

# 催化裂化轻汽油催化蒸馏醚化技术的工业应用

孙守华, 孟祥东, 周洪涛, 刘建晖, 周庆江

(中化泉州石化有限公司, 福建泉州 362103)

**摘要:**介绍了国外某公司研发的催化裂化轻汽油催化蒸馏醚化(CDEthers)技术在催化裂化轻汽油醚化装置工业应用的情况。工业应用结果表明,催化裂化轻汽油中异戊烯的总转化率高达96.52%,醚化汽油与抽余油混合后的辛烷值、氧质量分数分别为96.44、3.16%。

**关键词:**催化裂化轻汽油;催化蒸馏醚化;Amberlyst 35 wet;异戊烯;工业应用

**中图分类号:**TE626.21;TE624.4+31

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2014)12-0128-03

## Commercial application of CDEthers technology for FCC light gasoline

SUN Shou-hua, MENG Xiang-dong, ZHOU Hong-tao, LIU Jian-hui, ZHOU Qing-jiang

(Sinochem Quanzhou Petrochemical Co., Ltd., Quanzhou 362103, China)

**Abstract:** CDEthers technology for FCC light gasoline has been successfully developed by an abroad company, which has been commercially applied in a FCC light gasoline etherification unit. The results of performance tests show that the total conversion rate of isoamylene in FCC light gasoline is 96.52%. The octane number and oxygen mass fraction of etherified gasoline mixed with raffinate are 96.44 and 3.16%, respectively.

**Key words:** FCC gasoline; CDEthers; Amberlyst 35 wet; isoamylene; commercial application

中化泉州石化针对本公司的催化裂化(FCC)汽油中烯烃含量较高的特点,充分考虑及合理利用FCC轻汽油中活性异戊烯(本文中是指2-甲基-1-丁烯与2-甲基-2-丁烯),增加甲醇附加值,公司引进了国外某公司的催化蒸馏醚化(CDEthers)技术。为探讨CDEthers技术适用性,本文中分析并讨论了该技术在FCC轻汽油醚化装置的工业应用情况,该装置于2014年4月20日一次开车成功。

性加氢、轻重汽油分离后得到)与新鲜甲醇。FCC轻汽油与甲醇混合后,进入醚化预反应器,发生醚化反应,生成甲基叔丁基醚(MTBE)与甲基叔戊基醚(TAME);未醚化的异戊烯依次进入醚化分馏塔、醚化后反应器,进一步醚化;最后,未反应的C<sub>5</sub>与甲醇依次进入甲醇萃取塔、甲醇回收塔,分离后的抽余油与醚化汽油混合后出装置;回收后的甲醇循环使用。

## 1 工艺流程

CDEthers技术采用了“二反三塔”工艺流程,见图1。原料为FCC轻汽油(全馏分FCC汽油经选择

## 2 催化剂

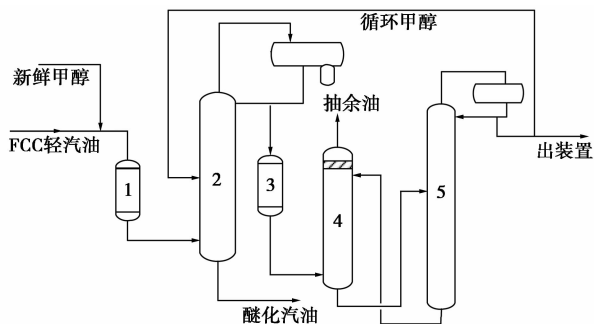
### 2.1 性质及装填

FCC轻汽油醚化催化剂采用强酸性阳离子交换树脂催化剂Amberlyst 35 wet<sup>[1]</sup>,其组分为二乙烯基苯与磺化(苯乙烯和乙烯基乙苯)的聚合物,其物化性质见表1。

表1 催化剂物化性质

项目	指标	项目	指标
交换容量/(nmol·g <sup>-1</sup> )	≥5.2	水质量分数/%	51~57
堆密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	800	平均粒径/mm	0.700~0.950
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	50	均一系数	≤1.7
平均孔径/nm	30	出厂形态	H
总孔隙/(mL·g <sup>-1</sup> )	0.35	外观	不透明珠状物

注:催化剂模块内水质量分数低于25%,因为催化剂模块在制作过程中,催化剂已部分干燥。



1—预反应器;2—醚化分馏塔;3—后反应器;  
4—甲醇萃取塔;5—甲醇回收塔

图1 FCC轻汽油醚化流程简图

2台醚化反应器的催化剂采用普通装填,装填量均为 $75\text{ m}^3$ 。醚化分馏塔有3个催化剂床层,装填图见图2。每个催化剂床层由13层催化剂模块(每层催化剂模块由38小块组成,其中边缘24小块,中间14小块)组成。在实际装填时,第1层催化剂模块与支撑格栅夹角为 $45^\circ$ ,层与层之间交错 $45^\circ$ ,每层催化剂模块之间的缝隙用丝网填充。催化剂模块总体积 $135\text{ m}^3$ ,每个床层上部空间用规整填料填充。

