清洁油品生产中溶剂萃取分离技术的研究进展

张宇豪¹, 王永涛¹, 陈丰¹, 赵亮^{1*}, 高金森¹, 徐春明¹, 郝天臻², 王晓琴¹

1. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249

2. 河北精致科技有限公司, 沧州 061001

*通讯作者, E-mail: liangzhao@cup.edu.cn

收稿日期: 2017-10-20; 接受日期: 2018-01-30; 网络版发表日期: 2018-03-02

国家自然科学基金(编号: 21336011, 21476260, 21236009, U1162204)和中国石油大学(北京)科学基金(编号: 2462015YQ0316)资助项目

摘要 溶剂萃取分离技术广泛应用于石油化工领域, 为石油石化产品的分离和提纯生产提供了有力的技术支撑. 本文介绍了溶剂萃取分离技术在清洁油品生产过程中的研究进展, 如芳烃抽提、溶剂萃取脱硫和关键组分定向分离技术等; 分析讨论了溶剂萃取分离技术的优劣势, 并就国VI汽油生产中烯烃的转化、汽油产品结构调整等社会急需解决的难题, 对溶剂萃取分离技术的发展进行了展望.

关键词 溶剂萃取, 分离技术, 清洁油品

1 引言

据中华人民共和国公安部交通管理局统计, 至2017年3月底, 我国汽车保有量首超2亿辆^[1]. 《中国石油和化工经济分析》显示, 我国2017年1~5月汽油表观消费量占总成品油的38.15%, 汽油燃料的消耗与日增加^[2]. 然而, 汽油燃烧产生的尾气是大气污染的来源之一, 已引起世界各国的高度关注. 我国将于2019年1月1日全面实施“史上最严”国VI车用汽油标准^[3], 将汽油硫含量降至10 $\mu\text{g/g}$ 以下的同时, 要求烯烃含量分两个阶段降至15 vol%.

我国车用汽油约有75%来自催化裂化汽油, 具有高硫(150~1500 $\mu\text{g/g}$)、高烯烃(30 vol%~40 vol%)的特点, 其中烯烃是汽油辛烷值的主要来源之一. 因此, 催化裂化汽油的清洁化生产是我国汽油生产的关键所在. 其中, 超低硫和高辛烷值这两项指标是人们长久以

来关注和研究的重点.

目前, 催化裂化汽油清洁化生产的主流技术是加氢脱硫, 已成功实现了我国国IV/V标准汽油的大规模生产. 然而, 由于加氢过程中的烯烃难免部分加氢饱和, 从而导致汽油辛烷值的损失较大. 进一步地, 在面對国VI汽油质量标准的烯烃要求时, 欲使车用汽油烯烃含量降至15 vol%, 据催化裂化汽油在汽油调和池中的比例为75%来计算, 需将催化裂化汽油中烯烃含量降为20 vol%左右. 如果仅通过简单的加氢过程, 虽可有效降低烯烃含量, 但辛烷值必将面临更为严重的损失. 现有技术上, 可以通过轻汽油醚化或者烷基化来实现降烯烃的目的^[4,5]. 然而, 目前的形势发生了较大变化, 中华人民共和国国家发展和改革委员会等15部门联合印发的《关于扩大生物燃料乙醇生产和推广使用车用乙醇汽油的实施方案》, 明确指出至2020年, 在全国范围内推广使用车用乙醇汽油. 依据国VI乙醇汽

引用格式: Zhang Y, Wang Y, Chen F, Zhao L, Gao J, Xu C, Hao T, Wang X. Development of solvent extraction separation process for clean oil production. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 319–328, doi: 10.1360/N032017-00178

油标准对氧含量的要求(<0.50 wt%), 醚化技术将受到严重限制, 而仅靠烷基化也实现不了如此艰巨的降烯烃任务。因此, 在车用汽油升级生产过程中, 必须探寻一种更为有效的新技术, 来满足国民生产的重大需求。

此外, 《石油发展“十三五”规划》^[6]显示我国汽油消费已接近峰值, 汽油产品结构调整势在必行。如何在提高清洁油品质量的同时, 生产石油化工产品或原料, 填补部分石化产品短缺, 为清洁油品生产的技术革新带来了全新挑战。

综上所述, 我国清洁汽油发展现状从“分子管理”水平上对现有研究思路和工艺技术提出了更高的要求 and 更苛刻的挑战。Sholl和Lively^[7]在2016年*Nature*中论述了“分离工程”在石油当中烃类化合物分离的重要性和关键意义。因此, 恰当的将分离技术与现有其他技术结合使用, 将大幅提高加工效率, 节约能耗; 与此同时, 精细的分离使得分离出来的物流加工自由度更大, 逐步实现“分子炼油”理念。

