

文章编号: 1674-2869(2016)03-0218-08

汽油脱硫的技术现状及发展趋势

方柳亚¹, 王国清², 石国芳³, 瞿东蒨¹, 沈喜洲^{1*}

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074; 2. 锐赛可科技有限公司, 北京 100000;
3. 荆州职业技术学院, 湖北 荆州 434020

摘要: 由于国内外环保组织对车用汽油硫含量提出了日趋严格的要求, 采用有效技术手段降低催化裂化汽油中的硫含量成为重中之重。阐述了催化裂化(FCC)汽油中硫含量、硫分布及硫化物的种类及国内外多种脱硫技术的特点和现状, 并将选择性加氢脱硫降烯烃技术(OCT-M)和催化裂化汽油吸附脱硫技术(S-Zorb)进行了经济分析。通过分析, 尽管OCT-M技术在汽油收率和投资费用方面较S-Zorb技术略有优势, 且OCT-M技术不需消耗试剂。但是, 在氢耗和辛烷值损失方面, S-Zorb技术远远低于OCT-M技术。通过数据计算, OCT-M技术的加工费用为306.00元/吨, S-Zorb技术的加工费用为227.33元/吨, S-Zorb技术每吨的加工费用远少于OCT-M技术, 因此, S-Zorb技术在未来脱硫技术中将会占据重要的位置。

关键词: 催化裂化汽油; 脱硫; OCT-M; S-Zorb

中图分类号: 0621 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.03.003

Present Situation and Development Trend in Gasoline Desulfurization Technology

FANG Liuya¹, WANG Guoqing², SHI Guofang³, QU Donghui¹, SHEN Xizhou^{1*}

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Recycle Technology Company Limited, Beijing 100000, China; 3. Jingzhou Institute of Technology, Jingzhou 434020, China

Abstract: Because environmental groups at home and abroad have put forward increasingly strict requirements for sulfur content in motor gasoline, it has become a top priority adopting effective technical measures to decrease the sulfur content in fluid catalytic cracking (FCC) gasoline. This paper summarizes the sulfide species, content and distribution of sulfur in FCC gasoline, the present situation and characteristics of various desulfurization techniques at home and abroad, and then conducts technical and economic comparison between Oil Cutting Temperature Majorization (OCT-M) and Sulfide Adsorption (S-Zorb). The data reveal that the OCT-M has slight advantages of higher gasoline yield and lower investment cost compared with the S-Zorb, moreover, OCT-M requires no agent consumption. However, the hydrogen consumption and octane number loss of S-Zorb are much lower than those of OCT-M. According to calculation, the overall processing cost per ton gasoline via the S-Zorb technique is less than that via OCT-M (227.33 RMB yuan vs. 306.00 RMB yuan). Therefore, the S-Zorb process is expected to be a dominant desulfurization technique in the future.

Keywords: FCC gasoline; desulfurization; OCT-M; S-Zorb

1 引言

汽车工业的蓬勃发展, 极大地加剧了化石燃料的使用量。化石燃料中汽油的大量消耗必然引

起汽车尾气的大量排放, 汽油中的有机化合物经燃烧后转化为碳氧化物 CO_x 、氮氧化物 NO_x 及硫氧化物 SO_x , 其中硫氧化物已成为污染大气环境的重要因子, 是形成雾霾天气的重要原因之一^[1]。在汽

收稿日期: 2015-12-08

作者简介: 方柳亚, 硕士研究生。E-mail: 1153537145@qq.com

*通讯作者: 沈喜洲, 教授。E-mail: xzhoush@163.com

车使用量较大的城市,汽车尾气造成的环境污染尤其严重,并引起了人们广泛的关注,因此生产低硫汽油和超低硫汽油是炼油企业的发展目标,也是解决硫化物引起大气污染的根本手段^[2]。随着人类环保意识的增强,世界各国对发动机燃料组成的要求越来越严格,尤其是汽油中的硫含量。国外一些发达国家在很早之前就对汽油中硫含量做出了严格的标准,欧盟从1973年开始制定汽车排放标准(欧0),2005年开始实施欧IV汽车尾气排放标准,要求汽油硫质量含量在50 $\mu\text{g/g}$ 以下,2009年9月1日起实施欧V汽车尾气排放标准,要求汽油硫质量含量在10 $\mu\text{g/g}$ 以下,2014年实行更为严格的欧VI标准。我国是在上个世纪末才开始初步制定汽车污染物排放标准(国I前),2009年底实施国III汽油标准(GB17930-2006),要求硫质量含量不大于150 $\mu\text{g/g}$,2014年1月1日起全面执行国IV汽油标准,要求硫质量含量不大于50 $\mu\text{g/g}$,2017年1月1日起全面执行国V汽油标准,要求硫含量不大于10 $\mu\text{g/g}$ 。汽油中的硫化合物大部分来自于催化裂化汽油,而我国的汽油主要来自炼油中催化裂化工艺,所以脱除汽油中硫化物已成为一项迫切而艰巨的任务^[3]。

