焦化苯加氢非芳烃尾油的高值化利用项目技术

项目简介：我公司与中科院合作，从苯加氢残油（非芳烃）中精制提取纯苯和环戊烷全套技术。

1. 项目背景

随着当前环保意识的增强，如何实现化工资源的高效利用势必成为各企业发展的重要环节。焦化粗苯催化加氢精制法就是将焦化粗苯中含硫杂质经过加氢而生成相应的碳氢化合物和硫化氢，使含氮杂质氢化生成氨和碳氢化合物，含氧的杂质因加氢而生成碳氢化合物和水，不饱和化合物被加氢饱和，从而达到净化的目的。自上世纪90年代在我国石焦集团、上海宝钢集团等公司应用推广以来，尤其是石焦集团引进的德国K-K法年产5万/吨加氢精制工艺自1997年开车成功以来，运行十分良好，得到了外方的认可。近年来随着国内科研院所及相关设计单位如西南化工研究、浙江美阳院、中国科学院、天津大学、鞍山焦耐院和上海宝钢设计院等单位投入较大的研发精力对其工艺进行消化、吸收和创新，不仅从加氢催化剂、反应器优化，分离工艺优化设计和全工艺资源利用等方面均取得了突破性进展，从而带动国内近40余家企业投入到粗苯加氢的生产中。截止2013年底，国内在建粗苯加氢项目约570万吨/年，已投产约530万吨/年，显然目前国内的产能相对比较过剩，因此如何在现有焦化粗苯加氢的装置优化改造及系统资源高效利用等方面进行改进是各生产企业提升核心竞争力的关键。

焦化加氢非芳烃尾油为焦化粗苯加氢反应后在分离单元中从萃取精馏塔塔顶排出的非芳烃，主要15-20%的环戊烷、2-4%的正戊烷和异戊烷、20-30%的苯、其余主要为C5-C7的正构烷烃等高附加值化学品。根据调研各企业根据其粗苯原料、加氢反应条件、分离工艺的不同，其组分基本变化不大，只是其含量略微变化。经统计可知，其产量约占粗苯处理量的4-6%，目前各厂家均将其作为廉价的溶剂油或汽油调价剂进行销售。根据目前以上国内投产的焦化苯加氢规模，则每年会产生约25-30万吨的焦化非芳烃。

针对此非芳烃的综合利用，国内相关研究单元就投入较大的精力、人力和物力进行大量的研究，其目的就是将非芳烃的环戊烷、苯等有价值化合物提纯分离，但目前国内未见工业化的应用报道。

1. 工艺可行性

在焦化苯加氢装置的萃取精馏单元就是采用环丁砜溶剂或N-甲酰吗啉做为溶剂进行萃取精馏分离的过程，塔顶排出非芳烃，塔底为富含苯、甲苯和环丁砜的富溶剂，经溶剂回收塔单元回收后，萃取剂循环使用，后续分离纯化苯、甲苯产品。根据在目前的萃取精馏工艺中，为保证塔顶贫溶剂不含有非芳烃的组分，需要塔顶排出含有大量苯的非芳烃，造成了苯产品的回收率下降。但是由于当前选用的萃取剂均为环丁砜、N-甲酰吗啉或N-甲基吡咯烷酮等高沸点溶剂的单一溶剂，无法实现非芳烃和苯、甲苯的完全切割分离。针对单一溶剂环丁砜或、N-甲酰吗啉在此环节的局限性，近年来复合萃取精馏（也称混合溶剂）是研究的热点，就是在主溶剂中加入一定量的助溶剂，与主溶剂配比形成复合溶剂，加入助溶剂的主要作用是：在保证原单一溶剂具有高选择性的前提下，改善原单一溶剂的溶解性，使其更大限度地改变待分离物系有关组分之间的相对挥发度，使分离过程更加容易且分离效率更高。

本项目研究负责人自2005年与石焦集团就开展了混合溶剂的基础研究，筛选数十种助溶剂分别与环丁砜、N-甲酰吗啉形成不同的复配萃取剂进行萃取精馏的研究，考察了配比、溶剂比、操作条件等参数对其萃取精馏过程的影响，积累了大量的实验数据。在中国科学院过程工程研究所的平台基础上，研究者持续进行其实验开发和工业放大的研究，形成了核心的以环丁砜为主溶剂的混合溶剂及整体的系统工艺方案。同期在2012年与江苏一企业进行中试研发，并同期进行5万吨/年的非芳烃高值化利用项目，项目自2013年8月开车以来，通过不断优化和改造，得到了满足发泡剂要求的高纯环戊烷（大于95%）、99.99%的苯和低芳非芳烃（芳烃含量小于1%），圆满完成了初期研究目标，实现非芳烃的高值化利用。以下将具体叙述技术方案：  
三 工艺流程图及技术方案说明

3.1 工艺流程简图



图1 焦化非芳烃综合利用项目

3.2 工艺说明

如图所示，焦化非芳烃首先经过脱重塔进行脱重分离（根据生产经验可知，从市场采购的非芳烃经常含有C7/C10的重芳烃，影响萃取精馏效果），塔底排出的C7+馏分进行出界区做为溶剂油销售。顶部排出的含有非芳烃和苯的混合物进入抽提精馏塔进行混合溶剂的分离，塔顶排出的低芳非芳烃（控制指标苯小于1%）出界区做为汽油溶剂（低芳非芳烃）进行销售。

底部排出的含有苯和富溶剂的组分进行溶剂回收系统，塔底的混合溶剂经溶剂纯化再生系统后循环使用，底部排出的苯产品进行销售。

为保证苯产品酸洗比色指标以及含有的微量硫，系统增加高效吸附装置，以保证苯产品的高纯指标。

3.3 工艺先进性说明

本工艺借鉴石油工业的芳烃抽提和焦化粗苯的芳烃抽提工艺，依托中国科学院在化工分离及资源高效利用的学科优势及工程经验，经多年研发开发了拥有自主知识产权的环丁砜+专有溶剂的复配溶剂做为其工艺的混合抽提溶剂。

本工艺就是开发了混合溶剂以弥补当前环丁砜抽提蒸馏工艺的能耗高、其损耗较大、以及非芳烃切割分离效率不彻底等缺点。

IPESOLENET---环丁砜专有溶剂系统的特点

1. 采用专用溶剂配方，非芳烃与芳烃之间挥发度改变较传统溶剂提高至少10%，整个分离及溶剂溶剂回收的能耗降低约5%。
2. 专有溶剂油活化IPESOLENET砜混合溶剂，对设备无腐蚀，溶液运行损耗较少，运行成本低廉。

3） 本工艺技术为开发方核心技术，已经小试开发-中试验证其具有完备的研发数据和小试实验装置，且国内工业装置上得到验证，运行数据可靠，工艺技术成熟，工程开车经验丰富。