分离技术早已在燃料化工、石油天然气工业和有机化工等诸多领域获得广泛的应用^[8~10], 其中溶剂萃取技术^[11~14]、膜分离技术^[15~18]、超临界萃取技术^[19~21]和生物分离技术^[22~25]等都作为分离技术的具体体现, 而溶剂萃取技术在清洁油品的生产过程中应用广泛。如芳烃抽提技术将催化重整生成油中的芳烃进行提纯和分离^[26], 为后续化工产品(如塑料、染料、纤维和油漆等)的生产提供原料^[27,28]; 溶剂萃取脱硫技术则通过对硫化物的富集, 实现汽油的深度脱硫^[29~32]。这些研究成果启发了研究者的思路。若将烯烃组分分离出来, 有的放矢地对其进行后续加工处理, 一方面可有效降低催化裂化汽油中的烯烃含量; 另一方面, 分离出的烯烃组分可根据需要进行转化, 生产高辛烷值汽油调和组分或高附加值化工产品。

本文着重介绍分离技术在清洁油品生产中的最新研究进展, 指出各技术的优劣势, 希望能为我国清洁油品生产及油品结构调整方案提供一些有用的思路。

2 芳烃抽提实现芳烃分离

芳烃是生产石油化工产品最重要的基础原料之一, 欲获得高纯度的芳烃产品, 需经过溶剂抽提的方法对其进行富集和提纯, 即利用分子极性的差异, 使得溶剂对烃类各组分溶解度的不同或对相对挥发度影响的

不同, 选择性地将芳烃从混合烃类富集于溶剂中, 实现分离和提纯。

目前对芳烃的分离, 发展最成熟的技术是芳烃抽提技术^[26]。其主要以催化重整汽油为原料, 实现芳烃和烷烃的分离。工业上多选用甘醇类(主要为二甘醇、三甘醇和四甘醇)、二甲基亚砜、环丁砜、*N*-甲基吡咯烷酮和*N*-甲酰基吗啉等极性有机溶剂作为萃取溶剂^[33]。根据所用溶剂性能的差异, 形成了多种芳烃抽提工艺^[26,34], 见表1。可以看出, 这几种溶剂及相应工艺对芳烃的分离提纯效果均较好, 苯的回收率均高于99 wt%, 甲苯回收率达98 wt%~99 wt%, 二甲苯回收率亦高于95 wt%。但除*N*-甲酰基吗啉溶剂外, 应用其他溶剂时需较高的剂油比才能达到理想的分离效果。

为进一步提高芳烃抽提溶剂的分离性能, 近年来实验研究多集中于离子液体对芳烃的抽提。离子液体抽提芳烃所遵循的原理主要是其阳离子可与芳烃形成 π - π 相互作用, 从而将芳烃溶解于溶剂中^[41]。Meindersma等^[42]全面综述了121种离子液体的芳烃抽提性能, 并与工业应用较为广泛的环丁砜溶剂进行了对比。他们认为, 虽然多种离子液体被尝试用于芳烃与烷烃的分离, 但仅有[bmim]C(CN)₃、[3-mebupy]N(CN)₂、[3-mebupy]C(CN)₃和[3-mebupy]B(CN)₄这4种离子液体具有较好的综合性能, 它们的芳烃选择性系数 S 是环丁砜的1.2~2.5倍。进一步地, Meindersma课题组^[43]对上述4种离子液体的物理性质进行了研究, 发现与环丁砜相比, 该类离子液体的密度较小而黏度较大, 不利于溶剂在抽提塔内的流动和与原料的充分接触。随后的研究中, Garcia等^[44]发现, [mmim][Tf₂N]和[emim][Tf₂N]三氟甲基黄酰亚胺基离子液体具有较高的密度(>1.500 g/cm³, $T=298.15$ K), 且比环丁砜更易分离甲苯和庚烷混合体系。此外, [emim][DCA]和[bmim][DCA]等二氰胺基离子液体具有低黏度和高芳香性的特点, 同样具有较好的分离甲苯和庚烷体系的性能^[45]。

上述三氟甲基黄酰亚胺基和二氰胺基离子液体均适宜用于芳烃抽提, 但对其分离性能的研究均为液液平衡(LLE)的结果。Navarro等^[46]则通过汽液平衡(VLE)实验对其中的[emim][DCA]二氰胺基离子液体继续进行了研究, 发现该离子液体具有较高的热稳定性, 在363.2 K下仍具有较好的抽提芳烃的能力。为进一步确认该离子液体可作为环丁砜的替代工业溶剂, Larriba等^[47]测试了[amim][DCA]和[bzmim][DCA]离子液体分

表 1 几种芳烃抽提工艺的技术方案比较

项目	Morphylane ^[35]	Sulfolane ^[36]	IFP ^[37]	Arosolvan ^[38]	Udex ^[39,40]	
溶剂	<i>N</i> -甲酰基吗啉	环丁砜	二甲基亚砜	<i>N</i> -甲基吡咯烷酮	甘醇类	
塔类型	填料塔	筛板塔或转盘塔	转盘塔	混合沉降槽	筛板塔	
操作条件	温度(℃)	40~80	70~99	30	30~60	120~140
	压力(MPa)	0.3	0.3~0.5	0.9	常压	0.7~0.8
	剂油比	0.8~1.0	2~3.5	7.0~8.0	7.7	10.0~17.0
	回流比		0.4~0.6	0.3	0.8~1.2	1.0~1.4
	溶剂含水率(vol%)		0.5~0.7	9.0	45%二甘醇	8.0~10.0
芳烃回收率	苯(wt%)	99.9	99.9	99.9	99.9	99.5
	甲苯(wt%)	99.5	99.0	98.0	99.0	98.0
	二甲苯(wt%)	97.0	96.0	96.0	96.0	95.0
消耗	电(kW h)		6.3	9.4	11.0	24.0~35.0
	水(t)		31.0	26.0	30.0	41.0~100.0
	蒸汽(t)		0.8	2.3	0.8	1.9
	溶剂(kg)	0.09	0.13	0.14	0.10	0.55

