

13 万 t/a MTBE 装置新增脱硫技术改造

陈桂韬*

(中化泉州石化有限公司, 福建 泉州 362100)

摘要:为了更好地适应市场需求,降低 MTBE 产品硫含量,在全厂停工大修期间新增一套 MTBE 产品深度脱硫装置,成功把硫含量控制在 10 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以下。

关键词: MTBE; 深度脱硫; 萃取精馏; 硫含量; 技术改造

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)04-0195-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.044

New desulfurization technological innovation for a 130 000 tons/year MTBE plant

CHEN Gui-tao*

(Sinochem Quanzhou Petrochemical Co., Ltd., Quanzhou 362100, China)

Abstract: In order to meet market demand better and decrease the sulfur content in MTBE product, a new deep desulfurization device is added during the first overhaul of the whole plant, which controls successfully the sulfur content below 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Key words: MTBE; deep desulfurization; extractive distillation; sulfur content; technical innovation

甲基叔丁基醚由异丁烯和甲醇醚化而成,是一种重要的化工原料,也是我国汽油中重要的调合组分。作为高辛烷值清洁汽油调合组分,可与汽油以任意比例互溶而不发生分层现象,有良好的调合效应,可增加汽油氧含量,还可促进清洁燃烧,减少汽车有害物排放污染而得以广泛应用^[1]。中化泉州石化 MTBE 装置设计生产能力 13 万 t/a,采用催化裂化液化气分离的碳四为原料。原料流程为催化液化气经产品精制装置醇胺法脱硫、纤维膜接触脱硫醇净化后送至气分装置,气分脱丙烷塔分馏出碳四作为 MTBE 生产的原料。由于 MTBE 对硫化物的溶解性强和硫化物密度偏高,原有硫化物及合成 MTBE 时新生成的硫化物富集在 MTBE 中^[2]。即使双脱后液化气总硫低于 20 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的指标,MTBE 产品硫含量也远高于 10 $\mu\text{g}/\text{g}$,给国 V 汽油的调和造成很大压力,公司于 2017 年 12 月大修期间提出增设一套 MTBE 产品深度脱硫装置。

1 脱硫方案选择

目前 MTBE 产品脱硫工艺主要有蒸馏法、萃取蒸馏法、吸收精馏法、反应精馏法、吸附法、生物催化法、氧化-离子液体萃取法、渗透气化膜分离法等^[3],通过技术对比分析,结合 MTBE 装置生产实际,遵循流程简单、投资少、脱硫成本低、产品收率

高、环境友好等原则,最终选择萃取蒸馏法。

2 工艺原理

在 MTBE 当中,主要的硫化物有噻吩、C₅ 硫醇、甲基叔丁基硫醚、甲基二硫化物、正丁基硫醇、羰基硫等,绝大部分沸点比 MTBE 高^[4],各硫化物沸点见表 1。根据沸点差,通过蒸馏能将 MTBE 高沸点硫化物从 MTBE 当中分离。对 MTBE 实施萃取再蒸馏,低硫的 MTBE 从塔顶蒸出,高硫馏分在塔底循环,高度富集了含硫化物的副产物部分从塔底抽出,可作为加氢装置的原料。为了提高脱硫效果,降低 MTBE 损失,防止塔底发生缩聚和结焦反应,加入萃取防胶剂,其作用有 3:①为了减轻塔底发生缩聚和结焦反应情况的发生,确保装置长周期运行;②作为塔底主要气化组成,保证蒸馏塔足够气化率的同时减少硫化物的气化,降低塔内硫化物的分配梯度,减少蒸馏所需塔板数;③当 MTBE 中所含较低沸点硫化物较多时,萃取防胶剂中的高沸点抽硫组分可吸附低沸点硫化物^[5]。

表 1 MTBE 中常见硫化物及其沸点

硫化物	沸点/°C	硫化物	沸点/°C
C ₅ 硫醇	110.0	甲基叔丁基硫醚	98.9
噻吩	84.2	二甲基二硫化物	109.7
正丁基硫醇	98.0	羰基硫	-50.2

收稿日期:2018-09-20;修回日期:2019-01-27

作者简介:陈桂韬(1988-),男,本科,助理工程师,主要从事气体分馏和 MTBE 生产,通讯联系人,cgt19@qq.com。

3 工艺流程

MTBE 自催化蒸馏塔底来进入萃取蒸馏塔,自萃取防胶剂储罐来的萃取防胶剂经萃取防胶剂泵升压后与原料 MTBE 一起混合进萃取蒸馏塔进行萃取蒸馏。塔顶低硫 MTBE 经冷凝器冷却后进入塔顶回流罐。液相低硫 MTBE 经回流泵升压后,一部分作为萃取蒸馏塔顶的回流,其余部分经冷却器冷却到 40℃ 后,作为最终产品送出装置。