1.1 汽油脱硫的必要性

汽油中硫化物的燃烧排放会对人体肺部、呼吸道造成伤害,出现喉头痉挛而窒息,严重时增加致癌几率,危害人类的身心健康。除了对人体造成伤害之外,尾气的排放会造成汽车排气管道重金属催化剂失活,加速发动机的磨损与腐蚀。工业上,尾气能严重导致加氢脱芳烃催化剂、催化重整催化剂中毒,同时加剧了氮氧化物及颗粒物的产生。在环境方面,汽油中硫化物燃烧产生的 SO_x 经复杂的大气作用,会形成酸雨以及雾霾;酸雨可以使土壤酸化,导致农作物大面积减产;可以加快建筑物的腐蚀,破坏大量的建筑遗产文物;可造成江河湖泊等水体酸化以杀伤水中生物^[4]。雾霾天气是一种日趋严重的大气污染,雾霾的组成主要是二氧化硫、氮氧化物以及可吸入颗粒物。这些颗粒一旦被人体吸入体内就会对呼吸道造成伤害,引发呼吸道疾病。因此,降低汽油中的硫含量和减少硫氧化物向大气中的排放量是控制酸雨和雾霾的必要手段^[5]。

1.2 汽油中硫化物的存在形式及含量

催化裂化汽油原料中硫化物主要分为硫醇类、硫醚类、噻吩类三大类:噻吩类质量分数占汽油中硫化物质量分数的70%左右,硫醇类质量分

数占16%~20%,其余硫化物为硫醚类。从硫化物的沸点可知:汽油轻组分中硫醇类主要集中在80 $^{\circ}\text{C}$ 以下,噻吩类含硫化合物主要集中在80~100 $^{\circ}\text{C}$ 馏分油中,其中除了含有少量的四氢噻吩外,3-甲基噻吩、2-甲基噻吩、噻吩各占该馏分油总硫含量的三分之一左右^[6-9]。

1.3 汽油中硫化物的危害

汽油中硫化物的燃烧排放会对人体造成伤害,轻微出现喉头痉挛而窒息,严重时会导致癌^[10]。尾气的排放除了对人体造成伤害之外,还可以使汽车排气管道重金属催化剂失活,减少汽车发动机的寿命。工业上,尾气能严重导致加氢脱芳烃催化剂、催化重整、催化剂中毒^[11]。在环境方面,汽油中硫化物燃烧产生的 SO_x 经复杂的大气作用形成的酸雨可以使土壤酸化,导致农作物大面积减产;可以加快建筑物的腐蚀,破坏大量的建筑遗产文物;可造成江河湖泊等水体酸化,杀伤水中生物^[12]。不管是从汽油的炼化生产还是从日常应用来看,研究汽油脱硫具有重要意义。

为了减少汽油中硫化物对环境的影响,欧洲成立了欧洲排放物、燃料和发动机技术项目,即“European Programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies”(简称EPEFE)^[13];国内也在研究降低硫化物危害的方法,1999年6月我国环保总局批准发布了“车用汽油有害物质控制标准”。经过多方面的探索研究,人们普遍认为催化裂化汽油中的硫化物为非活性硫,主要成分为噻吩性硫。因此脱除噻吩性硫是降低催化裂化汽油中硫含量的关键^[14]。

2 国内外汽油脱硫的技术

当前,加氢脱硫技术(HDS)和非加氢脱硫技术(NHDS)是国内外两类通用的脱硫技术^[15]。加氢脱硫技术(HDS)是提高油品实用性和清洁度最为有效的技术。该技术具有工艺成熟,脱硫效率高等特点。非加氢脱硫技术(NHDS)是无需加入氢气的脱硫技术的统称,由于该技术反应条件相对温和、操作成本较低、工艺流程较为简单,因此逐渐成为国内外研究机构争相研究的对象,同时被视为未来汽油脱硫的方向。非加氢脱硫技术(NHDS)主要有氧化法、吸附法、烷基化法、膜法脱硫、生物法和萃取法等。

2.1 加氢脱硫技术

加氢脱硫技术是在氢气、催化剂的作用下,石油馏分中的硫化物进行氢解,转化成相应的烃和

H₂S,从而脱除硫杂原子.该技术起源于上个世纪五十年代,经过几十年的发展,已成为石油炼制行业的主要脱硫技术.进入二十一世纪以来,随着催化剂工业的迅速发展,加氢脱硫技术得到进一步的提升,脱硫率更高,辛烷值损失更小,烯烃饱和度更低.目前,主要的加氢脱硫技术有:Exxon/Mobil公司开发的选择性加氢脱硫工艺(简称SCANFining)、法国石油研究院(IFP)开发的固定床双催化剂的加氢脱硫技术(简称Prime-G)、中国石油化工科学研究院开发的选择性加氢脱硫技术(简称RSDS)以及中石化抚顺石油化工有限公司开发的选择性加氢脱硫降烯烃技术(简称OCT-M).