别与甲苯/庚烷体系的LLE和VLE结果,发现它们的热稳定性和分离性能均可满足工业生产条件,特别是最大操作温度的要求,然而[bzmim][DCA]黏度较高,在塔内流动性较差,降低抽提分离效率。

综上所述,考虑溶剂对芳烃的选择性、芳烃分离度、热稳定性、密度和黏度等因素,虽然离子液体具有不易挥发、结构可调和选择性等特点^[48],但目前尚无法完全替代环丁砜等有机溶剂在工业应用中的地位。可以确定,调配阴阳离子的类型,探索和制备高芳烃选择性、高热稳定性、高密度和低黏度的离子液体,是该领域研究者应该继续努力的方向。

3 溶剂萃取实现硫化物分离

硫化物是清洁油品生产中重点脱除的对象。我国汽油池以催化裂化汽油为主,硫化物主要以噻吩类硫化物形式存在,其约占总硫化物总量的85%以上,主要集中在>84°C馏分中并且难以脱除^[49]。因此,汽油脱硫的关键在于催化裂化汽油中噻吩类硫化物的脱除。溶剂萃取脱硫具有高脱硫率、操作简单、过程缓和环保等特点,最适宜作为加氢脱硫工艺的原料预处理技术,提高加氢脱硫产品质量^[50]。由于原料中噻吩类硫化物(芳香性硫化物)极性与非硫烃类组分极性差距较小,溶剂的筛选至关重要^[51]。目前通过溶剂萃取分离方式

将催化裂化汽油中的硫化物进行富集和脱除的技术主要分为液液萃取脱硫技术和萃取精馏脱硫技术。

3.1 液液萃取脱硫技术

液液萃取脱硫技术利用分子极性的差异,根据不同溶剂在不同操作条件下对芳烃(A)、硫化物(S)组分和烷烃(P)、烯烃(O)、环烷烃(N)溶解度的差异,可以将汽油分为萃取油和萃余油两层,密度较大的溶剂将A、S富集在下层,P、O、N被分离到上层。通过多级萃取,可以实现硫化物的高效分离。溶剂的研究是该技术的核心。因噻吩类硫化物的结构与芳烃相似,所以该技术借鉴芳烃抽提技术,所用溶剂主要为甘醇类、砜类、酰胺类、吗啉类和糠醛类等有机溶剂。

陈娜等^[52]研究了环丁砜、二甲基亚砜、二甘醇、四甘醇等溶剂对含硫模型汽油的脱硫效果,结果发现二甲基亚砜和环丁砜对硫醇、硫醚及噻吩类硫化物有较好的脱硫效果。Zhang等^[53]进行了环丁砜、二甲基亚砜和四甘醇等5种溶剂与噻吩和辛烷体系的三元液液平衡考察。发现在313.15、323.15和333.15 K下环丁砜均表现出最好分离硫化物的效果。此外,田龙胜等^[54]以真实FCC汽油为考察对象,同样发现环丁砜具有最好的脱硫效果,产品硫含量由1300 ppm降至300 ppm。此外,齐元元^[55]考察了*N*-甲基吡咯烷酮溶剂的脱硫效果,发现其具有更好的脱硫效果,对真实汽油脱硫率高

达90%。

与芳烃抽提技术一样, 离子液体同样可以应用到汽油的液液萃取脱硫, 其具有化学性质稳定、蒸气压极低和不易挥发等特点, 具有良好的溶解性, 可以通过对阴、阳离子的调节针对性地改善其对各种硫化物的溶解度, 并且可以通过蒸馏、反萃取的方法再生^[56]。该类溶剂仍处于实验研究阶段。王建龙等^[57]研究了[BPY]NO₃、[EPY]-NO₃、[BPY]Ac、[EPY]Ac、[BPY]BF₄和[EPY]BF₄ 6种吡啶类离子液体的萃取脱硫过程, 结果表明[BPY]BF₄的脱硫效果最好, 模型汽油的单程脱硫率可以达到45.5%。通过分析萃取前后的气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)谱图, 发现具有高极性 π 电子云密度的有机硫分子噻吩类硫化物更容易融合到离子液体的动态分子结构中, 而硫醇、硫醚类脂肪族硫化物不具有芳香性, 且极性低, 与离子液体间的库仑作用力小, 不能形成 π - π 络合物, 不易被萃取。近年, 研究多集中于咪唑类为阳离子的离子液体。例如, Rogosic等^[58]考察了[bzmim][Tf₂N]离子液体分离噻吩与正己烷的性能, 硫化物选择性系数S达8.51。Nejad等^[59]考察了[BMIM]-[OCOS₄]和[EMIM][EtSO₄]两种离子液体的脱除噻吩类硫化物的性能, 发现[BMIM][OCOS₄]效果最好, 其选择性顺序为苯并噻吩>噻吩>3-甲基噻吩>2-甲基噻吩。

