

两段加氢生产溶剂油工艺优化

王 成¹, 邵春宇¹, 姚 劲¹, 唐明兴^{2*}

(1. 新疆寰球工程公司, 新疆 乌鲁木齐 830019;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘要:通过实验确定了抽余油一段、二段加氢所需氢油体积比,一段氢油体积比 50~100,二段 250~300。针对目前抽余油两段加氢工艺存在的一段高温低氢油体积比、二段低温高氢油体积比的特点,提出两段加氢工艺改进方案。采用分别控制一段、二段氢油体积比的方法降低系统能耗。利用 Aspen Plus 流程模拟软件模拟了改进前后 3 种工况下系统温度、能耗等变化,结果显示系统能耗降低 11.6%~29.8%。

关键词:抽余油加氢;苯加氢;节能减排;工艺优化

中图分类号:TQ41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)04-0186-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.04.043

Optimization of two-stage hydrogenation technology for producing solvent oils

WANG Cheng¹, SHAO Chun-yu¹, YAO Jin¹, TANG Ming-xing^{2*}

(1.Xinjiang Branch, China Huanqiu Contracting & Engineering Co., Ltd., Urumqi 830019, China; 2.State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry of Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The volume ratio of hydrogen to oil needed for the first stage hydrogenation of raffinate oil is confirmed to be in the range of 50-100 by experiments, and that needed for the second stage hydrogenation is confirmed to be between 250 and 300. An improved two-stage hydrogenation scheme is proposed in the light of the first stage's high reaction temperature and low volume ratio of hydrogen to oil, and the second stage's low reaction temperature and high volume ratio of hydrogen to oil for the current two-stage hydrogenation of raffinate oil technology. This scheme reduces the system energy consumption through regulating the volume ratios of hydrogen to oil for two stages respectively. Aspen Plus simulation software is used to simulate changes of temperature and energy consumption of the system under three kinds of typical operating conditions. The result indicates that the energy consumption for the system reduces by 11.6%-29.8%.

Key words: hydrogenation of raffinate oil; benzene hydrogenation; energy conservation and emission reduction; process optimization

溶剂油与汽油、煤油、柴油和润滑油并列为五大石油产品,应用广泛,在食用油加工、印刷油墨、制革、农药、杀虫剂、橡胶、化妆品、香料、化工聚合溶剂、胶黏剂、医药、金属加工及电子部件的清洗等领域均有应用^[1]。随着环保要求和对生产应用过程中健康环境要求的提高,对溶剂油的质量也提出了更高的要求,特别是对芳烃含量、气味等的要求,低芳、无味溶剂油的需求不断增加。一般意义上的低芳溶剂油通常指芳烃质量分数低于 0.1% 的溶剂油产品,某些特种溶剂油对芳烃质量分数需要达到 10⁻⁶级。

目前,低芳溶剂油的精制过程有 4 类^[2]:磺化法、吸附法、萃取蒸馏法和加氢法,其中加氢法由于原料适应性强、产品质量好、性能稳定而成为生产低芳溶剂油的主流方法。目前,先后有中科院山西煤炭化学研究所、中国石化洛阳石油化工工程公司、大庆石油学院、石油化工科学研究院、抚顺石油化工科

学研究院、南化集团研究院等多家单位成功开发了溶剂油加氢技术并在工业上获得应用。山西煤化所于 20 世纪 90 年代开发了一种生产低芳溶剂油的方法,即以抽余油为原料经过 MH-705 催化剂加氢脱除原料中少量的烯烃和芳烃生产 C₆ 溶剂油^[3]。为了适应原料的变化及产品质量要求的提高,山西煤化所又提出了两段加氢的工艺生产食品级植物抽提溶剂,该技术已经在多家企业得到应用。本文中根据两段加氢新工艺的特点探讨系统优化方案以达到降低综合能耗及生产成本的目的。

