

14 万 t/a MTBE 装置脱硫系统产品质量波动分析

王 欢 (大庆炼化公司炼油生产二部, 黑龙江 大庆 163000)

摘 要: 结合某公司 14 万 t/a MTBE 装置脱硫系统运行情况, 对 MTBE 产品质量出现波动的原因进行了分析讨论, 并提出改进建议。

关键词: MTBE 产品脱硫; 质量控制; 优化操作

0 引言

甲基叔丁基醚, 英文缩写为 MTBE。液化气的混合碳四是 MTBE 装置生产的主要原料, 与甲醇发生反应。本装置主要是以 ARGG 装置输送来的碳四组分为原料, 碳四组分中有一定含量的硫化物, 以此为原料生产的 MTBE 硫含量较高, 一般在 90~200ppm, 现在执行的国 V 汽油排放标准要求其硫含量降低到 10ppm 以下。MTBE 是汽油的调合组分, 一般加入量在 10~20%, 该装置在 10~15% 之间, 所以需要 MTBE 的硫含量降低到 10ppm 以下, 控制指标为 ≥ 9 ppm。

1 MTBE 装置脱硫系统概述

1.1 脱硫系统简介

本装置中的高效精馏塔是该系统中主要的脱硫设备, 又称脱硫塔。精馏是利用混合物在各组分挥发度不同而将各组分加以分离的过程。高效精馏塔主要是对催化蒸馏塔底产出的 MTBE 产品进行更进一步脱硫, 含硫较少的 MTBE 产品精馏后到达塔顶, 含硫较高的组分存留在塔釜内 (主要为叔丁醇和仲丁醇)。

1.2 脱硫系统工艺流程简要说明

含硫较高的 MTBE 的原料由催化蒸馏塔底来, 经预热器加热至 70℃ 后进入 MTBE 脱硫塔, 塔顶气体经空冷冷凝后至回流罐, 介质经回流泵后部分返回塔顶, 部分经过 MTBE 产品冷却器后将精馏后的 MTBE 产品送出。塔底物料通过塔底泵抽出。

2 脱硫系统产品质量波动情况及分析

分别采取本装置 1 月及 6 月的原料、催化塔底产物及 MTBE 产品的样品进行化验并进行数对对比, 分析数据指标, 判断产品是否为合格产品。

2.1 查看本装置 1 月 MTBE 产品脱硫后指标超标情况

该装置在一月份是分别抽取四个时间点的原料、催化塔底产物及 MTBE 产品的样品进行化验分析, M 原料碳四中碳五含量分别为 0.3%、0.55%、0.63%、1.65%。在同组对应样品中 MTBE 产品中碳五含量分别为 0.12%、0.42%、0.52%、0.73%。催化蒸馏塔底硫含量分别为 (5.6mg/kg)、(5.6mg/kg)、(5.6mg/kg)、(6.8mg/kg)。对应原料产出的 MTBE 产品硫含量分别为 (6.4mg/kg)、(6.4mg/kg)、(10mg/kg)、(11mg/kg)。其中 M 原料碳四中碳五含量为 0.63%、1.65% 的原料产出的 MTBE 产品硫含量较高, 为不合格产品。

2.2 查看本装置 6 月 MTBE 产品脱硫后指标超标情况

对该装置样品进行化验分析数据对比, 在六月份时,

抽取该装置四个同一时间点的原料、催化塔底产物及 MTBE 产品的样品进行化验分析, M 原料碳四中碳五含量分别为 0.44%、1.02%、0.49%、1.91%。在同组对应样品中 MTBE 产品中碳五含量分别为 0.13%、0.41%、0.32%、2.91%。催化蒸馏塔底硫含量分别为 (8.8mg/kg)、(8.8mg/kg)、(9.9mg/kg)、(9.9mg/kg)。对应原料产出的 MTBE 产品硫含量分别为 (5.8mg/kg)、(8.6mg/kg)、(18mg/kg)、(18.2mg/kg), 其中 M 原料碳四中碳五含量为 0.32%、2.91% 的原料产出的 MTBE 产品硫含量较高, 为不合格产品。