然而, 实验表明, 当原料中芳烃含量过高将减弱溶剂对硫化物的移除效果^[60], 其原因是芳烃和噻吩类硫化物极性相似, 液液萃取脱硫过程实际上是对汽油中芳烃和硫化物同时富集的过程, 芳烃同样会被溶解到萃取油中, 汽油中芳烃的含量必定会影响溶剂对硫化物的萃取。当汽油中芳烃含量较大时, 想要实现较高的脱硫效率, 需要大幅度增加溶剂的用量, 以维持高的脱硫效率, 这样, 能耗显著增加, 而萃取精馏脱硫技术可以解决这一问题。

3.2 萃取精馏脱硫技术

萃取精馏脱硫技术原理不同于液液萃取, 它是通过向催化裂化汽油中加入高选择性溶剂, 增大P、O、N组分和噻吩类化合物之间的相对挥发度, 在精馏塔中实现对各组分的精确分离。目前大量的研究集中在溶剂的筛选和精馏工艺条件的优化方面。

在工业和实验室中, 混合物的汽液相平衡与原料和产品的精馏提纯有着密切的关系。申兴海等^[61]选取

了环丁砜、*N*-甲酰吗啉、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、二甘醇、四甘醇、*N*-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、糠醛、二乙醇胺、三乙醇胺、*N*-甲基二乙醇胺和*N,N*-二甲基甲酰胺等溶剂进行溶剂筛选, 在改进的Eliss汽液两相双循环型蒸馏器(图1)上测定了催化裂化汽油与不同溶剂的汽液平衡数据, 发现*N*-甲酰吗啉和碳酸丙烯酯两种溶剂的气相硫含量较低且具有较大的萃取精馏分离系数。

张文林^[62]在连续萃取精馏装置中考察了环丁砜溶剂对FCC汽油的脱硫效果, 在回流比为4, 剂油比为0.3的条件下, 脱硫率可以达到88.5%。进一步考察了该溶剂对FCC汽油中馏分的脱硫效果, 回流比为4, 剂油比为0.55, 可以满足产品硫含量低于30 ppm, 并且减压蒸馏回收的环丁砜热稳定性较好, 仍具有很好的脱硫效果, 可以循环使用。

目前, 溶剂萃取脱硫技术多处于实验室研究阶段, 成熟的工业应用案例较少, 仅有美国GTC公司开发的GTC-BTX Plus技术^[63]和北京安耐吉公司开发的催化中汽油萃取脱硫技术^[64]。

上述文献可以看出, 溶剂萃取技术可以对汽油中硫化物(主要是噻吩类硫化物)进行移除。但该技术存在两点不足: (1) 受原料中芳烃含量影响较为明显。液液萃取脱硫技术适宜少芳烃含量汽油, 而萃取精馏脱硫技术则处理高芳烃含量汽油时效果显著。(2) 对溶剂的研究多局限于单溶剂。一方面是应用较为广泛的传统有机溶剂如环丁砜等, 另一方面是离子液体型溶剂, 通过调节不同阴阳离子类型来改善其

图1 改进的Eliss汽液两相双循环型蒸馏器^[12]

对特定硫化物的脱除性能, 但对硫化物的选择性较为单一.

事实上, 在实际应用中, 溶剂萃取脱硫的主要对象是催化裂化汽油, 其组成中烯烃和芳烃的含量大, 分布范围广, 必须考虑这些组分存在对萃取脱硫的影响. 基于此, 高效萃取脱硫技术中对溶剂的要求是多方面的, 往往一种溶剂难以兼备, 应考虑两种或多种溶剂的复配形式, 以提高萃取脱硫溶剂的综合性能.

4 关键组分定向分离技术

采用不同的溶剂萃取技术不仅可以对汽油中的芳烃和烷烃进行分离, 还可以实现对汽油中硫化物的移除. 随着汽油产品质量要求的不断提高及产品结构调整, 若能实现对催化裂化汽油中烯烃与芳烃、硫化物的同时高效分离, 则可增加加工自由度, 逐步实现“分子炼油”的目标. 但是, 催化裂化汽油组成复杂, 性质各异, 虽然芳烃抽提技术和溶剂萃取脱硫技术的研究与应用为这一目标提供了大量的基础和经验, 但无法通过简单的强化或耦合来解决这一难题.

4.1 关键组分烯烃-芳烃/硫化物分离的难点

为什么仅增加了一种烯烃组分的分离, 就会使得上述分离很难实现呢? 这是因为, 根据原子轨道杂化理论, 汽油中各族组成的极性大小为烷烃<环烷烃<烯烃<芳烃. 烯烃与芳烃极性较为接近, 利用极性的差异, 采用高极性溶剂分离烯烃和芳烃的难度远高于烷烃与芳烃的分离. 本课题组以传统环丁砜为溶剂, 考察烯烃对溶剂富集芳烃的影响. 以1-己烯-苯体系进行了一系列LLE实验, 并以*n*-己烷作为对比实验进行比较. 图2为烷烃或烯烃与苯分离时, 烷烃或烯烃选择性系数 θ 分布情况, 其计算方法为:

$$\theta = \frac{w_{\text{O}}^{\text{I}}}{w_{\text{O}}^{\text{II}}} / \frac{w_{\text{A}}^{\text{I}}}{w_{\text{A}}^{\text{II}}} \quad (1)$$

