

# 重整抽余油综合利用研究及分离方案优化

孟尧, 叶青, 杨基和\*

(常州大学江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏常州 213164)

**摘要:**通过加氢、精馏实验与 Aspen 模拟,对重整抽余油的综合利用进行研究和分离方案优化。重整抽余油中含有少量烯烃和苯,经催化加氢除去;通过精馏,从抽余油中分离得到符合指标要求的质量分数 60% 和 99% 的高低纯异己烷、70% 和 95% 的高低纯正己烷、95% 的高纯正庚烷以及 120<sup>#</sup>溶剂油和汽油调合组分;以第一个分馏塔的轻重关键组分不同拟定了 4 种分离方案,经过 Aspen 模拟,确定各塔最佳操作条件(包括理论板数、进料位置、回流比等),根据 TAC(全年投资成本)最小值,确定最优的分离流程。结果表明,第三种方案 T1 轻重关键组分是 3-乙基戊烷与正庚烷,其 TAC 值最小,为 2 609.5 万元,分别比第一种、第二种、第四种流程节约 6.30%、3.58%、4.21%。

**关键词:**重整抽余油;加氢;精馏;Aspen Plus;模拟

**中图分类号:**TE62

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)12-0141-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.12.038

## Comprehensive utilization of aromatic hydrocarbon extracted oil and optimization of separation schemes

MENG Yao, YE Qing, YANG Ji-he\*

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Through hydrogenation, distillation and aspen simulation, the comprehensive utilization of aromatic hydrocarbon extracted oil and optimization of the separation schemes are studied. A little alkene and benzene in aromatic hydrocarbon extracted oil are eliminated by hydrogenation. Through distillation, 60% and 99% isohexane, 70% and 95% hexane, 95% heptane, 120<sup>#</sup> solvent oil and gas blending component can be achieved. Based on the difference between the light and heavy key components, four separation schemes are designed. Using aspen simulation, the best operating conditions including numbers of the theoretical plate, feeding position, reflux ratio, etc., are obtained. According to the minimum value of the TAC (total annual cost), the best separation scheme are also determined. The results indicate that the best separation plan is the third one. Its TAC is 26.095 million yuan, which is the least in the four plans. Compared with the first, second and fourth process, the cost saving is about 6.30%, 3.58% and 4.21%, respectively.

**Key words:** aromatic hydrocarbon extracted oil; hydrogenation; distillation; Aspen Plus; simulation

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,目前主要用作调和汽油组分或作为裂解乙烯的原料,产品附加值较低<sup>[1]</sup>。抽余油硫、氮、重金属含量极低且含有较多的正异己烷、正庚烷等,有较高的利用价值。异己烷广泛应用于气雾、涂料、电子行业,主要用作无毒喷雾剂、溶剂、清洗剂等产品<sup>[2]</sup>。低纯正己烷主要用作丙烯、丁烯聚合溶剂、乙丙橡胶聚合溶剂等。高纯正己烷主要用作工业试剂和医药溶剂<sup>[3]</sup>。低纯正庚烷主要用于动植物油脂的萃取溶剂、油漆、涂料、快干性油墨及印刷工业中作清洗溶剂和橡胶工业用溶剂等。高纯正庚烷用于医药、实验分析用溶剂,作测定汽油辛烷值的标准燃料等<sup>[4]</sup>。

本研究旨在从经济附加值低的抽余油中分离出符合指标要求的高低纯度的异己烷、正己烷、正庚烷、120<sup>#</sup>溶剂油,其余残液作为汽油调合组分。工作内容包括实验部分和模拟部分 2 大方面。实验含加

氢和精馏。通过催化加氢,除去抽余油中少量的烯烃和苯;精馏,得到符合产品指标的高、低纯溶剂油。运用 Aspen 软件模拟并优化 12 万 t/a 工业分离装置。

## 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。用 GCMS-QP2010 型色谱-质谱联用仪分析其组成,见表 1。

表 1 原料组成

组成	C <sub>5</sub>	异己烷	烯烃	苯	正己烷
质量分数	1.144	22.4	1.32	0.008	9.684

组成	甲环戊烷	正庚烷	120 <sup>#</sup> 溶剂油	>120 <sup>#</sup> 重组分
质量分数	2.298	5.871	28.189	29.086

