

降低连续重整装置生成油中苯含量的研究

刘兴勤, 曲云*, 徐生杰
(兰州石化职业技术学院, 甘肃 兰州 730060)

摘要:采用 Hysys 软件对连续重整装置预处理及重整反应部分进行了流程模拟,对预分馏塔及脱戊烷塔进行了工艺优化。结果表明,预分馏塔理论板数为 45,进料位置为 15~23,拔头油采出率为 24.62%,回流比为 3,脱戊烷塔顶采出率 8.47%,侧线采出率 8.47%,塔顶回流比 4.7 时,生成油中的苯质量分数由 13.09% 降至 0.99%。

关键词:连续重整;预分馏;生成油;苯含量;优化

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)04-0211-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.049

Study on reducing benzene content in reforming gasoline from continuous catalytic reforming unit

LIU Xing-qin, QU Yun*, XU Sheng-jie
(Lanzhou Petrochemical Polytechnic, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The pretreatment and reforming reaction sections of the continuous catalytic reforming unit are simulated with Hysys software, and the processes of pre-fractionator and de-pentane tower are optimized. Results show that benzene content in reforming gasoline is reduced from 13.09 wt% to 0.99 wt% when the theoretical plate number, feeding stage, distillate ratio and reflux ratio of pre-fractionator is 45, 15-23, 24.62% and 3 respectively, and the distillate ratio, side draw ratio and reflux ratio of the de-pentane tower is 8.47%, 8.47% and 4.7 respectively.

Key words: continuous catalytic reforming; pre-fractionation; reforming gasoline; benzene content; process optimization

催化重整装置是重要的原油二次加工装置之一,主要生产高辛烷值汽油和芳烃,同时副产氢气。流程模拟技术可以优化操作工况,实现企业节能降耗、提高经济效益的目的。由于重整工艺复杂,目前对重整装置的工艺模拟优化多限于预处理部分和后续产品分离部分^[1-4],对反应部分的模拟少有报道,仅有部分数学建模的研究报道^[5-8]。某公司原 60 万 t/a 重整装置采用美国 UOP 超低压连续重整专利技术,与 40 万 t/a 芳烃抽提装置联合运行,分生成油和芳烃 2 种运行方案。所得生成油中苯质量分数在 10%~20%,芳烃抽提工段运行的目的为脱除生成油中的苯,同时联产芳烃。随着车用汽油标准的日益严格,汽油加氢深度增加,导致辛烷值损失大。重整汽油是高辛烷值汽油调合组分,是高标号汽油的必要调合组分,因此需不断加大重整汽油的调合比例。由于汽油标准要求苯体积分数限制为 > 1%,重整汽油中的苯是汽油中苯的主要来源^[9],因

此降低重整汽油苯含量很有必要。今年装置检修改造将连续重整反应器加工能力提高到 80 万 t/a,芳烃抽提加工能力仍维持在 40 万 t/a,使得连续重整工段满负荷运行面临更大的脱苯压力。本文中运用 HYSYS 软件的 RefSys 组件对连续重整装置进行了预处理及重整反应部分的流程模拟,提出了在重整工段降低苯含量的方法。

1 工艺概况

连续重整-芳烃抽提装置主要包括预处理、重整反应、芳烃抽提及精馏 3 个系统。图 1 为原则流程。

2 工况模拟

2.1 原料组成

连续重整装置原料进料量为 100 t/h,组分分析结果如表 1 所示。

收稿日期:2018-09-07;修回日期:2019-01-26

作者简介:刘兴勤(1967-),男,副教授,研究方向为精细化工及工艺优化;曲云(1979-),女,硕士,高级工程师,研究方向为炼化过程工艺模拟及优化,通讯联系人,45386012@qq.com。

