

工业技术

重整 C₉⁺ 重芳烃高效分离技术研究胡 珺^{1*}, 王宝生², 陈建兵¹, 高 明¹, 张 英¹

(1. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045;

2. 中石化催化剂大连有限公司, 辽宁 大连 116043)

摘要: 中国石化某分公司 45 万 t/a 芳烃抽提装置投产后, 由于上游原料调整, 造成二甲苯塔塔底组分终馏点一直较高, 汽油调和组分发生变化, 导致全厂汽油干点超标, 为此, 拟将 C₉⁺ 重芳烃送至歧化与烷基转移单元生产二甲苯。目前, C₉⁺ 重芳烃无法满足进料要求, 因此提出新增重芳烃塔、二甲苯塔新增侧线和二甲苯塔改造为分壁精馏塔 3 种解决方案。通过对 C₉⁺ 重芳烃分离进行模拟, 对比分离能耗和产品质量, 确定二甲苯塔改造为分壁精馏塔作为 C₉⁺ 重芳烃高效分离方案, 同时进行单因变量优化研究。结果表明, 回流比为 4.4、隔板位置为隔板上方 39 层塔板处、侧线采出位置为 32 层塔板、气相分配比为 1.024、液相分配比为 0.313、进料位置为 44 层塔板时, C₉⁺ 重芳烃确定满足歧化与烷基转移单元进料要求, 同时分离能耗最低。

关键词: C₉⁺ 重芳烃; 分壁塔; 能耗; 优化

中图分类号: TE08

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)06-0222-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.040

Study on efficient separation of C₉⁺ heavy aromatic hydrocarbonsHU Jun^{1*}, WANG Bao-sheng², CHEN Jian-bing¹, GAO Ming¹, ZHANG Ying¹

(1. SINOPEC Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China;

2. Sinopec Catalyst Dalian Co., Ltd., Dalian 116043, China)

Abstract: The final distillation point of bottom components at xylene tower in a Sinopec branch has always been high due to the adjustment of upstream feedstock after the 450,000 tons/year aromatic hydrocarbon extraction unit in the branch started up. The blending components for gasoline have been changed, resulting in that the dry point of gasoline in the whole plant exceeds the standard. Thus, the branch plans to send C₉⁺ heavy aromatic hydrocarbon to the disproportionation-alkylation transfer unit to produce xylene. However, C₉⁺ heavy aromatic hydrocarbons cannot meet the feeding requirements, so three solutions are proposed as follows: adding a new heavy aromatic hydrocarbon column, adding a new side-line at xylene column and transforming the existing xylene column into dividing wall distillation column. Through simulating the separation of C₉⁺ heavy aromatic hydrocarbons and comparing the separation energy consumption and product quality, the third solution is determined as the scheme for efficient separation of C₉⁺ heavy aromatic hydrocarbons, and optimized at single dependent variable level. The results show that C₉⁺ heavy aromatic hydrocarbon can meet the feeding requirements of disproportionation-alkylation transfer unit and the separation energy consumption is the lowest when the reflux ratio is 4.4, the wall locates at the 39th layer tray, the side production position is at the 32nd layer tray, the gas phase distribution ratio is 1.024, the liquid phase distribution ratio is 0.313, and the feeding position is at the 44th layer tray.

Key words: C₉⁺ aromatics; dividing wall column; energy consumption; optimization

芳烃是有机化学工业的基本原料, C₉⁺ 重芳烃代表 C₉ 及以上的单环或多环芳烃。重整 C₉⁺ 重芳烃主要来源于催化重整装置, 约占重整装置加工能力的 15%~20%, 其中, C₉ 芳烃质量分数 70%~90%, C₁₀⁺ 芳烃质量分数 10%~20%^[1-2]。

重整 C₉⁺ 重芳烃几乎不含有烯烃, 硫、氮含量很低, 化学稳定性良好, 目前主要有几种利用途径。

(1) 作为高辛烷值汽油调和组分, 增加高品质汽油的质量和产量^[3]。C₉⁺ 重芳烃中几种芳烃的辛烷值在 106~170 (RON) 范围内^[4], 由于这些芳烃的