2.1.1 SCANFining 工艺 Exxon/Mobil公司开发的SCANFining工艺^[16-17],具有脱硫率高、辛烷值损失小,烯烃饱和度低等特点.该工艺将全馏分汽油按硫含量、烯烃含量切割成三部分:①低硫含量&高烯烃含量轻汽油馏分,这部分汽油馏分采用脱硫醇技术降低汽油馏分中的硫含量;②中等硫含量&中等烯烃含量汽油馏分,这部分汽油馏分采用加氢脱硫降低硫含量;③高硫含量&低烯烃含量的重汽油馏分,这部分汽油馏分选择性加氢脱硫来降低其中的硫含量,最后得到汽油调和组分.经过这样的脱硫处理后,脱硫率能达到99%~99.8%,辛烷值损失1.1~3.8个单位,烯烃饱和度为33%~48%.

2.1.2 IFP的Prime-G技术 法国IFP开发的Prime-G技术^[18-19],具有脱硫率高、液收高、不发生芳烃饱和和反应等特点.该工艺流程大致为:①将全馏分汽油进行选择性的加氢,主要目的是脱除汽油馏分中的二烯烃,避免二烯烃对后续加氢反应中催化剂的影响;②将选择性加氢产物切割成轻汽油馏分、重汽油馏分,轻汽油馏分中的硫化物在第一步中已经脱除,而重汽油馏分则在双催化剂体系的作用下进行选择性的加氢脱硫反应.全馏分(40~220℃)汽油,硫质量含量为2 000 μg/g,辛烷值为79,重汽油馏分进入Prime-G装置.汽油馏分产物中硫质量含量为50 μg/g,脱硫率为97.5%;辛烷值为78.2,辛烷值损失0.8个单位.

2.1.3 RSDS技术 RSDS技术^[20]是由石油化工科学研究院开发的催化裂化汽油选择性加氢脱硫技术,该技术先将全馏分的催化裂化汽油切割为轻馏分和重馏分两部分,重组分进行选择性的加氢脱硫,轻组分经过碱抽提工艺脱硫,这样就可以达到降低油品的硫含量并且减少辛烷值损失的目的.实验表明,应用RSDS技术脱硫率可达80%,辛烷

值损失小于2%,为我国生产清洁汽油提供了可靠的技术支撑.

2.1.4 OCT-M技术 OCT技术最早由美孚石油公司开发,具有脱硫率高、烯烃饱和活性低、烷烃异构化活性高等特点^[21].OCT-M技术是由抚顺石油化工研究院开发的,该技术是根据汽油轻馏分中硫含量低、烯烃含量高;重汽油馏分中硫含量高、烯烃含量低的特点进行选择性的加氢脱硫.大致流程为:将全馏分汽油切割成为轻、重两部分;轻汽油馏分采用脱硫醇技术降低硫含量,重汽油馏分采用FGH-20/FGH-11组合催化剂和配套加氢工艺处理,接着调和.高硫含量汽油经过OCT-M处理后,汽油硫质量含量从1 635 μg/g降至于192 μg/g、烯烃体积分数降低11.8%、辛烷值损失1.7个单位.OCT-M技术已在中石化广州分公司400 kt/a加氢装置上应用.当前,加氢脱硫依然是国内外炼油企业降低汽油中硫含量的主要措施,但是还存在一些问题,主要表现在:①设备组装成本高,生产投资大;②加氢脱硫反应条件严格,随着脱硫率要求越来越高,条件更苛刻;③氢耗大,氢气量增大,辛烷值损失和烯烃饱和度也将增大.目前该技术主要依靠革新催化剂性能来解决加氢脱硫技术中的问题,中国石油化工科学院研究院自行研制和开发的催化剂已经达到国际水平.

随着各国汽油标准的不断升级,成品油清洁化日趋困难.由于油品中存在着部分硫化物,无法通过加氢脱除,仅靠加氢脱硫一项技术难以完成,有必要将加氢脱硫和非加氢脱硫技术结合起来.

2.2 非加氢脱硫技术

随着加氢脱硫技术的弊端不断出现,非加氢脱硫技术得到了极大的关注,成为目前研究的热点.

2.2.1 烷基化脱硫 烷基化脱硫概念最早由英国石油公司(BP)^[22]提出,该技术利用催化裂化汽油中的烯烃在酸性催化剂的作用下选择性与噻吩类硫化物反应,生产相对分子质量更大的烷基噻吩,硫化物的存在形式发生改变,使含硫化合物沸点增高,进入高沸点馏分,然后根据沸点的差别进行馏分脱除硫化物.这种脱硫方式既可有效的脱除汽油中的硫化物,又能降低汽油中的烯烃含量,且不损失辛烷值.烷基化脱硫作为一种非加氢脱硫方式在保持高脱硫率、保证辛烷值等方面具有较明显的优势^[23].催化裂化汽油经烷基化脱硫技术处理后,脱硫率可达99.5%,而辛烷值仅损失0~2个单位.目前,该技术已经在多家炼油企业进

行了工业试验. 催化剂的性能是影响烷基化脱硫技术大规模推广的主要原因, 主要表现在: ①如果催化剂的酸性不适中, 烷基化反应中的副反应得不到控制, 噻吩类烷基化的选择性降低, 影响脱硫效果; ②如果催化剂的寿命较短, 烷基化反应得到持续有效的进行, 将影响脱硫的效率.

