

重整抽余油加氢-分离实验研究及工业模拟

官婷, 刘英杰, 徐鹤, 杨基和*

(常州大学江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏常州 213164)

摘要:以重整抽余油为原料,采用实验与工业模拟相结合的方法对其加工生产99%异己烷、95%正己烷、95%正庚烷溶剂油进行了研究。实验优化了加氢脱烯烃脱芳烃操作条件,对加氢产品精馏得到了符合指标要求的产品;采用 Aspen Plus 软件设计了5种精馏过程并以全年总投资费用(TAC)最低为目标进行模拟优化。结果表明,在温度150℃、压力1.0 MPa、氢油体积比350:1、液时空速2.0 h⁻¹时,加氢产品烯烃及芳烃质量分数最低;优化后精馏过程全年总投资费用(TAC)为750.2万美元/a。该流程中的异己烷塔采用热泵精馏技术,可使该塔的能耗降低40.89%,TAC减少32.14%。

关键词:重整抽余油;加氢;精馏;模拟;热泵

中图分类号:TE62

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0199-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.06.041

Experimental study and industrial simulation on hydrogenation-separation of reformed raffinate oil

GONG Ting, LIU Ying-jie, XU Ge, YANG Ji-he*

(Jiangsu Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A method combining experiment with industrial simulation is employed to study the production of high purity solvent oil, such as 99% iso-hexane, 95% n-hexane and 95% n-heptane, from the reformed raffinate oil. The operating conditions of hydrogenation reactions for removing olefins and aromatics are optimized through experiments, and qualified products are obtained by distillation of the hydrogenated products. Meanwhile, five kinds of distillation processes are designed by using Aspen Plus software, and simulated and optimized by taking the lowest total annual cost (TAC) as the optimization target. The results show that the contents of olefins and aromatics in the hydrogenated products are minimum when the reaction temperature is at 150℃, the reaction pressure is 1.0 MPa, the volume ratio of hydrogen to oil is 350 and LHSV is 2.0 h⁻¹. TAC of the optimized distillation process is US \$ 7.502 million per year. The heat pump technology is applied on iso-hexane tower in the optimal process, which can decrease the energy cost by 40.89% and TAC by 32.14%.

Key words: reformed raffinate oil; hydrogenation; distillation; simulation; heat pump

重整抽余油指催化重整汽油经抽提芳烃后剩余的混合馏分,目前主要作调和汽油组分或裂解乙烯的原料,产品附加值较低^[1-3]。到2020年在全国范围内推广使用车用乙醇汽油^[4],这给抽余油的利用带来了局限性,所以抽余油深度利用,开发精细化学品具有重要意义。

本研究分为实验研究和工业模拟2大部分。以某企业重整抽余油为原料,经加氢、精馏及模拟优化,开发高纯度异己烷、正己烷和正庚烷产品。

1 实验部分

1.1 原料性质

实验用抽余油原料采自某石化企业,使用日本岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 对原料组成进行分析,测试结果平均值见表1。

由表1可知,原料油中异己烷质量分数31.19%,

表1 原料组分质量分数 %

| 项目 | 丁烷 | 戊烷 | 异己烷 | 烯烃 | 苯 |
|------|-------|------|-------|-------|------|
| 质量分数 | 0.45 | 9.12 | 31.19 | 1.58 | 0.16 |
| 项目 | 正己烷 | 正庚烷 | 甲苯 | 剩余组分 | |
| 质量分数 | 12.20 | 7.45 | 0.12 | 37.73 | |

正己烷质量分数12.20%,正庚烷质量分数7.45%;有害杂质烯烃质量分数1.58%,包括己烯、庚烯、少量的苯和甲苯,根据产品指标要求,需要对原料油进行加氢精制去除杂质^[5]。

1.2 加氢实验

实验在400 mL固定床加氢反应装置上进行,如图1所示。催化剂为Ni系催化剂^[6-7],考察工艺条件如下:反应温度120~160℃、压力0.6~1.4 MPa、氢油比150:1~400:1、体积空速1.0~3.0 h⁻¹。通过测定产品的碘值评价产品的饱和度,利用气相色谱