RON 较高, 因此可以将重整装置分馏部分二甲苯塔塔底的 C₉⁺ 重芳烃调入汽油。但在装置运行中发现, 二甲苯塔塔底的 C₉⁺ 重芳烃存在胶质含量高、终馏点升高等问题, 对汽油调和造成困难, 因此采用增设重芳烃分离塔或在二甲苯塔增开侧线的方法解决^[5-7]。

(2) 作为分离提取偏三甲苯、均三甲苯、连三甲苯、均四甲苯、二乙苯、甲乙苯等高附加值单体的原料, 但是各组分间沸点相差很小, 分离难度大^[8-11]。

(3) 作为制备苯、甲苯、二甲苯 (BTX) 轻质芳烃

收稿日期: 2022-06-23; 修回日期: 2023-04-04

基金项目: 中国石油化工集团公司科技项目 (CHG21006)

作者简介: 胡珺 (1989-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为石油化工分离工艺与设备开发, 通讯联系人, hujun.fshy@sinopec.com。

的原料,以苯或甲苯为烷基受体,通过脱烷基反应或者烷基转移反应等,将 C₉⁺重芳烃转化为 BTX^[12-14]。

中国石化某分公司 45 万 t/a 芳烃抽提装置于 2020 年 8 月投产,C₉⁺重芳烃作为高辛烷值汽油调和组分,增加高品质汽油的质量和产量。装置投产后,由于上游原料调整,造成二甲苯塔塔底组分终馏点一直较高,汽油调和组分发生变化,造成全厂汽油干点超标,汽油出厂控制困难。为此,拟将 C₉⁺重芳烃送至歧化与烷基转移单元生产二甲苯,提高化工产品产量。本文中提出 3 种方案,对 C₉⁺重芳烃分离进行模拟与优化,通过能耗和产品质量分析,确定 C₉⁺重芳烃高效分离技术方案,满足歧化与烷基转移 C₉⁺重芳烃进料要求。

1 原料组成及工艺流程

中国石化某分公司 45 万 t/a 芳烃抽提装置二甲苯塔进料为重整油分馏塔塔底组分。二甲苯塔塔顶为 C₈芳烃组分,质量要求满足《GB/T 3407—2010 石油混合二甲苯》标准,塔底为 C₉⁺重芳烃组分,作为汽油调和组分。目前 C₉⁺重芳烃终馏点为 221℃,超过控制指标 205℃,为此,拟将 C₉⁺重芳烃送至歧化与烷基转移单元生产二甲苯。

2 C₉⁺重芳烃分离方案设计

二甲苯塔塔底 C₉⁺重芳烃组分中,萘及以上含量超过歧化与烷基转移单元 C₉⁺重芳烃进料要求,如表 1 所示。因此提出 3 种 C₉⁺重芳烃分离方案,如图 1 所示,使产品和进料均满足生产要求。

表 1 歧化与烷基转移单元 C₉⁺重芳烃进料要求

组分	进料要求	C ₉ ⁺ 重芳烃
甲苯后非芳烃质量分数/%	≤0.01	
苯+碳八芳烃质量分数/%	≤2	0.58
三甲苯在碳九芳烃中质量占比/%	≥48	55.2
茚满质量分数/%	≤2	1.59
萘及以上质量分数/%	≤0.6	2.38
碳九芳烃质量分数/%	≥70	72.1

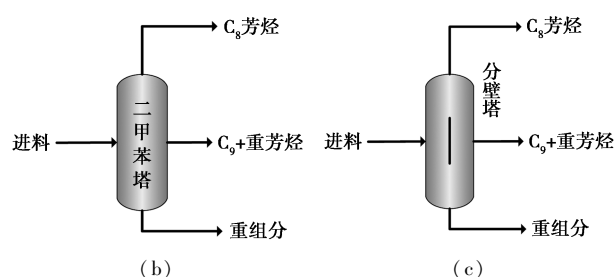
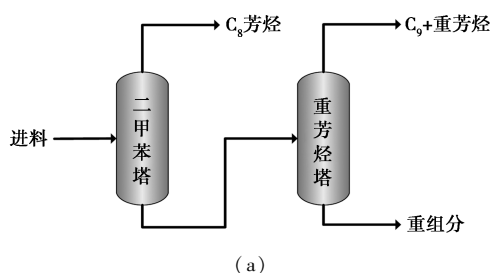