2.2.2 吸附脱硫 汽油吸附脱硫是从早前气体吸附脱硫引荐过来的, 主要是利用分子筛等(金属氧化物: 氧化锌、氧化镍、氧化铝等)多孔物质通过物理或化学吸附作用脱除汽油中的硫化物^[24]. 鉴于吸附脱硫技术在气体脱硫方面取得成功, 吸附材料脱除 SO_2 、 H_2S 的技术在国内得到大规模的推广, 吸附脱硫在汽油中应用也受到极大关注^[25-26]. 近年来, 各大石油公司格外重视研究汽油吸附脱硫技术, 并成功开发出了一系列研究成果. 其中研究成果较高的吸附脱硫技术为 S-Zorb 技术, 以 S-Zorb 技术为例说明吸附脱硫的反应历程:



图1 吸附脱硫的反应方程式

Fig. 1 Reaction equation of adsorption desulfurization

S-Zorb 装置主要用于催化裂化汽油的脱硫. 由于该技术在得到较高脱硫率的同时, 又能保证辛烷值损失小, 因此被国际上称为有生命力的新工艺技术.

2.2.3 氧化脱硫 氧化脱硫技术是利用氧化剂将噻吩类硫化物氧化成具有较强极性的亚砷或砷类物质, 极性强的砷类物质可以通过萃取等措施脱除, 从而有效地降低了汽油中的硫含量^[27]. 在噻吩类硫化物的硫原子上连接一个到两个氧原子, 形成砷类物质是氧化脱硫的反应机理. 氧化脱硫的研究关键点为氧化剂的开发, 优良的氧化剂得具备高效、廉价易得、可持续使用及环保等特点. 根据氧化剂的不同, 可以将氧化脱硫技术分为两大类: H_2O_2 体系^[28]和氧气/空气/臭氧体系^[29]. H_2O_2 体系的氧化剂双氧水成本较高, 性质不稳定, 且生产大量废水, 难以大规模的推广; 氧气/空气/臭氧体系较 H_2O_2 体系相比生产成本低很多, 有着很好的工业应用潜力.

2.2.4 膜法脱硫 膜法脱硫是利用汽油中组分分子粒径差异实现分离的, 该技术具有高脱硫率、能耗低、生产成本低等优点^[30]. 渗透汽化(Pervaporation, PV)是膜法脱硫中具有代表性的技术, 渗透汽化利用液膜上下游某组分化学势差异为驱动

力, 根据不同组分亲和力和传质阻力的差异实现分离. PV 是一种新型的膜法分离措施, 具有节能、工艺流程简单及无污染等优点, 可以称为“绿色分离技术”. 膜材料是渗透汽化技术能否实现高效、节能的关键.

最近几年国内外研究者在膜法脱硫方面做了很多研究, 取得了突破性的进展. 膜法脱硫具有以下特点: ①模块化设计、维护方便、工作稳定; ②节能、环保; ③烯烃饱和低; ④脱硫的同时可以脱除苯, 可以降低芳烃含量.

2.2.5 生物法脱硫 生物脱硫是一种利用生物技术将汽油中的硫化物脱除, 主要是利用需氧、厌氧菌中的酶氧化硫原子进而断开碳硫键达到脱硫目的. 以二苯并噻吩(Dibenzothiophene, 简称 DBT)代表确定的微生物降解 DBT 的途径中, 有些微生物仅打开 C—S 键, 而不打开 C—C 键, 以特有的酶系统(R. erythropolis IGTS8 菌株)选择性的将硫从杂环中脱下来, 不影响油品的热值, 即“4S”途径(以硫代谢为中心 4S(sulphoxide 亚砷 / sulphone 砷 / sulphonate 磺酸盐 / sulphate 硫酸盐)路线]降解 DBT, 在国际上引起广泛的关注^[31-32]. 只有解决以下几点问题, 才能使生物脱硫技术得到应用并进行工业化: ①生物催化剂性能的提高; ②生物反应器设计问题; ③脱硫工艺的开发.

2.2.6 萃取脱硫 萃取脱硫技术起始于上世纪九十年代中期, 经过科研人员几十年的研究, 萃取脱硫技术得到较大的发展, 目前已成为炼油企业研究的热点. 萃取脱硫所使用的萃取剂: 酸液、碱液、醇、醚、醛、酮、砷及酰胺, 再添加一些其他溶剂合成复配萃取剂.

