文章编号: 1006-5539(2004)04-0032-05

M ERICHEM 纤维膜技术在催化汽油 精制中的应用

罗万明,李 达,田金光,任彩玲,韩 磊,刘洪波,狄延琴 (延炼实业集团公司,陕西洛川 727406)

摘 要: 为降低汽油中硫醇含量,以满足国家汽油新标准要求,延炼实业集团公司通过对无碱脱臭-II型和 MERICAT SM 工艺的论证比较,选择了 MERICAT SM 纤维膜技术作为催化汽油精制的工艺路线。MERICAT SM 纤维膜技术在延炼实业集团公司 0.4 Mt/a 催化装置应用 后,结果表明,MERICAT SM 纤维膜技术工艺简单,操作简便、脱硫醇效果明显,产品质量稳定,运行成本低,投资经济,尤其适宜在原装置上进行改造。

关键词: 脱臭; 硫醇; 无碱-Ⅱ; 纤维膜; 应用中图分类号: TE624. 55; TE626. 21; TQ340. 1

文献标识码:B

0 前言

中国质量技术监督局 1999 年颁布了新的车用无铅汽油国家标准,即 GB 17930-1999,该标准中规定,汽油中硫醇含量不大于 10 $\mu_{\rm g/g}$ 或者博士试验通过^[1]。延炼实业集团公司 0.4 M t/a 催化裂化装置由于原有的汽油碱洗工艺已不能有效脱除硫醇,导致博士试验时有通不过现象发生,不仅给产品的销售带来一定的困难,而且对汽油的腐蚀性、安定性以及环境保护都产生一定的影响。为此,延炼实业集团公司在调研考察的基础上于 2002 年 10 月开始对汽油碱洗系统进行了改造,在 0.4 M t/a 催化装置上应用了 M ERICATSM 纤维膜技术。系统投用后,效果明显,汽油硫醇含量全部达到产品质量要求,汽油博士试验全部通过。

1 工艺路线的选择

1.1 无碱脱臭— II 型工艺

1990 年石油大学在原无碱脱臭— I 型工艺的基础上开发出了无碱脱臭— II 型工艺及配套使用的

催化剂和助剂,得到广泛应用。该工艺具有脱臭博士试验合格率高、开工率较高、催化剂和助剂对原料适应性较强等特点。

1.2 MERICATSM 丁芝

MERICATSM工艺是由美国 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 膜接触器脱除碳氢化合物中杂质的专利技术,它能 极大地提高传质和反应效率,有效提高石油烃的脱 硫率。

1.3 两种工艺的比较

针对无碱脱臭-II型工艺和 MERICATSM工艺系统,结合延炼实业集团公司的实际情况,对两种工艺进行了比较,见表 1,流程图见图 1、图 2。

通过比较,延炼实业集团公司认为MERICATSM技术在原装置上改造,技术上可行,施工周期短,节省投资,节约占地,操作简单,处理弹性大,具有良好的经济效益和社会效益,决定在0.4 Mt/a催化装置上应用 MERICATSM工艺改造原来的汽油碱洗系统。

收稿日期: 2003-08-28; 修回日期: 2003-12-18

作者简介: 罗万明(1967-), 男, 陕西富县人, 高级工程师, 硕士, 长期从事石油炼制的技术应用、设计、规划和炼油技术的管理工作。 电话: (0911)3811647。 (C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 MERICAT SM 纤维膜工艺与无碱脱臭-II 型工艺的比较[2]

项 目	MERICAT SM 工艺	国内无碱脱臭╴Ⅱ型
工艺流程的复杂性	流程简单、不需预碱洗	流程较复杂、需预碱洗、还要注活化剂
主要设备	设备小、数量少,主要大设备是1台装有纤维膜接触器柱子的碱沉降分离罐。在旧装置上改造只需增加6台小型精细过滤器,其它辅助系统可尽量利用原有的设备	设备大、数量多,主要的大设备至少3台;预碱洗罐和2台反应器,还有其它小型设备及配套设施,大小设备共计约20台
操作情况	控制回路少、操作简单	控制回路多、操作较复杂
钢材用量	在原有设备上改造,用料较少	新建设备用料较多,共计耗钢材约400 t
占有土地	在原装置上改造无需易地建设, 省去了设备及 控制室等占地	新建 1 套装置需要增加占地 1 054 m ²
投资情况	1 套 0. 4 M ½ a 催化汽油精制装置投资约 65 万 美元	新建 1 套 0. 7 M t/ a 汽油精制装置投资约 1 400 万元。
耗碱量情况	无预碱洗,由于纤维膜接触器,传质效率高,耗碱量少,因此排出的碱渣量少,比纯碱洗工艺耗碱量少约2/3	有预碱洗, 耗碱量比纤维膜接触工艺稍多, 排出的碱渣也较多

