

Naphtha Recombination for the Production of High-Quality Catalytic Reforming and Ethylene Cracking Feed

Siliang Gao, Longsheng Tian, Wencheng Tang, Ming Zhao

Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing

Email: gaosiliang.ripp@sinopec.com

Received: Jul. 10th, 2019; accepted: Jul. 24th, 2019; published: Jul. 31st, 2019

Abstract

A novel process was designed to recombine naphtha in order to produce high-quality feed of catalytic reforming and ethylene cracking. It included a naphtha pre-fractionation column and an extractive distillation (ED) unit. The light fraction from the top of the pre-fractionation column was sent into the ED column as its feed. The extracted oil together with the heavy components from the bottom of the pre-fractionation column were used as reforming feed; while the raffinate from the ED unit was used as ethylene cracking feed. The experiment results showed that the best solvent for ED unit was the mixture of N-methyl pyrrolidone and diphenyl methane (mass ratio was 7:3), and it was used in the extractive distillation trial test to separate the light fraction after pre-fractionation. The mass fraction of alkanes in the raffinate went up to 68.99%, which was 24.21 percent points higher than naphtha, and the content of aromatics was almost 0. It was good raw material for ethylene plant. The aromatic potential of pre-fractionated heavy components and the extracted oil increased by 5.7 and 6.5 percentage points respectively compared with naphtha, and the final aromatic potential of the mixture was 57.5%. It was suitable to produce benzene-free clean gasoline or to be the reforming feedstock for toluene production. The whole process was simulated by ProII software, and the simulation results were basically consistent with the experimental results. Finally, the operating parameters were optimized, and the total energy consumption was 20.86 MW.

Keywords

Naphtha, Extractive Distillation, Alkane, Naphthene, Aromatics

抽提重组石脑油用于生产优质催化重整及乙烯裂解原料

高思亮, 田龙胜, 唐文成, 赵 明

中国石化石油化工科学研究院, 北京

Email: gaosiliang.ripp@sinopec.com

收稿日期: 2019年7月10日; 录用日期: 2019年7月24日; 发布日期: 2019年7月31日

摘要

设计了一种新工艺对石脑油进行分离重组, 用于生产优质重整及乙烯裂解原料。工艺包括预分馏塔和抽提蒸馏单元, 抽提蒸馏原料为预分馏塔顶的轻馏分。以抽出油和预分馏塔底重组分作为重整原料, 抽余油作为乙烯裂解装置原料。结果表明, 最佳抽提溶剂的质量比为7:3的N-甲基吡咯烷酮、二苯甲烷复合溶剂。采用该溶剂对预分馏后石脑油轻组分进行抽提蒸馏小试实验, 得到抽余油中链烷烃质量分数增至68.99%, 较石脑油原料提高24.21个百分点, 芳烃含量几乎为零, 是优质的乙烯裂解装置原料; 预分馏重组分和抽出油芳潜较石脑油原料分别增加5.7、6.5个百分点, 二者混合后芳潜为57.5%, 是较好的生产无苯清洁汽油或多产甲苯的重整原料。用Pro II软件对该工艺进行模拟, 所得结果与实验结果基本吻合, 并在此基础上优化了工艺参数, 计算得工艺总能耗为20.86 MW。

关键词

石脑油, 抽提蒸馏, 烷烃, 环烷烃, 芳烃

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

1. 引言

石脑油作为催化重整和裂解乙烯的主要原料, 其组成对装置的经济效益起着举足轻重的作用。一般来说, 原料芳烃潜含量高且馏程适中则对重整有利; 而链烷烃含量高, 环烷烃及芳烃含量低则适合用于裂解乙烯。若能用简单的工艺首先将石脑油中链烷烃与环烷烃、芳烃分开, 前者作为生产乙烯的原料, 后者用作催化重整装置的原料, 则可以充分利用日益紧缺的石脑油资源, 提高经济效益。

石脑油馏分馏程范围较宽, 一般精馏方法难以实现链烷烃和环烷烃、芳烃的分离。Pablo Navarro 等[1][2]考察了多种离子液体作为萃取剂, 从石脑油原料中分离 C₆-C₈ 芳烃, 以降低乙烯裂解装置的操作费用, 减小裂解炉尺寸。然而迄今为止, 离子液体作为抽提溶剂用于芳烃分离尚未有大规模的工业应用。Ji-chang Liu 等[3]对比了采用吸附工艺和液液萃取工艺分离石脑油中芳烃及环烷烃后其裂解产物乙烯、丙烯、丁二烯收率的变化, 结果表明以 N-甲基吡咯烷酮为萃取剂, 抽余油裂解后的乙烯收率高于原料石脑油约 4 个百分点。崔德春等[4]探索了利用液相模拟移动床吸附分离优化石脑油原料质量的工艺, 采用 5A 分子筛作为吸附剂。该方法设备复杂, 投资费用高, 需提高石脑油进料量约 2 倍。王达奇等人[5]采用溶剂抽提工艺对石脑油进行重组, 获得链烷烃含量较高的抽余油和芳烃潜含量较高的抽出油, 但抽余油中仍含有质量分数超过 4% 的芳烃。何琨等[6]提出了一种先抽提后乙烯裂解的工艺流程, 并对新流程进行了技术经济性分析[7][8]及设备大型化的研究[9]。还有研究者对如何前置芳烃抽提, 优化乙烯裂解原料做了初步探索[10][11][12]。本课题通过溶剂筛选确定了复合溶剂, 并设计了预分馏-抽提蒸馏工艺, 探讨石脑油抽提生产优质重整及乙烯裂解原料的可行性。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

