

5A 分子筛吸附分离石脑油 工艺条件的考察

张佳芮, 李会鹏*, 赵 华, 卢传竹, 李智超, 赵晓隆

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:采用5A分子筛为吸附剂,在固定床装置中将石脑油中的正构烷烃和非正构烷烃进行吸附分离,得到富含正构烷烃的脱附油和正构烷烃含量很少的吸余油。探讨了吸附温度、进料空速、脱附时所需的脱附温度、进料空速以及中间油切割时间对分离效果的影响。结果表明,在吸附温度为260℃,进料空速为1.0 h⁻¹,脱附温度为350℃,进料空速为150 h⁻¹时分离效果良好。

关键词:5A分子筛;固定床;石脑油;吸附

中图分类号:TE624.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)09-0156-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.039

Process conditions of adsorption-separation of naphtha by using 5A molecular sieve

ZHANG Jia-ruì, LI Hui-peng*, ZHAO Hua, LU Chuan-zhu, LI Zhi-chao, ZHAO Xiao-long

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: The absorption-separation of *n*-alkanes and non-normal alkanes in naphtha are performed by using 5A zeolite in a fixed-bed unit. The resulting desorption oil enriched in *n*-alkanes and raffinate oil enriched in non-normal alkanes are obtained. The influences of adsorption temperature, space velocity, desorption temperature and desorption space velocity on the separation are studied. The good separation effect can be achieved under the following conditions: 260℃ of adsorption temperature, 1.0 h⁻¹ of space velocity, 350℃ of desorption temperature and 150 h⁻¹ of desorption space velocity.

Key words: 5A molecular sieve; fixed-bed; naphtha; adsorption-separation

石脑油(也称为直馏汽油或轻汽油)是一种轻质油品,由原油蒸馏或石油二次加工切取相应馏分而得。石脑油在现代工业中主要作为管式炉裂解制烯烃的原料^[1]和催化重整制芳烃的原料^[2]。

石脑油的主要成分为正构烷烃、异构烷烃、芳烃和环烷烃。裂解制烯烃是以自由基反应为基础的热裂解,原料的性质和组成会直接影响裂解产物的收率,从原料的烃类组成上分析,正构烷烃的烃类收率普遍较高,异构烷烃次之,环烷烃和芳烃的收率均很低^[3]。因此,对石脑油而言,其正构烷烃组分是优质的裂解原料,异构烷烃组分是比较理想的裂解原料,而芳烃和环烷烃组分不适合作为裂解原料。催化重整是一种生产轻芳烃、高辛烷值汽油,同时副产氢气的重要炼油过程。从原料组成上分析,催化重整中正构烷烃需要发生环化脱氢反应,该反应的反应速率慢,转化率低;异构烷烃组分虽然不易生成芳烃,但异构烷烃能够提高汽油的辛烷值;环烷烃组分主要发生脱氢及异构脱氢反应,生成芳烃和氢

气^[4]。因此,从组成上分析,催化重整工艺中,正构烷烃组分不是理想组分,而异构烷烃、芳烃和环烷烃是理想组分。综上所述,裂解制烯烃和催化重整对原料的需求存在一定的互补性,如果采用适当的方法将石脑油中的正构烷烃组分和非正构烷烃组分进行分离,使正构烷烃组分作为裂解制烯烃的原料,非正构烷烃组分作为催化重整的原料,将会使石脑油资源得到合理充分地利用。

本实验采用5A分子筛作为吸附剂,在固定床反应器中对石脑油的吸附分离情况进行了初步探讨,确定了适宜的分离条件,为石脑油的进一步优化利用提供了基础依据。

1 实验部分

1.1 实验试剂与药品

实验仪器:601型电热恒温干燥箱,大连第四仪表厂;JKKZ-2.5-10型箱式电阻炉,济南精密科技公司;GC-920型气相色谱仪,上海海欣色谱仪器有

限公司;固定床反应器。

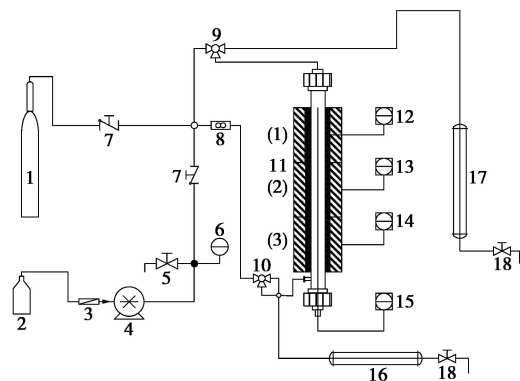
实验试剂:氮气,抚顺罐气公司;5A分子筛,实验室自制;石脑油,其主要成分见表1。