工艺流程比较:

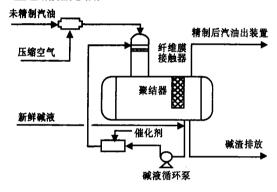


图 1 采用 M E R I C A T SM 工艺 改造后的流程图

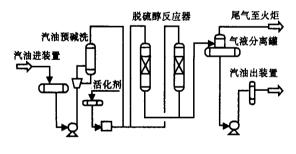


图 2 无碱脱臭- II 型工艺原则流程图

2 MERICATSM工艺原理

MERICATSM 技术与无碱脱臭-II型工艺在化学原理上是相同的,即硫醇在碱溶液里被催化氧化为二硫化物,空气是氧化介质。不同之处在于提供的反应场所不同,无碱脱臭-II型工艺是在载有磺化酞青钴活性炭反应器中完成的,而 MERICATSM 则提供了高效传质的纤维膜反应器。

2.1 纤维膜技术的基本原理[3]

采用碱性溶液洗涤和抽提石油制品中酸性杂质是石油加工企业通常采用的工艺手段。其传质过程的速率 M 由下列三项因素决定:

 $M = K \times A \times \Delta C$

式中 K ——两相之间特定的传质系数;

 $A \longrightarrow$ 两相接触的有效面积;

 ΔC — 两相间浓度差推动力。

在工业装置中,提高两相接触有效面积是提高传质效率的最有效手段。以前普遍采用消耗动能进行混合和搅拌的办法,将两相间打成细小液滴,增加两相接触面积,促进反应的速度。但反应过程完成后,油碱两相混在一起又很难将其分开,不仅需要很长的分离时间和沉降分离设备,也很容易出现油碱夹带和乳化现象。

MERICHEM 公司的纤维膜接触器是一个桶形装置,内部装有无数极细的金属纤维。当石油烃和碱液从接触器顶部流入时,由于毛吸作用和表面张力的不同,碱液首先在金属纤维的表面形成很薄的液膜,使碱相的表面得以极大的扩展。油碱两相间流动时摩擦力会将液膜拉扯得非常薄,反应是在流动中两相间的平面膜上接触和完成的,为两相反应提供了最大的接触面积,由于油碱两相在金属丝表面不断流动,金属丝上的碱液也得以不断更新,使酸碱液始终保持较高的浓度推动力(ΔC),因此纤维膜接触器是一种效率非常高的反应传质设备。由于整个反应过程油碱两相始终保持分散,反应后碱相沿金属丝直流到罐底,油碱两相可以迅速彻底地分离,

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing 有包含. Aff Mynds Peser 1987 Aff Mynd

从根本上避免了乳化和夹带现象的出现。

2.2 MERICATSM系统的特点

- a)工艺简单,催化汽油脱硫化氢、预碱洗、硫醇转化和再生全过程在一个罐中完成。
- $_{\rm b}$)极大地提高反应和转化效率。汽油中硫化氢可基本全部脱出,硫醇可从 $_{\rm 400}~\mu_{\rm g/g}$ 降到 $_{\rm 10}~\mu_{\rm g/g}$ 以下,同时保证铜片腐蚀和博士试验合格。
- c)可在现有装置上简单改造而成,节省投资和 占地。将来经进一步改造就可达到扩能的目的。
- d)装置操作弹性大,通常可在设计负荷的 20 % ~120%范围内正常操作,在进料流量和含硫变化较大情况下仍可保证稳定的处理结果。
- e)完全避免乳化和油碱夹带的出现,油中碱含量可保证在 $1 \mu_{g/g}$ 以下。对于避免因夹带而产生的油碱损失有着十分突出的经济性。
- f)采用进口高效低廉催化剂,不仅提高转化效率,对大分子和带支链的硫醇有同样的转化效果,并可将碱液再生。其中转化硫醇消耗的碱可全部再生,转化硫化氢消耗的碱可半数再生。降低碱耗和操作费用。
- g)核心设备经久耐用,早期安装的纤维膜接触器连续使用 20 a 以上, 预期可使用 50 a。
- h)系统可提供全年 100%开工率,不需停工检修。

