



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111089890 B

(45) 授权公告日 2022.07.15

(21) 申请号 201811242551.3

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2018.10.24

G01N 27/62 (2021.01)

C10G 53/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111089890 A

审查员 代明珠

(43) 申请公布日 2020.05.01

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 彭东岳 管翠诗 丁洛 王玉章

蔡晨 陈国成

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

专利代理师 刘国平 顾映芬

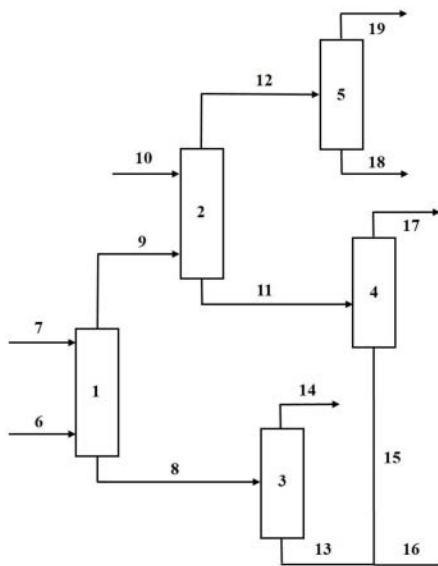
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

测试混合烃的溶解度参数的方法和加工重质柴油馏分的方法

(57) 摘要

本发明涉及石油化工领域,公开了测试混合烃的溶解度参数的方法和加工重质柴油馏分的方法,加工重质柴油馏分的方法包括:(1)将重质柴油馏分和第一极性溶剂引入至第一抽提塔中进行第一溶剂抽提分离,分别获得第一抽出液和第一抽余液;(2)将第一抽余液和第二极性溶剂引入至第二抽提塔中进行第二溶剂抽提分离;所述第一极性溶剂比所述第二极性溶剂的极性更强,控制所述第一溶剂抽提分离的条件,使得所述第一抽余液的溶解度参数小于 $20(J \cdot cm^{-3})^{0.5}$ 。本发明提供的加工重质柴油馏分的方法获得的抽余油烷烃含量高、十六烷值高,可作为柴油的调和组分;而抽出油中芳烃含量高,烷烃含量低,可开发高附加值的富含芳烃产品。



1. 一种测试混合烃的溶解度参数的方法,该方法包括:

(1) 设置混合烃中的烃类组成为A,且所述混合烃中含有链烷烃、单环烷烃类、二环烷烃类、三环烷烃类、烷基苯类、茛满类、四氢萘类、茛类、八氢菲类、 C_nH_{2n-10} 、萘类、茈类、 C_nH_{2n-14} 、茈烯类、茈类、 C_nH_{2n-16} 、菲类、 C_nH_{2n-18} 和苯并噻吩类中的至少三种分别作为组分 A_1 、组分 A_2 、.....和组分 A_m , m 为 ≥ 3 的正整数, n 为 ≥ 10 的正整数;

(2) 测试待测混合烃中的分别作为所述组分 A_1 、组分 A_2 、.....和组分 A_m 的烃类组成和相应各组分的质量百分含量;

(3) 根据所述待测混合烃的平均相对分子质量 $M_{混}$ 和各组分的种类分别构建各组分的分子式,构建的各组分的分子式使得各组分的相对分子质量与所述 $M_{混}$ 之间的差值小于等于7,各组分的相对分子质量分别为 M_1 、 M_2 、.....和 M_m ;

(4) 根据各组分的种类和各组分的分子式分别构建各组分的分子结构式以获得各组分的模型化合物,使得获得的各组分的模型化合物分别对应属于所述待测混合烃中的各组分,以及所述模型化合物中任选还含有饱和烷基以使得各组分的模型化合物的相对分子质量与对应的各组分的分子式表示的物质的相对分子质量相等;

(5) 计算各组分的模型化合物的溶解度参数,分别为 r_1 、 r_2 、.....和 r_m ;

(6) 根据公式L1计算待测混合烃的溶解度参数 $r_{混}$,

L1:待测混合烃的溶解度参数 $r_{混} = \Sigma$ 各组分的模型化合物的溶解度参数 \times 各组分的的质量百分含量。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述待测混合烃的平均相对分子质量 $M_{混}$ 由API-87方法或寿德清-向正为方法计算获得。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述模型化合物中任选含有的饱和烷基为正构饱和烷基。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,各组分的模型化合物的溶解度参数由分子动力学模拟计算得到。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,计算各组分的模型化合物的溶解度参数的软件为Materials Studios。