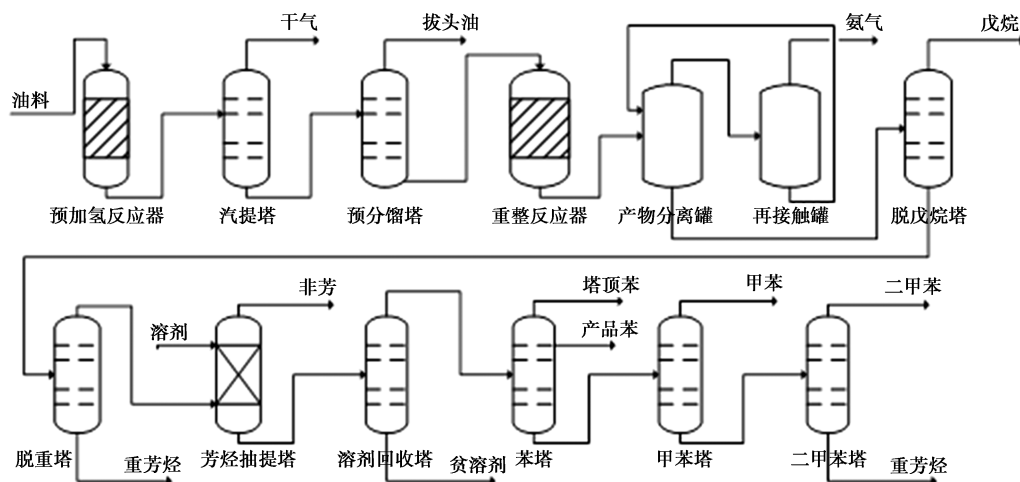


图 1 连续重整-芳烃抽提原则流程

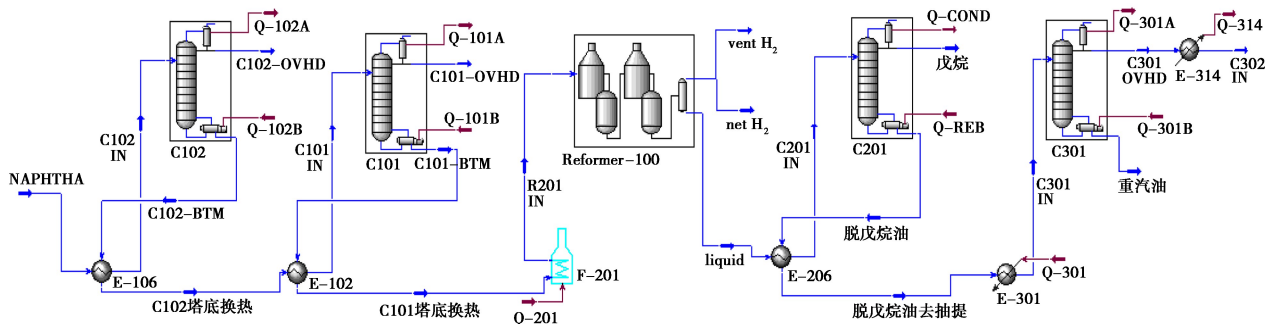
表 1 模拟用原料组成(质量分数) %

族组成	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
P	0.35	1.19	2.76	4.72	5.56	7.66	6.35	
I		0.34	2.03	4.61	4.80	8.05	5.99	1.02
N			0.60	6.22	12.98	10.81	1.99	
A				2.87	3.41	4.71	0.57	

2.2 建模方法

以装置实际操作工艺指标为基准,采用 HYSYS

软件,对连续重整装置预处理及重整反应部分进行了模拟,流程见图 2。分离塔选用 RADFRAC 模块,塔的分效率按 80% 计算,选择合适的热力学模型使塔内温度、组分分布与实际操作状况相符。反应器模型采用 HYSYS 自带的 CCR 模型,该模型含有 68 个反应集总,通过调整各反应的指前因子来校准反应产物组成,操作条件按实际反应控制条件输入,热力学方法选用 CCR 模型自带的 SRK 方程。



C102—汽提塔;C101—预分馏塔;C201—脱戊烷塔;C301—脱重塔;R201—重整反应器;E106—汽提塔进料-塔底采出换热器;E102—预分馏塔进料-塔底采出换热器;F201—四合一加热炉;E206—脱戊烷塔进料-塔底采出换热器;E301—脱重塔进料冷却器;E314—抽提塔进料冷却器

图 2 连续重整工艺流程图

2.3 模拟结果

汽提塔、预分馏塔、脱戊烷塔、脱重塔工艺参数

表 2 各塔工艺参数模拟值与实际值的对比

项目	塔顶温度/℃		塔底温度/℃		塔顶压力/MPa	
	实际值	模拟值	实际值	模拟值	实际值	模拟值
汽提塔	135	135.4	213	213.1	1.25	1.25
预分馏塔	83	83.6	174	174.2	0.36	0.36
脱戊烷塔	85	84.9	213	212	1.36	1.36
脱重塔	127	127.4	194	193.4	0.03	0.03