由表 1 可以看出,原料油主要由 C<sub>5</sub> ~ C<sub>9</sub> 的烃类组成,不含硫、氮等非烃类杂质,含少量烯烃和苯。

为生产出合格的有经济效益的产品,企业对产品的性能指标有着严格的要求,见表 2。

表 2 主要产品性能指标

组分	质量分数/%	碘值	苯质量分数/%
低纯异己烷	≥60	≤0.5	≤0.02
高纯异己烷	≥99	≤0.5	≤0.02
低纯正己烷	≥70	≤0.5	≤0.01
高纯正己烷	≥95	≤0.5	≤0.01
正庚烷	≥95	≤0.5	

从表 2 可以看出,性能指标中对产品溴指数、苯质量分数要求非常严格,需对原料油进行加氢处理。

### 1.2 加氢实验

加氢所用催化剂为目前工业用 NiSat 208 RS 型苯加氢催化剂,以镍为主要活性组分,氧化铝载体。实验在 400 mL 固定床高压微型反应装置上考察了温度和压力对加氢结果的影响。实验装置如图 1 所示。

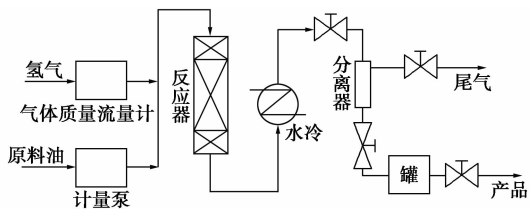


图 1 加氢装置流程

#### 1.2.1 反应温度考察

首先在 0.6 MPa 压力条件下考察不同的反应温度对生成油碘值和苯质量分数的影响,结果如表 3

所示。

表 3 0.6 MPa 时不同反应温度下加氢反应后生成油碘值及苯质量分数

温度/℃	碘值	苯质量分数/%	温度/℃	碘值	苯质量分数/%
120	0.80	0.008	160	0.68	0.00053
130	0.59	0.0063	170	0.83	—
140	0.39	0.0021	180	1.75	—
150	0.31	0.0009			

从动力学方面考虑,温度升高可提高反应速率,有利于提高催化剂活性;但从热力学方面考虑,加氢是强放热反应,温度过高对反应不利,使催化剂因积碳过快而失活。由表 3 初步确定反应温度为 150℃。

#### 1.2.2 反应压力考察

在 150℃ 温度条件下,通过改变反应压力来确定其对加氢反应活性的影响,具体见表 4。

表 4 150℃ 时不同反应压力下加氢反应后生成油碘值及苯质量分数

压力/MPa	碘值	苯质量分数/%	压力/MPa	碘值	苯质量分数/%
0.6	0.31	0.0009	1.0	0	—
0.8	0.22	0.00051	1.2	0	—

由表 4 可知,提高反应压力可降碘值,当压力为 1.0 MPa 时,碘值为 0,未检测到苯。继续升高压力,加氢效果无明显改善,但却对装置提出了更高的要求,提高了装置成本,因此反应压力不能过高。

为进一步确定最佳温度,在反应压力为 1.0 MPa 条件下,观察不同反应温度下生成油的碘值,见表 5。

(上接第 140 页)

[2] 朱菁. 含氧煤层气直接深冷分离甲烷的安全工艺方法[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2014, 39(3): 57-62.

[3] 李红艳, 贾林祥. 煤层气液化技术[J]. 中国煤层气, 2006, (3): 32-33.

[4] 王长元, 张武, 陈久福, 等. 煤矿区煤层气含氧液化工艺技术研究[J]. 矿业安全与环保, 2011, 38(4): 1-3.

[5] 朱菁, 肖露, 王长元. 低浓度含氧煤层气深冷液化工艺安全方法研究[J]. 矿业安全与环保, 2013, 40(6): 82-86.