仪分析加氢后苯和甲苯的含量^[8]。

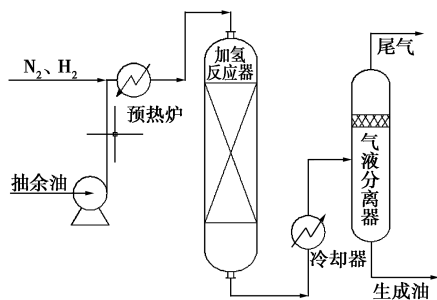
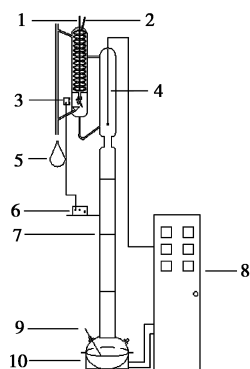


图 1 加氢反应装置

1.3 精馏实验

装置采用带保温层的填料塔,如图 2 所示。采用间歇精馏方式,经过多次精馏得到符合质量分数要求的异己烷、正己烷、正庚烷产品。

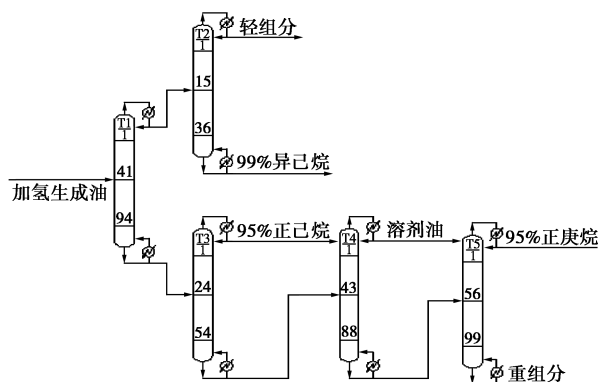


- 1—冷却水入口;2—冷却水出口;3—电磁继电器;
- 4—塔顶温度计;5—集液瓶;6—回流比控制器;7—精馏柱;
- 8—温度控制箱;9—塔釜温度计;10—电加热套

图 2 间歇精馏装置

1.4 Aspen Plus 模拟

使用 Aspen Plus 软件对 10 万 t/a 重整抽余油的综合利用进行分离流程模拟,根据不同关键组分



- T1—初馏塔;T2—异己烷塔;T3—正己烷塔;
- T4—溶剂油塔;T5—正庚烷塔

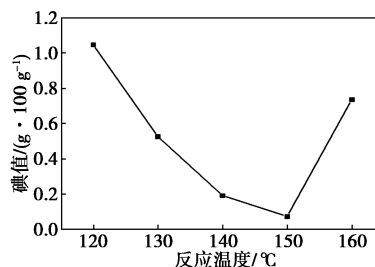
图 3 流程五常规精馏工艺

的分离情况拟定了 5 种精馏流程,并对最优流程中异己烷塔进行热泵研究。以第五种流程为例,工艺流程如图 3 所示。

2 结果与讨论

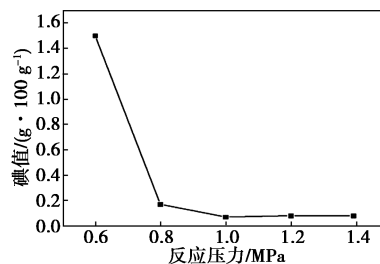
2.1 催化加氢

加氢产品的碘值随反应条件的变化如图 4 所示。



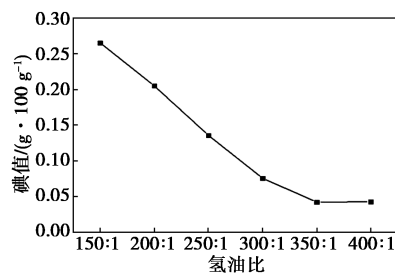
1.0 MPa、LHSV 2 h⁻¹、氢油比 300:1

(a) 碘值随反应温度的变化



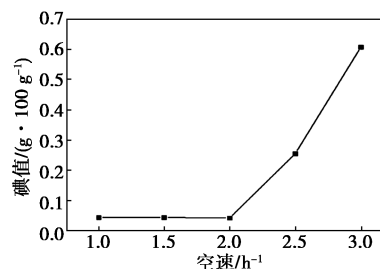
150 °C、LHSV 2 h⁻¹、氢油比 300:1

(b) 碘值随反应压力的变化



150 °C、1.0 MPa、LHSV 2 h⁻¹

(c) 碘值随氢油比的变化



150 °C、1.0 MPa、氢油比 350:1

(d) 碘值随体积空速的变化

图 4 不同反应条件对碘值的影响

分析可知,温度 150℃、压力 1.0 MPa、体积空速 2.0 h⁻¹、氢油比 350:1,此时生成油碘值最低为 0.015 22 g/100 g,芳烃含量为 0,加氢效果最好且达到指标要求。