模拟值与实际值的对比结果见表 2。表 2 结果表明,汽提塔、预分馏塔、脱戊烷塔、脱重塔的工艺参数模拟值与实际值基本吻合,说明模拟数据可较好地反映装置实际操作状况。

表 3 为脱戊烷油模拟结果与生产运行数据的对比。表 3 中数据表明,在实际反应部分操作条件下,模拟所得脱戊烷油组成与实际生产数据基本吻合,说明反应器的模型可以较好地模拟实际生产状况。

表3 脱戊烷油组成对比

组成	分析数据	模拟结果
烷烃 P	—	19.48
环烷烃 N	—	0.78
芳烃 A		
苯	12.19	12.05
甲苯	24.33	24.35
二甲苯	29.70	30.10
三甲苯	13.15	13.24
总芳	79.37	79.74

3 模型优化

重整过程是原料油分子在一定的操作条件下,由于催化剂的作用,使其分子结构发生重新组合,从而最大限度地促进芳烃的生成和分子异构化,达到制取芳烃或提高辛烷值的目的的过程。生成苯的反应主要为六元环烷烃脱氢反应和五元环烷烃脱氢异构化反应。因此,从原理上讲,只要在反应进料中将苯的前驱物去除,即可大大降低产物中的苯含量。

为降低产物中的苯含量,需在预处理部分将苯及其前驱物环己烷、甲基环戊烷去除。苯的前驱物与其他芳烃前驱物的沸点相差在 10℃ 以上,因此可通过普通精馏将苯的前驱物去除。

文献[10]通过实验研究发现,通过原料预分馏切除苯的前驱物,可以大幅度降低重整汽油中的苯含量,但原料预分馏降苯技术不能完全消除重整汽油中的苯。本文中在上述对装置模拟仿真的基础上,通过 C101 塔的优化以切除苯的前驱物及 C201 塔的优化以切除生成的苯 2 方面进行研究,寻求降低生成油中苯含量的方法,进而可使连续重整装置满负荷运行。

3.1 C101 塔的优化

3.1.1 C101 塔顶采出量对苯质量分数的影响

保持其他操作条件不变,改变预分馏塔顶采出量时,各参数的变化情况列于表 4。

表4 C101 塔顶采出量对苯质量分数的影响

拔头油 采出率/ %	预分馏塔 顶采出量/ (t·h ⁻¹)	苯质量分数/%		热负荷/(kJ·h ⁻¹)		冷凝器热 负荷增加 量/%
		脱戊 烷油	生成油	冷凝器	再沸器	
10.78	3.2	12.05	13.09	6.19×10 ⁶	1.07×10 ⁷	0.00
11.55	4.0	11.90	12.90	6.31×10 ⁶	1.09×10 ⁷	1.94
12.32	4.8	11.63	12.66	6.42×10 ⁶	1.10×10 ⁷	3.72

13.08	5.6	11.34	12.35	6.54×10 ⁶	1.11×10 ⁷	5.65
13.85	6.4	11.00	11.99	6.66×10 ⁶	1.12×10 ⁷	7.59
14.62	7.2	10.61	11.58	6.78×10 ⁶	1.14×10 ⁷	9.53
15.39	8.0	10.20	11.14	6.91×10 ⁶	1.15×10 ⁷	11.63
16.16	8.8	9.81	10.72	7.04×10 ⁶	1.17×10 ⁷	13.73
16.93	9.6	9.48	10.37	7.16×10 ⁶	1.18×10 ⁷	15.67
17.70	10.4	9.21	10.08	7.29×10 ⁶	1.19×10 ⁷	17.77
18.47	11.2	8.97	9.83	7.41×10 ⁶	1.20×10 ⁷	19.71
19.24	12.0	8.76	9.61	7.53×10 ⁶	1.22×10 ⁷	21.65
20.01	12.8	8.55	9.39	7.64×10 ⁶	1.23×10 ⁷	23.42
20.78	13.6	8.35	9.18	7.76×10 ⁶	1.24×10 ⁷	25.36
21.55	14.4	8.15	8.97	7.88×10 ⁶	1.25×10 ⁷	27.30
22.32	15.2	7.95	8.76	7.99×10 ⁶	1.26×10 ⁷	29.08
23.08	16.0	7.75	8.55	8.11×10 ⁶	1.27×10 ⁷	31.02
23.85	16.8	7.54	8.33	8.23×10 ⁶	1.29×10 ⁷	32.96
24.62	17.6	7.33	8.11	8.34×10 ⁶	1.30×10 ⁷	34.73
25.39	18.4	7.11	7.87	8.46×10 ⁶	1.31×10 ⁷	36.67
26.16	19.2	6.88	7.62	8.58×10 ⁶	1.32×10 ⁷	38.61
26.93	20.0	6.64	7.36	8.70×10 ⁶	1.34×10 ⁷	40.55
27.70	20.8	6.38	7.09	8.83×10 ⁶	1.35×10 ⁷	42.65
28.47	21.6	6.12	6.81	8.95×10 ⁶	1.36×10 ⁷	44.59
29.24	22.4	5.84	6.50	9.08×10 ⁶	1.37×10 ⁷	46.69