Sotsuki 等^[33]在研究过程中发现, 甲醇、N,N-二甲基酰胺(DMF)具有较好的脱硫效果, 可以选为脱硫萃取剂. Funakoshi^[34]等采用丙酮和含水丙酮对柴油进行萃取脱硫, 脱硫率达到 92.9%. 夏道宏等^[35]提出的 $\text{MDS-H}_2\text{O-KOH}$ 化学萃取分离法, 该方法对汽油中微量的硫醇具有较高的分离效果. 王军民等^[36]对 FCC 汽油萃取脱硫工艺做了大量的研究, 研究发现: 二甘醇、四甘醇是较好的萃取剂, 但是为了提高脱硫率还需对甘醇类溶剂进行改性研究. 唐晓东^[37-39]等选用 $\text{HCHO-H}_2\text{SO}_4$ 体系作为萃取剂, 当 HCHO 体积分数为 1.5%, 50% H_2SO_4 体积分数为 10%, 70 °C 下反应 60 min 时, 脱硫率为 87.96%. 江涛等^[40]选用自制的络合萃取剂 TS-1 为萃取剂, 考察了 TS-1 的脱硫效果, 在一定反应条件下, 脱硫率达到 78%, 油收率可达 99.5%.

沈本贤等^[41]考察了 N,N-二甲基酰胺的脱硫效果,选用模拟汽油为原料,发现 DMF 对噻吩类硫化物具有较高的选择性,脱硫率可达 88%,油品收率约为 50%。田龙胜^[42]等选取环丁砜为溶剂进行抽提脱硫,结果表明:在一定的反应条件下,催化裂化汽油中的硫质量含量由 1 300 μg/g 降至 300 μg/g 以下,油收率在 80%以上。

3 常见脱硫技术的经济分析

3.1 OCT-M 技术

目前国内大部分炼厂采用传统的加氢脱硫技术,加氢处理汽油势必带来辛烷值损失严重、烯烃饱和度高、生产成本高等问题。以 OCT-M 技术为例,该技术是根据大部分硫化物分布在汽油的高沸程组分中,轻组分中硫含量低,对汽油进行选择

性加氢脱硫。大致流程为:先将催化汽油进行脱臭,轻馏份中低沸点的硫醇转化成了高沸点的二硫化物并转移至重馏份中。将脱臭后的全馏份汽油切割为轻、重馏份两部分,然后采用专用催化剂体系,在比较缓和的工艺条件下,对硫含量较高的重馏分汽油进行加氢处理,加氢生成油与切割出的催化轻汽油调合后得到低硫、低烯烃含量的清洁汽油产品。催化汽油经过 OCT-M 处理后,辛烷值降低约 2 个单位,能耗达到了 10 kg/t,氢耗达到 0.6%,加氢脱硫压力 2.1 MPa。因此该技术的不足主要表现在:①设备组装成本高,生产投资大;②加氢脱硫反应条件严格,随着脱硫率要求越来越高,条件更苛刻;③氢耗大,氢气量增大,辛烷值损失和烯烃饱和度也将增大。

3.2 S-Zorb 技术

S-Zorb 技术在中国石化多家分公司得到了应用^[43],表 1 为国产化首批 7 套 S-Zorb 装置投产情况。

表 1 投产情况表
Tab. 1 Production schedule

projects	production times	$w(\text{sulfur})/(\mu\text{g/g})$		energy consumption/(MJ·t ⁻¹)	gasoline yield/%	octane number loss
		raw materials	products			
Gaoqiao	2009-09-28	390	11.6	365.8	99.08	0.30
Jinan	2009-12-09	726	39.0	383.0	99.16	0.60
Zhenhai	2009-12-18	313	10.0	318.2	98.90	0.35
Guangzhou	2010-01-11	250	3.2	288.9	99.26	0.50
Qilu	2010-02-22	410	13.0	284.3	99.45	0.62
Cangzhou	2010-03-05	638	15.2	388.4	99.03	0.50
Changling	2010-11-21	700	90.0	387.6	99.10	0.50

从表 1 可以看出,吸附脱硫 S-Zorb 技术平均能耗达到了 345.17 MJ/t(8.25 kg/t)。各家汽油的损失率都在 0.5%以上,镇海炼化厂的汽油损失率更达到了 1.1%,汽油平均收率 99.14%,平均损失率达到了 0.86%。S-Zorb 技术第二步反应是烯烃加氢反应,因烯烃加氢反应会产生 0.15%氢耗,也降低了汽油产品的抗爆指数。抗爆指数与加氢 OCT-M 技术相比,损失不大,基本损失在 0.3 个单位以上,最高的齐鲁石化达到 0.62 个单位,平均损失 0.48。

3.3 OCT-M 技术和 S-Zorb 技术经济效益的对比

据文献《催化汽油脱硫技术在炼油厂的应用与思考》^[44](中国石化齐鲁分公司研究院)报道,以下是加氢脱硫 OCT-M 技术和非加氢脱硫 S-Zorb 技术经济效益的分析:(1)装置年加工量按 50 万吨计算,1 t 标油约 5 500 元;(2)S-Zorb 装置消耗吸附剂价格按 32 万元/t 计算;(3)装置投资折旧费按投

资费用的 10%计算;(4)OCT-M 装置的 RON 损失为 2 个单位,S-Zorb 装置的 RON 损失为 0.8 个单位;(5)按照市场上 93#和 97#汽油的差价则为 350~400 元计算,则每吨汽油提高 1 个单位研究法 RON 将提高经济效益约 100 元。具体数据分析见表 2。