3 MERICATSM纤维膜技术工业应用

2002 年 10 月, 延炼实业集团公司在 0.4 M t/a 催化裂化装置检修期间, 利用 MERICHEM 公司纤维膜技术对原汽油碱洗部分进行了改造。在本次改造中, 对 0.4 M t/a 催化装置原来的碱洗罐进行了更换, 去掉了原汽油和碱液混合器, 对部分工艺管线进行了必要的整改, 保留了原来的配碱罐和碱液循环泵。改造后的精制系统于 11 月 9 日正式投用。

3.1 工艺流程

未精制汽油经一组并联 300 μ m 蓝式粗滤器的一侧过滤后进入空气分布器,与经空气过滤器过滤后的压缩空气充分混合后,进入接触器的入口,然后与循环碱液接触,混合后的碱相和油相向下流经填充了纤维的接触面, H₂S 和硫醇从油相中萃取出来

在碱相中氧化,当碱和汽油离开接触器时,密度大的碱相沿金属纤维流动,向下延伸到罐底部,然后扩散到碱液层中,再循环使用;密度小的油相脱离纤维束,经凝聚过滤器底垫进一步脱除碱液后从接触器的另一端流出,到达产品罐,见图1。

3.2 催化剂的物化性质

外观为深蓝色液体, 无气味, pH 为 $5.5 \sim 7.5$, 沸点为 100 °C, 冰点为 6.5 °C, 相对密度为($H_2O=1$) $1.07 \sim 1.17$, 可溶于水, 水溶液不燃, 不爆炸, 非氧化性, 对眼睛和皮肤有轻微刺激作用。

3.3 设计和实际操作数据设计和实际操作数据。见表 2。

3.4 运行分析

3.4.1 原料性质

延炼实业集团公司目前加工原油属延安混合原油,含硫量较低,其中常压渣油硫含量为0.091~8%,所以汽油中硫醇含量也相应较低,一般在11~30 $\mu_{\rm g/g}$ 之间。但随着原油的重质化发展,硫含量也逐年呈上升趋势。

3.4.2 操作压力

碱洗系统的压力因汽油在进料前通过了稳定塔底液位控制阀,并且碱洗罐后无压控阀,所以系统压力较低,但仍在接触器许可范围内(高于 0.14 MPa)。为了保证空气在汽油中有足够的溶解度,在可能的情况下,应适当提高操作压力,避免压力大幅度波动。

3.4.3 操作温度

操作温度目前较低,为 $23 \sim 28$ $^{\circ}$ 。 适宜的温度 应该在 40 $^{\circ}$,提高温度会促进脱硫效果,但会降低 碱萃取效率;降低温度会促进萃取,但又降低脱硫效果。

3.4.4 注空气

根据设计要求,空气的注入量与参与反应的硫醇总量成正比。为充分脱臭,注风量应是化学计算量的 1.3 倍。所以适宜的注风量还要在实际操作中根据硫醇脱除率进一步调整,目前控制在 8 m³/h。

3.4.5 催化剂

本系统使用的催化剂是 MERICHEM 公司为 :MERICATSM 工艺提供的专用催化剂 ARI-100EXL₂。 其有效成分为钴酞青硫酸盐。由于系统在运行过程中,超过一定的时间催化剂就会钝化,并且其中一部分会丧失在烃产品中,所以定期给系统加入催化剂,