3 小结

由于本单位无 MTBE 产品脱硫前硫形态分析, 无可利用化验数据支持, 无法判定脱硫前的硫为何种硫成份, 综上所述, 由于碳五相对于 MTBE 为轻组分, 所以沸点与碳五接近的硫组分无法脱除而导致 MTBE 产品中硫含量超标。

4 解决办法

4.1 查看本装置 5 月、9 月脱硫系统质量波动及分析

随机抽取该装置 5 月和 9 月 MTBE 产品样品七组, 进行 MTBE 产品硫含量进行化验分析, 通分析, 得出 MTBE 产品硫含量化验结果分别 5.5 (mg/kg)、54 (mg/kg)、5.3 (mg/kg)、5.3 (mg/kg)、8.7 (mg/kg)、71 (mg/kg)、7.2 (mg/kg)。

分析原因: 由上表可以看出, 第二组数据中 MTBE 产品含硫 54mg/kg、第二组数据中 MTBE 产品含硫 71mg/kg, 产品中硫含量大幅超标。观察超标样品前后的质量稳定, 硫含量处于较低水平; 查询当天的 DCS 操作曲线得出当天脱硫系统的温度压力均处于稳定状态; 不排除操作时未洗净样瓶导致 MTBE 产品含硫超标的情况发生。

解决办法: 积极联系化验人员, 对 MTBE 产品加样分析进行化验数据对比, 确保产品质量无异常波动; 为了根号避免由于样瓶未清洁到位而导致 MTBE 产品含硫超标的情况发生, 要求操作人员严格按照采样操作规程操作。

4.2 查看本装置 11 月脱硫系统质量波动及分析

对该装置样品进行分析, 在十一月份时, 抽取该装置四组同一时间点的产品、脱硫塔进料口产物的样品进行化验分析, 经分析后, MTBE 产品 MTBE 产品中硫含量分别为含量分别 (9.0mg/kg)、(9.0mg/kg)、(9.0mg/kg)、(9.0mg/kg)。

在同组对应样品中 MTBE 产品中碳五含量分别为 0.09%、0.14%、0.14%、0.10%。脱硫塔进料产物中硫含

量分别为(160mg/kg)、(152mg/kg)、(152mg/kg)、(162mg/kg)。对应原料产出的 MTBE 产品纯度分别为 98.76%、98.44%、98.47%、98.23%。经化验分析得出结果显示四组产品全部都为合格产品。

分析原因:通过化验分析中数据对比,MTBE 产品中碳五含量处于相对较低,对于 MTBE 产品中硫含量偏高的原因基本排除是有碳五携带轻硫组分而导致的。11 月初至 15 日脱硫塔进料硫含量偏高,高于上月平均值 145mg/kg(第一组 160mg/kg,第二组 152mg/kg,第三组 152mg/kg,第四组 162mg/kg),导致脱硫塔内硫积聚增加,MTBE 产品硫含量偏高;根据公司控制高硫 MTBE 产量要求,装置减少单次外送量,随机记录三日外送量,每次外送 3t 左右(原正常外送量为 5t~6t),导致脱硫塔内硫积聚增加,MTBE 产品硫含量偏高。

解决办法:积极联系上游装置增加对液态烃脱硫的操作;对催化蒸馏塔灵敏板的温度进行控制,保持 $\leq 110^{\circ}\text{C}$ 、将脱硫塔中部操作温度范围降低、将脱硫塔回流比由 1.99 提高到 2.39、控制脱硫塔液位在 40%~80%;适当加大塔底高硫 MTBE 采出。优化操作后,随机抽取三组产品数据进行化验分析,第一组 MTBE 产品硫含量 7.9mg/kg,第二组 MTBE 产品硫含量 6.1mg/kg,第三组 MTBE 产品硫含量 6.2mg/kg,经数据对比,通过操作调整可以达到控制 MTBE 产品中的硫含量。