6. 一种加工重质柴油馏分的方法,该方法包括:

(1) 将重质柴油馏分和第一极性溶剂引入至第一抽提塔中进行第一溶剂抽提分离,分别获得第一抽出液和第一抽余液;以及将所述第一抽出液引入至第一溶剂回收塔中进行第一溶剂回收,并获得第一富芳组分;

(2) 将所述第一抽余液和第二极性溶剂引入至第二抽提塔中进行第二溶剂抽提分离,分别获得第二抽出液和第二抽余液;以及将所述第二抽出液引入至第二溶剂回收塔中进行第二溶剂回收,并获得第二富芳组分;

所述第一极性溶剂比所述第二极性溶剂的极性强,以及所述重质柴油馏分的碳数分布为12-25且溶解度参数 $\geq 20 (J \cdot cm^{-3})^{0.5}$;以及

控制所述第一溶剂抽提分离的条件,使得所述第一抽余液的溶解度参数小于 $20 (J \cdot cm^{-3})^{0.5}$;

其中,所述重质柴油馏分的溶解度参数和所述第一抽余液的溶解度参数由权利要求1-5中任意一项所述的方法测试获得。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述第一极性溶剂为溶解度参数 >25 ($J \cdot \text{cm}^{-3}$)^{0.5}且密度 $\geq 1\text{g}/\text{cm}^3$ 的溶剂。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述第一极性溶剂为二甲基亚砜和/或环丁砜。
9. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述第二极性溶剂为溶解度参数为 $(20-25)$ ($J \cdot \text{cm}^{-3}$)^{0.5}且密度 $\geq 1\text{g}/\text{cm}^3$ 的溶剂。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述第二极性溶剂选自糠醛、N-甲基吡咯烷酮和苯酚中的至少一种。
11. 根据权利要求6-10中任意一项所述的方法,其中,所述第一抽提塔中所述第一极性溶剂和所述重质柴油馏分的用量重量比为 $(0.3-5):1$ 。
12. 根据权利要求6-10中任意一项所述的方法,其中,所述第二抽提塔中所述第二极性溶剂和所述重质柴油馏分的用量重量比为 $(0.3-5):1$ 。
13. 根据权利要求6-10中任意一项所述的方法,其中,所述第一抽提塔和所述第二抽提塔的塔底温度各自独立地为 $30-100^\circ\text{C}$ 。
14. 根据权利要求6-10中任意一项所述的方法,其中,所述第一抽提塔和所述第二抽提塔的塔顶温度各自独立地为 $40-110^\circ\text{C}$ 。
15. 根据权利要求6-10中任意一项所述的方法,其中,该方法还包括:将所述第一富芳组分和所述第二富芳组分混合以获得混合油。
16. 根据权利要求15所述的方法,其中,控制所述第二溶剂抽提分离的条件,使得将所述第一富芳组分和所述第二富芳组分混合获得的所述混合油中的芳烃含量大于 90% 重量。
17. 根据权利要求6-10中任意一项所述的方法,其中,该方法还包括:将所述第二抽余液引入至第三溶剂回收塔中进行第三溶剂回收,获得第三抽余油。
18. 根据权利要求17所述的方法,其中,控制所述第三溶剂回收的条件,使得获得的所述第三抽余油中的烷烃含量大于 70% 重量。
19. 根据权利要求6-10中任意一项所述的方法,其中,所述重质柴油馏分选自直馏柴油、催化裂化柴油和焦化柴油中的至少一种。

测试混合烃的溶解度参数的方法和加工重质柴油馏分的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石油化工领域,具体涉及一种测试混合烃的溶解度参数的方法和利用该方法加工重质柴油馏分的方法。

背景技术

[0002] 随着我国炼油规模的不断增加和能源结构调整,我国的柴油消费开始迅速下滑,导致柴油产能出现严重过剩。此外,催化裂化(FCC)柴油在我国柴油池中的比例较高,约占30%。但由于原油日益重质化和加工深度增加,使得催化裂化柴油品质变差,重质柴油比重不断增加。这些重质柴油中,芳烃尤其是多环芳烃含量高,十六烷值低,很难满足日益严格的柴油标准。

[0003] 如何消化过剩的重质柴油,同时提高柴油品质,已经成为困扰炼厂的一个难题。

[0004] 传统处理方法采用加氢改质,使催化裂化柴油中的芳烃饱和,提高一定十六烷值后作为柴油的调和组分。但加氢改质工艺的操作条件苛刻,操作费用较高,导致柴油生产成本大幅攀升。因此,需要开发低成本、高效率的改质技术,将一部分FCC柴油转化为其他高附加值石化产品,消化过剩的柴油,同时提高柴油质量,增加炼厂收益。