注:C101 理论板数 32,进料位置为 17 板,塔顶回流量 35.4 t/h。

从表 4 数据可看出,优化前拔头油采出率为 10.78%,生成油中苯质量分数为 13.09%,随着预分馏塔顶采出量的增大,塔顶冷凝器的热负荷不断增大,塔釜再沸器热负荷变化不大,脱戊烷油及生成油中苯质量分数逐渐降低。装置实际运行中拔头油的采出率最大可达到 30%,由于拔头油采出率越高,生成油的收率越低,综合考虑生成油收率与其中苯质量分数的关系,拔头油采出率定为 24.62%,预分馏塔顶采出量为 17.6 t/h,此时脱戊烷油中苯质量分数可降至 7.33%,生成油中苯质量分数为 8.11%,预分馏塔顶冷凝器热负荷增加了 34.73%。

3.1.2 C101 塔顶回流比对苯质量分数的影响

C101 塔顶采出为 19.6 t/h 时,改变塔顶回流比,各参数的变化列于表 5。

表 5 数据表明,随着 C101 塔顶回流比的增大,脱戊烷油及生成油中的苯质量分数不断降低,塔顶冷凝器的热负荷不断增大,塔釜热负荷变化不大。综合苯质量分数及塔顶冷凝器的热负荷,选定回流比为 3。此时塔顶冷凝器的热负荷比优化前增加

了 32.93%。

表 5 回流比对苯质量分数的影响

回流比	苯质量分数/%		C101 热负荷/(kJ·h ⁻¹)		冷凝器热负荷增加量/%
	脱戊烷油	生成油	冷凝器	再沸器	
2.0	7.33	8.11	8.35×10 ⁶	1.30×10 ⁷	0.00
2.5	6.76	7.47	9.70×10 ⁶	1.44×10 ⁷	16.17
3.0	6.13	6.77	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷	32.93
3.5	5.52	6.10	1.25×10 ⁷	1.73×10 ⁷	49.70
4.0	4.99	5.52	1.39×10 ⁷	1.87×10 ⁷	66.47
4.5	4.55	5.03	1.53×10 ⁷	2.01×10 ⁷	83.23

注: C101 塔顶采出量 17.6 t/h, 理论板数 32, 进料位置 17 板。

3.1.3 理论板数对苯质量分数的影响

保持 C101 塔顶采出量为 17.6 t/h, 回流比为 3, 增加理论板数考察对苯质量分数的影响, 结果列于表 6。

表 6 理论板数对苯含量的影响

塔板数	苯质量分数/%		C101 热负荷/(kJ·h ⁻¹)	
	脱戊烷油	生成油	冷凝器	再沸器
32	6.13	6.77	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷
40	6.11	6.75	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷
45	6.09	6.73	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷
50	6.09	6.73	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷
55	6.08	6.72	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷
60	6.07	6.71	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷
80	6.08	6.72	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷
100	6.08	6.72	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷

注: C101 塔顶采出 8.8 t/h, 回流比 3。

由表 6 数据可看出, 理论板数增加至 45 时, 苯质量分数小幅降低, 继续增加塔板数时, 苯质量分数不再下降, 说明 C101 合适的理论板数为 45, 按板效率 0.8 推算, 所需实际塔板数为 56, 因此建议将塔板数提高为 55~60 以提高分离效率。理论板数的变化对冷凝器、再沸器的热负荷基本无影响。