2.2 精馏结果

多次精馏得到的异己烷、正己烷和正庚烷的质量分数分别为 99.35%、95.16% 和 96.17%,符合指标要求。

以异己烷为例,气相色谱分析如图 5 所示。高纯度异己烷气相色谱分析结果如表 2 所示。

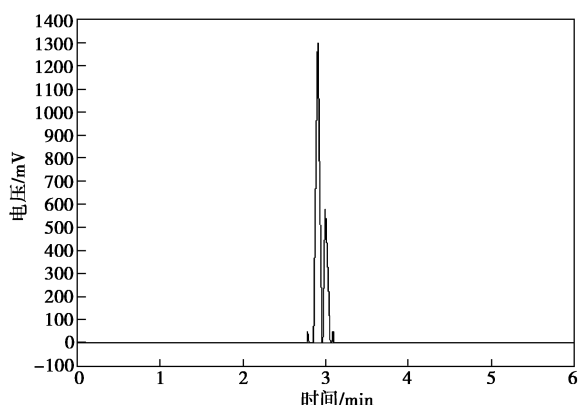


图 5 高纯度异己烷气相色谱分析图

表 2 高纯度异己烷气相色谱分析表

| 峰号 | 出峰时间/min | 质量分数/% | 组成 |
|----|----------|--------|-----------|
| 1 | 2.773 | 0.32 | 2,2-二甲基丁烷 |
| 2 | 2.898 | 75.48 | 2,3-二甲基丁烷 |
| 3 | 2.990 | 23.55 | 3-甲基戊烷 |
| 4 | 3.082 | 0.65 | 正己烷 |
| 总计 | | 100 | |

2.3 流程模拟

由于原料组成的复杂性及某些物质与目的产品温差很小,分离过程需五塔流程。以“全年总投资费用”(total annual cost, TAC)为目标函数,对各个塔的进料位置、塔板数进行优化,使 TAC 最小,从而得到最优流程。TAC 包括年均设备费用和操作费用 2 部分^[9],单位是美元/a。设备费用主要包括塔器、换热器(冷凝器和再沸器)以及压缩机费用;操作费用包括冷却水、蒸汽及压缩机电费。设项目的投资回收期为 3 年, TAC = 设备投资/3 + 年能耗成本。设备费用和能耗费用的估算公式见表 3 和表 4^[10-11]。

表 3 设备费用

| 参数 | 公式 | 美元 |
|-----|--|----|
| 冷凝器 | $7296 \times A_C^{0.65} (A_C = 1.1 \times Q_C / 0.852 \times T_m)$ | |
| 再沸器 | $7296 \times A_R^{0.65} (A_R = 1.1 \times Q_R / 0.568 \times T_m)$ | |
| 精馏塔 | $17640 \times D^{1.066} \times L^{0.802}$ | |
| 压缩机 | $1621.3 \times P^{0.82}$ | |

注: A_C 为冷凝器的换热面积, m²; A_R 为再沸器的换热面积, m²; Q_C 为冷凝器能耗, kW; Q_R 为再沸器能耗, kW; T_m 为冷热流体对数平均温差, K; D 为塔径, m; L 为塔高, m; P 为压缩机功率, kW。

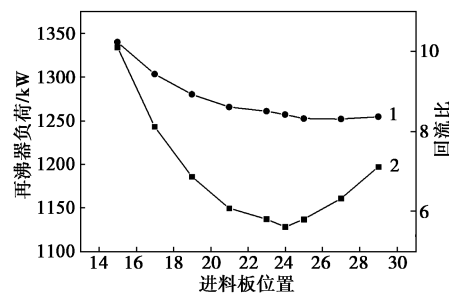
表 4 能耗费用

| | | |
|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 冷冻盐水 | 温度/℃ | 进口 10, 出口 22 |
| | 价格/(美元·t ⁻¹) | 0.4 |
| 冷却水 | 温度/℃ | 进口 25, 出口 35 |
| | 价格/(美元·t ⁻¹) | 0.3 |
| 低压蒸汽 | 温度/℃ | 180 |
| | 价格/(美元·t ⁻¹) | 37.3 |
| 电 | 价格/(美元·KWh ⁻¹) | 0.2 |
| 能耗成本/(美元·a ⁻¹) | | $8000 \times m / P \times U$ |