其中 w_{O}^{I} 和 w_{O}^{II} 分别为液液平衡后烯烃在上层和下层的质量分数; w_{A}^{I} 和 w_{A}^{II} 分别为液液平衡后芳烃在上层和下层的质量分数. θ 越大, 则烯烃越易分离, 溶剂对苯的富集效果越好. 可以看出, *n*-己烷的选择性系数 θ 明显高于1-己烯, 说明烯烃的存在, 对溶剂富集芳烃影响较大; 与烷烃相比, 烯烃与芳烃较难分离. 同样地, 在与

噻吩进行分离时, 存在同样的规律, 如图3所示.

因此, 从原料组成角度分析, 烯烃-芳烃/硫化物的分离难点表现为: (1) 与芳烃抽提技术所用的重整原料相比, 催化裂化汽油中烯烃含量较高, 且与烷烃相比, 烯烃在常规溶剂中的溶解度较高, 不易实现与芳烃的高效分离; (2) 与溶剂萃取脱硫技术相比, 对催化裂化汽油中硫化物进行高度富集, 则烯烃分离程度下降. 其关键在于高效富集硫化物的同时, 如何提高对烯烃的分离.

欲实现烯烃与芳烃、硫化物的高效分离, 需解决下述两个难题: (1) 部分烯烃易溶解于溶剂中, 与芳烃和硫化物的溶解存在竞争, 分离效率差; (2) 烯烃与芳烃、硫化物自身存在强相互作用力, 影响溶剂针对芳烃和硫化物的选择性溶解, 分离作用弱.

图2 环丁砜对烷烃或烯烃选择性系数(与苯分离) (网络版彩图)

图3 环丁砜对烷烃或烯烃选择性系数(与噻吩分离) (网络版彩图)

4.2 关键组分定向分离技术

中国石油大学(北京)和河北精致科技有限公司共同提出了一种催化裂化汽油关键组分定向分离技术^[65,66],以“蒸馏切割+溶剂双向萃取”为核心技术手段对催化裂化汽油同时实现了烯烃的分离和芳烃、硫化物的富集.具体来讲,就是根据原料组成特点将全馏分催化裂化汽油率先切割为轻、中、重3个馏分,中馏分进一步通过溶剂双向萃取进行烯烃分子与芳烃/硫化物分子的分离.分离后的烯烃组分可直接作为生产高辛烷值汽油调和组分或高附加值化工产品的原料,而芳烃和硫化物组分则作为选择性加氢脱硫原料,实现汽油产品的深度脱硫.这样将催化裂化汽油中关键组分精细的划分,为后续各成熟加工工艺提供了高纯度理想原料,大大降低了加工难度,实现了分子炼油理念下的关键组分管控和精细化产品生产,流程如图4所示.

该技术以“两纵分离烃大小,一横分离烃物种”为核心,通过对催化裂化汽油组成的分析,结合烯烃饱和与辛烷值损失规律的研究,对催化裂化汽油中的饱和烃、烯烃和芳硫组分进行精准分离^[67].同时,在量化计算和实验研究的基础上,确立“结构-作用力-分离性能的相互作用机制”,解决烯烃组分极性与芳烃、硫化物相近难以高效分离的难题,开发出高效复合溶剂.该技术的另外一个核心点是溶剂双向萃取技术.应用溶剂对同族烃类,组分相对分子质量越小(沸点越低),溶解度越大的原理,在正向溶剂萃取将烷烃/烯烃/环烷烃与芳烃/硫化物分离后,添加反向溶剂萃取过程.将低沸点小分子烯烃回流,与正向溶剂萃取所得萃取油接触,将溶解于萃取油中的部分大分子烯烃置换出

来.再通过简单蒸馏,将溶解于萃取油中的小分子烯烃分离,作为反向萃取剂循环使用.若原料中烯烃含量过高,则部分小分子烯烃可引出,择向转化为高辛烷值调和组分或作为高附加值化工产品的原料备用^[68~71].总体可实现“烷烃、环烷烃和大分子烯烃”、“小分子烯烃”与“芳烃和硫化物”3组关键组分的同时分离,具体流程如图5所示.

经此过程,轻汽油、萃取油、小分子烯烃油硫含量可降至10 ppm以下,满足汽油标准及后续烯烃加工工艺对硫含量的要求;总烯烃分离率达83.1 wt%.该技术最大的优势在于其实现了对催化裂化汽油烯烃组分的高效分离,同时维持了极高的硫化物富集性能,分离出的烯烃可根据生产需求灵活地进行转化.

作为溶剂萃取分离技术的一种,对高性能萃取溶剂的筛选和制备仍然是该技术的重中之重.图6和图7为几种典型溶剂单级液液萃取中馏分催化裂化汽油的效果对比,通过比对萃取油脱硫率、收率、烯烃富集率 ϕ 和烯烃分离率发现,环丁砜SU溶剂萃取油中硫化物和分离烯烃的综合能力最好.