3.1.4 进料位置对苯质量分数的影响

保持塔顶采出为 8.8 t/h, 回流比为 3, 理论板数为 45 时, 改变进料位置, 考察苯质量分数的变化, 结果列于表 7。

表 7 结果表明, 进料位置为 15~23 板时, 苯质量分数较低, 进料位置超出该范围向上或向下时, 苯质量分数均上升, 进料位置对冷凝器、再沸器的热负荷无太大影响。

表 7 进料位置对苯质量分数的影响

进料位置	苯质量分数/%		热负荷/(kJ·h ⁻¹)	
	脱戊烷油	生成油	冷凝器	再沸器
12	6.12	6.76	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷
15	6.08	6.72	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷
18	6.08	6.72	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷
20	6.09	6.72	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷
23	6.09	6.73	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷
26	6.11	6.76	1.11×10 ⁷	1.58×10 ⁷

注: C101 塔顶采出量 8.8 t/h, 回流比 3, 理论板数 45。

通过上述分析得到优化后的预分馏塔操作条件为: 理论板数 45, 进料位置 18~23, 拔头油采出率 24.64%, 回流比 3, 此时生成油中的苯质量分数由 13.09% 降低至 6.73%, 塔顶冷凝器的热负荷增加了 79.32%。由于仅通过预分馏塔的优化使苯质量分数下降幅度较小, 需继续对脱戊烷塔的操作进行优化。

3.2 C201 塔的优化

3.2.1 塔顶采出量对苯质量分数的影响

保持其他操作条件不变, 考察 C201 塔顶采出量对脱戊烷油及生成油中苯质量分数的影响, 结果列于表 8。

表 8 C201 塔顶采出量对苯质量分数的影响

塔顶采出率/%	塔顶采出量/(t·h ⁻¹)	苯质量分数/%		C201 热负荷/(kJ·h ⁻¹)		冷凝器热负荷增加量/%
		脱戊烷油	生成油	冷凝器	再沸器	
7.91	5.6	6.09	6.73	2.56×10 ⁷	2.84×10 ⁷	0.00
8.47	6.0	6.12	6.77	2.56×10 ⁷	2.83×10 ⁷	0.00
9.03	6.4	6.14	6.80	2.56×10 ⁷	2.84×10 ⁷	0.00
9.60	6.8	6.13	6.79	2.60×10 ⁷	2.83×10 ⁷	1.56
10.16	7.2	6.06	6.71	2.61×10 ⁷	2.84×10 ⁷	1.95
10.73	7.6	5.77	6.40	2.61×10 ⁷	2.72×10 ⁷	1.95
11.29	8.0	5.32	5.91	2.61×10 ⁷	2.69×10 ⁷	1.95
11.86	8.4	4.86	5.40	2.65×10 ⁷	2.72×10 ⁷	3.52
12.42	8.8	4.43	4.92	2.67×10 ⁷	2.79×10 ⁷	4.30
12.99	9.2	3.94	4.38	2.71×10 ⁷	2.80×10 ⁷	5.86
13.55	9.6	3.45	3.84	2.75×10 ⁷	2.82×10 ⁷	7.42
14.12	10.0	2.95	3.28	2.78×10 ⁷	2.85×10 ⁷	8.59
14.68	10.4	2.45	2.72	2.81×10 ⁷	2.87×10 ⁷	9.77
15.25	10.8	1.95	2.18	2.84×10 ⁷	2.89×10 ⁷	10.94
15.81	11.2	1.46	1.63	2.87×10 ⁷	2.90×10 ⁷	12.11
16.37	11.6	1.00	1.12	2.90×10 ⁷	2.90×10 ⁷	13.28
16.94	12.0	0.63	0.70	2.92×10 ⁷	2.91×10 ⁷	14.06

注: C201 理论板数 32, 进料位置 16, 塔顶回流量 28.4 t/h。

从表8数据可看出,塔顶采出量介于2.8~3.4 t/h时,随着塔顶采出量的增加,脱戊烷油及生成油中的苯质量分数逐渐升高,原因是此时苯尚未从塔顶采出,而在塔底得到了浓缩。塔顶采出量高于3.4 t/h时,随着采出量的增大,脱戊烷油及生成油中的苯质量分数逐渐降低,C201塔顶冷凝器的热负荷逐渐增加,再沸器热负荷有小幅增加。塔顶采出量为12.0 t/h,即采出率为16.94%时,脱戊烷油的苯质量分数降至0.63%,生成油的苯质量分数为0.70%,C201塔顶冷凝器的热负荷增加了14.06%。

