

高标 6[#] 溶剂油生产装置工艺改造

刘元直, 徐政雄, 杜红换, 孟令华

(中国石化中原油气高新股份有限公司天然气处理厂, 河南 濮阳 457162)

摘要: 针对以油田稳定轻烃为原料生产高标 6[#] 溶剂油的传统工艺所存在的产品质量问题, 对高标 6[#] 溶剂油生产工艺进行了改进, 改造方案由“双塔流程改三塔流程”及“加氢精制流程”2 部分组成。新工艺提高了 6[#] 溶剂油中正己烷的含量及其与芳烃的分离精度, 经过加氢精制的高标 6[#] 溶剂油中芳烃质量分数降至 0.005% 以下。介绍了新工艺的创新点, 并对技术改进后的经济效益进行了相应分析。

关键词: 溶剂油; 精馏; 芳烃; 加氢; 工艺改造

中图分类号: TF626.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)03-0056-02

Technical modification of production process of high quality solvent oil 6[#]

LIU Yuan-zhi, XU Zheng-xiong, DU Hong-huan, MENG Ling-hua

(Natural Gas Processing Plant, SINOPEC Zhongyuan Oil & Gas High-Tech Co. Ltd., Puyang 457162, China)

Abstract: Based on the problems existing in the traditional production process of high quality solvent oil 6[#] from stable light hydrocarbon in oil fields, the modification is carried out, which includes 2 parts, *i. e.* changing the process from 2 rectifying towers into 3 towers with the hydrofining process of aromatics added in solvent oil 6[#]. The content of hexane in solvent oil 6[#] and the separation precision are improved, and the mass fraction of aromatics in hydrofined solvent oil 6[#] is decreased below 0.005%. The innovative characteristics of the new process were introduced, and the economic results was also analyzed.

Key words: solvent oil; refinery; aromatics; hydrogenation; technical modification

中国石化中原油气高新股份有限公司天然气处理厂是专门从事天然气深加工处理和轻烃精细化工产品生产的大型现代化石化企业, 其下属的二气厂是一个年处理油田轻烃量达 5 万 t 的精细化工厂, 主要产品有戊烷发泡剂、普通及高标 6[#] 溶剂油(植物油抽提溶剂油)、橡胶工业用溶剂油(120[#] 溶剂油)、油漆稀释剂、高纯正戊烷、高纯异戊烷、环戊烷和天然苯等, 共 9 个系列 18 个品种, 产品质量均达到或超过国家标准。其中, 6[#] 溶剂油产品质量尽管符合国家标准, 但随着人们的健康、环保意识的提高, 植物油生产厂家对 6[#] 溶剂油的质量指标有了更高的要求, 即不仅产品馏程要控制在 65~69℃, 含芳烃质量分数小于 0.01%, 而且要求正己烷的质量分数达到 75% 以上。为此, 该厂开展了技术攻关, 对生产工艺进行了改进研究, 使高标 6[#] 溶剂油质量得到了大幅提高, 完全能够满足市场需求, 增强了该产品的市场竞争力。