图 1 3 种方案工艺流程示意图

方案 1:新增重芳烃塔工艺流程如图 1(a) 所示。重整油分馏塔塔底组分作为进料进入二甲苯塔,塔顶为 C₈芳烃组分,送至二甲苯装置,塔底组分进入重芳烃塔。重芳烃塔塔顶为 C₉⁺重芳烃组分,送至歧化与烷基转移装置,塔底为重组分,作为柴油调和组分。

方案 2:二甲苯塔新增侧线工艺流程如图 1(b) 所示。重整油分馏塔塔底组分作为进料进入二甲苯塔,塔顶为 C₈芳烃组分,送至二甲苯装置,侧线为 C₉⁺重芳烃组分,送至歧化与烷基转移装置,塔底为重组分,作为柴油调和组分。

方案 3:二甲苯塔改造为分壁精馏塔,工艺流程如图 1(c) 所示。重整油分馏塔塔底组分作为进料进入分壁塔,塔顶为 C₈芳烃组分,送至二甲苯装置,侧线为 C₉⁺重芳烃组分,送至歧化与烷基转移装置,塔底为重组分,作为柴油调和组分。与方案 2 相比,方案 3 在二甲苯塔中增加一竖直隔板,将二甲苯塔分割成不同区域,实现产品高质量分离与分离能耗降低的目的。

3 C₉⁺重芳烃分离模拟分析与方案比选

根据二甲苯塔进料组成,利用 Aspen 软件对新增重芳烃塔、二甲苯塔新增侧线和二甲苯塔改造为分壁精馏塔 3 种方案分别进行模拟,3 种方案进料组成与产品质量要求一致。

模拟结果表明,3 种方案 C₈芳烃组分均满足《GB/T 3407—2010 石油混合二甲苯》标准。表 2 为

表 2 3 种方案 C₉⁺重芳烃组分性质

组分	进料要求	方案 1	方案 2	方案 3
甲苯后非芳烃质量分数/%	≤0.01			
碳八芳烃质量分数/%	≤1	0.83	0.84	0.94
三甲苯在碳九芳烃中质量占比/%	≥48	51.4	50.2	50.9
茚满质量分数/%	≤2	1.47	1.18	0.88
萘及以上质量分数/%	≤0.6	0.03	0.13	0.0002
碳九芳烃质量分数/%	≥70	88.3	91.9	97.2

3 种方案 C_9^+ 重芳烃组分性质,由表可知,3 种方案的 C_9^+ 重芳烃均满足歧化与烷基转移装置进料要求,其中方案 3 C_9^+ 重芳烃中碳九芳烃质量分数最高,为 97.2%,萘及以上质量分数最低,为 0.000 2%,产品质量最高,能够为歧化与烷基转移装置提供优质进料。

表 3 为 3 种方案能耗分析,由表可知,方案 2 冷凝负荷和再沸负荷最高。以方案 2 冷凝负荷和再沸负荷为基准,方案 1 冷凝负荷降低 4.3%,再沸负荷降低 10.2%;方案 3 冷凝负荷降低 19.8%,再沸负荷降低 16.1%。

表 3 3 种方案能耗分析 MW

项目	方案 1	方案 2	方案 3	
冷凝负荷	二甲苯塔	20.8	27.8	22.3
	重芳烃塔	5.8		
	合计	26.6		
再沸负荷	二甲苯塔	23.3	32.2	27.0
	重芳烃塔	5.6		
	合计	28.9		

综合考虑产品质量和能耗分析结果,选择方案 3,即二甲苯塔改造为分壁精馏塔为 C_9^+ 重芳烃分离方案,并以此为基础进行优化研究,确定最优的运行参数。

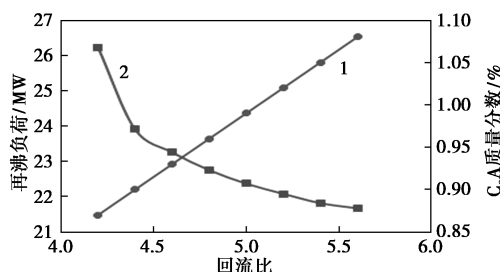
4 C_9^+ 重芳烃高效分离优化研究

针对分壁塔运行过程中的关键参数,分别对回流比、隔板位置、侧线采出位置、气相分配比、液相分配比、进料位置进行单因变量研究,考察其对产品质量和能耗的影响。从表 2 和表 3 可知,歧化与烷基转移进料中 C_8A 质量分数要求 $\leq 1\%$,而 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 为 0.94%,接近 1%,因此选择 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数为控制 C_9^+ 重芳烃质量的关键指标,同时考察分壁塔再沸负荷的变化,确定能耗最低且满足产品质量要求的方案。