在此基础上,中国石油大学(北京)与河北精致科技有限公司联合开发的GL萃取剂可高效分离中馏分催化裂化汽油中的烯烃,同时富集硫化物.中馏分催化裂化汽油经四级萃取,萃取油硫含量可降至3.1 ppm,溶剂富集硫化物性能较好,如图8所示.

上述技术现已在我国8家炼厂中应用.其典型炼厂催化裂化汽油溶剂双向萃取结果见表2.

该厂采用此技术生产超低硫高辛烷值汽油产品,预加氢前催化裂化汽油硫含量达700 ppm,经蒸馏切割分为轻、中、重3段,轻汽油采用无碱脱臭处理,重汽

图4 催化裂化汽油关键组分定向分离技术流程图^[65]

图 5 催化裂化汽油清洁化生产工艺流程简图^[71]

图 6 萃余油脱硫率及收率(网络版彩图)

图 8 溶剂多级萃取脱硫效果(网络版彩图)

图 7 溶剂对烯烃的分离(网络版彩图)

油进入选择性加氢脱硫单元，中汽油进入溶剂双向萃取单元，处理后轻馏分汽油和萃余油硫含量各降至 8 ppm，重汽油馏分与萃取油硫含量降至 7 ppm，最终

产品混合油硫含量低于 10 ppm。此外，产品混合油 RON 达 88.85，与原料相比 RON 仅损失 0.28 个单位。

4.3 关键组分定向分离技术应对国 VI 汽油及产品结构调整

随着国家对汽油质量要求的进一步提升，针对国 VI 标准汽油降烯烃，该技术仍然具有较好的竞争力，其关键在于溶剂双向萃取过程对烯烃的高效分离。仍以该厂为例，溶剂双向萃取过程所用中馏分催化裂化汽油中的烯烃约占总烯烃含量的 41.5 wt%，由表 3 可以看出，溶剂双向萃取过程将进料中 92.0 wt% 的烯烃分离至萃余油，即将总烯烃中 38.2 wt% 的烯烃分离出来，该厂催化裂化汽油烯烃含量降至 18.3 wt%。从降烯烃层面，结合选择性加氢脱硫过程，产品汽油烯烃含量可低于 15 vol%；从辛烷值损失层面，分离出的烯烃进入

表 2 催化裂化汽油中馏分溶剂双向萃取结果

项目		萃取前	萃取后
密度(kg/m ³)		681	671
	HK	50	52
	50 (%)	59	63
馏程(°C)	KK	75	102
烯烃(wt%)		43.1	43.5
芳烃(wt%)		1.9	0.3
硫含量(ppm)		565	8.2
辛烷值(RON)		89.13	88.85

表 3 溶剂双向萃取烯烃物料衡算

项目	萃取进料	萃取油	萃取油
物料流率(t/h)	32.0	26.6	5.4
物料占比(wt%)	100.0	83.1	16.9
烯烃含量(wt%)	43.9	48.6	20.7
烯烃组分流率(t/h)	14.05	12.93	1.12
烯烃组分占比(%)	100.0	92.0	8.0

异构化和芳构化等单元,可生产高辛烷值组分进入汽油池进行调和,维持甚至提升辛烷值。

溶剂双向萃取过程是实现组分高纯度分离的关键所在,高度契合在汽油生产中提出的“分子炼油”战略思想。在此基础上,该技术还具有更高的发展空间,可进一步将催化裂化汽油关键组分的分离精确度提升,

分离出高纯度的小分子烯烃,可作为生产高辛烷值汽油组分,甚至高附加值化工产品的原料。

因此,该技术解决了以下重大难题: (1) 从来源上避免加氢脱硫时烯烃加氢饱和造成的大量辛烷值损失; (2) 从工艺上降低了加氢脱硫操作条件的苛刻度,减少了不必要的氢耗; (3) 从质量上获得了超低硫的高质车用汽油产品; (4) 从综合利用上分离出的高纯烯烃可作为生产化工产品的原料作进一步处理。已成为一个“平台技术”,是实现我国炼油工业由“馏分油加工”向“分子炼油”的有力技术支撑。

5 结论与展望

溶剂萃取分离技术的优势在于其为物理过程,具有条件缓和、操作简单、能耗低、溶剂易于获取和回收利用、对环境危害小的特点。该技术可实现对石油馏分中关键组分与硫化物的分离或富集,并通过对溶剂的复配和工艺的调整,不断提高其分离精确度和效果。这种通过“精分原料”来实现“按需生产”,不仅可有效降低加工技术要求,实现加工多样性,也为石油原料到石油产品的转化提供一个平台,为石油产品结构调整做出重大贡献。未来社会经济是原子经济,充分利用所有元素,是必然发展趋势。相信随着研究的不断深入,石油馏分中各烃类的分离,将有望得以逐一实现。溶剂萃取分离技术的长足发展,加快了我国炼油工业发展的进程,揭开了我国炼油史新的篇章。