以保证催化剂适宜的浓度。在实际操作中, 因目前 汽油中硫醇含量较低, 所以催化剂的加注量很小就 可以满足精制要求。

表 2	设计和实际操作数据的对比

项 目	设计数据	开工初期指标	实际操作数据
催化汽油进料量/ t ° h ⁻¹	46. 0	~ 20. 0	22
注风量/ m ³ ° h ⁻¹	11.97	6. 0 ± 2	8.0
碱循环量/ m³° h ¹	12.6	6.0 ~ 8.0	15
碱液界位/ mm	300	300	400
催化剂型号	A RI-100EX L	ARI-100EXL	A RI-100EX L
催化剂浓度/µg°g ⁻¹	₹200	~ 200	~ 200
催化剂加入量/kg°d ⁻¹	0.22	0.11	0. 044
新鲜碱液浓度(w)/(%)	5. 5~ 14. 3	10.0 \pm 2.0	10.0
精制前汽油硫醇含量/µg°g ⁻¹	150	总硫 30~70	11~30
精制后汽油硫醇含量/µg°g	≤10	≤10	≤10
精制后汽油博士试验	合格	合格	合格
精制前汽油含水量(4)/(%)	微量	-	-
碱洗罐压力/MPa	0.6~0.8	0.4~0.5	0. 2~0.53
接触器压降/kPa	≯70	≯70	≯70
废碱液浓度(w)/(%)	5.3	5. 3±1	3~5
新鲜碱置换频次/d(批次)	11	~11	13
碱置换量/ m³(次)	1.77	1.77	1.77
汽油进料温度/ ℃	40~50	40 ~ 50	23 ~ 28
汽油压力/ M Pa	0.6~0.8	0.4~0.6	0.3~0.5
碱液压力/ MPa	8.7	0.7~0.8	1.2~1.3
空气压力/MPa	0.8~0.9	0.7~0.8	0.2~0.5

3.4.6 碱浓度及碱循环率

这两个参数根据系统处理性能和产品硫醇含量进行调整,目的是要确保反应的效率,遵循的原则是,在彻底脱除硫醇的同时,还要避免出现碱液夹带和碳酸钠等各种盐沉淀现象。设计碱液循环速度是12.6 m³/h,但在实际操作中控制为 15 m³/h,因为目前催化剂加注量低,提高适宜的碱液循环量是必要的。

3.4.7 过滤器的堵塞

MERICATSM工艺对各介质的纯净度要求很高,为每一种介质设计了精密的过滤器。如汽油过滤器精度为 300 μm,碱液过滤器精度为 150 μm,风过滤器精度为 5 μm。所以在开工之前,对系统要进行仔细的吹扫和冲洗。在开工初期以及正常运行期间,过滤器都会出现堵塞的现象,尤其是在开工初期较为频繁,解决的办法就是及时吹扫、清除,或者更换滤芯,以免滤芯失效。

4 运行效果

4.1 产品质量分析 汽油质量, 见表 3。

表 3 汽油质量

项 目	设计值	实际值
密度(15°C)/g°cm ⁻³	0. 730	0. 726
馏程/ ℃		
初馏点	40	40
10%	57	61
50%	101	98
90%	165	166
干点	191	190
精制前汽油硫醇含量 $/\mu_{ m g^{\circ}g}^{-1}$	150	16. 22
精制后汽油硫醇含量 $/\mu_{ m g^{\circ}g}^{-1}$	€10	4. 05
精制后汽油博士 试验	阴性	阴性
铜片腐蚀	一级	一级
胶质/ mg°(100 ml) ⁻¹		4. 1
蒸气压/ kPa		60

由表 3 可见,通过该精制系统的处理,汽油硫醇含量降到了指标以下,成品汽油博士试验完全通过(阴性),产品质量能满足汽油出厂的要求。

4.2 经济效益和社会效益

根据延炼实业集团公司两套催化装置汽油精制系统目前的运行水平,对其各项物耗计算见表 4。

表 4 运行费用核算表

项目	单价	单耗 /(每吨汽油)	费用 / 元°t ⁻¹
<u></u> 纯碱	1 500 元/ t	72 2 g/ t	0.11
催化剂用量	1 000 元/kg	0.083 g/t	0.08
压缩空气	0. 22 元/ Nm ³	$0.36 \text{ Nm}^3/\text{t}$	0.08
电耗/ kw°t ⁻¹ 原料汽油	0.40 元/kw°h	0.82 kw°h/t	0.33
维修费用			0.10
总计			0.70