4.1 回流比

回流比对精馏过程经济性和分离效果有着重要的影响,回流比过大会造成分离过程不必要的能耗增加,回流比过小会造成产品不合格。回流比对分壁塔再沸负荷和 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数的影响如图 2 所示。随着回流比的增大,分壁塔再沸热负荷逐渐增大,基本呈线性关系增长,分离过程能耗逐渐增加; C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数逐渐减小,且减

小的幅度逐渐降低。由于 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数要求 $\leq 1\%$,考虑到回流比过大造成不必要的资源浪费,在保证分离精度的前提下,回流比为 4.4 时,经济性最高。

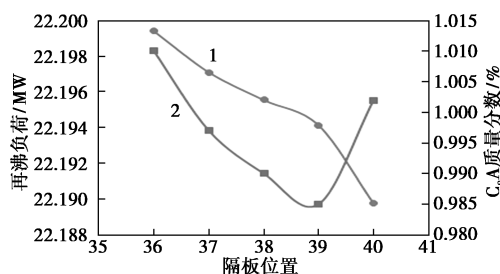


1—再沸负荷;2— C_8A 质量分数

图 2 回流比对再沸负荷和 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数的影响

4.2 隔板位置

分壁塔中的隔板将塔内分为上部公共精馏段、下部公共提馏段,隔板一侧的进料预分馏段和隔板另一侧的侧线采出段。隔板位置决定公共精馏段、公共提馏段、进料预分馏段和侧线采出段的塔板层数,不仅影响产品的分离精度,也对分离能耗造成影响。在此设定隔板的高度为 50 层塔板分割高度,考察隔板在轴向位置变化对分壁塔再沸负荷和 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数的影响。如图 3 所示,随着隔板位置逐渐向下,分壁塔再沸负荷逐渐减小, C_9^+ 重芳烃中 C_8A 含量先逐渐降低,隔板上方位置在 39 层塔板处达到最低,随着进料位置进一步向下, C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数逐渐增加,超过 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数要求。考虑到 C_9^+ 重芳烃的产品质量要求,最优的隔板位置为隔板上方 39 层塔板处,此时分壁塔再沸负荷最低。



1—再沸负荷;2— C_8A 质量分数

图 3 隔板位置对再沸负荷和 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数的影响

4.3 侧线采出位置

分壁塔侧线采出位置在侧线采出段,将富集的

C_9^+ 重芳烃作为产品采出。侧线采出位置对分壁塔再沸负荷和 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数的影响如图 4 所示。随着采出位置向下偏移,分壁塔再沸负荷逐渐增大, C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数逐渐降低,由于 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数要求 $\leq 1\%$,在保证产品质量要求的前提下,侧线采出位置为 32 层塔板时,分壁塔再沸负荷最小。

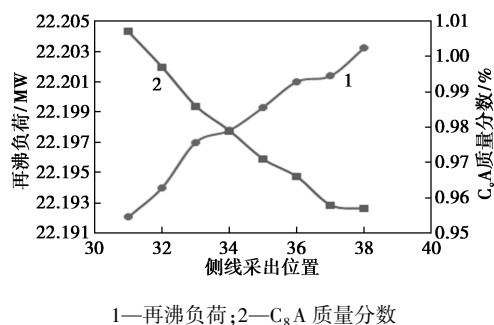


图 4 侧线采出位置对再沸负荷和 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数的影响

4.4 气相分配比

公共提馏段至隔板的气相在隔板两侧会进行分配,在此定义气相分配比为气相在进料预分馏段和侧线采出段分配量的比值。气相分配比对分壁塔再沸负荷和 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数的影响如图 5 所示。随着气相分配比的增大,分壁塔再沸负荷逐渐降低, C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数先逐渐降低,在气相分配比为 1.017 时达到最低,随着气相分配比的进一步增大, C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数逐渐增加,超过 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数要求。考虑到 C_9^+ 重芳烃的产品质量要求,最优的气相分配比为 1.024,此时分壁塔再沸负荷最低。