以某炼油厂环烷基原油加工得到的直馏石脑油为原料，其组成见表 1。

环丁砜溶剂为工业品，经过减压蒸馏提纯处理，其中水质量分数小于 1.0%，其余试剂均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司生产。

Table 1. Naphtha composition

表 1. 石脑油原料组成

组分	质量分数, %					合计, %
	正构烷烃	异构烷烃	烯烃	环烷烃	芳烃	
C5	0.55	0.07	0	0.40	0	1.02
C6	3.64	4.99	0	5.60	0.57	14.80
C7	4.25	6.16	0	12.49	2.00	24.90
C8	3.82	9.13	0	15.46	4.63	33.04
C9	2.59	5.76	0	11.51	1.69	21.55
C10	0.31	2.97	0	0.86	0.01	4.15
C11	0.02	0.11	0	0	0	0.13

2.2. 实验方法

2.2.1. 溶剂筛选

通过测定链烷烃/环烷烃在不同溶剂中的相对挥发度来筛选溶剂。相对挥发度的测量采用液上气相色谱法，实验仪器用安捷伦公司的 Agilent 7694E 顶空分析仪，配套组成分析装置采用 Agilent 6890N 气相色谱仪。色谱柱为毛细柱，柱长 30 m，内径 0.25 mm，采用的固定液为改性的聚乙二醇(PEG20000)。检测器为 FID 氢焰检测器。

用称量的方法配制质量比为 1:1 的正庚烷/甲基环己烷溶液，按照一定的溶剂比(溶剂与原料的质量比)加入溶剂，充分混合均匀，取 7 mL 混合后溶液放入 20 mL 顶空瓶中，置于 80℃ 顶空分析仪内使气液两相达到平衡，然后在没有明显干扰的情况下取样，用色谱分析两相组成[13]。相对挥发度 α 的计算式为：

$$\alpha_{\text{Hep/MCH}} = \frac{y_{\text{Hep}}/y_{\text{MCH}}}{x_{\text{Hep}}/x_{\text{MCH}}} \quad (1)$$

式中下标 MCH, Hep 分别代表甲基环己烷、正庚烷； x 为液相摩尔分数， y 为气相摩尔分数。

2.2.2. 连续式预分馏 - 抽提蒸馏实验

小型实验装置包括预分馏塔、抽提蒸馏塔和溶剂回收塔 3 个单元操作，均采用连续操作的方式，工艺流程示意图见图 1，塔结构参数见表 2。石脑油原料在预分馏塔进行切割，塔顶得到的 C₅-C₇ 轻馏分作为抽提原料预热至一定温度后进入抽提蒸馏塔中部，贫溶剂预热至一定温度后进入抽提蒸馏塔上部。汽液两相在塔内连续接触进行传热传质，经多级平衡，芳烃和环烷烃主要富集在液相从塔底排出，塔顶采出富含链烷烃的抽余油，经冷凝冷却后，送出装置作为裂解装置原料。从抽提蒸馏塔塔底抽出的富溶剂送入溶剂回收塔，塔顶蒸出物经冷凝冷却后，抽出物部分回流入塔内，部分送出装置作为重整装置的原料，塔底采出的贫溶剂循环使用。本次小试实验所采用的抽提蒸馏塔及回收塔均为常压操作，原料及溶剂流量由计量泵控制，塔顶回流比由 JHK-2 型精馏塔回流比控制仪自动控制，贫溶剂入塔温度通过精密温度控制仪调节，溶剂预热器加热量自动控制。预分馏塔塔顶、塔底产品，抽出油，抽余油分析均采用高弹

