

催化轻汽油溶剂抽提脱硫工艺与醚化 LNE-2 工艺在轻汽油醚化装置上的联合应用

杨乾坚*, 张俊杰, 潘登, 杨旭东

(中国石化玉门油田炼油化工总厂, 甘肃 玉门 735200)

摘要:介绍了催化轻汽油溶剂抽提脱硫工艺和醚化 LNE-2 工艺,并分别对抽提脱硫单元和醚化单元的操作参数及标定情况进行了分析。应用结果表明,醚化装置运行周期中期仍能保持较高的转化率, C₅、C₆ 叔碳烯烃转化率分别为 92.95%、63.72%。醚化轻汽油产品硫含量可降至 4.5 μg/g, 烯烃质量分数降低了 17.12%, 很好地满足了生产国 V 汽油的需求, 并将甲醇调合到汽油中, 发挥了增值效应。

关键词:抽提脱硫; 催化汽油; 醚化; 叔碳烯烃

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)01-0205-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.01.044

Combined application of light catalytic gasoline solvent extraction desulfurization process and etherification LNE-2 process in a light gasoline etherification unit

YANG Qian-jian*, ZHANG Jun-jie, PAN Deng, YANG Xu-dong

(Refining and Chemical Complex, PetroChina Yumen Oilfield Company, Yumen 735200, China)

Abstract: Both the light catalytic gasoline solvent extraction desulfurization process and the etherification LNE-2 process are introduced, and the operation parameters and calibration situation of the extraction desulfurization and etherification units are analyzed separately. Application results show that the etherification unit can still remain a higher conversion rate in the middle of operation period, with the conversion rates of C₅ and C₆ olefins reaching 92.95% and 63.72% respectively. The sulfur content in light etherified gasoline product drops to 4.5 μg·g⁻¹ and the olefins content decreases by 17.12%, which can satisfy the requirements of China's V national standard for gasoline well. Besides, methanol can therefore be blended into gasoline.

Key words: extraction desulfurization; catalytic gasoline; etherification; tertiary olefins

目前,汽油脱硫技术主要分为加氢脱硫技术(HDS)和非加氢脱硫技术(NHDS)。HDS需要较高的温度和压力以及临氢条件,NHDS无需氢气、工艺相对简单、操作成本较低、反应条件温和,主要有萃取脱硫、氧化脱硫、吸附脱硫、生物脱硫、烷基化脱硫等。通常硫醇、硫醚及二硫化物类等含硫化合物易通过HDS脱除,而噻吩类硫化物则相对较难脱除,且HDS在脱除汽油中硫化物的同时,由于苛刻的反应条件会使得汽油中的烯烃被加氢饱和,导致汽油辛烷值下降。NHDS中的萃取脱硫是根据相似相溶的原理将有机硫化物从烃类混合物中分离出来,该技术又被称为溶剂抽提脱硫技术。

催化轻汽油醚化技术是将催化轻汽油中的C₄~C₇叔碳烯烃与甲醇在催化剂的作用下进行醚化反应生成相应的醚类化合物,从而降低催化汽油中的烯烃含量,提高汽油辛烷值。催化轻汽油醚化技术

有效地解决了催化汽油降烯烃、提辛烷值的难题,并能把低价值的甲醇转化为高价值的汽油,且反应条件缓和、过程环保、工艺简单、易于实现工业化,已在炼化行业得到了普遍应用。

1 装置工艺流程及特点

催化汽油轻、重汽油切割比例为40:60,其中催化轻汽油硫含量达到60 μg/g,烯烃质量分数达到50%,是导致汽油池硫含量和烯烃含量超标的主要原因。催化轻汽油溶剂抽提脱硫工艺与醚化LNE-2工艺在15万t/a轻汽油醚化装置的联合应用,先以溶剂抽提的方式脱除催化轻汽油中的有机硫化物,降低汽油中的硫含量,再通过醚化单元将C₄~C₇叔碳烯烃转化为醚类化合物,提高轻汽油中的辛烷值,以满足生产高牌号国V汽油的需求。此外,低价值的甲醇通过醚化反应转化为高价值的汽油,提