表 2 两种技术的项目对比
Tab. 2 Projects comparison between S-Zorb and OCT-M technologies

projects	OCT-M	S-Zorb
energy consumption / (kg / t)	10	8.25
agent consumption / (t/a)	0	10
hydrogen consumption(mass fraction) / %	0.6	0.15
hydrodesulfurization pressure / MPa	2.1	0
octane number loss	2	0.8
gasoline yield / %	100	99.14
investment / billion yuan	0.9	2

3.3.1 S-Zorb 技术的经济效益分析 S-Zorb 装置运行成本主要是能耗、剂耗和氢耗,能耗为 8.25 kg/t,吸附剂损耗大约 10 t/a,运行成本为 $\frac{8.25 \times 50 \times 5\,500}{1\,000} + 10 \times 32 = 2\,588.75$ 万元;氢耗所需的费用 $0.15\% \times 50 \times 5\,500 = 412.5$ 万元;RON 损失的费用为 $0.8 \times 100 \times 50 = 4\,000$ 万元;汽油损失的费用为 $(1 - 0.991\,4) \times 50 \times 5\,500 = 2\,365$ 万元,装置投资折旧费为 $20\,000 \times 10\% = 2\,000$ 万元,总费用共为 0.976 6 亿元。

3.3.2 OCT-M 技术的经济效益分析 OCT-M 装

置运行成本主要是能耗,能耗 10 kg/t,运行成本为 $\frac{10 \times 50 \times 5\,500}{1\,000} = 2\,750$ 万元;氢耗所需费用为 $0.6\% \times 50 \times 5\,500 = 1\,650$ 万元;RON 损失的费用为 $2 \times 100 \times 50 = 10\,000$ 万元;装置投资折旧费为 $9\,000 \times 10\% = 900$ 万元,总费用为 1.53 亿元。

3.3.3 两种技术吨加工所需的费用

总体看来,S-Zorb 技术每吨加工所需费用为 227.33 元,OCT-M 技术每吨加工所需费用为 306.00 元,S-Zorb 技术所需费用低于 OCT-M 技术,见表 3。

表 3 两种技术每吨加工所需的费用对比
Tab. 3 Cost comparison between S-Zorb and OCT-M technologies RMB yuan

technologies	energy consumption	agent consumption	hydrogen consumption	octane number loss	gasoline loss	depreciation of equipment investment	total
S-Zorb	45.38	6.40	8.25	80.00	47.30	40.00	227.33
OCT-M	55.00		33.00	200.00		18.00	306.00

4 结 语

从以上国内外汽油脱硫技术的应用情况来看,加氢脱硫技术仍受到广泛使用,比较热门的非加氢 S-Zorb 技术也已在中石化多家炼油厂得到应用.通过技术经济对比,S-Zorb 技术每吨加工量所需 227.32 元的费用低于 OCT-M 技术每吨加工量所需 306.00 元的费用.因此,在未来汽油脱硫技术的发展中,S-Zorb 技术全面取代加氢脱硫技术具有重要的意义。

参考文献:

[1] 朱建芳,章文. 国内外汽油选择性加氢脱硫技术进展[J]. 石油知识,2010(4):28-30.
ZHU J F,ZHANG W. Advance on selective hydrodesulfurization technology in china and abroad [J]. Petroleum knowledge,2010(4):28-30.

[2] SONG C S,MA X L. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization [J]. Applied catalysis B: environmental, 2003,41(1-2): 207-238.

[3] 田文莉,张军民. FCC 汽油脱硫工艺及发展趋势[J]. 广州化工,2011,39(3):42-45.
TIAN W L,ZHANG J M. Catalytic gas desulfurization and its development trend [J]. Guanzhou chemical industry,2011,39(3):42-45.

[4] 王林,孙雪芹,曹庚振,等. 催化裂化汽油脱硫工艺技术进展[J]. 炼油与化工,2012,23(2):1-5.

WANG L,SUN X Q,CAO G Z,et al. Progress of desulfurization process technologies forcatalytic gasoline [J]. Refining and chemical industry,2012,23(2):1-5.

[5] 徐春明,杨朝合. 石油炼制工程[M]. 北京:石油工业出版社,2010:110-111.

[6] 李春义,山红红,杨朝合,等. 汽油 FCC 脱硫催化剂的研究[J]. 石油大学学报,2001,25(3):52-54.
LI C Y,SHAN H H,YANG C H,et al. Performances of catalyst for gasoline desulfurization via catalytic cracking [J]. Journal of China university of petroleum,2001,25(3):52-54.

[7] 殷长龙,夏道宏. 催化裂化汽油中类型硫含量分布[J]. 燃料化学学报,2001,29(3):256-258.
YIN C L,XIA D H. Distribution of sulfur compound in the full-range FCC and RFCC gasoline [J]. Journal of fuel chemistry and technology,2001,29(3):256-258.

[8] YIN C L,XIA D H. A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China [J]. Fuel, 2004, 83(4): 433-441.

[9] 胡英杰. 催化裂化汽油中硫化物的研究[J]. 辽宁化工,2007,36(12):836-838.
HU Y J. Research of sulfide in catalytic gasoline [J]. Liaoning chemical industry, 2007,36(12):836-838.