[0005] 液-液抽提技术可以有效地分离饱和烃与芳烃,在汽油分离方面,可以通过液-液抽提和萃取精馏生产BTX和高品质汽油。在润滑油生产方面,可以通过液-液抽提将减压馏分油精制为基础油。液-液抽提技术不仅可以提升油品质量,还可以获得明显的经济效益,但针对重质柴油组分的分离应用研究还较少。

[0006] CN103695033A公开了一种提高催化裂化柴油十六烷值的方法。该方法通过对催化裂化柴油进行加氢精制和加氢改质处理,再将沸点大于180℃的馏分进行芳烃抽提。得到的抽余油为高十六烷值柴油,抽出油返回加氢处理进行芳烃饱和反应。该方法可将催化裂化柴油的十六烷值提高20个单位以上。但该现有技术的方法加氢精制和加氢改质工艺操作条件苛刻,操作费用较高。

[0007] CN104073285A公开了一种抽提分离柴油中芳烃的方法。通过采用两段抽提溶剂进料的方法分离催化裂化柴油中的芳烃,所用的抽提溶剂为有机胺化合物或醚化合物,助溶剂为水。该方法所需溶剂比低,无需抽余油回流,降低了装置能耗,提高了抽余油收率。但对于重质柴油馏分,该抽提溶剂由于密度与柴油馏分接近,无法实现有效分离。

[0008] CN104945327A公开了一种抽提分离柴油馏分中芳烃和烷烃的溶剂及方法。该现有技术以离子液体为溶剂,所用的离子液体为咪唑类或吡啶类阳离子。通过改变取代基上的碳原子数,可以提高对柴油馏分中芳烃的溶解度。另外,采用反萃取的方法回收离子液体中的芳烃,使芳烃与离子液体分离,提高抽提溶剂的利用效率。该现有技术得到的抽余油有较高的十六烷值,可以满足柴油质量标准。但大规模工业化应用仍面临离子液体造价高、易吸水、回收能耗高等问题。

[0009] CN102021025A公开了一种制备高质量柴油的系统及其方法。该系统通过溶剂抽提脱除柴油中的一部分芳烃。抽余油经过加氢处理得到高质量柴油,含芳烃的抽出油经分离

后,最轻的组分作为返洗剂返回抽出油返洗塔底和抽提塔底,其余组分排出系统。该方法有较强原料适应性,提高了柴油的十六烷值,降低了柴油凝点。但对于高芳烃含量的重质柴油,其抽提过程中溶剂会与柴油发生互溶,无法进行分离操作。

[0010] 溶剂抽提技术是分离重质柴油中的多环芳烃组分,提高柴油品质的有效方法。但现有抽提技术主要针对于芳烃含量在30~70%的催化裂化柴油。随着原料重质化和催化裂化深度增加,其高芳烃含量(芳烃含量大于70%)重质柴油馏分不断增加。已公开现有技术中发现(CN104073285A,CN101861374A),高芳烃含量的重质柴油馏分(芳烃含量大于70%)会与低极性溶剂如糠醛、N-甲基吡咯烷酮等发生互溶,难于分离。但针对柴油馏分目前并没有相关研究涉及。对于高极性溶剂,如二甲基亚砷等,这类溶剂可以实现对重质柴油馏分的抽提和分离,但抽余油中芳烃含量高,抽余油质量差,其抽提效果无法令人满意。

[0011] 此外,由于重质柴油的密度通常在 $0.85\sim 1\text{g}/\text{cm}^3$,需要选择密度较大的溶剂进行抽提处理。另外,在溶剂抽提工艺中,溶剂的筛选原则、精制深度的控制和优化还缺乏有效的标准和方法。

[0012] 因此,为实现重质柴油馏分的改质,需筛选合适的极性溶剂,开发剂比低,抽提温度适宜,分离效率高、质量好的分离工艺。

发明内容

[0013] 本发明的目的是克服现有技术的方法加工重质柴油馏分时存在的与溶剂互溶而导致难以分离的问题,提供一种测试混合烃的溶解度参数的方法和利用该方法加工重质柴油馏分的方法。

