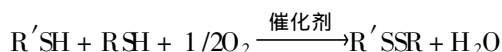
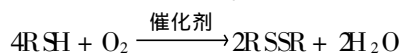
随着环保法规的日益严格, 如何降低汽油硫含量逐渐成为人们关注的课题。对于催化裂化汽油目前降低硫含量的方法主要包括催化裂化原料预处理、采用降低催化裂化汽油硫含量工艺和催化剂以及催化裂化汽油后处理技术^[1-5]。催化裂化稳定汽油中含有硫醇, 硫醇具有极其难闻的气味, 另外硫醇是一种氧化引发剂, 能加速油品氧化生成胶质, 因此对于没有汽油后处理技术的稳定汽油都需要进行脱臭处理, 以满足环保法规对汽油硫醇和博士试验的要求。大庆炼化分公司 1.0Mt/a 催化裂化装置产品精制汽油脱臭系统采用的是石油大学(北京)研发的催化汽油无碱脱臭 I 型工艺, 2006 年 8 月进行了改造, 改为石油大学(北京)研发的催化汽油无碱脱臭 II 型工艺^[6]。该系统改造利用原有的设备和场地, 通过改变工艺流程和使用新型催化剂实现工艺升级。改造后增加 2 个排污罐, 2 台助剂泵, 原有的 5 个脱硫醇固定床反应器改为 2 个脱硫化氢和 3 个脱硫醇反应器。本文介绍了催化汽油无碱脱臭 II 型工艺原理、流程和实际生产运行情况, 分析了生产运行中出现的问题, 并有针对性的提出了解决措施和优化建议。

2 工艺原理及流程

2.1 工艺原理

石油大学(北京)研究发现, 汽油中的硫醇以

高碳硫醇及异构硫醇最难脱除, 并且是造成博士试验不合格的主要原因。在有碱脱臭的操作条件下, 由于这两类硫醇在碱液中溶解度极低, 因而无法顺利从油相转移到碱相进行催化氧化反应。无碱脱臭工艺在反应过程中, 不使用无机碱溶液, 而通过注入助剂中含有的有机碱来提供碱性环境。助剂能够提高硫醇在其中的溶解度, 改善催化剂体系的活性, 加速硫醇的氧化, 使得高碳硫醇及异构硫醇的脱除效率提高。脱硫醇反应原理如下:



助剂所具有的表面活性能够将催化剂床层表面吸附的胶质、重芳烃等洗涤下来, 维持催化剂的活性, 即助剂在无碱脱臭工艺中起促进碱性催化氧化及清洁催化剂床层两方面的重要作用。无碱脱臭 II 型工艺使用的 THS-1 脱硫化氢催化剂和 ASF-12 脱硫醇催化剂是以活性炭为载体, 负载活性组分制成的, 一般是在工厂预制的, 具有活性高、寿命长、使用方便、粉尘少、活性组分在床层中均匀分布等特点。

2.2 工艺流程

大庆炼化公司 1.0Mt/a 催化裂化装置脱臭

收稿日期: 2011-02-23; 修回日期: 2011-03-25

作者简介: 尹铨(1984-), 男, 湖南省南县人, 助理工程师。2006 年毕业于齐齐哈尔大学。现在中国石油大庆炼化分公司炼油一厂从事炼油技术及管理工作。电话: 0459-5616771。

部分改造后工艺流程见图 1。从图 1可以看出,来自催化裂化装置的稳定汽油与泵 P4307送来的 TM-1 脱硫助剂经静态混合器混合后一起进入并联的脱硫化氢反应器(利旧),该反应器内装有预制的脱硫剂 THS-1 及用来支撑和固定脱硫剂的惰性瓷球。稳定汽油自上而下通过反应器床

层,在脱硫剂 THS-1 和脱硫助剂 TM-1 的共同作用下将汽油中的硫化氢除去。从脱硫化氢反应器出来的汽油自压进入沉降罐,进一步除去汽油中的废液后自压进入脱硫醇部分。固定床底部反应产物先进入排污罐,然后与汽油分离后进入碱渣罐,排污罐顶部汽油返回反应器出口线。