[6] 申宝宏, 刘见中, 雷毅. 我国煤矿区煤层气开发利用技术现状及展望[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(2): 1-4.

[7] 范庆虎, 李红艳, 尹金森, 等. 低浓度煤层气液化技术及其应用[J]. 天然气工业, 2008, 28(3): 117-120.

[8] 李秋英, 王莉, 巨永林. 含氧煤层气液化流程爆炸极限分析[J]. 化工学报, 2011, 62(5): 1472-1477.

[9] 朱菁, 王长元, 张武, 等. 含氧煤层气流量变化对液化工艺影响的模拟研究[J]. 矿业安全与环保, 2014, 41(5): 1-4.

[10] 李士富, 王曰燕, 王勇. 山西沁水煤层气液化 HYSYS 软件计算模型[J]. 天然气与石油, 2010, 28(4): 22-25.

[11] 王勇, 张玉玺, 李娟花, 等. 级联型天然气液化 HYSYS 计算模型研究[J]. 天然气与石油, 2013, 31(3): 39-41.

[12] 朱菁, 任小坤, 肖正, 等. 低浓度含氧煤层气深冷精馏流程模拟研究[J]. 矿业安全与环保, 2014, 41(4): 18-21.

[13] 张浩. 低浓度煤层气含氧液化制冷系统[J]. 煤炭技术, 2015, 34(2): 299-301.

[14] 顾安忠, 鲁雪生, 汪荣顺. 液化天然气技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.

[15] 李润之, 司荣军, 茅晓辉. 含氧煤层气脱氧液化系统爆炸危险性分析[J]. 中国煤层气, 2010, 7(1): 45-47.

[16] 余国保, 李廷勋, 郭开华, 等. 煤层气液化全流程爆炸极限分析[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(6): 48-51.

[17] 朱菁, 杜非. 利用氮气降低含氧煤层气低温精馏塔内氧含量[J]. 中国煤层气, 2014, 11(1): 39-43. ■

表 5 1.0 MPa 时不同反应温度下加氢反应后  
生成油碘值及苯质量分数

温度/℃	碘值	苯质量分数/%	温度/℃	碘值	苯质量分数/%
120	0.35	0.008	150	0	—
130	0.26	0.00002	160	0	—
140	0.17	0.00001			

如表 5 所示,在压力为 1.0 MPa 条件下,反应温度为 150℃ 时,生成油的碘值和苯质量分数为 0。

### 1.2.3 加氢结果与讨论

在 150℃、1.0 MPa 反应条件和 NiSat 208 RS 型催化剂的催化作用下进行加氢实验,组成分类见表 6。

表 6 加氢后原料组成 %

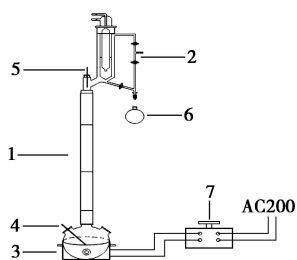
组成	C <sub>5</sub>	异己烷	正己烷	甲基环戊烷
质量分数	12.209	23.789	9.156	2.750
组成	120# 溶剂油	正庚烷	>120℃ 重组分	
质量分数	19.123	5.442	27.531	

由表 6 可知,加氢后生成油中 C<sub>6</sub> ~ C<sub>8</sub> 的正构和异构烷烃占主导,不含有 C<sub>6</sub> ~ C<sub>7</sub> 的烯烃及苯。说明 NiSat 208 RS 型催化剂在所选的温度、压力范围内,对烯烃加氢和苯加氢反应有很高的反应活性。

## 1.3 精馏实验

### 1.3.1 实验方法

精馏装置如图 2 所示。实验中用了 2 根不同的精馏柱,因填料的不同,分别用于粗分和精分。利用芬斯克公式计算理论板数。粗分时,回流比为 5,按照温度 51 ~ 68、68 ~ 72.6、72.6 ~ 96.2、96.2 ~ 102.5℃ 收集异己烷、正己烷、120# 溶剂油、正庚烷浓缩液。精分时,以第一轮收集到的各类浓缩液为原料,按照适宜的切割温度及回流比收集得到质量分数高的组分。