性石英毛细管柱 PONA，固定液为甲基硅油，由中国石化石油化工科学研究院研制。

Table 2. Parameters of the columns

表 2. 塔结构参数

项目	预分馏塔	抽提蒸馏塔	回收塔
材质	玻璃	玻璃	玻璃
塔径/mm	30	30	40
理论板数	60	60	30
填料类型	三角填料	三角填料	三角填料

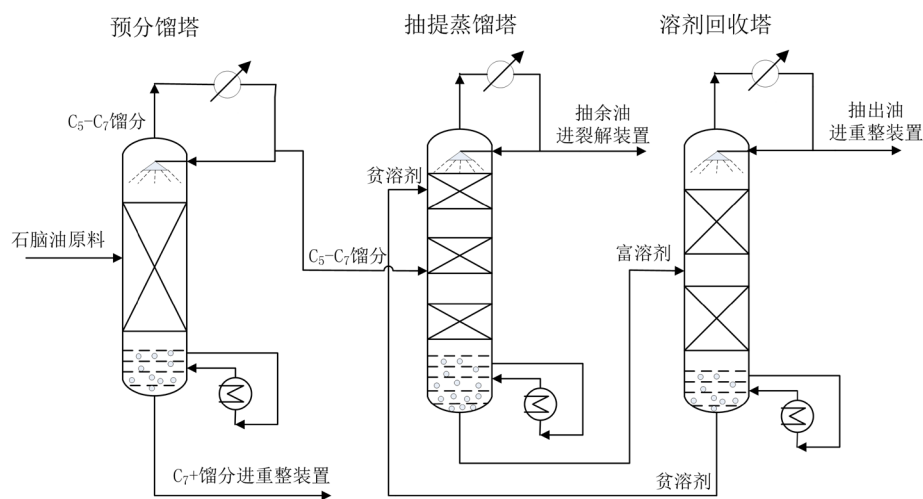


Figure 1. Schematic diagram of pre-fractionation & extraction distillation process

图 1. 预分馏 - 抽提蒸馏工艺流程示意图

3. 结果与讨论

3.1. 石脑油抽提溶剂的筛选

溶剂是抽提或抽提蒸馏技术的核心。石脑油馏分馏程范围较宽，在实验过程中应选择其中的关键组分对溶剂进行评价。事实上， C_5 -馏分对催化重整意义不大，可直接送入裂解装置中，不必分离其中的链烷烃和环烷烃； C_9+ 重馏分均可作为重整原料，也不必进一步分离。因此关键组分须在 C_6 - C_8 链烷烃与环烷烃中选择。实验以正辛烷/甲基环己烷、正庚烷/甲基环己烷两体系相对挥发度 $\alpha_{Ocu/MCH}$ 和 $\alpha_{Hep/MCH}$ 作为评判标准，对石脑油抽提溶剂进行评价。

采用单一溶剂测得的 $\alpha_{Ocu/MCH}$ 见表 3。从表 3 可以看出，实验中配制溶剂比高达 50，但只有环丁酮能够使正辛烷/甲基环己烷的相对挥发度上升至 1.13，略大于 1.0，表明其对正辛烷/甲基环己烷具有一定选择性。但在工业上，采用如此大的溶剂比显然不经济。因此溶剂抽提的方法较适合分离同碳数的链烷烃和环烷烃，而不大可能实现环烷和比环烷大一个碳数链烷的分离。在后续实验中，主要考察溶剂对 $\alpha_{Hep/MCH}$ 的影响。

采用单一溶剂测得的 $\alpha_{Hep/MCH}$ 见表 4。由表 4 可以看出，当溶剂比为 3 和 5 时，N-甲基吡咯烷酮、乙二醇-苯醚、二苯醚的选择性较好。当溶剂比为 10 时，N-甲基吡咯烷酮、对甲氧基苯甲醇、乙二醇-苯醚较好，可使正庚烷、甲基环己烷的相对挥发度增至 1.4 以上。综合考虑溶剂成本及通用性，N-甲基吡咯烷酮是较合适的溶剂。

Table 3. Effect of single solvent on $\alpha_{\text{Oct/MCH}}$ **表 3.** 单一溶剂对 $\alpha_{\text{Oct/MCH}}$ 的影响

溶剂	溶剂比	$\alpha_{\text{Oct/MCH}}$
空白		0.500
环丁砜	50	1.134
3-甲基环丁砜	50	0.958
N-甲基吡咯烷酮	50	0.875
三甘醇单甲醚	50	0.876

Table 4. Effect of single solvent on $\alpha_{\text{Hep/MCH}}$ **表 4.** 单一溶剂对 $\alpha_{\text{Hep/MCH}}$ 的影响

溶剂	$\alpha_{\text{Hep/MCH}}$		
	溶剂比 10	溶剂比 5	溶剂比 3
环丁砜	1.27	1.07	1.05
3-甲基环丁砜	1.19	1.10	1.07
N-甲基吡咯烷酮	1.46	1.37	1.20
三甘醇单甲醚	1.41	1.28	1.17
对甲氧基苯甲醇	1.45	1.17	1.10
乙二醇-苯醚	1.44	1.37	1.21
二甘醇二丁醚	1.18	1.16	1.14
二苯醚	1.35	1.30	1.23

