

FCC 汽油脱硫工艺及发展趋势研究

蒋柳宁 (中海油惠州石化运行五部, 广东 惠州 516086)

摘要: 随着环保意识越来越强, 使得人们对汽油硫含量的排放要求越来越高, 所以必须运用高超的工艺减少催化裂化汽油的硫含量。为此, 本文就对 FCC 汽油脱硫工艺展开了详细的研究, 希望给脱硫技术未来发展带来积极地作用。

关键词: 催化裂化汽油; 脱硫工艺; 发展趋势

0 引言

由于原油硫含量不断增大、汽油硫含量要求逐渐提高, 使得汽油脱硫变得十分重要。通常汽油里会含有大量的硫化物, 当燃烧以后就会生成硫氧化物 SO_x , 不仅会严重影响 NO_x 、 CO 、 CH 的转化, 而且还会产生酸雨, 给环境带来严重的损害, 所以环保法规便逐渐完善, 汽油脱硫工艺便逐渐改善。

1 汽油硫含量的要求

由于世界对环保越来越重视, 使得汽油硫含量指标也越来越严格和规范, 因此我国对汽油硫含量的标准也更加严格和规范。我国在 2009 年 12 月 31 日时, 便全面要求汽油质量达到国Ⅲ标准。一般情况下, 车用汽油主要由 FCC 汽油、重整汽油、烷基化汽油、异构化汽油以及直馏汽油组成, 不同的汽油其组成比例均不同, 但 FCC 汽油所占的比例都非常大。因为 FCC 汽油中含有大量的硫, 所以必须对 FCC 汽油进行脱硫处理, 以使汽油硫含量达标。

2 FCC 汽油硫化物含量

通常 FCC 汽油中会含有大量的硫化物, 主要为: 硫醇类、硫醚类、二硫化物、四氢噻吩类、噻吩类和苯并噻吩类等等, 其中含量较大的是噻吩类与苯并噻吩类, 它们会占到总量的 80% 左右, 由于这两类硫化物的结构非常稳定, 所以很难脱去, 这便导致了 FCC 汽油脱硫效果不佳, 进而污染环境。

3 国外 FCC 汽油脱硫主要工艺

3.1 加氢脱硫工艺

虽然加氢脱硫工艺能够脱除大量的硫化物, 但其会增大汽油中的高辛烷值组分, 使烯烃加氢饱和, 进而导致辛烷值减少, 所以研发脱硫强、对辛烷值影响小的加氢脱硫工艺非常重要, 需要结合选择性加氢脱硫工艺以及加氢脱硫辛烷值恢复工艺使用。

3.2 吸附脱硫工艺

吸附脱硫工艺采用的是吸附原理, 常用的吸附剂有: 氧化物、分子筛和活性炭等等, 经过络合、化学等一系列作用以后将汽油中的硫化物进行脱除。按照吸附原理的不同, 可将其分成三类, 即物理吸附类、反应吸附类以及选择性吸附类。

首先, IRVAD 工艺。其是典型的物理吸附, 其应用的是多级流化床吸附形式, 借助硫原子极性, 将氧化铝作为固体吸附剂, 把硫和其他一些杂原子化合物从烃类中脱除, 其不仅成本小, 而且脱硫率非常高, 能够脱除 90% 的硫。不过此技术的吸附性不强, 吸附量较少, 同时所脱去

的硫, 还是硫化物的状态, 要想排放还要再处理, 由于上述各种问题影响, 使得 IRVAD 工艺的应用非常少, 根本满足不了环保需求。其次, SZorb 工艺。其和加氢工艺不同, 其能够有选择的去除硫化物, 而不是转换硫化物, 此工艺能把高硫 FCC 汽油转变成低硫 FCC 汽油, 因此该工艺又被称作清洁燃料生产工艺, 在临氢状态下, 运用特殊的吸附剂吸收硫化物里的硫原子。在此过程中硫化物烃结构会被释放, 进而达到脱硫效果, 在其反应过程当中不会形成 H_2S , 所以就防止了 H_2S 和烯烃反应产生硫醇。该工艺的各项反应情况应是: 反应温度为 $343^\circ\text{C} \sim 413^\circ\text{C}$; 反应压力为 $2.5 \sim 2.9\text{MPa}$; 重时空速为 $4 \sim 10\text{h}^{-1}$ 。此技术不仅不消耗辛烷值, 而且氢耗和能耗极少, 所以我国的石油化工股份有限公司已经买断了该工艺在全球的知识产权, 并把此技术用作提升汽油质量的主要工艺。