萃取蒸馏塔塔底的高硫组分,大部分经塔底重沸器加热返回到萃取蒸馏塔底,小部分经高硫组分冷却器冷却后经高硫组分泵送出装置,流程如图 1 所示。

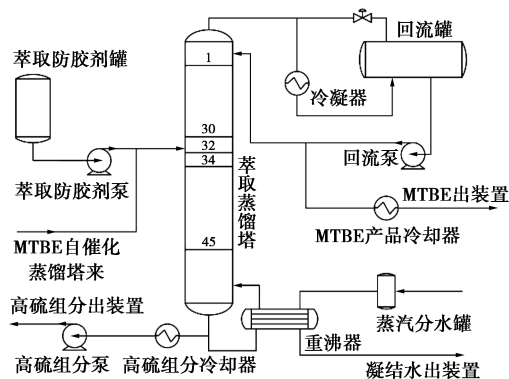


图 1 新增 MTBE 产品脱硫工艺流程

(上接第 194 页)

以控制钙化液浊度 ≤ 80 JTU, 稳定产品质量;三是蒸馏气化线上加伴热,使气相迅速进入冷凝器,从而达到控制釜压的目的。

4 结论

工业应用结果表明,烷基化和中和反应平稳易控,高碱度化和反应结束后产品蒸馏过程控制因素多而复杂,必须要严格控制,才能生产出符合标准、质量稳定的产品。

(1) 烷基化反应后,烷基水杨酸酸值可达 135 mg/g。

(2) 高碱度化反应后,烷基水杨酸钙碱值可达 181 mg/g。

(3) 高碱度化反应过程中二氧化碳流量和通入量对碱值有很大影响,一定要严格控制这 2 个影响因素,流量控制在 0.83 kg/min 比较适宜,通入量根据生产一釜的量按比例调整。

4 改造效果

新增 MTBE 产品脱硫装置经稳定运行一段时间后,采取同期脱硫前和脱硫后 MTBE 进行总硫含量分析,如表 2 所示,可以看出无论是 7 月份较低的 25.56 $\mu\text{g/g}$ 还是 2 月份较高的 164.10 $\mu\text{g/g}$,经萃取蒸馏后 MTBE 总硫含量都降到 10 $\mu\text{g/g}$ 以下,脱硫效果显著。

表 2 MTBE 脱硫前后硫含量对比

月份	脱硫前/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	脱硫后/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	脱硫率/%
2 月	164.10	8.11	95.1
3 月	87.31	3.96	95.5
4 月	51.97	4.29	91.7
5 月	39.43	7.26	81.6
6 月	33.91	7.67	77.4
7 月	25.56	5.19	79.7
8 月	36.48	8.14	77.7

5 物耗、能耗分析

根据设计,物耗(萃取防胶剂)消耗定额 0.65 kg/t,能耗(折标油)15.63 kg/t,见表 3。

经统计,新增脱硫单元从 2 月 2 号开始投产至 8 月 31 号为止,MTBE 生产总量 60 375.5 t,萃取防

(4) 钙化反应结束后升温蒸馏,釜内压力对产品浊度影响很大,严格控制压力在 0.006 MPa 以下,以控制钙化液浊度 ≤ 80 JTU, 稳定产品质量。

一步烷基化工艺流程简单,生产工序少,操作方便,有助于降低生产成本;不使用强酸强碱,可达到绿色环保生产。为公司生产中碱值烷基水杨酸钙盐添加剂提供了经济、高效的技术方案。

参考文献

- [1] 顾海波,程伟,李进,等.烷基水杨酸钙不同取代异构体的含量测定[J].润滑油与燃料,2016,26(4):29-34.
- [2] 姚文钊,付兴国,刘雨花,等.中碱值烷基水杨酸钙的新型制备技术及产品性能研究[J].润滑油,2008,23(6):46-51.
- [3] 梁依经,管飞,顾海波,等.不同工艺制备中碱值烷基水杨酸钙性能研究[J].润滑油,2017,32(3):39-43.
- [4] 刘依农,付兴国,刘维民.高碱度烷基水杨酸钙碳酸化反应过程研究[J].石油学报,2000,16(4):26-30.
- [5] 刘依农,段庆华,张耀.散射光浊度仪测定金属清洗剂浊度的研究[J].石油炼制与化工,2017,48(2):100-105. ■

表3 设计能耗

项目	消耗量	单位耗量	能源折算值	单位能耗/(kg·t ⁻¹)
循环水	223.5 t/h	14.42 t	0.06	0.87
电	25.02 kW	1.61 kWh	0.22	0.35
0.4 MPa 蒸汽	3.72 t/h	0.24 t	66	15.84
凝结水	3.72 t/h	0.24 t	-6.0	-1.44
净化风	5.0 m ³ /h	0.32 m ³	0.038	0.01
合计				15.63