1 原高标 6[#] 溶剂油生产工艺

原高标 6[#] 溶剂油生产工艺如图 1 所示。

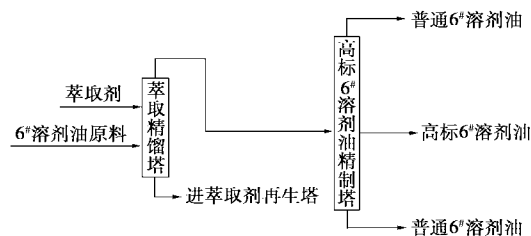


图 1 原高标 6[#] 溶剂油生产工艺流程

来自上游工序的 6[#] 溶剂油原料进入萃取精馏塔, 以 *N*-甲基吡咯烷酮为萃取剂, 经萃取脱去其中的芳烃, 塔底的萃取相进入萃取剂再生塔以回收萃取剂, 塔顶凝液进入高标 6[#] 溶剂油精制塔进行分离, 由侧线抽出高标 6[#] 溶剂油产品, 塔顶、塔底相对较轻、较重的组分则作为普通 6[#] 溶剂油产品。取样分析表明: ①侧线抽出的高标 6[#] 溶剂油产品, 虽然其馏程能够控制在 65~69℃, 但正己烷质量分数仅达到 55% 左右, 远低于市场上正己烷含量的要求(75%), 故必须提高分离精度; ②采用萃取精馏法脱除 6[#] 溶剂油原料中的芳烃, 产品中芳烃残留量较大(质量分数 0.08%~0.10%), 与市场要求有较大差距, 须进一步降低产品中的芳烃含量。

2 改造方案及技术创新点

出于占据市场制高点的长远考虑,该厂对原工艺作了较大改动,整个方案由“双塔流程改三塔流程”及“加氢精制流程”2个部分组成,前者用于缩短产品馏程并提高正己烷含量,后者用于降低芳烃含量。

2.1 双塔流程改三塔流程

通常采用提高回流比或提高分馏塔塔体高度的手段来提高分离精度。由于原设计精馏装置受处理能力要求的限制,通过提高回流比来提高分离精度的能力是有限的,而通过流程改造提高分馏塔塔体的高度,进而提高分离精度则是更为有效和经济的方法。改造后的高标6#溶剂油生产工艺流程见图2。

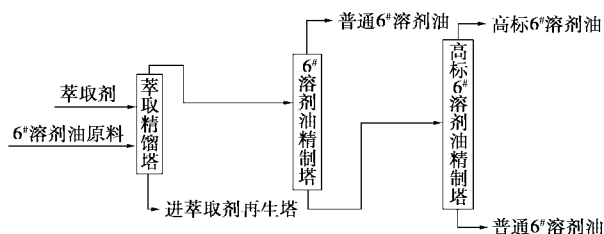


图2 改造后的高标6#溶剂油生产工艺流程

将高标6#溶剂油生产工艺改造为三塔流程,通过增加精馏装置分馏塔的有效高度来提高分离精度,使系统的有效分离高度由原来的23 m提高到48 m。通过6#溶剂油精制塔脱除6#溶剂油中沸点低于正己烷的轻组分,正己烷及沸点高于正己烷的较重组分进入高标6#溶剂油精制塔,在塔内进行正己烷与较重组分的分离,自塔顶采出的物料即为高标6#溶剂油。抽样分析表明,产品馏程仍控制在65~69℃,正己烷质量分数提高到75%以上,芳烃质量分数在0.03%以下,结果如表1所示。

表1 高标6#溶剂油抽样分析结果

样品号	馏程/℃	正己烷质量分数/%	芳烃质量分数/%
1	66~68	83.06	0.02
2	66~69	86.28	0.03
3	66~69	84.69	0.02
4	66~69	82.76	0.01
5	66~69	77.28	0.03
6	66~69	81.74	0.02

2.2 加氢精制流程

脱除6#溶剂油中芳烃的技术主要有4种:①加氢法。即在一定条件下6#溶剂油中的芳烃在氢气作用下转化为环己烷,芳烃质量分数可降低到 10^{-4} 以下。②磺化法。利用石油溶剂磺化-氧化精制技

术使6#溶剂油中的芳烃含量降低,芳烃质量分数可降到0.02%~0.10%。③萃取精馏法。以N-甲基吡咯烷酮为萃取剂,通过萃取精馏法降低6#溶剂油中的芳烃含量,芳烃质量分数可降低到1.0%以下。④吸附法。以13X分子筛吸附脱芳烃技术除去6#溶剂油中的芳烃,芳烃质量分数可降到0.01%。⑤硝化法。先用硝酸和硫酸将原料油中的芳烃及中性硫化物分别转化为硝化物及极性硫化物,再用有机碱和低分子醇混合液萃取其中的硝化物,最后用吸附剂脱除6#溶剂油中的残余芳烃、硝化物及有机硫,即得6#溶剂油产品。硝化法的工业化应用较少,而以加氢法脱除芳烃效果最好。