(上接第 236 页)趋势(油罐油密度减小至 0.523g/cc 时开始增大);从绝对量来看,油罐油密度在 0.403~1.058g/cc 变化所引起的水量变化在 2.0% 以内,影响微小。计算油量随油罐油密度增大而减小,随油罐油密度减小呈先增后减趋势,油罐油密度减小至 0.754g/cc(改变约 6.0%)之后,计算油量增加速率大幅上升,当减小至 0.664g/cc(改变约 17.4%)之后,计算油量快速降低;绝对量来看,油罐油密度减小 18.6%(油罐油密度减小为 0.654g/cc)时,即可引起计算油量约 86.0% 的增加幅度,油罐油密度变化对计算油量影响大。计算气量随油罐油密度增大缓慢增大,随油罐油密度减小先缓慢增加再大幅上升(油罐油密度减小为 0.684g/cc 时);从绝对量来看,油罐油密度在 0.514~1.054g/cc 范围内变化时,计算气量变化在 10.0% 以内,影响较小。

2.6 油罐气比重

计算结果表明,计算水量随油罐气比重减小而增大,随油罐气比重增大而减小,从绝对量来看,油罐气比重在 0.56~1.71 范围内变化时,计算水量变化在 3.0% 以内,影响较小。计算油量随油罐气比重减小而增大,随油罐气比重增大而减小,油罐气比重在 0.58~1.73 范围内变化时,计算油量变化最大约 7.6%(油罐气比重减小为 0.58 时),影响较小。油罐气比重的改变几乎没有引起计算气量的改变,其对气的影响可以忽略。

2.7 气体体积系数

计算结果表明,计算气量呈现随气体体积系数增大而

5 脱硫系统改进及优化操作建议

5.1 产品质量不合格的原因

脱硫系统产品质量不合格的最主要原因是 MTBE 原料总硫的变化,及时预判和控制好原料 MTBE 的质量是脱硫系统产品质量合格的关键因素,措施如下:

联系上游装置积极操作调整,确保原料碳四的质量,稳定其中碳五含量、降低上游装置中轻组分的硫含量;确认原料是由于原因导致精馏 MTBE 总硫超标后及时向上游装置追溯总硫来源;为了更好地监控 MTBE 原料中硫含量的变化,可以通过增加 MTBE 精馏前博士实验分析,可以更好的控制 MTBE 产品质量。

5.2 控制脱硫系统产品质量的因素

优化操作是控制好脱硫系统产品质量的主要因素,措施如下:对催化蒸馏系统升温操作,可以有效降低 MTBE 脱硫前硫组成中的轻硫组分;在 MTBE 原料中总硫含量高时,加大脱硫塔底高硫组分外送量,可有效控制 MTBE 产品中硫含量。

6 结论

降低原料碳四中碳五含量、原料液态烃中硫含量、及适当地优化操作条件可有效控制 MTBE 产品硫含量,使产品质量符合国 V 汽油标准。

参考文献:

[1] 丁向荣.MTBE 装置脱硫单元产品质量波动分析 [Z].2015.

减小,随气体体积系数减小而增大的变化趋势,整体近似计算气量随气体体积系数变化线性变化,当气体体积系数减小至 0.0035 之后(减小约 22.0%),计算气量随气体体积系数减小而增大的变化速率明显增大;从绝对量来看,气体体积系数在 0.0017~0.0073 范围内变化时,计算气量变化最大达到约 38.0%(气体体积系数减小为 0.0017 时),气体体积系数对气量计算影响较大。

2.8 其他参数

计算结果表明,油罐气油比、气标准热容、油标准热容、气标准热容、油热传导率、分离器压力、分离器温度的改变对水、油、气计算结果的影响很小,可忽略不计。

3 结论

通过对凝析气井产出剖面测井解释中 PVT 参数的敏感性分析,分别统计得出对油、气、水分相计算敏感的参数,为凝析气井解释关键参数的选取提供了必要参考,但本文仅分别针对两口井进行敏感性分析,代表性及准确性仍有进一步提升的空间,后期可在三相流实验室内进行必要基础性实验研究进一步完善。

参考文献:

[1] 于希南,宋健兴,高修钦,等.气井出水水源识别的思路与方法 [J].油气田地面工程,2012,3(8):21-22.

作者简介:

李东(1984),男,汉族,山东高密人,本科,工程师,主要从事测井技术研究及资料处理解释工作。