表1 石脑油 PIONA 族组成(质量分数) %

碳数	正构烷烃	异构烷烃	烯烃	环烷烃	芳烃	合计
3	0.14					0.14
4	1.67	0.24	0.02			1.93
5	4.38	1.53	0.05	0.93		6.89
6	6.59	2.83	0.30	6.50		16.21
7	8.52	2.93	0.04	10.21	0.41	22.11
8	8.83	4.81		10.27	1.48	25.39
9	7.39	6.49		7.24	1.67	22.79
10	0.45	3.47		0.47		4.39
11		0.02				0.02
合计	37.96	22.31	0.40	35.61	3.57	

1.2 实验装置流程图

图1为石脑油吸附分离的装置流程图。



1—N₂钢瓶;2—原料油储罐;3—原料油过滤器;4—微量进样泵;5—放空阀;6—压力表;7—单向阀;8—N₂流量计;9—三通阀(旋向左端进油样,旋向右端脱附油流出);10—三通阀(旋向左端接N₂,旋向右端吸余油流出);11—吸附反应器(①石脑油预热段,②吸附段,③N₂预热段);12—预热段温控表;13—吸附段温控表;14—预热段温控表;15—反应器内温度显示表;16—吸余油冷凝管;17—脱附油冷凝管;18—产物出口阀

图1 吸附装置流程图

1.3 实验方法

石脑油的吸附分离按照以下步骤进行。

分子筛活化:打开温度控制器使其温度控制在500℃,在氮气的保护下,恒温2h使5A分子筛活化。

吸附阶段:调节温度控制器至所需的吸附温度,当分子筛床层温度降低到吸附所需温度时,开启进

料泵。每隔10min,用药品瓶接取吸附油,密封冷藏保存,待分析。

吹扫:由于在吸附过程中有部分原料油留存在吸附塔中,需要先加以吹扫。实验中用N₂进行吹扫,吹扫时间为3min,所得组分作为中间馏分,可以作为原料重新进行吸附分离。

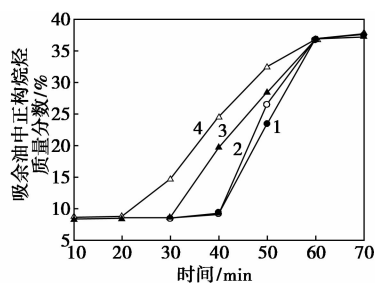
脱附阶段:脱附分为2个阶段,首先是升温脱附,调节温度控制器,使其温度升高到一定温度,进行脱附。然后是脱附气体脱附,当温度达到脱附温度后,打开氮气钢瓶,控制一定的气体空速,进行脱附,每隔10min用药品瓶接取脱附油,密封冷藏保存,待分析。

2 结果与讨论

2.1 吸附条件的考察

2.1.1 吸附温度的考察

吸附温度是影响分离效果的主要因素,实验中分别考察了温度为240、260、280、300℃的吸附分离效果,以时间为横坐标,吸余油中正构烷烃的质量分数为纵坐标绘制了不同温度下的吸附穿透曲线,见图2。



1—240℃;2—260℃;3—280℃;4—300℃

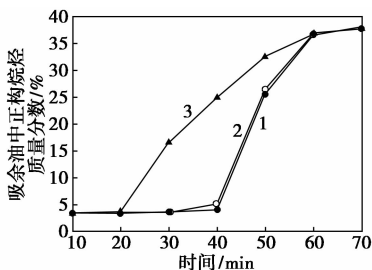
图2 不同温度下的吸附穿透曲线

从图2可以看出,当温度为300℃时,20min后,吸余油中正构烷烃质量分数就明显增加,说明20min后石脑油就已经穿透分子筛床层;当温度为280℃时,石脑油30min即穿透床层;而温度为260℃和240℃时,石脑油需要40min才能穿透床层。因此240℃和260℃是适宜的吸附温度,但是由于温度低将会不利于后续的脱附过程,因此选取260℃作为最佳的吸附温度。

2.1.2 石脑油进料空速的考察

图3为不同进料空速的情况下,吸余油中正构烷烃随时间的变化曲线。从图3中可以看出,当空速为0.5、1.0h⁻¹时,吸余油中正构烷烃质量分数在40min以前基本保持不变,40min以后,石脑油开始