由表 4 可见,M ERICAT T 艺脱除催化汽油中的硫醇,其处理成本每吨汽油仅需 0.70 元,与无碱脱臭-II型的加工成本 1.8 元/t 相比,降低 1.10 元/t,如果按延炼实业集团公司全年生产催化汽油 55×10^4 t 计算,仅运行成本每年就可节约近 60.5 万元。同时因采用 MERICAT T 工艺使装置碱液消耗量下降,碱渣排放量大为减少,这对环境的保护和 改善也有着积极的意义。

5 结束语

MERICATSM纤维膜技术通过在延炼实业集团公司两套催化装置近一年的应用,以其高效的脱硫效果、较少的占地面积、简单的工艺流程和低廉的加工成本,在实际运行中占有明显的优势,主要体现在以下几方面:

- a) 工艺流程简单, 操作简便, 处理弹性大。
- b)脱硫醇效果明显, 经处理后的汽油, 硫醇含量均小于 10 /4 g/ g, 产品质量达到出厂要求。
- c)该技术节省投资,节约占地,施工周期短,每套装置的改造仅用8~10 d时间,尤其适宜在旧装置上改造。
- d)该系统运行成本低,处理每吨汽油仅需 0.70 元,具有良好的经济效益。
- e)该工艺使装置碱液消耗量大大降低,减少了碱渣排放量,对保护环境有利。

参考文献:

- [1] GB 17930-1999, 车用无铅汽油[S].-.
- [2] 蒋忠平, 吴嗣哲, 孟昭慷, 等. 延炼 70 万吨/ 年汽油精制 初步设计方案 ZJ. 北京: 中京工程设计软件技术有限 公司. 2001.
- [3] MERICHEM. Merichem chemicals & refiner & services lle, MERICATSM 技术手册[Z]. 北京: MERICHEM. 2002.

(上接第24页)

3 结语

随着材料科学和加工工艺的进步,防腐涂层技术将会越来越先进。由于涂层防腐性能往往与其造价成正比,根据工程质量要求选择技术经济性好的防腐层是目前普遍的选择。防腐层的选择原则上应根据管道沿线的人文、地理条件和工程的性质而定。然而,考虑到施工及维修的方便,也不宜在同一管道上采用多类型的防腐层。如在西气东输工程中,根据沿线不同地段的特点,和管道在国民经济中的重要性,从干线和支线全部采用三层 PE。最后需要明确的是,整体管道的防腐体系包括钢管的质量、防腐

层的选用、钢管表面的处理、防腐层与阴极保护系统的综合设计等环节,而单靠选择最好的防腐层并不一定能得到最好的防腐效果。

参考文献:

- [1] 胡宝芹, 于德梅. 聚氨酯沥青防腐涂料的发展概述[J]. 化工新型材料, 2003. 11-12. 16.
- [2] Roder W R. Coal tar enamel the protective pipeline coating of the past present and what's new[R]. Ottawa: NACE National Corrosion Conference, 2000.
- [3] Kehr J A. FBE pipeline and rebar corrosion coatings[R].
 Ottaw a; NA CE National Corrosion Conference 2000.
- [4] Wilmott M, Highams J, Ross R. Coating and thermal insulation of subsea or buried pipelines [J]. Journal of Protective Coatings & Linings(JCPL), 2000, 17(11): 47-54.

NATURAL GAS AND OIL

SELECTED ABSTRACTS

(QUARTERLY)

Vol. 22 No. 4(Total No. 198) Dec. 2004

OIL & GAS TREATING AND PROCESSING

Comparison Between the Experimental Units for Natural Gas Hydrate

Zhou Yue, Chen Baodong, Zhang Bin(College of Mechanical Engineering, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology,

Fushur Liaoning, 113001, China) NGO, 2004, 22(4):25-27

ABSTRACT: Natural gas hydrate is a kind of analogous ice "cage" crystal hydrate. The early research on the hydrate is mostly to resolve the jam problems in the pipelines and equipments in the oil and gas industry production. Following large numbers of finds in the sea and frozen earth zone natural gas hydrate as a new kind of potential energy sources has won wide attentions. Its practical applications have spread from the initial oil and matural gas industry to some domains such as the chemical industry, energy resources and environmental protection and so on. The experimental units are the bases to investigate hydrate and provide basic data for application of natural gas hydrate. Hydrate's experimental units can be divided into dynamic method's experimental unit and static method's experimental unit according to the experimental means. Through comparing and studying of the two kinds of experimental units structures performance index, efficacy and so on, the respective application characteristic can be concluded and the various functions of the experimental units can be exploited adequately. In the future study, the appropriate experimental units may be chosen according to the requests to develop more thorough research.