有研究表明,采用两种化合物的混合物作为混合溶剂或称为复合溶剂表现出了比单一溶剂更优良的特性,因此实验又考察了 8 种复合溶剂(两种溶剂的配比均为质量分数)的效果,结果见表 5。

Table 5. Effect of complex solvent on $\alpha_{\text{Hep/MCH}}$ **表 5.** 复合溶剂对 $\alpha_{\text{Hep/MCH}}$ 的影响

复合溶剂	配比	$\alpha_{\text{Hep/MCH}}$		
		溶剂比 10	溶剂比 5	溶剂比 3
环丁砜/环己醇	1:1	1.38	1.28	1.18
环丁砜/二苯甲烷	1:1	1.47	1.24	1.16
环丁砜/二苯甲烷	3:2	1.33	1.18	1.10
环丁砜/ α -甲基萘	1:1	1.41	1.21	1.15
环丁砜/三甘醇单甲醚	1:1	1.24	1.12	1.09
N-甲基吡咯烷酮/二苯甲烷	4:1	1.42	1.41	1.22
N-甲基吡咯烷酮/二苯甲烷	7:3	1.44	1.42	1.24
N-甲基吡咯烷酮/二苯甲烷	3:2	1.42	1.34	1.26

从表 5 可看出, 当溶剂比为 5 和 3 时, 质量比为 7:3 的 N-甲基吡咯烷酮、二苯甲烷复合溶剂选择性较优, $\alpha_{\text{Hep/MCH}}$ 最大为 1.42; 当溶剂比为 10 时, 质量比为 1:1 的环丁砜/二苯甲烷复合溶剂选择性最优 ($\alpha_{\text{Hep/MCH}} = 1.47$), 但其优势相比于质量比为 7:3 的 N-甲基吡咯烷酮、二苯甲烷复合溶剂 ($\alpha_{\text{Hep/MCH}} = 1.44$) 并不明显, 并且在工业应用中溶剂比通常不会大至 10。因此对于石脑油链烷烃和环烷烃、芳烃的分离, 应选择质量比为 7:3 的 N-甲基吡咯烷酮、二苯甲烷复合溶剂为萃取剂。

3.2. 抽提蒸馏工艺实验及模拟

原料芳烃含量(芳潜)是催化重整最关心的参数之一, 定义芳潜为全部环烷烃转化为芳烃时所能产生的芳烃和原料油中原有芳烃之和, 由经验计算公式(2)计算。原料石脑油链烷烃含量为 44.78%, 经计算芳潜为 51.6%。

$$\text{芳潜} = 0.93 \times w_{\text{C}_6\text{环烷烃}} + 0.94 \times w_{\text{C}_7\text{环烷烃}} + 0.95 \times w_{\text{C}_8\text{环烷烃}} + 0.96 \times w_{\text{C}_9\text{环烷烃}} + \sum w_{\text{芳烃}} \quad (2)$$

预分馏塔的主要操作参数及分离结果分别见表 6、表 7。工艺实验中预分馏塔进料流量为 0.6 kg/h, 处理原料约 60 kg, 塔顶获得 C₆-C₇ 轻馏分 21 kg 作为抽提进料回收环烷烃, 塔底 C₇+重馏分 39 kg 拟作为重整原料。由表 7 可见, 塔顶轻馏分中环烷烃质量分数为 43.81%, 芳烃质量分数为 3.83%; 塔底重组分中环烷烃质量分数为 48.78%, 芳烃质量分数为 12.20%, 芳潜为 57.3%。分析塔底重组分的组成, 发现几乎不含 C₇ 以下的烷烃, 极大提升了重整原料的品质。

以预分馏塔顶采出的 C₆-C₇ 馏分为抽提蒸馏塔进料, 进料流率为 0.2 kg/h, 溶剂质量比为 5, 约可获得抽出油 11 kg, 抽余油 9 kg。抽提蒸馏塔及溶剂回收塔的操作参数及分离结果分别见表 8、表 9。

从表 9 中可看出, 抽出油中链烷烃质量分数为 38.60%, 环烷烃质量分数为 54.62%, 其中 C₆ 环烷降低至 1.66%, 芳烃质量分数为 6.78%, 芳潜为 58.1%。将其与预分馏塔塔釜重组分混合得到重整原料, 计算得到芳潜为 57.5%, 较石脑油原料提高 5.9 个百分点, 其中 C₆ 环烷烃及芳烃质量分数降至 0.94%, 特别适合作为多产甲苯或生产无苯清洁汽油的重整原料。作为乙烯裂解原料的抽余油中链烷烃质量分数为 68.99%, 较石脑油原料提高 24.21 个百分点; 环烷烃质量分数降至 31.01%, 芳烃质量分数基本为 0, 是乙烯裂解的优质原料。