收稿日期:2018-05-27;修回日期:2018-11-03

作者简介:杨乾坚(1985-),男,本科,工程师,主要从事生产工艺技术管理工作,通讯联系人,ymyangqianjian@163.com。

高了经济效益^[1-2]。

1.1 工艺流程

装置包括抽提脱硫单元(工艺流程示意图见图 1)和醚化单元(工艺流程示意图见图 2)。催化轻汽油原料从抽提塔的下部进入,贫溶剂由抽提塔上部进入,轻汽油与溶剂在抽提塔内经多级逆流液液接触溶解脱硫。从抽提塔顶出来的抽余油在水洗塔中洗掉夹带的少量溶剂,经过水洗后的抽余油硫含量降到 10 $\mu\text{g/g}$ 以下,再进入醚化单元作为反应进料。从抽提塔底出来的富溶剂先后进入到脱油塔和减压脱油塔中,将溶剂中的富硫油和水从溶剂中脱除后循环使用,大部分富硫油返回抽提塔,少量外输作为柴油改质装置原料,整个过程无废水排放。

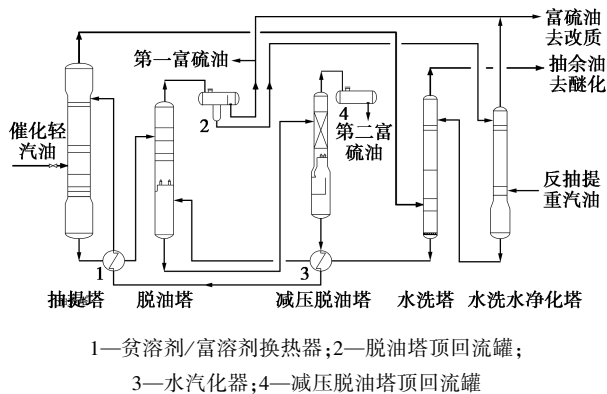


图 1 催化轻汽油抽提脱硫工艺流程示意图

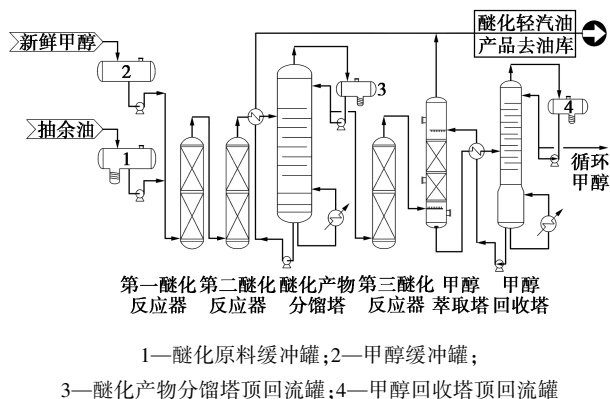


图 2 催化轻汽油醚化工艺流程示意图

轻汽油与甲醇混合经预热至 42℃,先后流经第一、第二醚化反应器进行醚化反应。醚化反应产物进入醚化分馏塔实现醚化产品与碳五、甲醇的分离。醚化分馏塔塔顶蒸出的过剩甲醇与碳五进入到第三醚化反应器进行深度醚化反应,使碳五活性烯烃的总转化率达到 90% 以上。第三醚化反应产物进入甲醇萃取回收系统回收过量的甲醇再次利用。甲醇萃取塔顶部流出的剩余碳五及少量醚类产品与醚化

分馏塔塔底流出的含 MTBE、TAME、THxME 等醚类产品混合,作为醚化装置产品送入罐区。

1.2 技术简介及工艺特点

利用有机硫化物在烃类和选择性溶剂中溶解度的不同,通过多级溶解平衡将硫化物富集到溶剂中,在没有烯烃饱和和损失的情况下实现轻汽油的脱硫,生产出低硫含量的轻汽油。根据相似相溶原理有机溶剂对烃类及硫化物的溶解度顺序为:芳烃>环烯烃>烯烃>环烷烃>烷烃,噻吩>硫醚>硫醇;同一族烃类或硫化物,分子越小溶解度越大。另外,原料油中含少量芳烃对硫化物的脱除有促进作用。该技术有如下特点^[3]。