中原油气高新股份有限公司天然气处理厂原工艺采用萃取精馏法脱除芳烃,该厂6#溶剂油原料中芳烃质量分数太高(25%),直接对6#溶剂油原料加氢成本很高,因此保留萃取精馏工艺,在脱除大部分芳烃后,再对后续产品进行加氢精制。目前工业上广泛应用的苯加氢反应催化剂主要分为镍系和铂系2类,今后发展趋势仍为2个系列并存的格局,但从工业生产装置力求投资小、抗风险性强等方面考虑,对反应温升不高的装置,选择镍系催化剂具有一定的优势。鉴于此,该厂选择了南化集团研究院最新研制的苯加氢催化剂NCG-B,以高标6#溶剂油为原料进行了加氢精制脱除芳烃试验,改造后的高标6#溶剂油加氢精制流程见图3。

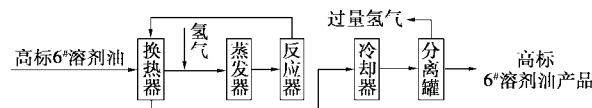


图3 改造后的高标6#溶剂油加氢精制流程

来自三塔流程中高标6#溶剂油精制塔顶部的高标6#溶剂油经物料泵加压并经流量计计量后,进换热器与加氢后的高标6#溶剂油换热,回收热量后,与从钢瓶减压来的新鲜氢气以及压缩机来的循环氢气一起进入蒸发器,用导热油进一步加热气化并预热到120~150℃后进入反应器,在0.15~0.30 MPa(表压)压力下,以NCG-B作为催化剂催化脱除原料中的芳烃及不饱和烃。加氢后的高标6#溶剂油产品经换热器回收热量,并经循环水冷却、冷凝后制得精制的高标6#溶剂油成品。过量的氢气经分离、压缩后循环使用。经过加氢精制的高标6#溶剂油中芳烃质量分数进一步降低到0.005%以下,溴指数降低到2.0 mg/100 g,产品质量达到国内同类

(下转第59页)

2 模型和方法论

生产函数是描述生产过程中投入的生产要素的某种组合它可能生产的最大产量之间依存关系的数学表达式。随机前沿面法是一个相对于确定的前沿面法来说能更好地测量技术效率的方法,随机前沿生产函数是在过去 Cobb-Dauglas(C-D)确定前沿面模型的基础上由 Aigner^[4]等人分别提出了具有复合扰动项的随机边界模型。其基本的函数表达式为:

$$\text{非线性形式 } Y_i = f(X_i; \beta) e^{v_i - u_i}$$

$$\text{线性形式 } Y_i = f(X_i; \beta) + v_i - u_i (i = 1, 2, \dots, n)$$

其中 Y_i 为企业 i 的实际产出水平。 X_i 是生产 Y_i 所使用的投入, β 是估计的未知系数(或弹性投入)的向量。理想和实际产出水准之间的误差项分成了两个部分:随机误差 v 和效率残差 u 。 $v_i \sim N(0, \sigma_v^2)$, 根据定义,观察的(实际的)产出 Y_i 至多(少于或者等于)理想(最大值)产出 $f(X_i \cdot \beta)$ 。从而 $u_i \geq 0$ 或者 $-u_i \leq 0$, 要求 u_i 是半正态的。片面的 u_i 分布保证了(无)效率仅仅是正面的,所以 $u_i \sim |N(0, \sigma_u^2)|$ 。在随机前沿面函数中 e^{-u} 就表示企业在相应的生产阶段的技术效率,并且落在 $0 \sim 1$ 的范围内,值越大效率越高。

采用改进后的 Cobb-Dauglas 生产函数的形式,还可以反映规模效应的变化。

即不假设 $\sum a_i = 1$, 而是假定可以大于 1 或者小于 1。对于 n 个投入要素 $X_i (i = 1, 2, \dots, n)$, 得到相应的 C-D 生产函数为

$$Y = A \prod_{i=1}^n X_i^{a_i}$$

其中 a_i 为 X_i 的产出弹性。 $\sum a_i$ 反映企业的规模报酬效应。 $\sum a_i = 1$, 规模报酬不变; $\sum a_i > 1$ 规模报酬

