

利用溶剂抽提技术减少 FCC 汽油辛烷值损失的研究

王海 崔亮亮 (东营市海科瑞林化工有限公司, 山东 东营 257200)

摘要: 利用选择性加氢技术加工催化汽油 (FCC 汽油), 已成为当前国内汽油加氢装置的主流工艺。选择性加氢是将 FCC 汽油先进行低温预加氢, 然后将轻、重汽油分离, 后续只需对重汽油进行深加工, 能有效减少辛烷值损失。因 FCC 汽油烯烃含量高, 选择性加氢后的汽油辛烷值 (RON) 损失超过 2.0。而溶剂抽提技术, 是将重汽油再次分离成中汽油和重汽油, 中汽油利用特殊溶剂进行萃取脱硫, 萃取后的抽余油硫含量为 3-5ppm, RON 几乎没有损失; 重汽油则进行深度加工得到精制油。最后将轻汽油、抽余油、精制油三者混合, RON 损失能降低到 1.4 以内。

关键词: RON 损失; 溶剂抽提; FCC 汽油; 加氢

0 引言

汽油中各组分辛烷值顺序为: 芳烃>异构烯烃>烯烃>异构烷烃>正构烷烃。FCC 汽油中含有大量的硫、氮、氧、金属等杂质, 利用全加氢工艺, 虽然能将这些杂质脱除, 但 FCC 汽油烯烃含量达到 48-55%, 辛烷值在 92-94 之间, 如果采用全加氢工艺, 大量烯烃被饱和, 辛烷值 (RON) 损失达到 2.8-3.2; 采用选择性加氢工艺, RON 损失在 2.0-2.4; 如果再结合溶剂抽提脱硫技术, 能使 RON 损失降至 1.4 以内。原料汽油与产品汽油的质量指标对比见表 1。

表 1 原料与产品汽油的质量指标对比

指标	硫含量, μg/g1	博士 试验	烯烃, w%	芳烃, w%	辛烷值 (RON)
原料 (FCC 汽油)	1200	不通过	523	17.2	92.1
产品 (组分油)	≤ 10	通过	48.5	17.0	90.7
损失	/	/	3.5	0.2	1.4

所谓选择性加氢, 就是先将 FCC 汽油经过预加氢反应器, 脱除二烯烃和轻硫醇转化反应, 然后进入预分馏塔对轻、重汽油进行切割。轻汽油各项指标已达到国五标准, 直接作为最终产品; 重汽油因含有复杂形态的硫、氮等杂质, 需要进行深度加氢。

所谓溶剂抽提, 就是将预分馏塔来的重汽油, 再次切割为中汽油和重汽油。中汽油进入萃取精馏单元 EDC, 用特殊溶剂萃取其中的硫化物, EDC 塔顶得到抽余油; 塔底为硫化物和芳烃, 送往溶剂回收塔 SRC。SRC 塔顶得到含硫化物和芳烃的抽出油, 与重汽油一起送往加氢单元, 被深度加氢得到精制油; SRC 塔底回收的溶剂则循环使用。最终将轻汽油、抽余油和精制油三者混合在一起, 为符合国五标准的高辛烷值汽油。

1 工艺原理

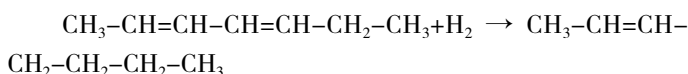
1.1 选择性加氢原理

FCC 汽油中含有二烯烃、硫、氮、芳烃等杂质, 在一定的温度、压力和氢气条件下, 在选择性加氢催化剂 HR-845 的作用下, 发生双烯烃转化为单烯烃, 轻硫化物转化为重硫化物, 烯烃异构化等预加氢反应。然后反应产物在预分馏塔内进行轻、重汽油切割。由于轻汽油各项指标已合格, 直接作为产品外送; 而重汽油, 在加氢脱硫催化剂 HR-806 的作用下, 进行深度加氢脱硫、脱氮等反应。选择性加氢主要是避免轻汽油被过度加工, 既能节省加工成

本, 又能减少 RON 损失。

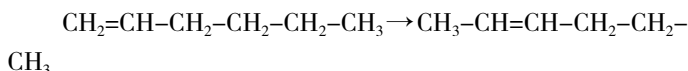
主要反应有:

1.1.1 二烯烃转化为单烯烃



二烯烃很不稳定, 极易聚合为胶质, 因此二烯烃转化为单烯烃可以提高产品稳定性。

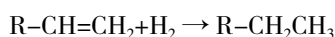
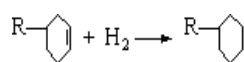
1.1.2 烯烃异构化反应



根据反应动力学观点, 低温有利于该反应的发生, 有利于将烯烃由链端结构异构为更加稳定的链中结构, 而且, 链中结构的烯烃有很高的 RON。

1.1.3 烯烃加氢饱和

二次加工汽油中含有大量不饱和烃, 在加氢精制条件下很容易饱和:

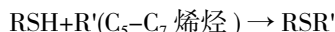


因为烯烃加氢饱和会降低 RON, 因此该反应不希望发生。尽管二烯烃加氢比烯烃加氢反应快, 但是烯烃加氢还是难以避免。

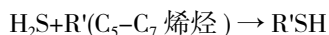
1.1.4 轻的硫化物转化为重的硫化物

FCC 汽油中的含硫物主要是硫醇、硫醚、二硫化物和噻吩。选择性加氢将轻的硫醇和硫化物转化为重的硫化物, 同时 H₂S 也转化为硫化物。

轻的硫醇转化为重的硫化物:



硫化物转化为重的硫醇:



1.2 溶剂抽提工艺原理

对预分馏塔底的重汽油, 在重汽油分馏塔内再度被切割为中汽油和重汽油。塔顶的中汽油进入萃取精馏单元, 用环丁砜作为萃取溶剂, 由于环丁砜的热稳定性高, 可从脂肪烃中萃取芳香烃, 是一种优良的非质子极性溶剂。萃取精馏单元需要两个塔:

①萃取蒸馏塔 (EDC), 用于萃取硫化物和芳烃。塔顶得到抽余油, 抽余油直接作为合格产品外送; 塔底为含有硫化物和芳烃的溶剂, 送往溶剂回收单元;

②溶剂回收塔 (SRC), 用于回收溶剂。SRC 塔顶得

到的抽出油含有硫化物和芳烃，与重汽油一起进行深度加氢，得到精制油；SRC 塔底为回收的纯溶剂，循环使用。

2 选择性加氢和溶剂抽提工艺技术

2.1 工艺流程

FCC 汽油在 165℃ 条件下送往预加氢反应器 R1101 进行二烯烃转化为单烯烃反应。然后送往预分馏塔 C1101，被切割成轻、重汽油，轻汽油直接作为合格产品外送；重汽油进入重汽油分馏塔 C1201，分离成中汽油和重汽油。中汽油进入萃取蒸馏塔 C1202，塔顶的抽余油作为合格产品外送；塔底为含有硫化物和芳烃的溶剂，送往溶剂回收塔 C1203。C1203 塔底为回收的纯溶剂，可循环使用；塔顶的抽出油含有硫化物和芳烃，与 C1201 塔底重汽油一起，送往第二加氢反应器 R1102 进行深度加氢脱硫脱氮，再经第三加氢反应器 R1103 脱除硫醇，然后到稳定塔 C1102，塔顶分离出含硫液化气，塔底为精制汽油。最后将轻汽油、抽余油与精制油混合在一起，作为产品外送。