3.3 FCC 汽油脱硫其他工艺

首先, CDHydro/CDHDS 工艺。其属于其他 FCC 汽油脱硫的主要工艺, 其采用的是加氢脱硫反应以及催化蒸馏工艺, 在塔器当中运用二段法催化蒸馏, 以有效去除 FCC 汽油中的硫, 其脱硫率高达 99.5%, 不仅收率强, 而且对辛烷值的损耗非常小, 能够有效用于处理 LCN、中间馏分以及 HCN。据调查发现, 应用 CDHydro/CDHDS 工艺处理 FCC 汽油, 其装置的生产能力可达 40Mt/a 。其次, 噻吩硫烯烃烷基化汽油脱硫工艺。此工艺主要是把噻吩类硫化物沸点变得更高, 以使其更容易脱离汽油馏分, 此工艺不仅能有效催化裂化汽油里的硫, 使其降至 $10\mu\text{g/g}$, 而且还会不会消耗过多的氢气以及辛烷值。如果将此工艺与精制过程相结合, 则可去除汽油中 99.5% 的硫。最后, S-Brane 工艺。其属于膜分离脱硫类, 当汽油经过聚合物膜时, 汽油中的一些硫分子和烃分子就会溶解于膜中, 此时膜外会形成真空状, 以让含硫烃类通过膜壁渗透变为富硫汽油, 此馏分通过加工之后, 就能调入到成品汽油当中, 80% 的低硫汽油都可直接调入成品汽油当中形成超低汽油。通常此工艺的温度以及压力都要比其他的工艺低很多。虽然此工艺能够加工中间馏分以及轻馏分石脑油, 但是在处理硫含量 $30\mu\text{g/g}$ 以下的汽油时, 其收率比较小。

4 国内 FCC 汽油脱硫工艺

4.1 非临氢吸附脱硫工艺

此工艺主要使用的是相应的 LADS-A 脱硫吸附剂以及 LADS-D 再生脱附剂, 其不仅工艺简单, 而且条件适宜, 脱硫效果又强。不过其也具有一些缺点, 如加工受限、在脱硫的同时还会导致辛烷值降低, 因此为防 (下转第 8 页)

航天	用量大, 连续性要求高	外部运输, 现场水电解制氢、甲醇制氢	储存要求较高, 液氢储存
电厂	用量小, 间断性需求	外部运输, 现场水电解制氢、甲醇制氢	储存要求一般, 气态储存即可

3.2 储氢形式多样, 技术水平不断提高

高压气瓶	低温液态	有机液态载体	金属材料
技术成熟; 国外: 70MPa; 我国: 35MPa; 目前采用第三代全复合纤维缠绕储氢容器; 未来高压碳纤维复合材料储氢容器	发展较快; 国外: 法液空、日本川崎重工、千代田等; 国内: 航天 101 所、中科富海公司; 关键设备: 透平膨胀机、液氢调节阀等国产化水平低	产业示范阶段; 国外: 日本千代田以甲苯为介质, 储氢量 6.23wt%, 理论脱氢焓占储氢热值的 27.7%; 国内: 武汉氢阳以多种物质混合组成的有机液体为介质, 储氢量 5.27wt%, 理论脱氢焓占储氢热值的 25.3%	产业化前期; 国内外重点关注; 镁基固态储氢材料

3.3 运氢方式多样, 随需求优化升级

	高压气氢	液氢	材料储氢
公路	长管拖车	槽罐车	容器
铁路		槽罐 / 罐式集装箱	容器
管道	中低压氢气		
轮船		槽罐	容器

3.4 氢能储运环节具备成本降低空间

公路运输: 时速低、路桥费高; 长管拖车载氢容量 420kg, 100~200 公里运费 9~12 元 /kg; 液氢槽罐载氢容量 4000kg, 300~500 公里运费 14~15 元 /kg。

铁路运输: 时速快, 按整车计价; 液氢新一代集装箱载氢容量 8400kg; 100~1000 公里运费 13~15 元 /kg。

管道运输: 规模经济和较高负荷时 1000 公里运费可在 6 元 /kg 以下。

3.5 氢能储运发展的不同行业和区域特点

①氢能产业导入期, 短距离可采用长管拖车; 研发大容量高压复合长管集装箱, 提高单次运氢量;