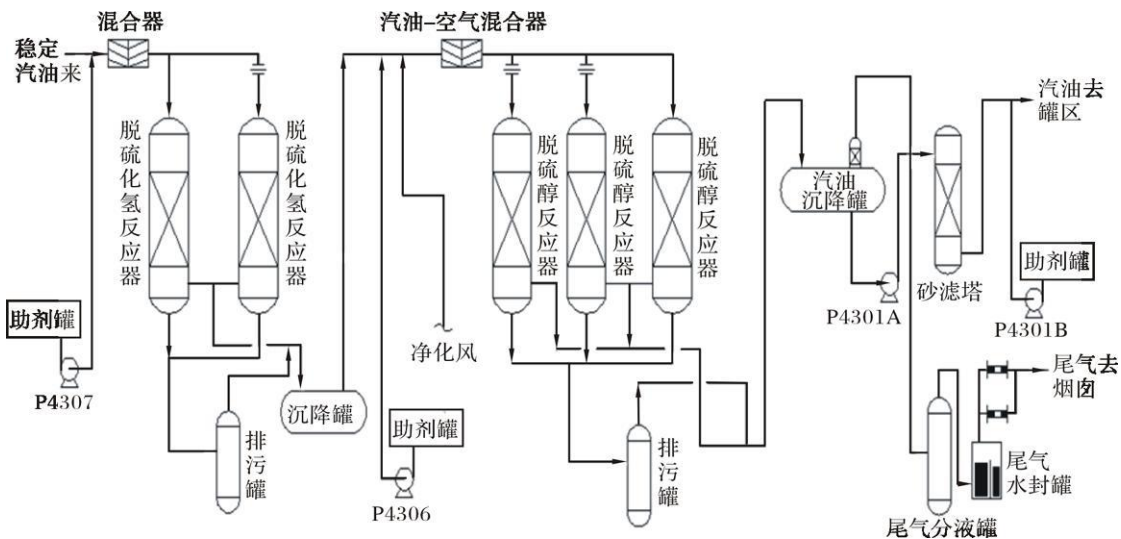


图 1 1.0Mt/a催化裂化装置脱臭部分改造后工艺流程

来自沉降罐的汽油与泵 P4306送来的 HY-1 脱臭助剂经静态混合器和净化风混合后一起进入并联的脱硫醇反应器(利旧),该反应器内装有预制的脱硫醇催化剂 AFS-12 和用来支撑和固定脱硫醇催化剂的惰性瓷球。汽油自上而下通过反应器床层,在脱硫醇催化剂 AFS-12 和助剂 HY-1 的共同作用下将汽油中的硫醇以二硫化物的形式除去。从脱硫醇反应器出来的汽油自压进入沉降罐,反应产物进排污罐与汽油分离后再进碱渣罐,排污罐顶部汽油返回反应器出口线。

产品质量合格,废碱渣产生量由 156 t/a 降到 14 t/a 而且催化剂不需再生,既节约大量蒸汽、减少废气排放,又降低了工人劳动强度。其主要操作参数和产品质量分别见表 1 和表 2。

反应后的汽油夹带的尾气和碱液,在汽油沉降罐中沉降分离,分离出来的尾气经尾气分液罐和尾气水封罐后送至催化烟囱高空排放;汽油经汽油成品泵(P4301A/B),进入汽油砂滤塔进一步分离出废碱、水分等杂质后加入高效抗氧防胶剂,最后作为成品送出装置。

表 1 脱硫醇单元改造后工艺操作参数

项目	数据
原料汽油流量/(t·h ⁻¹)	30~50
空气流量/(m ³ ·h ⁻¹)	50~60
反应器操作压力(G) MPa	0.53~0.58
反应器操作温度/℃	40~43
进料空速/h ⁻¹	1.36
脱硫剂 HY-1 注入量/(μg·g ⁻¹)	100

3 生产运行情况、问题分析与解决措施

3.1 改造后生产运行情况

大庆炼化分公司 1.0 Mt/a 催化裂化装置实施汽油无碱脱臭 II 型工艺改造后,生产运行平稳,

表 2 汽油产品质量分析数据

项目	2006-11-28		2006-11-29	
	脱硫前	脱硫后	脱硫前	脱硫后
H ₂ S 含量/(μg·g ⁻¹)	4	0	6	0
硫醇含量/(μg·g ⁻¹)	22	4	28	5
博士试验		合格		合格
水溶性酸碱		无		无
铜片腐蚀/级		1		1
诱导期/min		769		780

从表 2 中可以看出,无碱脱臭 II 型工艺对催

化裂化汽油中的硫醇含量均小于 $10 \mu\text{g/g}$ 以下, 脱除率平均达到 81.98%, 汽油诱导期均在 700 min 以上, 有效地保证了产品质量。