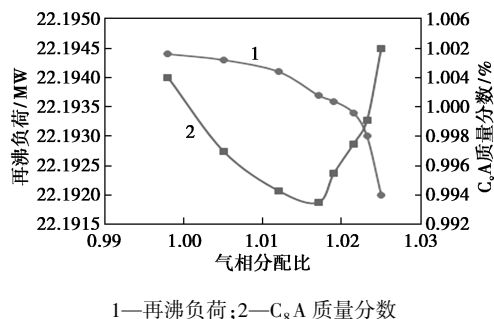


图 5 气相分配比对再沸负荷和 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数的影响

4.5 液相分配比

公共精馏段至隔板的气相在隔板两侧会进行分配,在此定义液相分配比为液相在进料预分馏段和

侧线采出段分配量的比值。液相分配比对分壁塔再沸负荷和 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数的影响如图 6 所示。随着液相分配比的增大,分壁塔再沸负荷先降低,达到 22.1927 MW 时趋于缓慢,随着液相分配比进一步增大,分壁塔再沸负荷逐渐减小,总体随着液相分配比的增大,分壁塔再沸负荷呈下降趋势。随着液相分配比的增大, C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数先逐渐降低,在液相分配比为 0.3107 时达到最低,随着液相分配比的进一步增大, C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数逐渐增加,超过 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数要求。考虑到 C_9^+ 重芳烃的产品质量要求,最优的液相分配比为 0.313,此时分壁塔再沸负荷最低。

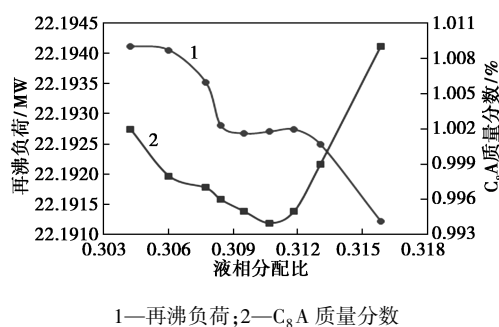


图 6 液相分配比对再沸负荷和 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数的影响

4.6 进料位置

分壁塔进料的位置在隔板的另一侧,进料经过隔板进行原料预分馏,进料的位置影响原料预分馏的效果,进而对产品质量和分离能耗造成影响。进料位置对分壁塔再沸负荷和 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数的影响如图 7 所示。随着进料位置向下偏移,分壁塔再沸负荷逐渐增大, C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数先逐渐降低,在进料位置为 46 层塔板处达到最低,随着进料位置进一步向下, C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质

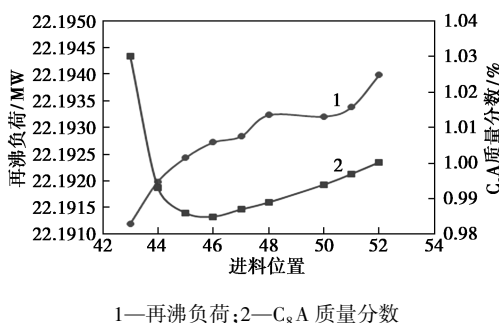


图 7 进料位置对再沸负荷和 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数的影响

量分数逐渐增加,超过 C_9^+ 重芳烃中 C_8A 质量分数要求。考虑到 C_9^+ 重芳烃的产品质量要求,最优的进料位置为 44 层塔板,此时分壁塔再沸负荷最低。

5 结论

重整 C_9^+ 重芳烃主要来源于催化重整装置,由于化学稳定性良好,可以作为高辛烷值汽油调和组分,增加高品质汽油的质量和产量,也可以作为分离提取偏三甲苯、均三甲苯、连三甲苯、均四甲苯、二乙苯、甲乙苯等高附加值单体的原料,还可以作为制备苯、甲苯、二甲苯(BTX)轻质芳烃的原料。中国石化某分公司芳烃抽提装置投产后,由于上游原料调整,造成二甲苯塔塔底组分终馏点一直较高,汽油调和组分发生变化,造成全厂汽油干点超标,为此,拟将 C_9^+ 重芳烃送至歧化与烷基转移单元生产二甲苯。目前, C_9^+ 重芳烃无法满足进料要求,因此提出新增重芳烃塔、二甲苯塔新增侧线和二甲苯塔改造为分壁精馏塔 3 种方案,对 C_9^+ 重芳烃分离进行模拟。通过能耗分析和产品质量对比,确定二甲苯塔改造为分壁精馏塔作为 C_9^+ 重芳烃高效分离技术方案,同时进行单因变量优化研究,考察回流比、隔板位置、侧线采出位置、气相分配比、液相分配比、进料位置对 C_9^+ 重芳烃纯度和再沸负荷的影响,确定满足歧化与烷基转移单元进料要求,同时分离能耗最低的 C_9^+ 重芳烃高效分离方案。