1 两段加氢工艺流程

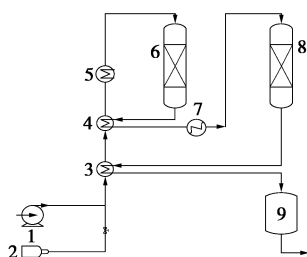
两段加氢工艺流程如图 1 所示,具体加氢工艺过程为:反应原料与氢气混合后经过换热器换热,进入加热炉加热到一段所需温度进入反应器,从一段流出物料经换热、冷却后进入二段反应器进行深度脱芳反应,所得物料进入高分罐,液体进入产品储

收稿日期:2017-09-07

基金项目:国家自然科学基金项目(21603256)

作者简介:王成(1976-),男,本科,高级工程师,从事石油化工设计工作;唐明兴(1982-),男,硕士,副研究员,通讯联系人,mxtang@sxicc.ac.cn。

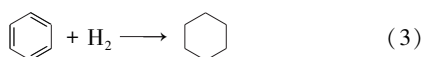
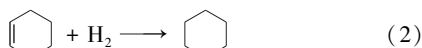
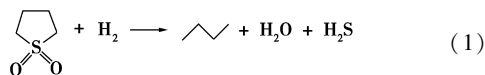
罐,氢气循环利用。一段反应器反应温度为 270~330℃,压力 2.0 MPa,空速 2.0~4.0 h⁻¹,氢油体积比 300~500;二段反应器反应温度为 130~240℃,压力 2.0 MPa,空速 2.0~4.0 h⁻¹,氢油体积比 300~500。原料为 C₆ 抽余油,由于采用环丁砜作为抽提溶剂,C₆ 抽余油中含有 10×10⁻⁶~20×10⁻⁶ 环丁砜,即硫含量为 2.7×10⁻⁶~5.4×10⁻⁶。二段加氢反应器采用镍基催化剂,对硫化物很敏感,有机硫会在催化剂上累积使得催化剂发生不可逆性中毒而失活,为了实现加氢脱芳催化剂长期保持高活性,需要在一段将有机硫化物脱除干净^[4]。



1—进料泵;2—氢气;3,4—料液换热器;5—加热炉;6—一段加氢反应器;7—冷却器;8—二段加氢反应器;9—高分罐

图1 两段加氢工艺流程图

一段为精脱硫,主要发生反应(1),原料中硫化物含量比较低,理论上脱硫过程中需要的氢气量很低^[5],而脱硫反应需要在较高的温度下进行,这就需要消耗大量能量将不必要的氢气加热;二段主要发生烯烃加氢反应(2)、芳烃加氢反应(3),氢气消耗量较大,而反应温度比一段低 100℃ 左右,一段产物还需经过冷却才能进入二段,增加换热器负荷。因此,如何利用一段、二段反应的特点实现能量匹配是降低综合能耗的关键。这就需要深入了解氢油体积比对一段、二段反应的影响,为改进现有工艺提供理论依据。



2 改进依据

考察了氢油体积比对深度脱硫、脱苯的影响,采用硫质量分数为 4.6×10⁻⁶、苯质量分数为 3.2% 的 C₆ 抽余油为原料。一段反应器反应温度为 280℃,压力 2.0 MPa,空速 3.0 h⁻¹,氢油体积比 10~500。二段反应器反应温度为 160℃,压力 2.0 MPa,空速

3.0 h⁻¹,氢油体积比 10~500。结果如图 2、图 3 所示。

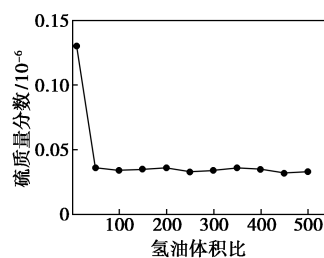


图2 氢油体积比对吸附脱硫的影响

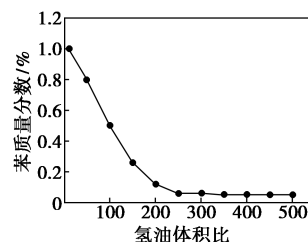


图3 氢油体积比对脱苯的影响

由图 2 可知,氢油体积比为 10 时,产品硫质量分数为 0.13×10⁻⁶,增大氢油体积比到 50 产品硫质量分数迅速降到 0.036×10⁻⁶。当氢油体积比超过 50 以后,再增加氢气量此时脱硫效果变化不大。因此,对于一段吸附脱硫反应来说,氢油体积比控制在 50 以上即可满足要求,出于经济考量,一段氢油体积比定为 50~100 较为适宜。