[0014] 本发明的发明人是基于如下思路完成本发明的技术方案的:纯物质的溶解度参数可以通过文献查阅、滴重试验方法、基团贡献法等估算方法得到。对于柴油等混合烃类,其溶解度参数难以查阅;而滴重试验方法需要测定多种溶剂和混合烃类形成溶液的溶解度参数,操作复杂,经济性差。基团贡献法对于混合烃类计算需要大量的数据计算和处理过程,且混合物计算精度欠佳。因此,提供一种测试混合烃的溶解度参数的方法具有重要的实践意义。

[0015] 为了实现上述目的,本发明的第一方面提供一种测试混合烃的溶解度参数的方法,该方法包括:

[0016] (1) 设置混合烃中的烃类组成为A,且所述混合烃中含有链烷烃、单环烷烃类、二环烷烃类、三环烷烃类、烷基苯类、茛满类、四氢萘类、茛类、八氢菲类、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}$ 、萘类、茈类、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}$ 、茈烯类、茈类、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}$ 、菲类、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-18}$ 和苯并噻吩类中的至少三种分别作为组分 A_1 、组分 A_2 、.....和组分 A_m ,m为 ≥ 3 的正整数,n为 ≥ 10 的正整数;

[0017] (2) 测试待测混合烃中的分别作为所述组分 A_1 、组分 A_2 、.....和组分 A_m 的烃类组成和相应各组分的质量百分含量;

[0018] (3) 根据所述待测混合烃的平均相对分子质量 $M_{混}$ 和各组分的种类分别构建各组分的分子式,构建的各组分的分子式使得各组分的相对分子质量与所述 $M_{混}$ 之间的差值小于等于7,各组分的相对分子质量分别为 M_1 、 M_2 、.....和 M_m ;

[0019] (4) 根据各组分的种类和各组分的分子式分别构建各组分的分子结构式以获得各组分的模型化合物,使得获得的各组分的模型化合物分别对应属于所述待测混合烃中的各

组分,以及所述模型化合物中任选还含有饱和烷基以使得各组分的模型化合物的相对分子质量与对应的各组分的分子式表示的物质的相对分子质量相等;

[0020] (5) 计算各组分的模型化合物的溶解度参数,分别为 r_1 、 r_2 、.....和 r_m ;

[0021] (6) 根据公式L1计算待测混合烃的溶解度参数 $r_{混}$,

[0022] L1:待测混合烃的溶解度参数 $r_{混} = \Sigma$ 各组分的模型化合物的溶解度参数 \times 各组分的质量百分含量。

[0023] 本发明的第二方面提供一种加工重质柴油馏分的方法,该方法包括:

[0024] (1) 将重质柴油馏分和第一极性溶剂引入至第一抽提塔中进行第一溶剂抽提分离,分别获得第一抽出液和第一抽余液;以及将所述第一抽出液引入至第一溶剂回收塔中进行第一溶剂回收,并获得第一富芳组分;

[0025] (2) 将所述第一抽余液和第二极性溶剂引入至第二抽提塔中进行第二溶剂抽提分离,分别获得第二抽出液和第二抽余液;以及将所述第二抽出液引入至第二溶剂回收塔中进行第二溶剂回收,并获得第二富芳组分;

[0026] 所述第一极性溶剂比所述第二极性溶剂的极性更强,以及所述重质柴油馏分的碳数分布为12-25且溶解度参数 ≥ 20 ($J \cdot cm^{-3}$)^{0.5};以及

[0027] 控制所述第一溶剂抽提分离的条件,使得所述第一抽余液的溶解度参数小于20 ($J \cdot cm^{-3}$)^{0.5};

[0028] 其中,所述重质柴油馏分的溶解度参数和所述第一抽余液的溶解度参数由本发明第一方面中所述的方法测试获得。

[0029] 本发明的方法能够低成本且操作简便地获得混合烃类的溶解度参数,并且能够利用测得的溶解度参数加工碳数分布在12-25范围内且溶解度参数大于等于20 ($J \cdot cm^{-3}$)^{0.5}的重质柴油馏分。本发明提供的加工碳数分布在12-25范围内且溶解度参数大于等于20 ($J \cdot cm^{-3}$)^{0.5}的重质柴油馏分的方法具有分离简便且分离效果好的优点。

[0030] 并且,本发明提供的加工重质柴油馏分的方法获得的抽余油烷烃含量高、十六烷值高,可作为柴油的调和组分;而抽出油中芳烃含量高,烷烃含量低,可开发高附加值的富含芳烃产品。