穿透分子筛床层,吸余油中正构烷烃质量分数开始增加;当空速为 1.5 h^{-1} 时,20 min 以后石脑油就已经穿透床层。说明进料空速小于 1.0 h^{-1} 时可以取得良好的分离效果,为使处理量尽可能大,因此选取 1.0 h^{-1} 为最佳的进料空速。



1— 0.5 h^{-1} ; 2— 1.0 h^{-1} ; 3— 1.5 h^{-1}

图 3 不同进料空速下的吸附穿透曲线

2.2 脱附条件的考察

吸附剂 5A 分子筛可以吸附石脑油中的正构烷烃,随着吸附的进行,含非正构烷烃吸余油流出装置,而正构烷烃存在于分子筛孔径中,因此在吸附结束以后,需将正构烷烃组分进行脱附,脱附气体采用 N_2 。

2.2.1 脱附温度的考察

图 4 绘制了不同脱附温度对脱附效果的影响,实验中测定了脱附温度分别为 280、300、330、350、380、400℃ 时脱附 30 min 后脱附油中正构烷烃的质量分数,从图 4 中可以看出,当脱附温度低于 350℃ 时,脱附油中正构烷烃质量分数随温度的升高不断增加,说明温度越高越利于脱附过程;当温度 $>350^\circ\text{C}$ 时,脱附油中正构烷烃质量分数随温度的变化不是很明显,说明使 5A 分子筛中的正构烷烃脱附完全的最低温度为 350℃,由于温度越高,分子筛越容易结焦,同时也会造成正构烷烃的裂解,因此选取 350℃ 作为最佳的脱附温度。

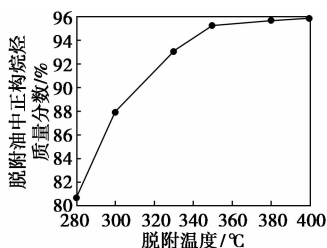


图 4 温度对脱附效果的影响

2.2.2 脱附空速的考察

实验中测定了脱附空速分别为 80、100、120、150、180、200 h^{-1} 时脱附 30 min 后脱附油中正构烷烃的质量分数,绘制了如图 5 所示的影响曲线。从

图 5 中可以看出,随着脱附空速的增加,脱附油中正构烷烃的质量分数呈现先增后减的趋势,当脱附空速小于 150 h^{-1} 时,脱附油中正构烷烃质量分数不断增加,当脱附空速 $>150 \text{ h}^{-1}$ 时,脱附油中正构烷烃质量分数反而下降,这是因为,脱附空速越大,脱附气体 N_2 的流量越大,流量过大会带走反应器中的一部分热量,使脱附效果变差;同时 N_2 流量越大,冷凝时的热负荷越大,这也是使脱附效果变差的一个原因。

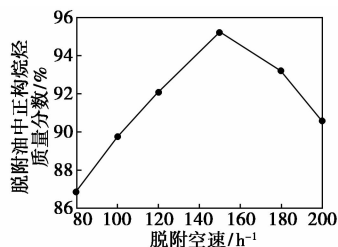


图 5 脱附空速对脱附效果的影响

2.3 分离前后组成的对比

表 2 中列出了分离前原料石脑油、分离后吸余油和脱附油的烃类组成,从表 2 中可以看出,分离后吸余油中的主要成分为异构烷烃和环烷烃,而脱附油中的主要成分为正构烷烃,说明吸附分离取得了较好的效果。

表 2 分离前后的烃类组成(质量分数) %

	正构烷烃	异构烷烃	芳烃	环烷烃
石脑油	37.96	22.31	3.57	35.61
吸余油	2.91	34.84	5.62	56.03
脱附油	95.54	1.58	0.33	2.55

3 结论

以 5A 分子筛为吸附剂,采用固定床工艺对石脑油中的正构烷烃和非正构烷烃组分进行了分离,确定了分离的操作条件:进料空速 1.0 h^{-1} ,吸附温度 260°C ,脱附空速 150 h^{-1} ,脱附温度 350°C 。

参考文献

[1] 瞿国华. 乙烯蒸汽裂解原料优化[J]. 乙烯工业, 2002, 14(4): 61-65.
 [2] 陈世安, 胡满生, 金海兵, 等. 连续重整催化剂研究及应用进展[J]. 工业催化, 2013, 9(21): 12-17.
 [3] 张红梅, 罗殿英, 赵雨波, 等. 典型烃类分子裂解产物分布数值模拟[J]. 化学反应工程与工艺, 2011, 27(6): 551-555.
 [4] 沈本贤. 石油炼制工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010: 331-332. ■