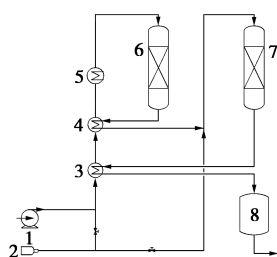
由图 3 可知,氢油体积比为 10 时,产品苯质量分数为 1.0%,说明氢油体积比很低时对苯加氢有很大影响。增大氢油体积比苯含量迅速降低,当氢油体积比 200 以内,产品中苯质量分数仍大于 0.1%。当氢油体积比增加到 250,产品中苯质量分数降到 0.06%,此后再增加氢气量脱苯效果变化不大。因此,对于二段苯加氢反应来说,氢油体积比控制在 250 以上即可满足要求,出于经济考量,氢油体积比定为 250~300 较为适宜。

从一段、二段反应条件可以看出,两段加氢反应的工艺特点为:一段反应温度比二段高约 100℃,而一段比二段氢油体积比低 200,可以考虑一段、二段氢气分别控制,通过调节氢气量实现两段能量平衡,实现节能减排目的。基于以上实验,对两段加氢工艺方案提出改进。

3 两段加氢工艺优化改造

改进两段加氢反应工艺氢气进料的方式,可以降低该工艺的综合能耗,简化工艺流程,减少设备投

资。改进后两段加氢工艺流程如图 4 所示。新工艺将氢气分成 2 路进入系统,第一路按氢油体积比 50~100(体积)和原料混合后经过换热器和加热器达到一段反应温度,进入一段反应器。产品经过换热后和第二股冷氢气按氢油体积比 250~300 混合。经过改进后,降低了进一段前加热炉的负荷,减少了二段反后的换热器,减少了设备投资和维护费用。为了验证改进后系统节能减排情况,用 Aspen Plus 流程模拟软件模拟了改进后系统能耗。



1—进料泵;2—氢气;3,4—料换热器;5—加热炉;
6—一段加氢反应器;7—二段加氢反应器;8—高分罐

图 4 改进后两段加氢工艺流程图

4 综合能耗模拟计算

用 Aspen Plus 流程模拟软件模拟了改进前后 3 种工况下系统温度、能耗等变化,结果见表 1。从表 1 中数据可知,改进后系统利用冷氢将一段反应温度降低到适合进二段反应器,不仅减小了换热面积,系统综合能耗大大降低,为企业节约了运行成本。

表 1 Aspen Plus 软件模拟改进前后系统能耗对比

工况	总能耗/kW		总能耗降低比例/%
	改进前	改进后	
1	23.3	33.2	29.8
2	58	65.6	11.6
3	188	215.7	12.8

4.1 工况 1

改进前:氢气一股进入系统,氢气和原料按体积比为 300:1 混合后经换热器换热,换热后温度达到 145℃,再经过加热炉加热到 270℃ 后进入一段反应器反应,一段催化剂装填量为 200 kg,反应压力 1.3 MPa,空速 1.0 h⁻¹。从一段反应器出来的物料再经过冷却器将物料温度冷却到 130℃,进二段反应器反应。

改进后:第一股氢气和原料按体积比为 50:1 混合后经换热器换热,换热后温度达到 156℃,再经过加热炉加热到 270℃ 后进入一段反应器反应,一段催化剂装填量为 200 kg,反应压力 1.3 MPa,空速 1.0 h⁻¹。从一段反应器出来的物料再与第二股氢