参考文献

- [1] 臧甲忠,郭春垒,范景新,等. C_9^+ 重芳烃增产 BTX 技术进展[J]. 化工进展,2017,36(4):1278-1287.
- [2] 任慧勇,杨卫兰,张蓓.中国重整 C_9^+ 重芳烃分离和利用机会分析[J].现代化工,2020,40(8):11-14,20.
- [3] 李娜,郭莘,陶志平.汽油调合组分性质及其调合特点的研究[J].石油炼制与化工,2015,46(2):12-17.
- [4] 施隋靖,马达国,马庆兰.重整 C_9^+ 重芳烃调合高辛烷值汽油[J].炼油技术与工程,2016,46(4):32-36.
- [5] 施隋靖.连续重整二甲苯塔的改造及优化[D].北京:中国石油大学,2017.
- [6] 郑海,王永成.二甲苯塔侧线气相抽出降低汽油馏分终馏点[J].石油炼制与化工,2015,46(11):42-45.
- [7] 孙学锋.重整装置二甲苯塔增开侧线的方案比较[J].当代化工,2019,48(6):1286-1289.
- [8] 侯国新,杨扬,朱炜玄,等.重芳烃综合利用常规工艺与隔壁塔工艺对比分析[J].现代化工,2022,42(5):224-228,232.
- [9] 袁国民,从海峰,李鑫钢.重芳烃轻质化与分离研究进展[J].化学工业与工程,2022,39(3):60-72.
- [10] 肖文.重整 C_9 芳烃中提取高纯度均三甲苯[D].湘潭:湘潭大学,2010.
- [11] 李爽.混合 C_9 芳烃溶剂油中均三甲苯提纯过程的模拟分析[J].当代化工研究,2018,(8):192-193.
- [12] 贺来宾,杨卫胜.大型甲苯歧化与烷基转移技术的实践与思考[J].化工进展,2018,37(3):832-836.
- [13] 温强.歧化及烷基转移反应中甲苯与 C_9 芳烃含量变化对苯收率和 C_8 芳烃收率的影响[J].化工管理,2020,(9):193-194.
- [14] 曲亚辉,张傑,于继侗.苯与重芳烃烷基转移反应工艺研究[J].工业催化,2017,25(12):64-68.■

赢创推出 TEGO® Cycle 添加剂产品组合,助力塑料行业变废为宝

赢创推出以 TEGO® Cycle 为品牌的多种添加剂产品,旨在帮助客户改进生产工艺,提高再生塑料的最终质量。TEGO® Cycle 添加剂产品组合不仅有助于减少物理回收过程中的能耗,还可提高聚合物质量,助力塑料价值链的循环转型。

“尽管近期全球废塑料回收行业取得了一些进展,回收基础设施有所增加,但是生产足够优质的再生聚合物仍面临着高成本与技术方面的挑战。这也是为什么目前只有大约 1 亿 t 塑料被回收。”赢创欧洲、中东和非洲地区聚合物和循环塑料市场经理 Alper Aksit 说,“将废塑

料转化为有价值的再生塑料需要整个塑料产业链的协作。TEGO® Cycle 添加剂可在相关项目中发挥作用,加快塑料行业向完全循环经济转型。”

除了 TEGO® Cycle 产品组合外,赢创还推出了新型有机改性硅氧烷基 TEGOMER® 聚合物加工助剂(PPA),可在 PE 和 PP 的加工过程中取代由含氟弹性体制成的标准 PPA。

TEGO® Cycle 和新型有机改性硅氧烷基 TEGOMER® 聚合物加工助剂(PPA)均已在中国市场同步上市。
(杨惠莹)