KEY WORDS. Natural gas hydrate; Experimental unit; Comparison

Analysis on Test Run of Skid-mounted Dehydration Unit of Propak Company in Da-Wo Gas Pipeline

Liang Ping, Wang Daxun (Chongqing Oil Higher Junior College, Chongqing, 400042 China)

Liang ling (Chongqing Gas Well, Chongqing, 400000, China)

Tang Ke (China Airline Oil Material Chongqing Branch Co., 400011, China) NGO 2004, 22(4): 28-31

ABSTRACT: In order to improve the current situation of Da-Wo gas pipeline, skid-mounted gas dehydration units were partially imported from Propak Company of Canada. Taking the unit at Shihe Dehydration Station for example, described are its process flow, design parameters and technical requirements. Based on test run, analyzed are main process parameters, operation process and reasonableness in operation, and evaluation and suggestions are made for the units from the angle of on site operation.

KEY WORDS. Natural gas pipeline, Skid-mounted dehydration unit; Process flow; Design parameter; Test run

Application of MERICHEM Fiber Film Technology to Catalyst Gasoline Refinement

Luo Wanming, Li Da, Tian Jinguang, Ren Cailing, Han Lei, Liu Hongbo, Di Yanqin (Yan'an Refinement Industrial Group Co., Luochuan, Shaanxi, 727406, China) NGO, 2004, 22(4): 32-36

ABSTRACT: In order to reduce Mercaptan content to meet new national quality requirements of gasoline. MERICATSM fiber film technology is selected for catalyst gasoline refinement in Yan' an Refinery after comparison between Sweetening alkaliless-II and MERICATSM technique. This technology has been applied in 0. 4Mt/a catalyst units of Yan' an Refinery. The results of application show that its technical process is simple operation is easy, the effect of mercaptan removal is considerable, product quality is stable and capital investment and operation cost are low. It is especially suitable for update of original units.

KEY WORDS. Sweetening; Mercaptan; Alkaliless-II; Fiber film; Application

Review on Progress of Modeling Research on Hydramine Technique

Chen Gengliang (PetroChina Southwest Oil and Gas Filed Branch Natural Gas Technology Research Institute, Luzhou, Sichuan 646002, China) **NGO** 2004, 22(4): 44-48

ABSTRACT: Reviewed is the progress of modeling research on Hydramine Technique in last over 10 years and listed are some important development trends necessary to pay more attention.

KEY WORDS. Natural gas, Refinery gas, Hydramine, H₂S removal, CO₂ removal, Modeling

INSTRUMENTATION AND AUTOMATATION

Summary on Multiphase Fluid Measurement Technology

Lv Yuling He limin (Oil University S&T and Constructional Engineering College, Dongying, Shandong, 257061, China) NGO 2004, 22(4): 52-54

ABSTRACT: Reviewed are recent research development in multiphase fluid measurement technology and described are measurement methods and current situation of the technology, such as recognition of flow pattern, measurement of void fraction and flow rate. Briefly summarized is the developing trend of this technology, which is important for multiphase fluid measurement.

KEY WORDS: Multiphase fluid; Measurement; Flow pattern; Void fraction; Flow rate

MACHINERY AND EQUIPMENT

Study on Fault Diagnosis of Centrifugal Compressor Vibration Fault Based on Wavelet Analysis

Gao Songzhu Pu Jianing (The People's Liberation Army Logistic Engineering College, Chongqing, 400016, China) Zuo Songtao (PetroChina Southwest Oil & Gas Field Branch Gas Transportation Management Department Chengdu Sichuan 610215, China) NGO 2004, 22(4): 61-63

ABSTRACT: In order to diagnose the vibration fault of centrifugical compressor, introduced are the characteristics of wavelet analysis and the principle of wavelet transform. Making use of discrete orthogonal wavelet, analyzed are the vibrational signals of centrifugual compressor's rotor in normal and abnormal operating conditions the signals are decomposed into many layers its mutation and unsteady signals are separated from steady periodic ones and the final objective is carried out.

KEY WORDS. Wavelet analysis, Centrifugal compressor, Vibration, Fault diagnosis