气按体积比为 250:1 混合。所得混合物料温度为 130℃,直接进二段反应器反应。

4.2 工况 2

改进前:氢气一股进入系统,氢气与原料按氢油体积比为 380:1 混合后经换热器换热,换热后温度达到 180℃,再经过加热炉加热到 290℃ 后进入一段反应器反应,一段催化剂装填量为 200 kg,反应压力 2.0 MPa,空速 1.5 h⁻¹。从一段反应器出来的物料再经过冷却器将混合物料温度降到 180℃,进二段反应器反应。

改进后:第一股氢气和原料按体积比为 80:1 混合后经换热器换热,换热后温度达到 205℃,再经过加热炉加热到 290℃ 后进入一段反应器反应,一段催化剂装填量为 200 kg,反应压力 2.0 MPa,空速 1.5 h⁻¹。从一段反应器出来的物料再与第二股氢气按体积比为 300:1 混合。所得混合物料温度为 180℃,直接进二段反应器反应。

4.3 工况 3

改进前:氢气一股进入系统,氢气与原料按氢油体积比为 500:1 混合后经换热器换热,换热后温度达到 260℃,再经过加热炉加热到 330℃ 后进入一段反应器反应,一段催化剂装填量为 200 kg,反应压力 3.5 MPa,空速 3.5 h⁻¹。从一段反应器出来的物料再通过冷却器将混合物料温度降到 240℃,进二段反应器反应。

改进后:第一股氢气和原料按体积比为 100:1 混合后经换热器换热,换热后温度达到 300℃,再经过加热炉加热到 330℃ 后进入一段反应器反应,一段催化剂装填量为 200 kg,反应压力 3.5 MPa,空速 3.5 h⁻¹。从一段反应器出来的物料再与第二股氢气按体积比为 400:1 混合。所得混合物料温度为 240℃,直接进二段反应器反应。

从表 1 中可以看出,经过简单改进,将氢气一分为二进入两段反应器,系统能耗就能降低 11.6%~29.8%。不同原料硫含量不一样,所需氢油体积比也不一样,一段氢油体积比主要由硫含量决定;二段氢油体积比要满足烯烃、芳烃加氢所需氢气量,同时还起到调整反应物料,满足进二段反应器的要求。

5 结论

(1) 两段加氢生产溶剂油最佳工艺条件为:一段反应温度为 270~330℃,压力 2.0 MPa,空速 2.0~4.0 h⁻¹,氢油体积比为 50~100;二段反应温度为 130~240℃,压力 2.0 MPa,空速 2.0~4.0 h⁻¹,

(下转第 190 页)

至 -37°C 后进入预切割塔进料罐,罐顶气相和罐底液相分别进入预切割塔。预切割塔塔顶的气相部分冷凝后进入油吸收塔。预切割塔塔釜物料送至脱乙烷塔。

用从丙烯精馏塔塔釜来的丙烷作油吸收塔吸收剂吸收气相中的乙烯、乙烷。油吸收塔底液相返回预切割塔塔顶,油吸收塔塔顶气相部分冷凝后凝液自流回油吸收塔,气相回收冷量后送出界区。