注: P 为压缩机功率, kW; m 为冷却水、蒸汽凝结水的流率, t/h; U 为冷却水、蒸汽及压缩机电单价。

2.3.1 进料位置的影响

以再沸器热负荷最小为目标值,确定了各塔最优的进料板位置^[12]。以图 3 中的正己烷塔 T3 为例,维持塔顶正己烷质量分数和收率不变,固定塔板数为 54 块,当进料板位置由第 15 块增加到第 30 块时,塔底再沸器的热负荷和回流比的变化如图 6 所示。由图可知,随着进料板位置的增加,塔底再沸器热负荷先降低后增加,回流比则先下降后趋于平缓。当进料位置为第 24 块板时,再沸器热负荷最小,此时回流比也较小,即正己烷塔的最佳进料位置为第 24 块板。

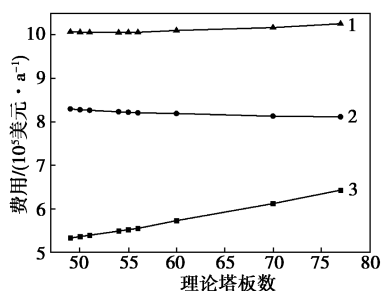


1—回流比;2—再沸器热负荷

图 6 再沸器热负荷和回流比随进料位置的变化

2.3.2 理论塔板数的影响

保持产品的质量分数和回收率不变,通过改变理论塔板数、进料位置、回流比等条件,以 TAC 值最小为目标,确定最佳的理论塔板数^[13]。设备投资、能耗、TAC 随理论板数的变化见图 7。由图可知,塔板数从 49 块逐渐增加至 77 块,投资费用逐渐增加明显,能耗逐渐降低,TAC 受设备投资和能耗共同影响,在理论塔板数 54 块时,TAC 值最低,可确定该塔的最佳理论塔板数为 54 块。



1—TAC;2—能耗;3—设备投资

图 7 TAC、能耗、设备投资随理论板数的变化

2.3.3 优化结果

Aspen Plus 软件优化后 5 种流程的设备成本、能耗成本和 TAC 值见表 5。由表可见,5 种工艺流程在异己烷、正己烷、正庚烷满足产品质量分数要求的条件下,流程一的设备费用最低,为 385.4 万美元,流程五的能耗成本最低,为 618.9 万美元/a,综合设备和能耗,流程五的全年总投资最小,为 750.2 万美元/a。

表 5 精馏工艺模拟结果

| 项目 | 流程一 | 流程二 | 流程三 | 流程四 | 流程五 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 设备费用/10 ⁵ 美元 | 38.54 | 40.00 | 42.01 | 42.00 | 39.39 |
| 能耗费用/(10 ⁵ 美元·a ⁻¹) | 62.21 | 70.74 | 71.26 | 64.33 | 61.89 |
| TAC/(10 ⁵ 美元·a ⁻¹) | 75.06 | 84.07 | 85.26 | 78.33 | 75.02 |

2.3.4 热泵精馏

热泵精馏技术^[14-16]是将塔顶蒸汽经压缩机压缩后提高其蒸汽的温度,用于塔底供热,而塔顶蒸汽冷凝,构成塔顶塔底的自身热平衡,既节约加热蒸汽,也减少冷却水的消耗,从而达到大幅度节能的效果^[17-18]。如图 8 所示。

流程五中 T2 异己烷塔顶轻组分沸点 30.26℃,循环冷却水无法将其完全冷却,需要使用冷冻盐水,公用工程价格大幅提高,而热泵精馏的热交换过程发生在塔顶和塔底物流之间,无需受到现场冷却水