采用 PRO II 流程模拟软件对小试实验进行模拟, 预分馏部分选择的相平衡模型为 SRK 方程, 抽提蒸馏部分相平衡模型为 NRTL 方程。操作参数列于表 6 及表 8, 分离结果见表 10 及表 11。从表 10 中可以看出, 预分馏过程模拟值与实验值基本吻合, 最大相对误差不超过 10%。塔顶组分中 C₇、C₈ 环烷烃的质量分数与实验值偏差较大, 相对误差分别为 8.1%、9.1%, 可能是由于模拟过程中所选组分为实际组分的同分异构体, 性质略有差异所致。从表 11 中可见, 抽提部分模拟值与实验值吻合得更好, 最大相对误差不超过 5%, 说明芳烃抽提过程组分及模型参数的选择较为合理。上述结果表明流程模拟可用于对实验装置的预测, 下面即用模拟的方法探讨预分馏-抽提蒸馏工艺的影响因素。

Table 6. Main operating parameters of pre-fractionation column

表 6. 预分馏塔主要操作参数

项目	实验参数	模拟参数
回流比	1.0	1.0
塔顶压力/kPa	1.0	1.0
塔顶温度/°C	87	88
塔底温度/°C	129	127

Table 7. Results of pre-fractionation**表 7.** 预分馏实验主要结果

项目	质量分数, %		
	石脑油原料	塔顶轻馏分	塔底重馏分
链烷烃	44.78	52.36	39.02
环烷烃	46.32	43.81	48.78
芳烃	8.90	3.83	12.20
芳潜	51.6	43.4	57.3
占比	100.0	36.0	64.0

Table 8. Main operating parameters of extractive distillation process**表 8.** 抽提蒸馏主要操作参数

项目	实验参数	模拟参数
抽提蒸馏塔		
塔顶压力/kPa	1.0	1.0
溶剂/原料质量比	5.0	5.0
回流比	0.5	0.5
塔底温度/°C	128	132
溶剂回收塔		
塔顶压力/kPa	1.0	1.0
回流比	1.0	1.0
塔底温度/°C	174	175

Table 9. Main results of extractive distillation process**表 9.** 抽提蒸馏实验主要结果

项目	质量分数, %		
	抽提进料	抽余油	抽出油
链烷烃	52.36	68.99	38.60
环烷烃	43.81	31.01	54.62
芳烃	3.83	0	6.78
芳潜	43.4	26.9	58.1
占比	100.00	48.00	52.00

Table 10. Results comparison of pre-fractionation experiment and simulation**表 10.** 预分馏小试与模拟结果的比较

项目	实验结果(质量分数, %)		模拟结果(质量分数, %)	
	塔顶	塔底	塔顶	塔底
链烷烃				
C ₅	1.61		1.72	
C ₆	22.25		23.47	

Continued

C ₇	26.66		27.38	
C ₈	1.84	20.14	1.88	19.93
C ₉		13.11		13.05
C ₁₀		5.49		5.12
C ₁₁		0.28		0.30
环烷烃				
C ₅	1.03		1.11	
C ₆	14.40		14.56	
C ₇	27.40	1.88	25.19	1.90
C ₈	0.98	26.97	0.89	28.51
C ₉		18.42		17.98
C ₁₀		1.51		1.45
芳烃				
C ₆	1.48		1.58	
C ₇	2.35	1.61	2.22	1.59
C ₈		7.77		7.53
C ₉		2.82		2.64
合计	100.00	100.00	100.00	100.00

Table 11. Results comparison of extractive distillation experiment and simulation

表 11. 抽提蒸馏小试实验结果与模拟结果的比较

项目	实验结果(质量分数, %)		模拟结果(质量分数, %)	
	抽余油	抽出油	抽余油	抽出油
链烷烃				
C ₅	3.3		3.35	
C ₆	46.40		46.70	
C ₇	19.29	35.14	20.02	35.68
C ₈		3.46		3.23
环烷烃				
C ₅	2.08		2.16	
C ₆	27.64	1.66	26.46	1.71
C ₇	1.29	51.19	1.31	51.05
C ₈		1.77		1.69
芳烃				
C ₆		2.64		2.67
C ₇		4.14		3.97
合计	100.00	100.00	100.00	100.00

3.3. 工艺影响因素分析

3.3.1. 预分馏塔切割率

预分馏塔塔顶的采出量直接影响到下游抽提蒸馏、重整的进料量及其中环烷烃和芳烃的含量。如果采出量过大，那么其中的重组分含量提高，不利于抽提蒸馏分离其中的芳烃和环烷烃，并且能耗上升；如果采出量过小，则多数的环烷烃和芳烃留在塔釜进入重整，塔顶馏出物进行抽提蒸馏的意义不大。因此，塔顶采出量是一个影响后续分离的关键参数。定义切割率为塔顶采出物料与进料的质量比，切割率对预分馏塔塔顶、塔釜采出物芳潜的影响见图 2。