在脱乙烷塔中, C_2 和 C_3 被分开,塔顶气相 C_2 去乙烯精馏塔,塔釜 C_3 物料被送入丙烯精馏塔。

在乙烯精馏塔中,乙烯和乙烷被分开。塔顶气相冷凝后,部分液相作为乙烯精馏塔的回流返回塔顶,另一部分作为乙烯产品送出界区。塔釜的乙烷回收冷量后作为燃料气送出界区。

在丙烯精馏塔中丙烯和丙烷被分开,塔顶气相冷凝后,部分液相作为丙烯精馏塔的回流返回塔顶,另一部分作为丙烯产品送出界区。塔釜的丙烷回收冷量后作为燃料气送出界区。

1.2 利用 LNG 冷能的 MTO 装置烯烃分离流程

与现有 MTO 装置烯烃分离流程不同,基于 LNG 冷能利用的烯烃分离流程用一个脱甲烷塔替代了预

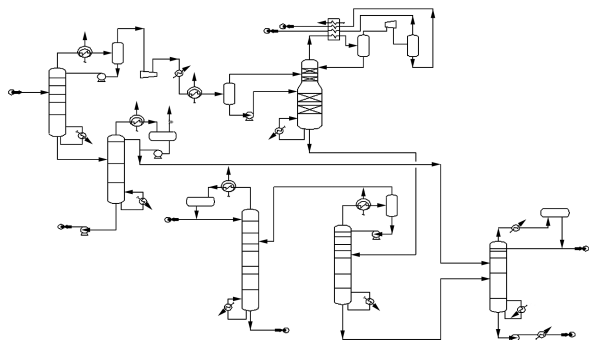


图 2 基于 LNG 冷能利用的 MTO 装置烯烃分离流程

(上接第 188 页)

氢油体积比为 250~300。

(2) 根据一段、二段加氢反应的特点及最佳工艺条件将抽余油两段加氢工艺进行改造,改造后利用冷氢将一段反应温度降低到适合进二段反应器,不仅减小了换热面积,系统综合能耗大大降低,为企业节约了运行成本,模拟结果表明系统能耗降低 11.6%~29.8%。

参考文献

[1] 陈国强,产圣.加氢脱芳精制溶剂油的研究[J].石油化工技术与

切割塔和油吸收塔,脱甲烷塔顶冷凝器用膨胀降温后的塔顶尾气和 LNG 作冷剂,同时省去了循环丙烷。如图 2 所示,反应混合气进入高压脱丙烷塔,塔顶分离出的 C_2 及更轻组分送到反应混合气压缩机四段压缩至 3.2 MPa,经逐级冷却后送到预切割塔。高压脱丙烷塔釜液送至低压脱丙烷塔。低压脱丙烷塔塔顶分离出 C_3 送往丙烯精馏塔。低压脱丙烷塔釜分离出 C_4 及更重组分经泵送出界区。

自反应混合气压缩机四段来的气相,逐级降温至 -37°C 后进入脱甲烷塔进料罐,罐顶气相和罐底液相分别进入脱甲烷塔。脱甲烷塔塔顶的气相经 LNG 冷剂部分冷凝后进入脱甲烷塔顶分液罐,分液罐顶气相又经膨胀降温后返回冷箱提供冷量,分液罐底液相作为回流返回到脱甲烷塔。脱甲烷塔底分离出 C_2 送至脱乙烷塔。脱乙烷塔及其下游的装置流程与现有流程相同,在此不再重复叙述。

2 模拟计算

以某 30 万 t/a MTO 装置为例,反应混合气组成如表 1 所示。规定各个精馏塔的操作压力、理论板数、进料位置、塔顶及塔底关键组分的浓度等均相同,分别对 2 种流程进行模拟计算。

表 1 MTO 装置反应混合气组分 %

组分	摩尔分数	组分	摩尔分数
H_2	4.338	1BUTENE	1.260
N_2	0.652	C2BUTENE	1.296
CO	0.126	T2BUTENE	1.852
METHANE	4.440	IBUTENE	0.289
ETHYLENE	40.729	13BD	0.072
ETHANE	1.087	BUTANE	0.218
PROPENE	40.884	IBUTANE	0.099
PROPANE	1.561	1PENTENE	0.886

经济,2009,25(6):44-47.

- [2] 全辉,姚春雷,刘平.加氢生产低芳溶剂油技术[J].当代石油石化,2007,15(12):38-45.
- [3] 葛世培,康秉鑫,李学宽.MH-705 抽余油加氢技术的工业应用及推广[J].中国科学院院刊,1999,(4):281-283.
- [4] Tang Mingxing, Zhou Ligong, Du Mingxian. A novel reactive adsorption desulfurization Ni/MnO adsorbent and its hydrodesulfurization ability compared with Ni/ZnO[J]. Catalysis Communications, 2015, 61:37-40.
- [5] Tawara K, Nishimura T, Iwanami I. Ultra-deep hydrodesulfurization of kerosene for fuel cell system (part 2) regeneration of sulfur-poisoned nickel catalyst in hydrogen and finding of auto-regenerative nickel catalyst[J]. Sekiyu Gakkaishi, 2000, 43(2):114-120. ■