[10] 史俊梅. 汽油硫含量对环境的影响[J]. 科技信息, 2012,27(13):219.
SHI J M. The influence of gasoline sulfur content on environment [J]. Science & technology information,2012, 27(13):219.

[11] 刘萍,夏菲,潘家永,等. 中国酸雨概况及防治对策探

- 讨[J]. 环境科学与管理, 2012, 36(12): 30-35.
- LIU P, XIA F, PAN J Y, et al. Discuss on present situation and countermeasures for acid rain prevention and control in China[J]. Environmental science and management, 2012, 36(12): 30-35.
- [12] 于凤昌. 原油中不同硫化物的腐蚀研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2011, 28(2): 4-6.
- YU F C. Research on corrosion of different chlorides in crude oil[J]. Petrochemical corrosion and protection, 2011, 28(2): 4-6.
- [13] 陈水森, 王建昕, 帅石金. 柴油品质对发动机排放性能的影响[J]. 汽车工程, 2008, 30(8): 657-663.
- CHEN S M, WANG J X, SHUI S J. The effects of fuel properties on diesel engine emissions[J]. Automotive engineering, 2008, 30(8): 657-663.
- [14] 张红星. 汽柴油品质质量标准与清洁燃料生产技术手段[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2007, 27(8): 41-43.
- ZHANG H X. Quality standard of gasoline and diesel and production technology of clean fuels[J]. China petroleum and chemical standard and quality, 2007, 27(8): 41-43.
- [15] 李庶峰. 石油油品脱硫技术综述[J]. 石油知识, 2012(4): 50-51.
- LI S F. Review of petroleum desulphurisation technology[J]. Petroleum knowledge, 2012(4): 50-51.
- [16] 江波, 朱赫礼. 国外加氢脱硫技术进展[J]. 石化技术与应用, 2011, 29(6): 553-556.
- JIANG B, ZHU H L. Progress in foreign hydrodesulfurization technology[J]. Petrochemical technology & application, 2011, 29(6): 553-556.
- [17] BRIGNAC G B. The SCANfining hydrotreatment process[J]. World refining, 2000, 10(7): 14-18.
- [18] DESAL P H. Low cost production of clean fuel with STARS catalyst technology[C]. National Petroleum Refine Association annual meeting, USA: San Antonio, 1999.
- [19] ALPH E M. The domino interaction of refinery processes for gasoline quality attainment[C]. National Petroleum Refine Association annual meeting, USA: Washington D C, 2000.
- [20] 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.
- LI M F, XIA G F, CHU Y, et al. Preparation of selective hydrodesulfurization catalyst RSDS-1 for FCC naphtha[J]. Petroleum processing and petrochemicals, 2003, 34(7): 4-7.
- [21] 段为宇, 庞宏, 赵乐平, 等. OCT-M催化裂化汽油选择性加氢脱硫技术的工业应用[J]. 工业催化, 2006, 14(5): 25-26.
- DUAN W Y, PANG H, ZHAO L P, et al. Commercial application of OCT-M FCC gasoline selective hydrodesulfurization (HDS) technology[J]. Industrial catalysis, 2006, 14(5): 25-26.
- [22] GETTY E G. New route for gasoline deep desulfur[J]. Chemical engineering, 2000, 107: 17-21.
- [23] 祝文书, 罗国华, 徐新, 等. 催化精馏用于噻吩硫化物烷基化脱硫的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2004, 20(2): 129-133.
- ZHU W S, LUO G H, XU X, et al. Studies on alkylation process for thiophene sulfur removal by catalytic distillation[J]. Chemical reaction engineering and technology, 2004, 20(2): 129-133.
- [24] 孙衍龙, 孙征, 唐艳君. 汽油吸附脱硫研究现状[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(8): 22-25.
- SUN Y L, SUN Z, TANG Y J. Advances in gasoline deep desulfurization adsorbents[J]. Technology & development of chemical industry, 2012, 41(8): 22-25.
- [25] 孟超, 郝正昌, 宋小云. FCC汽油吸附脱硫技术[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(6): 71-75.
- MENG C, HAO Z C, SONG X Y. Adsorptive desulfurization of FCC gasoline[J]. Environmental science and management, 2012, 37(6): 71-75.
- [26] 王文寿, 毛安国, 刘宪龙, 等. 催化裂化汽油中硫化物的吸附脱除研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 43(6): 6-10.
- WANG W S, MAO A G, LIU X L, et al. Study on the adsorption removal of sulfur containing compounds in FCC gasoline[J]. Petroleum processing and petrochemicals, 2010, 43(6): 6-10.
- [27] 姬乔娜. 催化氧化法超深度脱除燃油中有机噻吩硫的探讨[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [28] 相田哲夫. 过酸化水素による石油の酸化脱硫[J]. Petrotech, 2000, 23(6): 483-486.
- [29] WANG B, ZHU J P, MA H Z. Desulfurization from thiophene by SO₄²⁻/ZrO₂ catalytic oxidation at room temperature and atmospheric pressure[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 164(1): 256-264.
- [30] 张玉忠, 赵雪伶, 孔瑛, 等. 催化裂化汽油膜法脱硫的研究进展[J]. 天津工业大学学报, 2007, 26(5): 29-32.
- ZHANG Y Z, ZHAO X L, KONG Y, et al. Development of desulfurization by membrane technology for fluid catalytic cracking (FCC) gasoline[J]. Journal of tianjin polytechnic university, 2007, 26(5): 29-32.
- [31] GRAY K A, POGREBINSKY O S, MRACHKO G T, et al. Molecular mechanisms of biocatalytic desulfurization of fossil fuels[J]. Nature biotechnology, 1996, 14(13): 1705-1709.