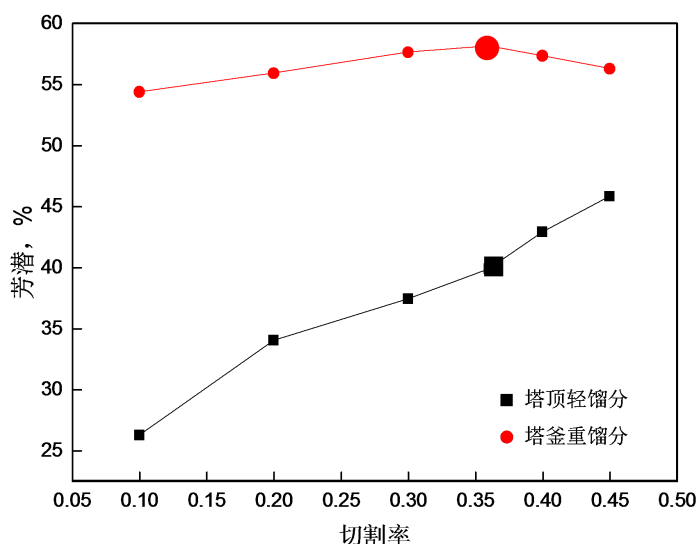


Figure 2. Effect of cutting rate on aromatic potential of pre-fractionation column products

图 2. 切割率对预分馏塔馏出物芳潜的影响

由图 2 可知，随着切割率不断上升，塔顶馏出物芳潜逐渐增大，塔釜馏出物芳潜先增大后减小，在切割率为 0.36 时达到最大值。由于塔釜采出物作为重整的进料，芳潜越大越好，因此切割率为 0.36 是最佳值，以下模拟过程中均采用此值。

3.3.2. 预分馏塔回流比

回流比是另一个影响预分馏塔分离效果及能耗的因素。图 3 为预分馏塔塔顶、塔釜采出物芳潜随回流比的变化。从图 3 可见，随着回流比增大，塔顶馏出物芳潜先下降后上升最后趋于平缓，塔釜采出物芳潜则表现出相反的变化趋势。事实上，对石脑油的预分馏应首先保证进入重整装置的物流芳潜较高；而对抽提蒸馏，只需维持进料中有一定量的环烷烃及芳烃即可，并且回流比越大，全塔能耗越高。因此综合而言，回流比的最佳值为 1.0，塔釜采出物最大芳潜为 58.2%。

3.3.3. 溶剂比

图 4 反映了溶剂比对分离效果的影响。从图 4 可见，溶剂比增大，抽余油芳潜逐渐下降，抽出油芳潜增大后趋于平缓。这可能是由于随着溶剂量的增加，其对芳烃、环烷烃的选择性提高，抽出油芳潜上升；然而过大的溶剂量对选择性的提高已经影响不明显，且溶剂比增大后能耗也会增大。综合起见，较适宜的溶剂比为 5.0。

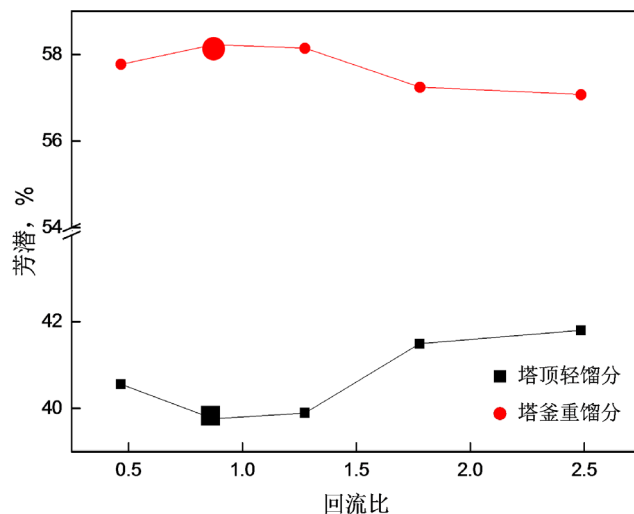


Figure 3. Effect of reflux ratio on aromatic potential of pre-fractionation column products

图 3. 回流比对预分馏塔馏出物芳潜的影响

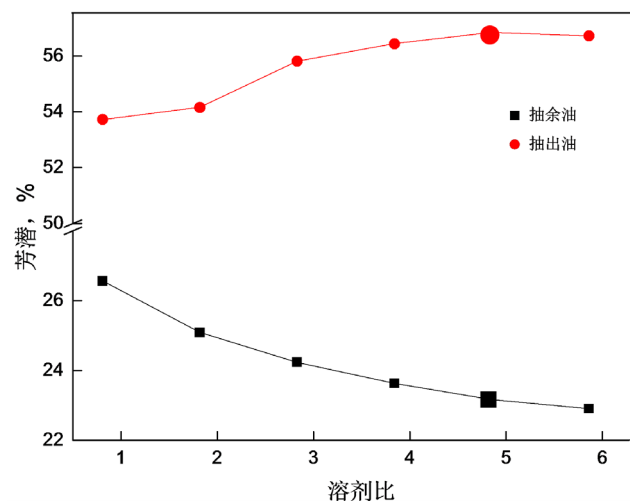


Figure 4. Effect of solvent ratio on aromatic potential of extractive distillation products