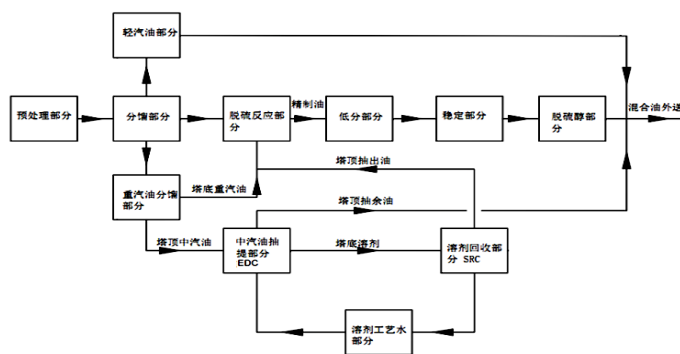


图1 FCC汽油选择性加氢与溶剂抽提工艺流程图

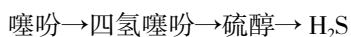
2.2 装置运行参数

2.2.1 反应系统主要工艺参数

加氢反应系统的主要工艺参数见表2。其中 R1102 为重汽油深度加氢反应器，发生的反应有：

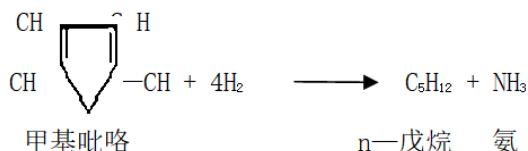
2.2.1.1 加氢脱硫反应

FCC 汽油中硫主要以噻吩、苯并噻吩、硫醇等形式存在，硫化物脱除分为以下几步：



2.2.1.2 加氢脱氮反应

FCC 汽油中的氮化物主要是吡咯和吡啶，由于 C-N 键很难断开，而 C-S 键较容易断开，因此脱氮比脱硫反应要困难得多。氮化物在催化剂和氢气的作用下，转化为 NH_3 及相应的烃：



R1103 为重汽油脱硫醇反应：

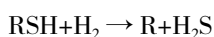


表2 反应系统主要操作条件

项目	R1101	R1102	R1103
进料流量, t/h	45	20.5	20.5

反应器入口压力, MPa(g)	2.4	1.8~2.4	1.8~2.4
反应器入口氢油比, Nm ³ /m ³	7	300	/
反应器入口纯氢流量, Nm ³ /h	360	11,500	/
反应进料体积空速, h ⁻¹	2	2.5	4
反应器出入口压差, MPa	< 0.1	< 0.2	< 0.1
一床层入口	160	258	310
二床层入口	165	266	313
床层总温升	12	32	6

2.2.2 溶剂抽提系统主要工艺参数

溶剂抽提系统主要包括三个塔：①重汽油分馏塔 C1201 是将来自预分馏塔 C1101 的重汽油再次切割为中汽油和重汽油；②抽提蒸馏塔 C1202 主要是萃取中汽油里面的硫化物；③溶剂回收塔 C1203 用于溶剂提纯后循环使用。三个塔的操作参数见表3。

表3 溶剂抽提系统主要操作条件

参数	进料量 (t/h)	塔底温度 (°C)	塔顶压力 (kPa)	回流比 (%)
重汽油分馏塔 C1201	33.5	176	30	89
抽提蒸馏塔 C1202	15.7	172	50	34
溶剂回收塔 C1203	43	175	-42	75

3 RON 损失对比

图2 为 HK 公司 2018 年 9 月 -2019 年 6 月原料汽油及产品汽油辛烷值波动情况，以及 RON 损失波动情况。

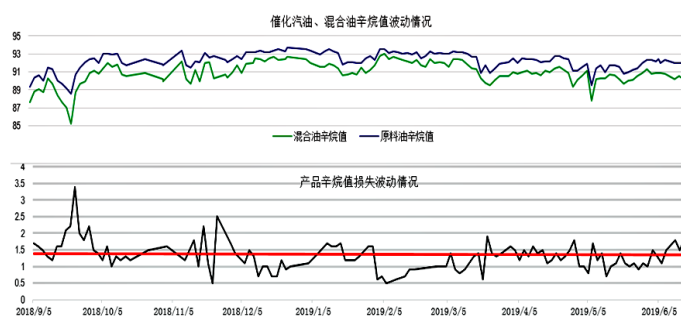


图2 HK公司2018.9-2019.6的RON损失情况

从图2可以看出，经过选择性加氢和溶剂抽提组合技术处理后，RON 损失均值为 1.4，比单纯的采用选择性加氢工艺少损失 0.7。按照年加工量 32 万 t，每吨汽油 1 个 RON 价值 26 元计算，则年效益为：

$$320000 \times 0.7 \times 26 = 582 \text{ 万元。}$$

当然，汽油加氢装置的 RON 损失情况，与原料油组分变化、催化剂脱硫效果、萃取溶剂品质、人员操作水平均有一定的关系，因此装置运行参数持续优化也是减少 RON 损失的一个重要因素。

参考文献：

- [1] 张登前, 唐文成. 溶剂抽提-选择性加氢脱硫技术开发与工业应用 [J]. 炼油加氢技术交流会论文集, 2017(9).
- [2] 郝天臻, 李艳珍, 胡同宇. 催化汽油抽提加氢组合脱硫工艺 [J]. 工业、生产, 2016(1).
- [3] 蒋舰, 夏道宏. 加氢重汽油固定床脱硫醇工艺研究 [J]. 加工工艺, 2015(5).