参考文献

- 1 中华人民共和国公安部交通管理局. 2017年一季度全国机动车保有量突破3亿,汽车保有量首次超2亿,驾驶人书量超3.6亿. <http://www.mps.gov.cn/n2255040/n4908728/c5682934/content.html>, 2017-04-17
- 2 2017年1~5月中国石油和化工主要产品表观消费量测算表. 中国石油和化工经济分析. 2017, 7: 77
- 3 中华人民共和国国家标准-轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段). DB18352.6-2016, 北京: 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局, 2016
- 4 刘晓步, 夏少青, 刘瑞萍, 胡耀强, 王佩瑜. 炼油技术与工程, 2014, 44: 28-31
- 5 向永生, 黄金刚, 石岗, 刘肖飞, 吴杰, 王廷海. 工业催化, 2015, 23: 131-135
- 6 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 石油发展“十三五”规划. http://www.ndrc.gov.cn/zcfb/zcfbghwb/201701/t20170119_835567.html, 2016-12-24
- 7 Sholl DS, Lively RP. *Nature*, 2016, 532: 435-437
- 8 熊磊, 朱宏武, 张金亚, 丁矿, 袁树礼. 石油机械, 2010, 38: 75-78
- 9 王华, 刘艳飞, 彭东明, 王福东, 鲁曼霞. 应用化工, 2013, 42: 532-534
- 10 张一舸, 曹祖宾, 杨帆, 许修强. 天然气工业, 2008, 28: 110-113

- 11 Md Othman SNA, Hassan MA, Nahar L, Basar N, Jamil S, Sarker SD. *Medicines*, 2016, 3: 13
- 12 刘继东, 刘爽, 吕建华, 李扬, 陈甲成. 石油与天然气化工, 2017, 46: 30–34
- 13 张生娟, 高亚男, 李晓宏, 杨猛, 王艳红, 石欣. 煤化工, 2017, 45: 45–49
- 14 吴鹏, 周扬, 李福林, 周国江. 矿产综合利用, 2010: 37–40
- 15 岳昌海, 徐义明, 黄益平, 周俊超, 陈英才, 陆晓咏, 倪嵩波. 天然气化工(C1化学与化工), 2015, 40: 88–92
- 16 赵会军, 张庆国, 王树立, 赵书华. 西南石油大学学报(自然科学版), 2009, 31: 121–124
- 17 刘荣坤, 孔瑛, 卢福伟, 郭雷, 邵帅. 石油学报(石油加工), 2009, 25: 472–476
- 18 段腾龙, 李东, 陈旭, 唐泽坤. 石油化工腐蚀与防护, 2015, 32: 26–29
- 19 王红, 王子军, 王翠红, 余玉成. 石油炼制与化工, 2014, 45: 72–76
- 20 袁浙炎, 程健, 刘以红, 罗运华, 贾生盛. 石油炼制与化工, 1999, 30: 57–63
- 21 杨朝合, 杜峰, 徐春明, 林世雄. 燃料化学学报, 1998, 26: 446–451
- 22 罗云峰, 龙晓达. 石油与天然气化工, 2006, 35: 198–203
- 23 易成高, 于寒颖, 赵欢, 白建辉. 石油化工, 2010, 39: 681–687
- 24 钱伯章, 吴虹. 炼油设计, 1999, 29: 26–31
- 25 郭文革, 张学军. 化工科技市场, 2005, 26: 28–31
- 26 米多. 化学工业, 2009, 27: 34–37
- 27 胡翔, 李涛. 石油化工技术与经济, 2014, 30: 22–26
- 28 谢世英. 中国新技术新产品, 2012: 147–148
- 29 Alonso L, Arce A, Francisco M, Rodríguez O, Soto A. *AIChE J*, 2007, 53: 3108–3115
- 30 Shen H, Shen B, Ling H. *Energ Fuels*, 2013, 27: 5153–5160
- 31 Brunet S, Mey D, Pérot G, Bouchy C, Diehl F. *Appl Catal A-Gen*, 2005, 278: 143–172
- 32 高道伟, 段爱军, 赵震, 邓云川. 石油与天然气化工, 2013, 42: 216–221
- 33 Chen LW, Zhang TQ. *Petrochem Ind Appl*, 2017, 36: 7–10
- 34 张斌, 杨署生. 化工设计, 2005, 15: 8–13
- 35 丛敬. 当代化工, 2009, 38: 467–471
- 36 袁忠勋. 石油炼制与化工, 1994, 25: 35–41
- 37 袁天聪. 石油化工设计, 2003, 20: 5–8
- 38 许杰, 朱玉明, 郝立刚. 石化技术与应用, 2005, 23: 228–230
- 39 李族光, 丁冉峰, 张云明. 催化重整通讯, 1996: 1–10
- 40 范俊华, 李族光, 王宝林. 石油炼制与化工, 1996, 27: 20–24
- 41 Holbrey JD, Reichert WM, Nieuwenhuyzen M, Sheppard O, Hardacre C, Rogers RD. *Chem Commun*, 2003, 476–477
- 42 Meindersma GW, Hansmeier AR, de Haan AB. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 7530–7540
- 43 Meindersma GW, De Haan AB. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1488–1499
- 44 Garcia S, Larriba M, Garcia J, Torrecilla JS, Rodriguez F. *J Chem Eng Data*, 2011, 56: 113–118
- 45 Larriba M, Navarro P, García J, Rodríguez F. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 2714–2720
- 46 Navarro P, Larriba M, García J, González EJ, Rodríguez F. *Fluid Phase Equilib*, 2015, 387: 209–216
- 47 Larriba M, Navarro P, Gonzalez-Miquel M, Omar S, Palomar J, García J, Rodríguez F. *Chem Eng Res Des*, 2016, 109: 561–572
- 48 杜平, 胡维, 李胜清, 陈浩. 分析科学学报, 2009, 25: 598–604
- 49 山红红, 李春义, 赵博艺, 杜峰, 杨朝合, 张建芳. 石油大学学报(自然科学版), 2001, 25: 78–80
- 50 Kumar S, Srivastava VC, Nanoti SM. *Sep Purif Rev*, 2017, 46: 319–347
- 51 Kulkarni PS, Afonso CAM. *Green Chem*, 2010, 12: 1139
- 52 陈娜, 张文林, 米冠杰, 侯凯湖. 化工进展, 2006, 25: 1345–1348
- 53 Zhang W, Hou K, Mi G, Chen N. *J Chem Eng Data*, 2008, 53: 2275–2281
- 54 田龙胜, 唐文成. 石油炼制与化工, 2001, 32: 7–9
- 55 齐元元. 吸附法与萃取法脱除汽油中有机硫的研究. 硕士学位论文. 天津: 天津大学, 2008. 61–63
- 56 杨楠楠, 王强, 臧树良, 王孟平, 封瑞江. 当代化工, 2016, 45: 2859–2864