递增; $\sum a_i < 1$, 规模报酬递减。

3 数据来源及处理

本文采用的数据来源于 1993—2002 年世界领先公司提供的代表各国各行业领先水平的公司的数据库光盘(worldscope database)。删除关键数据缺省的公司,最终采用了 20 多个国家的近 400 家领先上市公司的 1989—1999 年的数据作为样本,得到 3 800 多个观测点。世界 500 强、亚洲 500 强中的石油化工公司,按照行业年销售收入排名在全球石油化工行业前列的公司均在其列。所得到的石油化工企业数据是可信的,并按照进行国际比较通行的方法进行了数据的一致性处理。在资本要素的计量中,资本存量用固定资产净值代替;人力要素投入用员工人数代替;选择增加价值作为产出量,以反映各期的生产活动的最终结果,使用 LIMDEP 8.0 统计软件包(Kumbhakar 和 Lovell^[5])获得。

4 计算结果及分析

4.1 计算结果

计算结果见表 1。

表 1 Cobb-Dauglas 随机生产前沿面方法测算数据一览

年份	样本数	β_0	β_1	β_2	$\sum \beta_i$	AVG(e)	L	R ²
1999	253	1.4085	0.4998	0.6792	1.179	0.39485	-290.4766	0.922
1998	404	1.7227	0.5853	0.5215	1.1068	0.39824	-459.9524	0.904
1997	408	1.6999	0.5734	0.5343	1.1077	0.42337	-452.4301	0.911
1996	400	1.9263	0.5695	0.5131	1.0826	0.43135	-438.5215	0.911
1995	392	1.7584	0.6260	0.4271	1.0531	0.48420	-459.7661	0.893
1994	370	1.9794	0.6539	0.3601	1.014	0.46673	-452.9723	0.881
1993	333	2.3785	0.6566	0.3161	0.9727	0.41143	-373.6150	0.901
1992	309	2.6878	0.6184	0.3227	0.9411	0.45977	-328.6054	0.905
1991	291	2.7156	0.5767	0.3863	0.963	0.45494	-303.0260	0.908
1990	279	2.8336	0.5477	0.4114	0.9591	0.51656	-252.3359	0.927
1989	101	3.6288	0.5058	0.3373	0.8431	0.66725	-70.2377	0.894

注:置信系数为 0.01。

(上接第 57 页)

产品领先水平,完全满足用户最新质量要求。

2.3 技术创新点

改进后的高标 6# 溶剂油生产工艺具有以下特点:①可在缓和的操作条件下(压力 ≤ 0.3 MPa, 温度 $130 \sim 150^\circ\text{C}$)进行;②工艺流程先进,加氢后 6# 溶剂油质量好,芳烃质量分数在 0.005% 以下,达到国内同类产品领先水平;③产品馏程短,为 $65 \sim 69^\circ\text{C}$, 正己烷质量分数高达 75% 以上。

3 经济效益及社会效益分析

改造前,生产的高标 6# 溶剂油中芳烃质量分数

为 0.08% ~ 0.10%, 不经脱除芳烃处理,只能作为普通 6# 溶剂油销售,价格为 3200 元/t, 严重影响了该厂的经济效益。技术改造后,高标 6# 溶剂油价格可达 4 500 元/t, 因此可获得的经济效益估算如下(投产后生产能力以 1 500 t/a 计):①项目建设总投资 316 万元;②年平均总成本费用 535.94 万元;③年销售收入 675.00 万元;④年平均利润总额 125.96 万元。项目税前投资回收期 2.5 年。由上述经济效益估算可以看出,加氢精制后的高标 6# 溶剂油中,芳烃等有毒、有害杂质含量低,顺应了低芳烃含量的环保型特种溶剂油将是溶剂油工业的发展趋势,具有良好的市场前景及较好的经济效益。■