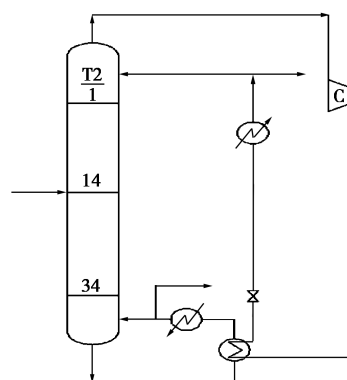


图 8 流程五 T2 异己烷塔热泵精馏技术

温度的限制^[19-20]。因此,拟对 T2 异己烷塔采用热泵技术。优化前后的流程能耗和费用情况见表 6。

表 6 异己烷塔常规精馏与热泵精馏模拟结果

| 项目 | 常规精馏 | 热泵精馏 |
|--|---------|---------|
| 塔顶温度/℃ | 30.26 | 30.26 |
| 塔底温度/℃ | 67.89 | 67.89 |
| 异己烷质量分数/% | 0.994 | 0.993 |
| 塔顶冷凝器热负荷/kW | -502.5 | — |
| 塔底再沸器热负荷/kW | 521.7 | — |
| 压缩机出口压力/MPa | — | 0.4 |
| 压缩机轴功率/kW | — | 130.8 |
| 辅助再沸器热负荷/kW | — | 132.4 |
| 辅助冷却器热负荷/kW | — | -239.8 |
| 蒸汽/(t·h ⁻¹) | 933.1 | — |
| 冷冻盐水/(t·h ⁻¹) | 86571.9 | — |
| 常温循环水/(t·h ⁻¹) | — | 20668.9 |
| 设备费用/10 ⁵ 美元 | 4.20 | 4.33 |
| 能耗费用/(10 ⁵ 美元·a ⁻¹) | 5.60 | 3.31 |
| TAC/(10 ⁵ 美元·a ⁻¹) | 7.00 | 4.75 |

由表 6 可知,热泵精馏技术与常规精馏相比,在满足产品质量分数要求的条件下,不但省去了冷冻盐水的费用,也减少了蒸汽的消耗量,使异己烷塔的能耗较常规过程减少了 40.89%。虽然热泵技术增加了压缩机成本,但是压缩机功率较小,总体设备费用增加不大,约为 3.10%。综上,将异己烷塔常规精馏改为热泵精馏可使该塔的全年总投资费用 TAC 值降低 32.14%。

3 结论

(1) 加氢反应使生成油烯烃和芳烃基本饱和,满足高附加值溶剂油质量要求。

(2) 精馏实验确定了每塔温度范围和关键组分,得到了满足纯度要求的产品。

(3) Aspen Plus 软件模拟及优化后流程五的 TAC 值最低,为 750.2 万美元/a。

(4) 异己烷塔采用热泵精馏技术,该塔能消耗降低 40.89%,TAC 值减少 32.14%。

参考文献

- [1] 赵百鹏. 利用抽余油制无苯溶剂[J]. 河南化工, 2002, 1(11): 29.
- [2] 孟尧, 叶青, 杨基和. 重整抽余油综合利用研究及分离方案优化[J]. 现代化工, 2015, 35(12): 141-144.
- [3] 程建江, 田雨. 重整抽余油加氢脱烯烃. 脱苯生产正己烷工艺技术[J]. 当代化工, 2012, 41(12): 1385-1387.
- [4] 《中国能源》编辑部. 《关于扩大生物燃料乙醇生产和推广使用车用乙醇汽油的实施方案》印发[J]. 中国能源, 2017, 39(9): 1.
- [5] 曹祥. 重整生成油选择加氢脱烯烃[J]. 炼油技术与工程, 2010, 40(1): 18-21.
- [6] 晁会霞, 罗祥生, 项征, 等. 镍基均相络合催化剂在芳烃抽余油催化加氢蒸馏中的应用[J]. 石油化工, 2017, 46(7): 874-878.
- [7] 李伟, 张明慧, 陈志飞, 等. NiMoN_x/γ-Al₂O₃ 催化剂用于油品重芳烃饱和加氢[J]. 石油化工, 2002, 31(7): 505-509.
- [8] 方虹. 炼油二次加工产品中不饱和烃的分析测定[J]. 浙江工业大学学报, 1996, 24(2): 172-177.
- [9] 胡兴兰, 温守东, 周荣琪. 利用 PRO//II 软件概念设计醋酸-水萃取精馏[J]. 计算机与应用化学, 2008, 25(10): 1237-1239.
- [10] Luyben W. Distillation design and control using Aspen simulation

[M]. Canada John Wiley & Sons, Inc, 2006, 113(7): 75-76.