- 57 王建龙, 赵地顺, 周二鹏, 董芝. 燃料化学学报, 2007, 35: 293–296
- 58 Rogošić M, Sander A, Kojić V, Vuković JP. *Fluid Phase Equilib*, 2016, 412: 39–50
- 59 Nejad NF, Soolari ES, Adibi M, Miran Beigi AA, Torkestani SK. *Petrol Sci Technol*, 2013, 31: 472–480
- 60 Ibrahim MH, Hayyan M, Hashim MA, Hayyan A. *Renew Sust Energ Rev*, 2017, 76: 1534–1549
- 61 梅真, 申兴海, 凌昊, 沈海涛, 沈本贤. 石化技术与应用, 2010, 28: 185–189
- 62 张文林. FCC汽油萃取精馏深度脱硫过程研究. 博士学位论文. 河北: 河北工业大学, 2009. 67–71
- 63 Lee F, Gentry JC, Wytcherley RW, Cretoiu L, Shyamkumar C, Lee F, Gentry JC, Wytcherley RW, Cretoiu L, Shyamkumar CS. Process of removing sulfur compounds from gasoline. US Patent, US6551502B1. 2003-04-22
- 64 北京安耐吉能源工程技术有限公司. http://www.beetc.cn/technology/technology-lbl1.html?cat_id=63
- 65 高金森, 赵亮, 郝天臻, 韩晓娜, 李海争, 蓝兴英, 王成秀. 一种催化裂化汽油脱硫的耦合方法. 中国专利, ZL201510642456.2, 2017-07-11
- 66 高金森, 赵亮, 郝天臻, 韩晓娜, 李海争, 蓝兴英, 王成秀. 一种汽油脱硫方法. 中国专利, ZL201510643054.4, 2017-08-08
- 67 Hao TZ, Gao JS, Zhao L, Li D, Lan XY, Lu ZY. Process for deeply desulfurizing catalytic cracking gasoline. Canada Patent, 2888867, 2016-12-06
- 68 赵亮, 高金森, 郝天臻, 韩晓娜, 李海争, 蓝兴英, 王成秀. 一种对汽油进行深度脱硫的方法. 中国专利, ZL201510643055.9, 2017-06-13
- 69 高金森, 赵亮, 郝天臻, 韩晓娜, 李海争, 蓝兴英, 王成秀. 一种汽油深度脱硫方法. 中国专利, ZL201510642452.4, 2017-03-29
- 70 赵亮, 高金森, 郝天臻, 韩晓娜, 李海争, 蓝兴英, 王成秀. 一种生产超低硫汽油的组和方法. 中国专利, ZL201510642285.3, 2017-04-26
- 71 郝天臻, 李德忠, 卢志远. 一种催化裂化汽油的深度脱硫方法. 中国专利, ZL201310581366.8, 2015-04-22

Development of solvent extraction separation process for clean oil production

Yuhao Zhang¹, Yongtao Wang¹, Feng Chen¹, Liang Zhao^{1*}, Jinsen Gao¹, Chunming Xu¹, Tianzhen Hao², Xiaoqing Wang¹

¹ State Key Laboratory of Heavy Oil Progressing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

² Hebei Jingzhi Technology Co., LTD, Cangzhou 061001, China

*Corresponding author (email: liangzhao@cup.edu.cn)

Abstract: Solvent extraction separation process is widely used in art of petrochemical engineering which provides a method for clean oil production. In this paper, the development of solvent extraction separation process has been described, such as aromatics extraction process, solvent extraction desulfurization process, and critical components oriented separation process. The advantage of solvent extraction separation in the process of oil refining was carefully discussed. Finally, a prospect about the development of solvent extraction separation process was introduced, considering the social problem of the conversion of olefin in the production of China standard VI gasoline and the adjustment of product mix of gasoline.

Keywords: solvent extraction, separation, clean oil

doi: [10.1360/N032017-00178](https://doi.org/10.1360/N032017-00178)