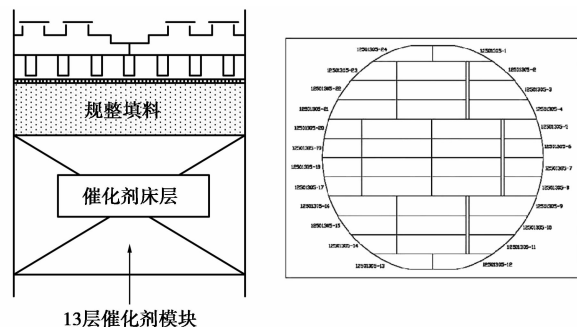


图2 醚化分馏塔催化剂床层装填图

## 2.2 干燥

催化剂装填完毕后,利用甲醇与水互溶的原理,用甲醇浸泡醚化反应器的催化剂,即向醚化反应器内引新鲜甲醇,待醚化反应器内灌满甲醇后,静止约8 h后,外排含水甲醇,再引新鲜甲醇,重复操作,直至树脂催化剂的水分全部脱除。

而对于醚化分馏塔的催化剂模块,则采用了 $C_5$ -甲醇共沸精馏方式,即醚化预反应器的反应产物送至醚化分馏塔后,一旦醚化分馏塔内有气相生成, $C_5$ -甲醇最低共沸物开始干燥醚化催化剂,将水携带至塔顶气相系统,经空冷、冷凝后,甲醇-水在水包内聚集,直至水包内不再生成水。

醚化催化剂在干燥过程中形成的含水甲醇均送至甲醇回收单元进行回收,回收后的甲醇循环使用。醚化分馏塔塔底醚化汽油作为产品直接送至罐区,待催化剂模块干燥完成后,全量引入FCC轻汽油,正常生产。

## 3 工业应用

### 3.1 操作参数

自装置开工正常后,根据原料及产品性质的分析结果,进行调整各操作参数,表2列出了装置的典型操作参数。

表2 典型操作参数

项目	日期(2014)			
	05-22	05-26	05-29	05-30
轻汽油进料量/( $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ )	52.29	55.56	59.51	60.75
醇烯摩尔比	1.93	2.00	1.81	2.00
预反应器				
入口温度/ $^\circ\text{C}$	45.00	44.84	43.94	44.25
入口压力/MPa	0.51	0.47	0.48	0.47
出口温度/ $^\circ\text{C}$	63.71	67.98	65.03	63.49
醚化分馏塔				
塔顶压力/MPa	0.30	0.30	0.30	0.30
塔顶温度/ $^\circ\text{C}$	66.81	67.91	71.16	69.12
塔顶甲醇质量分数/%	12.1	12.7	13.1	12.8
塔底温度/ $^\circ\text{C}$	127.11	127.43	129.21	127.86
后反应器				
入口温度/ $^\circ\text{C}$	52.28	52.43	52.90	52.76
入口压力/MPa	0.88	0.90	0.89	0.88
出口温度/ $^\circ\text{C}$	59.79	56.44	56.49	56.63
甲醇萃取塔				
塔顶压力/MPa	0.70	0.70	0.70	0.71
塔底温度/ $^\circ\text{C}$	37.40	39.23	41.58	39.77
甲醇回收塔				
塔顶温度/ $^\circ\text{C}$	89.59	90.03	90.02	90.17
塔顶压力/MPa	0.15	0.15	0.15	0.15
塔底温度/ $^\circ\text{C}$	131.94	129.81	131.79	131.94

注:定义醇烯比为新鲜甲醇与FCC轻汽油中异戊烯的摩尔比;控制醚化分馏塔回流中甲醇的质量分数在12%~14%,目的是满足FCC轻汽油进料中异戊烯反应需要。

### 3.2 原料及醚化产品性质

表3 FCC轻汽油及醚化汽油的性质

项目	日期(2014)				
	05-22	05-26	05-29	05-30	平均值
FCC轻汽油					
硫醇硫质量分数/ $10^{-6}$	5.00	8.00	3.00	3.00	4.75
终馏点/ $^\circ\text{C}$	72.50	73.00	71.50	70.50	71.88
醚化汽油(含抽余油)					
初馏点/ $^\circ\text{C}$	33.40	35.70	33.70	43.20	36.50
终馏点/ $^\circ\text{C}$	110.50	113.90	113.20	111.30	112.23
MTBE质量分数/%	1.02	0.59	0.38	0.31	0.58
TAME质量分数/%	19.36	18.80	19.50	25.31	20.74
辛烷值	97.51	94.87	96.16	97.25	96.44
氧质量分数/%	3.84	2.50	2.84	3.47	3.16