图 4. 溶剂比对抽提蒸馏分离产物芳潜的影响

3.3.4. 拔出率

抽提蒸馏塔塔顶采出量直接决定了进入乙烯装置和重整装置原料的分配, 并且对抽余油、抽出油芳潜影响显著。定义塔顶采出物流与进料的质量比为抽提蒸馏拔出率。图 5 为拔出率对分离效果的影响。由图 5 可见, 随着拔出率增大, 抽余油芳潜逐渐增加, 抽出油芳潜先增大, 在拔出率约为 0.85 时达到最大值 78%, 之后逐渐减小。虽然较大的拔出率能够获得高芳潜的抽出油, 但抽出油的产量会降低, 也就是进入重整装置的原料会减少, 因此仅凭芳潜并不能确定最佳拔出率, 还需要综合考虑乙烯和芳烃的市场作综合评价。本工作中, 选择适中的拔出率为 0.5。

3.3.5. 循环溶剂纯度

循环溶剂的纯度指贫溶剂中 N-甲基吡咯烷酮/二苯甲烷复合溶剂的质量分数。在抽提蒸馏过程中, 如

果富溶剂中的芳烃未能全部从回收塔分离, 较重的芳烃会逐渐累积在贫溶剂中, 从而造成循环溶剂纯度降低, 影响分离效果。图 6 为循环溶剂纯度对分离效果的影响。当循环溶剂纯度从 99.2% 降至 95.3% 时, 抽出油芳潜降低, 抽余油芳潜提高, 意味着分离效果变差。因此, 为了生产装置能够长周期运行, 循环溶剂纯度应维持在 99% 以上。

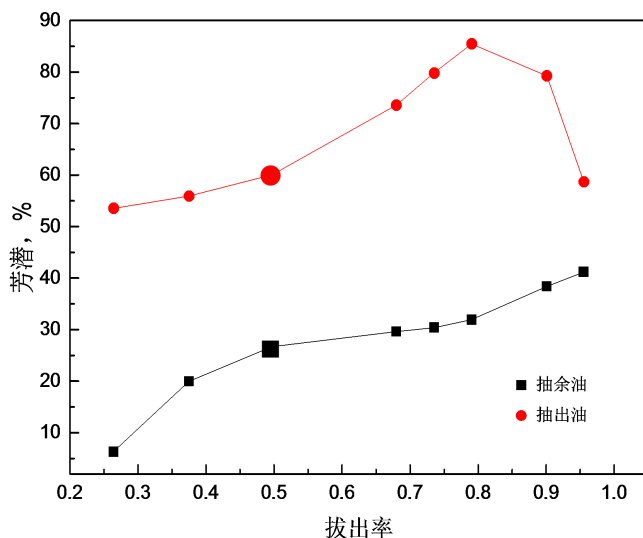


Figure 5. Effect of distillate yield on aromatic potential of extractive distillation products

图 5. 抽提蒸馏塔塔顶拔出率对分离产物芳潜的影响

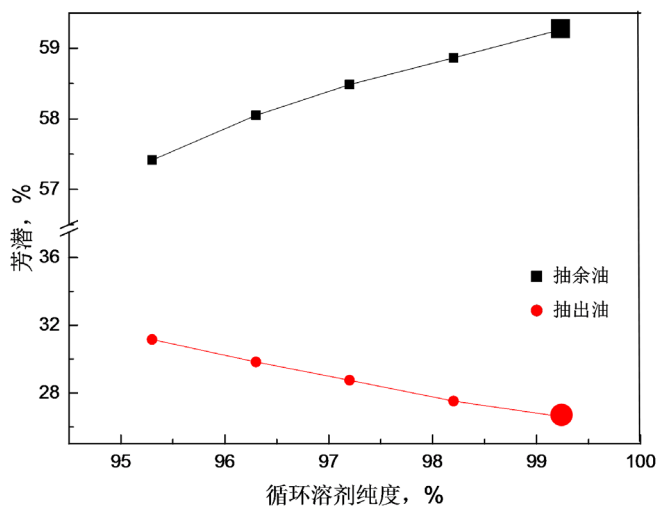


Figure 6. Effect of solvent purity on aromatic potential of extractive distillation products