- [11] 丁良辉, 刘从容, 李乾军, 等. 外部反应精馏强化的环氧乙烷制乙二醇工艺模拟及其热泵节能研究[J]. 石油学报, 2017, 33(3): 563-570.
- [12] 李桂杰, 元军, 杨川. 含醇醚有机废水萃取精馏净化工艺的优化设计[J]. 现代化工, 2016, 36(12): 175-178.
- [13] Li Rui, Ye Qing, Suo Xiaomeng, et al. Heat-integrated pressure-swing distillation process for separation of a maximum-boiling azeotrope ethylenediamine/water[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2016, 105(1): 1-15.
- [14] Kazemi A, Zeinabad A M, Beheshti M. Evaluation of various heat pump assisted direct, indirect, Petlyuk and side stripper sequences for three-product separations[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 181(18): 19-35.
- [15] Long N V D, Lee M. A hybrid technology combining heat pump and thermally coupled distillation sequence for retrofit and debottlenecking[J]. Energy, 2015, 81(1): 103-110.
- [16] Wang Ping, Xie Changfang, Xu Shiming, et al. Study of direct compression heat pump energy-saving technology[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 12(A): 394-399.
- [17] 杨德明, 王颖, 谭建凯, 等. 基于 MVR 热泵的三元混合烷烃热精馏[J]. 现代化工, 2016, 36(3): 156-159.
- [18] Waheed M A, Oni A O, Adejuyigbe S B, et al. Performance enhancement of vapor recompression heat pump[J]. Applied Energy, 2014, 114(4): 69-79.
- [19] 高桐. 热泵精馏在气分装置丙烯塔中的应用[J]. 节能技术, 2018, 36(2): 183-187.
- [20] 唐超, 胡存, 陈亚中, 等. 热泵精馏应用于异丁烷精馏过程的节能改造[J]. 化工进展, 2015, 34(2): 581-585. ■

(上接第 198 页)

需要强调的是, 异丙醇与水会形成共沸物, 共沸组成为异丙醇质量分数 87.4%, 水质量分数 12.6%, 水醇摩尔比约 0.5。因此, 以热力学观点来看, 如果采用高温常压气相脱水工艺, 原料含水量对异丙醇的转化率影响可忽略, 若以异丙醇与水的共沸物为原料进料, 无需对异丙醇原料进行单独的脱水处理, 可简化前述丙酮加氢制异丙醇装置分离单元的流程, 降低分离单元能耗和操作负荷。

3 结论

通过对异丙醇脱水过程中涉及的主、副反应进行热力学分析, 温度增加将有利于主反应。为获得原料高转化率与产品高选择性, 建议反应在高温、低压下进行, 考虑工业化技术的经济性, 异丙醇脱水制备丙烯适宜采用高温常压气相工艺。同时, 原料含水量对反应的影响可忽略, 无需对异丙醇进行干燥

处理。相反, 采用异丙醇和水共沸物进料, 可降低丙酮加氢制异丙醇装置的分离能耗和负荷, 从而提升丙酮加氢、脱水制丙烯路线的总体经济性。

参考文献

- [1] 刘春燕, 段永超, 伍艳辉. 酸性催化剂催化异丙醇脱水制丙烯反应[J]. 工业催化, 2011, 19(5): 40-44.
- [2] 姜健准, 张明森, 郭敬杭, 等. 介孔纳米氧化铝的制备、表征及其应用[J]. 工业催化, 2013, 21(8): 37-40.
- [3] 白华. 类水滑石衍生复合金属氧化物对异丙醇脱氢脱水催化活性的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2007.
- [4] 王光加. 含镓硼酸盐的合成、表征及催化性质研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [5] 马会霞, 周峰, 张淑梅, 等. 叔丁醇气相脱水生产异丁烯反应热力学分析[J]. 化工进展, 2015, 34(8): 2983-2987.
- [6] 周峰, 张淑梅, 马会霞, 等. MTBE 裂解制异丁烯反应热力学分析[J]. 石油学报: 石油加工, 2016, 32(2): 382-387.
- [7] 马会霞, 周峰, 张淑梅, 等. 异丁醇脱水制备异丁烯反应热力学[J]. 化学工程, 2019, 47(1): 57-60.
- [8] 三井石油化学工业株式会社. 丙烯的制备方法: CN, 89109688.4 [P]. 1994-06-29. ■