(1) 在较低的温度和压力条件下进行,投资及操作费用较低。

(2) 抽提脱硫为物理过程,没有分子变化,避免了因烯烃的饱和和导致的辛烷值降低。

(3) 对原料中的硫形态没有严格要求,硫醇、硫醚、噻吩硫均能有效脱除。

(4) 最大可能地降低加氢脱硫的处理量,减小全馏分汽油辛烷值损失。

轻汽油醚化 LNE-2 工艺采用“两段一塔”流程,由一段膨胀床醚化反应、醚化产物分离、二段膨胀床醚化反应及甲醇回收部分组成,产品为醚化轻汽油,叔戊烯转化率可达 90% 以上。在轻汽油醚化反应过程中,适宜的醇烯比是醚化反应顺利进行的关键。作为反应原料之一的甲醇应适度过量,抑制烯烃发生聚合反应生成二聚物甚至多聚物,导致醚化反应超温并使催化剂结焦失活。LNE-2 技术有如下特点。

(1) 醚化反应部分采用一、二段醚化反应之间分离出醚类化合物的“两器一塔”耦合工艺,可有效提高叔碳烯烃的醚化反应效果。

(2) 一段醚化反应采用 2 台反应器串联操作,提高叔碳烯烃总转化率。同时还可并联操作,提高了装置生产能力,增加了工艺的灵活性。

(3) 一段和二段醚化反应器均采用膨胀床型式,催化剂床层处于膨胀状态,催化剂颗粒有不规则的自转和轻微扰动,整个床层的压降小且恒定,床层径向温度分布均匀,不存在局部热点,有利于控制反应器超温及抑制副反应的发生。

2 装置运行状况

2.1 装置物料平衡

醚化装置物料平衡表见表 1。从表 1 可知,轻

汽油进料 16.28 t/h, 甲醇消耗量 1.38 t/h, 占总反应进料的 7.81%, 生产的醚化轻汽油为 16.85 t/h, 表明装置醚化效果良好。轻汽油经过抽提脱硫及醚化反应后, 醚化轻汽油产品收率为 95.41%, 富硫油收率为 4.53%。

表 1 醚化装置物料平衡表

项目	流量/(t·h ⁻¹)	收率/%
入方		
催化轻汽油	16.28	92.19
甲醇	1.38	7.81
合计	17.66	100.00
出方		
醚化轻汽油	16.85	95.41
富硫油	0.80	4.53
气体+损失	0.01	0.06
合计	17.66	100.00

2.2 主要操作参数

2.2.1 抽提单元

抽提温度越高轻汽油脱硫率越高尤其是硫醇等比较难以脱除的含硫组分溶解度越高, 但同时溶剂的含油量及抽余油的溶剂含量越高, 加大了后续溶剂净化及抽余油水洗的难度, 造成能耗增加。在适宜的抽提温度、溶剂循环量与剂油比情况下, 尽可能降低富硫油外排能有效提高抽提加工收率并能减少烯烃损失。但是烯烃回流比增大到一定程度后继续加大将降低溶剂对轻汽油含硫组分的溶解量, 导致抽余油硫含量增加, 造成轻汽油醚化产品硫含量不合格。抽提单元主要操作参数见表 2。

表 2 抽提单元主要操作参数

项目	抽提温度/℃	溶剂循环量/(t·h ⁻¹)	剂油比	烯烃回流比/%	富硫油外排/(t·h ⁻¹)
操作参数	70	32	1.97	11.06	0.80

注: 剂油比等于溶剂循环量与抽提进料量比值, 烯烃回流比等于第一富硫油回流量与抽提进料量比值。

2.2.2 醚化单元

醚化单元轻汽油进料 15.48 t/h, 为了使反应更加充分, 将醇/油比调至 13.89%, 醇/烯(叔碳)比为 1.40(包含 C₄ 烯烃), 甲醇进料 2.15 t/h, 装置已平稳运行 1 年, 属于运行周期中期。醚化单元主要操作参数见表 3。