1—精馏柱;2—回流管;3—调温加热器;4—塔釜温度计;  
5—塔顶温度计;6—集液瓶;7—电压调整器

图 2 间歇精馏装置图

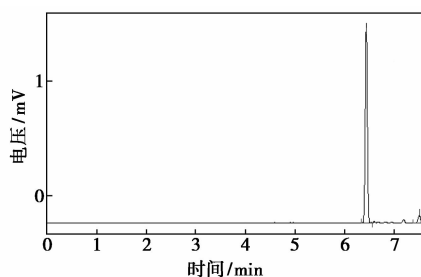
### 1.3.2 精馏结果与讨论

经过反复、多轮次的精馏,得到了符合产品性能要求的高低纯组分,见表 7。

表 7 异己烷、正己烷、正庚烷分离

组分	轮次	切割温度/℃	回流比	质量分数/%
异己烷	1	51 ~ 68	5	82.5
	2	61 ~ 62.6	8	99.1
正己烷	1	68 ~ 72.6	5	70.8
	2	68.2 ~ 68.6	12	87.4
	3	68.4 ~ 68.5	20	95.3
正庚烷	1	96.2 ~ 102.5	5	72.2
	2	98 ~ 98.3	7	100

由表 7 可知,异己烷经过 2 轮的精馏后,其质量分数可达 99.1%;正己烷与甲基环戊烷的沸点差只有 2.8℃,要得到高质量分数的正己烷必须提高回流比并进行多轮精馏,经过 3 轮精馏后,正己烷质量分数达到 95.3%;正庚烷 2 轮精馏之后质量分数达 100%。因得到高纯正己烷最为困难,特附由 GC-950 气相色谱仪分析所得的高纯正己烷谱图,见图 3。



峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		6.457	1702.500	5185.400	95.2586
2		7.523	69.000	258.100	4.7414
总计			1771.500	5443.500	100.0000

图 3 95.3% 正己烷谱图

通过粗分,得到了质量分数 82.5% 的低纯异己烷、70.8% 的低纯正己烷;通过精分,得到了质量分数 99.1% 的高纯异己烷、95.3% 的高纯正己烷、100% 的高纯正庚烷,符合产品质量分数指标要求。

## 2 模拟部分

以工业需要的 12 万 t/a 抽余油、生产时数 8 000 h/a 为基准,利用 Aspen 软件模拟。本研究为生产高低纯异己烷和正己烷,在设计异己烷塔和正己烷塔时采用侧线出料方案。

## 2.1 研究方法

(1) 以 T1 的轻重关键组分不同拟定了 4 种流程图。流程一中 T1 分离的轻重关键组分是环戊烷与 2,2-二甲基丁烷; 流程二中 T1 分离的轻重关键组分是甲基环戊烷与 2,2-二甲基戊烷; 流程三中 T1 分离的轻重关键组分是 3-乙基戊烷与正庚烷; 流程四中 T1 分离的轻重关键组分是正庚烷与 2,2-二甲基己烷。

(2) 对 4 种流程进行模拟。采用简捷计算法对各塔器进行模拟, 确定塔大致塔板数和回流比等参数。

(3) 把简捷计算所得数据带入严格计算, 得到符合产品质量分数要求的塔板数、进料位置、回流比等。

(4) 计算每个塔的 TAC 值, 在 TAC 最小的情况下得到各塔最佳操作条件(包括理论板数、回流比、进料位置、塔径等), 从而优化流程, 并根据各个流程中 TAC 的最小值找出最佳方案。

TAC 计算公式<sup>[5]</sup>:

$$\text{TAC} = \text{资本成本} / \text{投资回收期} + \text{能耗成本} \quad (1)$$

式中, 资本成本(Capital) 主要指冷凝器、再沸器、塔体的费用; 能耗成本(Energy) 主要指再沸器能耗的费用; 投资回收期为 3 年。

$$\text{Capital} = H_x + \text{Shell} =$$

$$7\,296 \times (A_c + A_r)^{0.65} + 17\,640 \times D^{1.066} \times L^{0.802} \quad (2)$$