注:原料按设计值15.5 t/h算。

胶剂总消耗量23 037 kg,单位物耗0.38 kg/t,单位能耗(折标油)12.22 kg/t^[6],见表4。

表4 实际能耗

项目	消耗量	单位耗量	能源折算值	单位能耗/(kg·t ⁻¹)
循环水	198.2 t/h	16.65 t	0.06	1.00
电	22.15 kW	1.86 kWh	0.22	0.41
0.4 MPa 蒸汽	2.16 t/h	0.18 t	66	11.88
凝结水	2.16 t/h	0.18 t	-6.0	-1.08
净化风	4.5 m ³ /h	0.38 m ³	0.038	0.01
合计				12.22

注:原料按实际值11.9 t/h算。

新增脱硫装置采用的节能措施主要有:①精心优化操作,适当降低回流比,使MTBE脱硫单元的低温低压蒸汽用量减少;②采用直进料,不用原料泵,减小了装置能耗;③萃取蒸馏塔底重沸器采用换热效率高的换热器,提高换热效率;④萃取蒸馏塔塔底采用0.4 MPa 低压蒸汽作为热源,对全厂低温低压蒸汽的潜热能进一步利用,减少全厂1.0 MPa 蒸汽的负荷,同时对低压蒸汽进行充分利用,减少装置和全厂的蒸汽能耗。

综上,无论是物耗还是能耗,均低于设计值,经济效益显著。

6 操作及优化

在稳定塔底压力和温度的前提下,萃取蒸馏塔主要的操作方法有调整萃取防胶剂的加入量、塔顶回流量、塔底蒸汽量和塔底高硫组分外送量等。当上游催化裂化装置改用低硫原料时,催化精馏塔塔底MTBE硫含量在20 μg/g左右,在原有操作条件下,脱硫后MTBE的总硫会低于5 μg/g,出现质量过剩。为了节能降耗,增加经济效益,可适当减少萃取防胶剂的加入量,减小塔顶回流量和塔底蒸汽量,把硫含量控制在6~10 μg/g为宜。

7 结语

中化泉州石化MTBE装置结合原有的液化气原料醇胺法脱硫、纤维膜接触脱硫醇和新增MTBE产品脱硫装置降总硫,使得MTBE硫含量控制在10 μg/g以下。当适当放宽能耗时,硫含量甚至可小于5 μg/g。满足国V清洁汽油的调合,提升了MTBE的经济价值。

参考文献

- [1] 卢会霞,高啓宝,王中平.MTBE深度脱硫技术研究进展[J].炼油技术与工程,2014,44(5):1-6.
- [2] 尤兴华,蒋毅,付远航,等.MTBE脱硫工艺升级改造及优化[J].炼油技术与工程,2016,(2):15-18.
- [3] 岳昌海,徐义明,黄益平,等.MTBE脱硫技术研究进展[J].天然气化工,2015,(2):88-92.
- [4] 陈川.MTBE深度脱硫技术应用[J].当代化工研究,2016,(8):45-46.
- [5] 曾铮,胡冰洁,夏维武.MTBE脱硫工艺升级改造及优化探析[J].化学工程与装备,2017,(11):65-67.
- [6] 中华人民共和国住房和城乡建设部.GB/T 50441—2016石油化工业设计能耗计算标准[S].北京:中国计划出版社,2016:4-16.■

芬美意与安赛建立战略合作伙伴关系

2019年3月14日,世界知名的创造香气和风味的私营企业芬美意宣布已与中国领先的食用香精公司浙江安赛生物科技股份有限公司(以下简称“安赛”)签署战略合作伙伴关系协议,以便在饮料、乳制品和甜品等细分市场更好地为中国客户服务。根据协议,安赛将成为芬美意新的经销商,致力于在全国范围内提升芬美意产品的覆盖率。安赛总部位于浙江省杭州市,专为乳制品和饮料等行业提供香精产品及技术支持,以其对中型企业需求的敏锐洞察和快速响应而闻名。

“中国市场蕴含了食用香精业务巨大的发展机遇,将助推公司的长期业务增长,”芬美意中国区总裁蒙磊

(Olegario Monegal)表示,“安赛有着庞大的客户基础以及国内公认的一流服务水平。与这样充满活力和备受尊崇的伙伴合作,将有助于扩大我们在中国市场的影响力。”

“我们很高兴与芬美意合作,它是业界领先的国际知名企业。”安赛公司董事长王颖说道,“此次合作让我们能够为全国各地的客户提供更多先进的芬美意产品。未来,我们两家公司将携手发展,共同致力于满足中国客户的需求。”

此次芬美意与安赛建立战略合作关系,旨在通过扩大其在中国的业务网络来加速集团的发展,以实现成为中国食用香精行业市场领导者的雄心。(倪文忠)