由表 3 可见, 第一醚化反应器入口温度控制在 42℃, 反应器出口压力控制在 0.70~0.81 MPa, 反应器温升能达到 25℃, 表明催化剂活性仍保持较高水

表 3 醚化单元主要操作参数

项目	第一醚化反应器	第二醚化反应器	第三醚化反应器
轻汽油进料流量/(t·h ⁻¹)	15.48	—	—
甲醇进料流量/(t·h ⁻¹)	2.15	—	—
入口温度/℃	42	52	55
出口温度/℃	67	55	59
温升/℃	25	3	4
反应压力/MPa	0.72	0.70	0.81
质量空速/h ⁻¹	0.63	0.63	0.38

平, 主要原因是: ①醚化轻汽油原料经过抽提水洗后能除去使醚化反应催化剂失活的金属离子及碱性氮化合物, 轻汽油原料又依次经过原料缓冲罐及轻汽油净化设施进一步脱水及净化; ②甲醇进料先经过甲醇净化器能有效脱除甲醇中的金属离子及碱性氮化合物, 对醚化主反应器内催化剂起到了保护作用。采用较低的反应压力为催化剂使用后预留一定的提升空间, 到催化剂使用后后期可以提高反应压力以提高转化率, 有效延长催化剂的使用寿命。

2.3 标定结果分析

2.3.1 抽提单元

装置抽提单元轻汽油原料、水洗后抽余油及富硫油分析标定结果见表 4。

表 4 抽提单元标定数据

项目	催化轻汽油	抽提水洗后抽余油	富硫油
硫含量/(μg·g ⁻¹)	55.4	4.5	714
干点/℃	82	81	85
烯烃质量分数/%	50.10	48.99	71.53
芳烃质量分数/%	1.53	0.80	15.68

从表 4 可以看出, 水洗后抽余油硫含量为 4.5 μg/g, 达到了硫含量不高于 10 μg/g 的设计要求, 脱硫率为 91.9%。富硫油分析结果可以看出轻汽油中含硫组分、烯烃及芳烃在富硫油中富集, 抽提脱硫降低轻汽油中硫含量的同时造成了少量的烯烃及芳烃损失。

2.3.2 醚化单元

催化轻汽油的烯烃含量见表 5, 轻汽油中单体烃组成谱图如图 3 所示。

由表 5 可知, 轻汽油中可醚化叔碳烯烃以 C₄、C₅ 叔碳烯烃为主。C₄、C₅、C₆ 等可醚化叔碳烯烃质量分数分别为 2.24%、13.41%、6.14%; 二烯烃质量分数为 0.01%。

表 5 醚化单元原料标定数据 %

项目	催化轻汽油
单体烃质量分数	
1-丁烯+异丁烯	2.24
2-甲基-1-丁烯	3.61
2-甲基-2-丁烯	9.80
总 C ₅ 叔碳烯烃	13.41
2-甲基-1-戊烯	1.27
2-甲基-2-戊烯	2.20
顺-3-甲基-2-戊烯	1.10
反-3-甲基-2-戊烯	1.57
总 C ₆ 叔碳烯烃	6.14
总叔碳烯烃	21.79
二烯烃质量分数	0.01

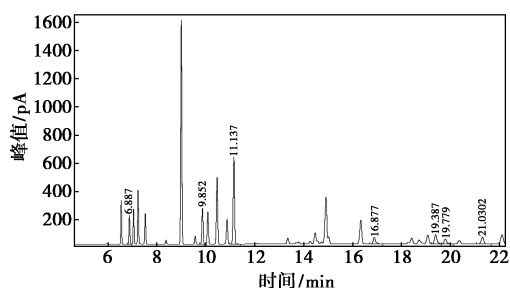


图 3 催化轻汽油中单体烃谱图

醚化装置反应产物的标定样为第二醚化反应产物、醚化分馏塔底产品、剩余碳五、醚化产品,化验分析结果见表 6, C₅、C₆ 叔碳烯烃转化率计算结果见表 7, 醚化轻汽油产品单体烃组成谱图见图 4。