FCC 轻汽油经选择性加氢后,二烯烃与硫醇硫质量分数均满足醚化单元的进料要求,FCC 轻汽油醚化前后的性质见表 3。

从表 3 中可以看出,轻汽油经醚化后,醚化汽油(含抽余油)的终馏点由 71.88℃ 升至 112.23℃;(TAME + MTBE)质量分数高达 21.32%,大大提高了醚化汽油的辛烷值,醚化汽油与抽余油混合后的辛烷值约为 96.44;其氧质量分数约为 3.16%(京 V 质量分数  $\geq 2.7\%$ )<sup>[2]</sup>,与脱硫重汽油混合后,极易控制在质量分数 2.7% 以下。

### 3.3 催化剂性能分析

结合 FCC 轻汽油醚化装置的操作参数(见表 2)、FCC 轻汽油原料及醚化汽油组成,对 Amberlyst 35 wet 性能进行考察,具体结果见表 4。

表 4 异戊烯转化率 %

项目	日期(2014)				平均值
	05-22	05-26	05-29	05-30	
X(2-甲基-1-丁烯)	98.82	99.56	98.95	99.23	99.14
X(2-甲基-2-丁烯)	94.55	96.73	95.63	95.83	95.68
X(异戊烯)	95.54	97.53	96.40	96.62	96.52

由表 4 可看出,Amberlyst 35 wet 催化剂的醚化活性高,异戊烯转化率均达到并超过了技术协议要求(技术协议要求  $>95\%$ ),达到了预期的水平。从表 4 也可看出,异戊烯各组分转化率顺序为:2-甲基-1-丁烯  $>$  2-甲基-2-丁烯,这与文献[3]的研究结果相一致。

### 3.4 物料平衡

表 5 列出了物料平衡数据。

由表 5 可以看出,(醚化汽油 + 抽余油)的收率高达 98.11%,将质量分数约为 9.21% 的甲醇转化为高附加值的醚化汽油,提高了公司的经济效益。

在开工初期,装置处于低负荷状态,此时,甲醇回收单元可以回收罐区或相关装置的含水甲醇(采取数据时,甲醇回收单元正在回收罐区的含水甲醇,质量分数增量约为 4.76%),提高了装置利用率。

表 5 物料平衡 %

入方		出方	
新鲜甲醇质量分数	11.10	(醚化汽油 + 抽余油)质量分数	98.11
FCC 轻汽油质量分数	88.90	甲醇出装置质量分数	6.65
二次甲醇质量分数	1.24		
合计	100	合计	104.76

## 4 结论

(1)采用 FCC 轻汽油 CDEthers 技术可生产出高辛烷值、低烯烃含量的醚化汽油,开工初期,醚化催化剂 Amberlyst 35 wet 性能良好,反应活性较高,异戊烯转化率约为 96.52%,醚化汽油与抽余油混合后的辛烷值约为 96.44。

(2)FCC 轻汽油 CDEthers 技术在中化泉州石化有限公司 FCC 轻汽油醚化装置上成功进行了工业应用。该工艺具有开工简单、运行平稳等优点,经过三段醚化后,将低附加值的甲醇转化为高附加值的醚化汽油,提高了公司的经济效益,具有良好的工业推广价值。

### 参考文献

- [1] Boz N, Dogu T, Murtezaoglu K, et al. Effect of hydrogen ion-exchange capacity on activity of resin catalysts in tert-amyl-ethyl-ether synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 268(1/2): 175-182.
- [2] DB 11/238—2012. 车用汽油[S].
- [3] 李长明, 李吉春, 黄星亮, 等. FCC 轻汽油醚化催化精馏工艺的研究[J]. 石油炼制与化工, 2004, 25(1): 5-9. ■

## SABIC 助力上海青年发展

沙特基础工业公司(SABIC)宣布,其企业社会责任(CSR)重要项目——“点亮未来”竞赛于 2014 年 11 月 25 日圆满落幕。旨在推动可持续发展及社区参与的该项目得到了上海复旦大学和华东理工大学的积极参与,来自两所高校的 28 名学生通过该竞赛平台共同开发并探索了多项创新性解决方案,以帮助应对中国目前面临的城镇化挑战。

2014 年 11 月 25 日活动当天,来自两所著名学府的 6 支入围团队展示了他们的竞赛成果,包括针对废弃塑料循环再利用的新颖且环保的解决方案以及通过 3D 打印实现环保又

经济的解决方案。最终,来自复旦大学的“Hi-Light”团队及来自华东理工大学的“U-Forsource”团队一举夺魁。

“点亮未来”是 SABIC 在亚洲地区发起的以可持续发展为主题的企业社会责任项目。在中国,SABIC 引导并鼓励硕士生和博士生用创新及可持续发展的眼光看待问题,以解决中国城镇化发展所面临的各种挑战。与此同时,SABIC 新加坡员工志愿者也通过定制化、富有趣味性和互动性的 SABIC 课程,与当地小学的孩子分享了可持续发展的生活价值观。(张璐)