3.2 问题分析及解决措施

(1) 开工及检修期间博士试验不合格

改造后开工初期, 由于没有排净汽油脱硫化氢和脱硫醇固定床反应器顶部用来保护床层的氮气, 结果汽油博士试验不合格; 2007 年检修期间, 脱硫化氢和脱硫醇固定床反应器都没有更换催化剂, 用氮气将油压空后充压保护, 10 月开工后, 再次出现了博士试验不合格的现象。经过分析发现, 造成这种情况的主要原因是汽油脱硫化氢和脱硫醇固定床反应器均为上进下出式结构, 顶部必然存有氮气, 使汽油和床层不能充分接触, 影响脱硫醇效果。针对这一情况, 采取了开工初期在汽油脱硫化氢和脱硫醇固定床反应器顶部将氮气排净的措施, 博士试验不合格问题得到解决。

(2) 汽油脱硫醇固定床下部脱液不正常

脱臭系统改造后, 汽油脱硫醇固定床下部脱液罐基本没有废液, 2007 年检修开工后, 脱液罐也基本没有废液, 但脱硫醇固定床反应器却多次出现了床层压降升高的现象。向 2 个反应器补充少量 5% 的 NaOH 稀溶液后, 脱硫醇固定床反应器底部沉降罐仍没有液位, 但发现成品汽油颜色变深, 且汽油博士试验不合格。经过分析发现, 造成这种现象的主要原因包括: ①汽油处理量过大, 达到了 55 t/h, 在固定床反应器内线速升高, 停留时间变短 (设计停留时间 52 min, 实际停留时间 44 min), 部分活化剂、反应氧化胶质及洗涤床层的稀碱液不能及时沉降到反应器底部, 而是从反应器带出; ②反应生成的氧化胶质和部分碱液混合形成的粘状物, 堵塞反应器底部瓷球间的空隙, 造成氧化胶质、活化剂和碱液流不下来, 最终被汽油带出。采取的主要措施: ①降低处理量, 保证汽油处理不能超过 50 t/h, 多余的汽油送往另外一套汽油精制装置; ②将汽油进精制系统的温度由 38°C 提高到 43°C , 使汽油反应器内的反应氧化胶质更易流动; ③适当增加活化剂用量, 充分发挥洗涤作用; ④当反应器底部出现堵塞时, 用蒸汽从外部加热反应器底部, 使氧化胶质受热流动下来; ⑤加大反应器底部和砂滤塔底部的脱液频次。通过具有针对性的采取上述措施后, 脱液不正常问题得到解决, 博士试验合格。

(3) 汽油脱硫醇固定床反应器偏流

汽油脱硫醇固定床反应器投用后, 在 2008 年 1 月汽油博士试验曾出现连续不合格, 在 2 个反应器出口采样分析, 发现博士试验一个合格, 一个不合格; 由此可以判断, 2 个并联固定床反应器随着运行时间增加, 床层堵塞可能存在偏流现象。针对这一情况, 采取一系列措施: ①向博士试验不合格的反应器床层, 补充浓度 5% 的 NaOH 溶液 2 t 洗涤床层; ②降低处理量, 保证汽油处理不超过 50 t/h; ③2008 年检修期间, 在汽油脱硫醇固定床反应器入口管线上增加了孔板流量指示, 保证了汽油进 2 个并联固定床反应器的流量均匀。通过采取上述措施问题得到解决, 博士试验合格。

4 改造后效益分析

大庆炼化公司 1.0 Mt/a 催化裂化装置汽油脱臭系统改造为无碱脱臭 II 型工艺后, 固定床反应器不再需要切换再生和碱液循环等, 降低了成本, 同时减少了废碱液的排放量。改造后经济效益计算如下:

①每年消耗浓度为 30% 的 NaOH 由 48 t 降低到 2 t 以 720 元/t 计, 可节约成本 33 120 元;

②每年废碱渣产生量由 156 t 降低到 14 t 每年可节约处理费用 426 000 元;

③不再使用磺化酞菁钴, 每年节约成本费用: $300 \text{ kg} \times 512.82 \text{ 元/kg} = 153\,846 \text{ 元}$;

④固定床不再使用蒸汽再生, 每年节约蒸汽费用 953 856 元;

⑤碱液循环泵 P4304 停运, 每年可节约电费 7 024.32 元;

⑥每年使用汽油脱硫化氢助剂 TM-1 45.9 t 增加成本费用 700 434 元;

⑦每年脱硫醇助剂 HY-1 加入量由原来的 41.2 t 增加到 45 t 增加成本费用 29 914.5 元。

合计 1 a 共节省费用 843 497.82 元, 改造后运行成本大大降低, 效果明显。

5 优化建议

汽油无碱脱臭 II 型工艺表现出其具有操作弹性大和产品质量稳定的特点, 但改造后汽油脱硫醇固定床压降升高。因此, 为提高碱洗固定床效果, 可以将碱洗线与固定床顶部汽油分布器进行连接, 这样可以保证碱液在脱硫醇的床层内均匀