表 6 醚化单元反应产物标定数据(质量分数) %

项目	第二醚化产物	分馏塔底产物	剩余碳五	醚化轻汽油产品
单体烃				
1-丁烯+异丁烯	0.18	未检出	0.21	0.14
2-甲基-1-丁烯	0.21	0.05	0.11	0.08
2-甲基-2-丁烯	2.46	0.28	1.26	0.80
总 C ₅ 叔碳烯烃	2.67	0.33	1.37	0.88
2-甲基-1-戊烯	0.10	0.20	0.02	0.08
2-甲基-2-戊烯	1.04	1.69	0.21	0.82
顺-3-甲基-2-戊烯	0.56	1.00	0.10	0.42
反-3-甲基-2-戊烯	1.01	1.64	0.18	0.69
总 C ₆ 叔碳烯烃	2.71	4.53	0.51	2.01
二烯烃	0.01	未检出	0.01	0.01
甲醇	4.99	0.03	0.07	0.05
MTBE	2.34	4.12	0.44	2.39
TAME	14.93	32.74	6.76	18.05
THxME	5.72	11.18	0.74	5.46
总醚化物	22.99	48.04	7.94	25.90

由表 6 和表 7 可知, C₅、C₆ 叔碳烯烃经过一段醚化反应后转化率分别为 78.61%、51.08%, 经过二段醚化反应后 C₅、C₆ 叔碳烯烃总转化率分别为

表 7 醚化反应叔碳烯烃转化率 %

项目	转化率
C ₅ 叔碳烯烃一段反应转化率	78.61
C ₆ 叔碳烯烃一段反应转化率	51.08
C ₅ 叔碳烯烃总转化率	92.95
C ₆ 叔碳烯烃总转化率	63.72

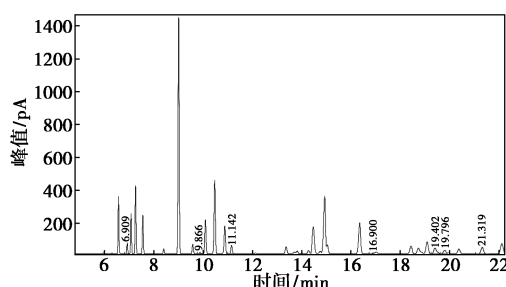


图 4 醚化汽油产品中单体烃谱图

92.95%、63.72%, 表明装置在运行周期的中期及较低的反应温度和压力的操作条件下仍能保持较高的转化率。反应后的轻汽油烯烃质量分数降低了 17.12%, 醚化物质量分数增加了 25.90%, 醚化产品中甲醇含量 0.05% 低于国 V 标准(≤0.3%)。

3 结论

(1) 催化轻汽油溶剂抽提脱硫技术能使催化轻汽油中硫含量降至 10 μg/g 以下, 脱硫率达 90% 以上, 富硫油作为装置副产品输送至柴油改质装置作为原料, 充分利用尽可能降低加工损失。

(2) 催化轻汽油醚化 LNE-2 工艺 C₅、C₆ 叔碳烯烃转化率分别为 92.95%、63.72%; 甲醇消耗占总进料量的 7.81%; 醚化后烯烃质量分数降低 17.12%; 醚化产品中总醚化物质量分数为 25.90%。

(3) 溶剂抽提脱硫技术作为非加氢脱硫技术能有效地脱除轻汽油中的有机硫, 保障产品硫含量合格的前提下尽可能减少富硫油外排量, 尽可能降低烯烃损失, 保留可醚化烯烃含量。

(4) 催化轻汽油醚化技术反应条件缓和, 过程环保, 工艺简单, 可将低价值的甲醇转化为高价值的汽油, 是提高车用汽油质量、显著提高经济效益行之有效的技术手段。

参考文献

[1] 高步良. 高辛烷值汽油组分生产技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2005: 160-181.
 [2] 李长明, 张松显, 孔祥冰, 等. 催化裂化轻汽油醚化(LNE)系列工业技术的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2016, 47(9): 13-17.
 [3] 刘成军, 温世昌, 蔡振元. 催化轻汽油醚化工艺技术综述[J]. 石油化工技术与经济, 2014, 30(5): 56-61. ■