式中,  $A_c$  表示塔顶冷凝器的换热面积,  $\text{m}^2$ ;  $A_r$  表示塔釜再沸器的换热面积,  $\text{m}^2$ ;  $D$  和  $L$  分别为塔器的塔径和塔高,  $\text{m}$ 。

$$\text{Energy} = 4.7 \times Q_R \times 3\,600 \times 8\,000 \times 10^{-11} \quad (3)$$

式中,  $Q_R$  表示再沸器的输入热量。

## 2.2 模拟结果与讨论

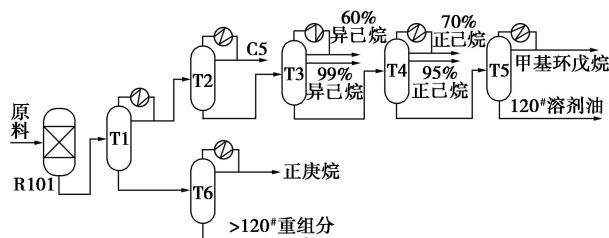
对于 4 种模拟方案根据经济核算进行了 TAC 比较, 见表 8。

表 8 4 种分离方案 TAC 比较

	资本成本/ 万元	能耗成本/ (万元·a <sup>-1</sup> )	TAC/ (万元·a <sup>-1</sup> )
第一种	5210.7	1048.0	2784.8
第二种	4945.0	1057.9	2706.3
第三种	4786.8	1014.0	2609.5
第四种	4962.9	1070.1	2724.3

由表 8 可知, 第三种方案的 TAC 值最小, 分离流程见图 4。其 T1 的塔顶出 C<sub>5</sub>、异己烷、正己烷、甲基环戊烷和 120# 溶剂油, 塔釜出正庚烷和 >120# 重

组分。组分沸点越高, 再沸器输入热量越多, 能耗越大。第一个分馏塔将最重的 2 类组分从塔釜分离出来, 较轻组分分离塔中不含有重组分, 塔釜所需温度相对较低, 再沸器热量输入较少, 能耗更低; 正庚烷和 >120# 重组分较多, 占 32.973%, 轻组分的分离塔中不含有这些重组分, 因此塔的处理量更小, 塔成本更低。



R101—加氢反应器; T1—初馏塔; T2—脱 C<sub>5</sub> 塔; T3—异己烷塔; T4—正己烷塔; T5—120# 溶剂油塔; T6—正庚烷塔

图 4 第三种模拟流程图

## 3 结论

(1) 采用 NiSat 208 RS 型催化剂, 在反应压力 150℃、1.0 MPa 条件下, 对实验原料重整抽余油进行加氢精制反应, 可使加氢后生成油的碘值为 0, 不饱和烃已经很低, 满足作为溶剂油原料的质量要求。

(2) 根据芬斯克公式计算出 2 个精馏柱的塔板数分别为 30 块和 38 块; 通过精馏, 在塔板数为 30 块的精馏柱中得到了质量分数 82.5% 的异己烷、70.8% 的正己烷和 72.2% 的正庚烷; 在塔板数为 38 块的精馏柱中得到了质量分数 99.1% 的异己烷、95.3% 的正己烷和 100% 的正庚烷。

(3) 通过 Aspen 模拟, 得到了符合产品质量分数要求的高低纯异己烷、正己烷和高纯正庚烷, 并根据 TAC 值最小的情况下得到了第三种方案为最佳分离方案, 为工业化生产提供了可靠的依据。

## 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] 方义, 谭振明, 曾佑富, 等. 高附加值异己烷生产工艺研究[J]. 炼油技术与工程, 2013, 43(7): 4-7.
- [3] 龚亮. 浅析我国溶剂油生产现状[J]. 大众商务, 2009, (10): 259.
- [4] 李章平, 孙秋荣. 芳烃抽余油的综合利用[J]. 精细石油化工, 2009, 7(4): 51-54.
- [5] William Luyben. Distillation design and control using aspen simulation[M]. Canada: John Wiley & Sons, Inc, 2006: 75-76. ■