下落,充分洗涤床层(如图 2所示)。汽油脱硫醇反应器下部容易出现脱液不正常,造成产品质量不合格,因此,建议改变脱硫醇反应器底部瓷球装填方案,从下往上采用“空腔—格栅—瓷球—催

化剂—瓷球”的装填方案,这样可以解决胶质堵塞反应器底部的问题。另外,为方便排废液,在固定床底部和砂滤塔底部,还应设置专门去废碱渣罐的废碱线。

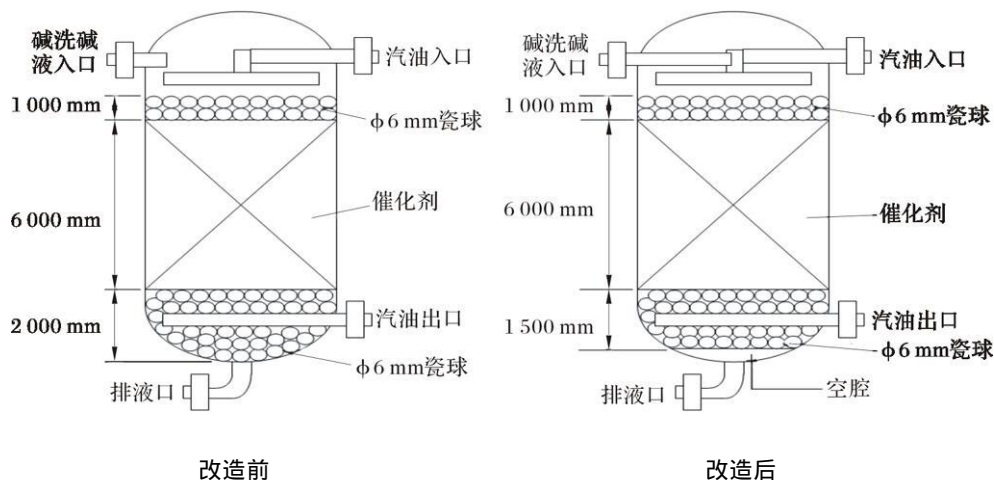


图 2 汽油脱硫醇反应器结构示意图

6 结论

(1) 1.0M t/a催化裂化装置配套的汽油无碱脱臭装置经过 4 a的运行证明,该工艺具有操作弹性大、产品质量稳定的特点,装置处理量在 30 ~ 50 t/h 能保证产品质量合格。

(2) 催化剂使用周期长(2 a以上),整个过程基本不排污。

(3) 为节约投资,无碱脱臭Ⅱ型工艺可以在无碱脱臭Ⅰ型工艺基础上进行改造,改造后除环保效益显著以外,还有一定的经济效益。

(4) 为保证碱液在固定床反应器中均匀分布,应在反应器内增加碱液分布器;脱硫醇反应器底部应设置适当的沉降空间,不能用瓷球填满,防止反应产生的胶质及碱液的混合物堵塞排污口而影响汽油的质量。

参考文献

- [1] 穆海涛,孙振光. RHT系列渣油加氢催化剂在胜利炼油厂 VRDS装置上的工业应用. 齐鲁石油化工, 2006 34(2): 119-124.
- [2] 殷树青,郑汉忠. 清洁汽油生产技术进展. 齐鲁石油化工, 2003 33(12): 1-6.
- [3] 许友好,刘宪龙,龚剑洪,等. MIP系列技术降低汽油硫含量的先进性及理论分析. 石油炼制与化工, 2007 38(11): 15-19.
- [4] 崔守业,许友好,程从礼,等. MIP技术的工业应用及其发展. 齐鲁石油化工, 2010 38(3): 173-177.
- [5] 李明丰,习远兵,潘光成,等. 催化裂化汽油选择性加氢脱硫工艺流程选择. 石油炼制与化工, 2010 41(5): 1-6.
- [6] 柯明,范志明,主根才,等. 催化裂化汽油无苛性碱脱臭. 石油炼制与化工, 1995 26(9): 7-10.

APPLICATION OF TYPEⅡ CAUSTIC- FREE SWEETING TECHNOLOGY FOR FCC GASOLINE IN FCCU

Yin Quan

(Daqing Refining & Petrochemical Branch Co., CNPC, Daqing, Heilongjiang 163411)

Abstract This article introduced the industrial application of typeⅡ caustic- free sweetening technology for FCC gasoline in 1.0M t/a FCCU of Daqing Refining & Petrochemical Branch Co. CNPC, analyzed the operating problems and put forward some optimization advice.

Key words caustic- free sweetening technology, gasoline, fixed bed, refining