图 6. 循环溶剂纯度对分离产物芳潜的影响

除了上述影响因素以外, 模拟还考察了回流比等的影响。结果表明, 抽提蒸馏塔和溶剂回收塔的回流比对产品组成影响不明显, 增大回流比, 装置能耗增加, 因此分别取 0.5、1.0 即可。在优化后的操作条件下, 即: 预分馏塔切割率为 0.36, 回流比为 1.0, 溶剂比为 5.0, 抽提蒸馏塔拔出率为 0.5, 抽提蒸馏塔和溶剂回收塔的回流比分别为 0.5、1.0, 循环溶剂纯度维持在 99% 以上, 计算得每处理 100 t 原料, 工

艺总能量消耗为 20.86 MW, 其中预分馏单元能耗占总能耗的 44%。

4. 结论

1) 系统测定了四种单一溶剂及八种复合溶剂对石脑油链烷烃、环烷烃的选择性, 确定了最佳溶剂为质量比 7:3 的 N-甲基吡咯烷酮和二苯甲烷的复合溶剂。

2) 设计了石脑油预分馏-抽提蒸馏生产芳烃和优质乙烯原料的组合工艺流程。小试实验结果表明, 通过预分馏-抽提蒸馏工艺, 每处理 100 t 石脑油原料, 可为重整单元提供 82 t 原料, 其中预分馏重组分 64 t, 抽提蒸馏抽出油 18 t, 两股料混合后芳潜为 57.5%, 较石脑油原料提高 5.9 个百分点, 特别适合作为多产甲苯或无苯清洁汽油的重整原料。为乙烯装置提供 18 t 裂解原料, 其中链烷烃质量分数为 68.99%, 较原料提高了 24.21 个百分点, 芳烃含量基本为 0, 是乙烯裂解的优质原料。

3) 利用 PRO II 软件对石脑油预分馏-抽提蒸馏流程进行模拟, 所得结果与实验结果基本吻合, 并得到优化后的操作参数: 预分馏塔切割率为 0.36, 回流比为 1.0; 抽提蒸馏塔溶剂比及塔顶拔出率分别为 5.0、0.5, 工艺总能量消耗为 20.86 MW。

参考文献

- [1] Navarro, P., Larriba, M., García, J., *et al.* (2017) Design of the Recovery Section of the Extracted Aromatics in the Separation of BTEX from Naphtha Feed to Ethylene Crackers Using [4empy][Tf2N] and [emim][DCA] Mixed Ionic Liquids as Solvent. *Separation and Purification Technology*, **180**, 149-156. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.052>
- [2] Navarro, P., Larriba, M., Delgado-Mellado, N., *et al.* (2017) Extraction and Recovery Process to Selectively Separate Aromatics from Naphtha Feed to Ethylene Crackers Using 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Thiocyanate Ionic Liquid. *Chemical Engineering Research and Design*, **120**, 102-112. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.02.008>
- [3] Liu, J., Shen, B., Wang, D., *et al.* (2009) Separating Group Compositions in Naphtha by Adsorption and Solvent Extraction to Improve Olefin Yields of Steam Cracking Process. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **66**, 156-160. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.02.009>
- [4] 崔德森, 姚志龙. 用吸附分离技术优化石脑油原料质量的探索[J]. 乙烯工业, 2006, 18(3): 39-42.
- [5] 王达奇, 沈本贤, 刘纪昌. 抽提重组石脑油以提高裂解烯烃与重整芳烃收率[J]. 石化技术与应用, 2008, 26(3): 209-212.
- [6] 何琨, 丁蕙, 吴德荣, 等. 芳烃抽提法油化乙烯联合装置的裂解原料[J]. 石油化工, 2006, 35(9): 872-876.
- [7] 何琨, 何云, 吴德荣. 乙烯联合装置汽油加氢芳烃抽提改进流程的技术经济性分析[J]. 石化技术与应用, 2008, 26(1): 55-59.
- [8] 何琨, 施健康. 裂解原料改进流程的工程投资与运行费用比较[J]. 石化技术, 2007, 14(2): 47-51.
- [9] 何琨, 吴德荣, 马紫峰. 前置抽提优化裂解原料的石脑油芳烃抽提大型化研究[J]. 现代化工, 2010, 30(1): 8-11.
- [10] 高永康. 以石脑油为原料生产混合芳烃和溶剂油[J]. 河南化工, 2004(8): 28-30.
- [11] 张兆斌, 王国清, 张永刚, 等. 优化裂解原料的初步研究[J]. 石油化工, 2008, 37(1): 8-11.
- [12] 刘纪昌, 沈本贤, 王达奇. 分离石脑油馏分组成优化乙烯原料[J]. 精细石油化工, 2008, 25(5): 42-46.
- [13] 陈尊庆. 气相色谱法与气液平衡研究[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991: 155.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页：<http://cnki.net/>，点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”，跳转至：<http://scholar.cnki.net/new>，搜索框内直接输入文章标题，即可查询；
或点击“高级检索”，下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-8844，即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版：<http://www.cnki.net/old/>，左侧选择“国际文献总库”进入，搜索框直接输入文章标题，即可查询。

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjcet@hanspub.org