- [32] 万涛,辛星,闻建平.“4S”途径生物脱硫菌的研究进展[J]. 现代化工,2012,32(5):24-27.
WAN T, XIN X, WEN J P. Progress in biodesulfurization microbes with the specific “4S” pathway[J]. Modern chemical industry, 2012, 32(5): 24-27.
- [33] SOTSUKI T, TAKASHIMA ET AL N. Oxidation desulfurization of light gasoil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction[J]. Energy fuels, 2000, 14: 1232-1239.
- [34] FUNAKOSHI R, MIYADAD M. Process for covering organicsulfur compounds from fuel oil: 5753102 [P]. 1998-05-19.
- [35] 夏道宏,苏贻勋,钱家麟.汽油中硫醇的分离及结构、组成分析[J]. 炼油设计,1995,25(1):46-49.
XIA D H, SUN Y X, QIAN J L. Separation, structure and content analysis of thiols in gasoline[J]. Petroleum refinery engineering, 1995, 25(1): 46-49.
- [36] 王军民,房少华,廖启玲,等.催化裂化汽油溶剂萃取脱硫工艺的研究[J]. 炼油设计,2000,30(10):32-34.
WANG J M, FANG S H, LIAO Q L, et al. Study on FCC gasoline desulfurization by solvent extraction[J]. Petroleum refinery engineering, 2000, 30(10): 32-34.
- [37] 唐晓东,赖先熔,李晓贞.直馏柴油络合萃取脱硫的实验研究[J]. 石油炼制与化工,2010,41(12):16-19.
TANG X D, LAI X R, LI X Z. Experimental study on the desulfurization of straight-run diesel by complexing extraction[J]. Petroleum processing and petrochemicals, 2010, 41(12): 16-19.
- [38] 崔盈贤,唐晓东.复合萃取剂选择性萃取脱硫研究[J]. 石油与天然气化工,2005,34(5):387-388.
CUI Y X, TANG X D. Study on selective extraction desulfurization with composite extractant[J]. Chemical engineering of oil and gas, 2005, 34(5): 387-388.
- [39] 唐晓东,郭巧霞,陈亮,等. HCHO-H₂SO₄ 络合-萃取脱除汽油中的噻吩类硫化物[J]. 石油学报,2011, 27(4):601-605.
TANG X D, GUO Q X, CHEN L, et al. Desulfurization of thiophenic sulfur from gasoline by condensation-extraction of HCHO-H₂SO₄ [J]. Acta petrolei sinica, 2011, 27(4): 601-605.
- [40] 江涛,唐晓东,赖先熔,等.汽油络合萃取脱硫实验研究[J]. 石油与天然气化工,2010,39(6):498-501.
JIANG T, TANG X D, LAI X R, et al. Study on desulfurization of gasoline by complexation extraction[J]. Chemical engineering of oil and gas, 2010, 39(6): 498-501.
- [41] 李海彬,章建华,沈本贤,等. N,N-二甲基甲酰胺对催化汽油的萃取脱硫[J]. 石化技术与应用,2008, 26(4):312-315.
LI H B, ZHANG J H, SHEN B X, et al. Desulphurization of FCC gasoline by N, N-dimethyl formamide extraction[J]. Petrochemical technology & application, 2008, 26(4): 312-315.
- [42] 田龙胜,唐文成. FCC 汽油溶剂抽提脱硫的研究[J]. 石油炼制与化工,2001,32(9):7-9.
TIAN L S, TANG W C. Study on desulfurization of FCC gasoline by solvent extraction[J]. Petroleum processing and petrochemicals, 2001, 32(9): 7-9.
- [43] 吴德飞,庄剑,袁忠勋,等. S-Zorb 技术国产化改进与应用[J]. 石油炼制与化工,2012,43(7):77-79.
WU D F, ZHUANG J, YUAN Z X, et al. Technology improvement and application in the localization of S-Zorb technology[J]. Petroleum processing and petrochemicals, 2012, 43(7): 77-79.
- [44] 韩新竹,许晓斌.催化汽油脱硫技术在炼油厂的应用与思考[J]. 齐鲁石油化工,2013,41(1):78-82.
HAN X Z, XU X B. Application and consideration of desulfuration technique for catalytic and cracking gasoline in refinery[J]. Qilu petrochemical technology, 2013, 41(1): 78-82.

本文编辑:张 瑞