3.2.2 侧线采出浓缩苯对苯质量分数的影响

装置采出的戊烷油通常作为乙烯裂解原料,塔顶采出率增至16.94%时,生成油的苯质量分数可降至0.70%,但此时戊烷油内的苯质量分数为30.16%,苯质量分数过高不适宜作乙烯原料,因此考虑从塔侧线采出苯的工艺以降低塔顶物流中的苯质量分数,同时得到浓缩苯以便于后续处理。通过模拟计算确定塔顶采出量为6.0 t/h(采出率8.47%),侧线采出量为6.0 t/h(采出率8.47%),考察侧线采出位置对产品的影响,结果列于表9。

表9 侧线采出位置对各流股苯质量分数的影响 %

侧线采出位置	塔顶苯质量分数	侧线苯苯质量分数	生成油苯苯质量分数
3	11.21	51.66	0.63
4	8.36	54.99	0.66
5	6.38	57.08	0.70
6	4.96	58.42	0.75
7	3.91	59.24	0.81
8	3.18	59.74	0.85
9	2.56	59.92	0.92
10	2.12	59.90	0.99
11	1.78	59.71	1.07

注:C201理论板数32,进料位置16,塔顶回流量28.4 t/h(回流比4.7)。

由表9数据可看出,随着侧线采出位置的降低,塔顶采出中苯质量分数逐渐下降,侧线流股中的苯质量分数逐渐上升,生成油中的苯质量分数小幅升高。侧线采出位置为10板时,塔顶苯质量分数2.12%,苯质量分数较低可作乙烯原料,侧线流股苯质量分数为59.90%,生成油的苯质量分数为0.99%。

综合上述分析可知,C201塔顶采出率为

8.47%,侧线采出率为8.47%,侧线采出位置为10板时,生成油的苯质量分数为0.99%,符合汽油标准要求,且塔顶采出中苯质量分数仅2.12%,可送至乙烯作裂解原料,不影响装置间的资源配置。所得浓缩苯可根据市场需求与部分生成油一起送至芳烃抽提装置联产三苯,解决了制约连续重整满负荷运行的问题。

4 结论

(1)以连续重整装置的运行结果为参照,对装置的预处理及重整反应部分进行了模拟,模拟结果与实际运行情况基本吻合,模型可用于进一步的应用分析。

(2)优化后预分馏塔的操作条件为:理论板数为45,进料位置为15~23,拔头油采出率为24.62%,回流比为3,此时所得生成油的苯质量分数由13.09%降为6.73%,塔顶冷凝器的热负荷增加了79.32%。

(3)优化后脱戊烷塔的操作条件为:塔顶采出率8.47%,侧线采出率8.47%,塔顶回流比4.7,此时所得生成油中苯质量分数由6.73%进一步降至0.99%。

参考文献

- [1] 严灼,胡国银.连续重整再接触工艺过程模拟[J].石化技术与应用,2007,25(6):531-534.
- [2] 袁淑华.连续重整装置流程模拟及优化[J].中外能源,2010,15(8):83-88.
- [3] 周洪波.流程模拟技术在重整装置上的应用[J].江西石油化工,2008,20(S1):19-23.
- [4] 苏文生.芳烃工艺流程模拟及工业应用[J].石化技术,2009,16(2):30-33.
- [5] 周红军,石铭亮,翁惠新,等.芳烃型催化重整操作条件的分析及优化[J].石油学报,2010,26(2):257-263.
- [6] 张红梅,吴慧雄,张树增,等.十七集总催化重整反应器的稳态模拟[J].北京化工大学学报,2003,30(5):35-39.
- [7] 丁福臣,周志军,杨桂忠,等.十七集总催化重整反应动力学模型研究II[J].石油化工高等学校学报,2002,15(2):22-25.
- [8] 丁福臣,周志军,高强,等.十三集总催化重整反应动力学模型研究[J].炼油设计,2001,31(8):14-16.
- [9] 马爱增,张大庆,潘锦程,等.降低汽油中苯含量的技术选择[J].石油炼制与化工,2009,40(9):1-7.
- [10] 张大庆,马爱增,王杰广,等.原料预分馏降低重整汽油中苯含量[J].石油炼制与化工,2010,41(5):7-9.■