②铁路运液氢已在航天领域积累了成熟经验, 可推向民用领域, 适时推进使用液氢新一代集装箱, 发展铁路运氢;

③中长距离管道输氢技术成熟, 并有跨市区、乡镇, 穿越铁路、高速公路、省道和河流的经验。氢能用量达到规模后, 适时布局氢气管道;

④氢气与天然气混输在我国还需针对天然气管线情况开展“一线一策”研究;

⑤优化储运形式, 提高单次运氢量, 氢能储运环节具有较大降本空间。

(上接第 6 页) 止加氢的时候影响辛烷值, 便应用了催化汽油加氢异构脱硫降烯烃工艺以及催化裂化汽油选择性加氢脱硫工艺。

4.2 RIDOS 工艺

此工艺采用的是催化裂化分段处理技术, 对于轻组分来说, 其应用的是进碱抽提脱硫醇; 对于重组分来说, 其应用的是加氢脱硫脱氮、降烯烃、辛烷值恢复。我国所用的是 90wt/a 汽油加氢装置, 此装置能把汽油中的硫含量从 500 μ g/g 降至 150 μ g/g。

4.3 OCT-M 工艺

此工艺可先把 FCC 汽油分馏成 LCN 和 HCN, 然后借助 FGH-20/FGH-11 双催化剂对 HCN 进行加氢脱硫, 最后和 LCN 相混合, 以脱硫醇, 其既能实现良好的脱硫效果, 又能充分防止辛烷损失, 可见效果非常良好。经过调查能够发现, 对 MIP 汽油应用 OCT-M 工艺处理之后, 其硫含量会从 417~442 μ g/g 降至 24~53 μ g/g; RON 会消耗 0.7~1.8 个单位。

4.4 FRS 工艺

其是在 OCT-M 工艺之后研发出来的, 属于第二代选择性加氢脱硫技术, 其应用的是专利技术以及 FGH-21/FGH-31 组合加氢脱硫催化剂, 主要用于处理全馏分 FCC 汽油, 其不仅工艺简单, 而且不用原料预分馏, 此工艺能将高硫 FCC 汽油的硫含量降至 10 μ g/g 以下, 这就非常符合我国的硫含量标准。我国某石化企业就引用了 SZorb 工艺催化汽油吸附分离设备, 将硫含量降至 10 μ g/g, 得到了低硫清洁汽油, 可见 SZorb 工艺设备非常的良好, 能够长

期稳定运行, 于是我国很多石化企业都引用了 SZORB 装置, 并取得了良好的成效。

5 总结

通过上述内容可知: 随着环境不断恶化, 世界环境保护法越来越严格, 保护环境就变得越来越重要, 对于汽油领域来说, 生产超低硫汽油就变得非常关键和重要。虽然有很多问题需要解决, 有很多困难需要克服, 但是我国石油企业应始终重视汽油质量, 将提高汽油质量作为主要工作内容。另外, 在处理 FCC 汽油硫含量以及烯烃含量的时候, 还应重视辛烷值, 不能影响辛烷值。目前汽油脱硫工艺仍然存在着很多的缺点, 需要进一步的完善与改进, 所以应不断地研发出高效的催化剂以及先进的反应器。

参考文献:

- [1] 杨永坛, 杨海鹰, 宗宝宁, 等. 催化裂化汽油中硫化物的气相色谱-原子发射光谱分析方法及应用 [J]. 分析化学, 2003, 31(10): 1153-1158.
- [2] 李明丰, 夏国富, 褚阳, 等. FCC 汽油选择性加氢脱硫催化剂 RSDS-1 的开发 [J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(7): 4-7.
- [3] 朱渝, 王一冠, 等. 催化裂化汽油选择性加氢脱硫技术 (RSDS) 工业应用试验 [J]. 石油炼制与化工, 2005, 36(12): 6-10.
- [4] 赵乐平, 周勇, 段为宇, 等. OCT-M 催化裂化汽油选择性加氢脱硫技术 [J]. 炼油技术与工程, 2004, 34(2): 6-8.
- [5] 周庆水, 郝振岐, 等. OCT-MFCC 汽油深度加氢脱硫技术的研究及工业应用 [J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(9): 28-31.