附图说明

[0031] 图1是根据本发明的一种优选实施方式的加工重质柴油馏分的工艺流程图。

[0032] 附图标记说明

- | | |
|---------------------|--------------|
| [0033] 1、第一抽提塔 | 2、第二抽提塔 |
| [0034] 3、第一溶剂回收塔 | 4、第二溶剂回收塔 |
| [0035] 5、第三溶剂回收塔 | 6、重质柴油馏分 |
| [0036] 7、第一极性溶剂 | 8、第一抽出液 |
| [0037] 9、第一抽余液 | 10、第二极性溶剂 |
| [0038] 11、第二抽出液 | 12、第二抽余液 |
| [0039] 13、第一富芳组分 | 14、回收的第一极性溶剂 |
| [0040] 15、第二富芳组分 | 16、混合油 |
| [0041] 17、回收的第二极性溶剂 | 18、回收的混合溶剂 |

[0042] 19、第三抽余油

具体实施方式

[0043] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0044] 如前所述,本发明的第一方面提供了一种测试混合烃的溶解度参数的方法,该方法包括:

[0045] (1) 设置混合烃中的烃类组成为A,且所述混合烃中含有链烷烃、单环烷烃类、二环烷烃类、三环烷烃类、烷基苯类、茛满类、四氢萘类、茛类、八氢菲类、 C_nH_{2n-10} 、萘类、茈类、 C_nH_{2n-14} 、茈烯类、茈类、 C_nH_{2n-16} 、菲类、 C_nH_{2n-18} 和苯并噻吩类中的至少三种分别作为组分 A_1 、组分 A_2 、.....和组分 A_m , m 为 ≥ 3 的正整数, n 为 ≥ 10 的正整数;

[0046] (2) 测试待测混合烃中的分别作为所述组分 A_1 、组分 A_2 、.....和组分 A_m 的烃类组成和相应各组分的质量百分含量;

[0047] (3) 根据所述待测混合烃的平均相对分子质量 $M_{混}$ 和各组分的种类分别构建各组分的分子式,构建的各组分的分子式使得各组分的相对分子质量与所述 $M_{混}$ 之间的差值小于等于7,各组分的相对分子质量分别为 M_1 、 M_2 、.....和 M_m ;

[0048] (4) 根据各组分的种类和各组分的分子式分别构建各组分的分子结构式以获得各组分的模型化合物,使得获得的各组分的模型化合物分别对应属于所述待测混合烃中的各组分,以及所述模型化合物中任选还含有饱和烷基以使得各组分的模型化合物的相对分子质量与对应的各组分的分子式表示的物质的相对分子质量相等;

[0049] (5) 计算各组分的模型化合物的溶解度参数,分别为 r_1 、 r_2 、.....和 r_m ;

[0050] (6) 根据公式L1计算待测混合烃的溶解度参数 $r_{混}$,

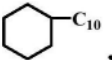
[0051] L1:待测混合烃的溶解度参数 $r_{混} = \sum$ 各组分的模型化合物的溶解度参数 \times 各组分的质量百分含量。

[0052] 在本发明的步骤(2)中,针对待测混合烃,例如当待测混合烃为石油类原料时,通常采用现有的仪器方法无法获得其中的具体物质的组成而仅仅能够通过现有技术获知待测混合烃中含有哪些类型的组分,例如其中含有链烷烃、单环烷烃类、二环烷烃类、三环烷烃类、烷基苯类等组分,因此,本发明的方法选取的混合烃中含有的链烷烃、单环烷烃类、二环烷烃类、三环烷烃类、烷基苯类、茛满类、四氢萘类、茛类、八氢菲类、 C_nH_{2n-10} 、萘类、茈类、 C_nH_{2n-14} 、茈烯类、茈类、 C_nH_{2n-16} 、菲类、 C_nH_{2n-18} 和苯并噻吩类中的至少三种分别作为组分 A_1 、组分 A_2 、.....和组分 A_m , m 为 ≥ 3 的正整数, n 为 ≥ 10 的正整数。事实上,若待测混合烃中含有3种以上的组分,本发明的方法可以将相应的依上述次序命名而相应地进行分析。

[0053] 优选情况下, n 为 ≥ 12 的正整数;更优选地, n 为 ≥ 14 的正整数。特别地, n 为14-24的正整数。以及优选 n 为14-20的正整数。

[0054] “根据所述待测混合烃的平均相对分子质量 $M_{混}$ 和各组分的种类分别构建各组分的分子式,构建的各组分的分子式使得各组分的相对分子质量与所述 $M_{混}$ 之间的差值小于等于7”表示,由于通过步骤(2)已知了待测混合烃中含有组分 A_1 、组分 A_2 、.....和组分 A_m ,也就

是说通过步骤(2)已知了待测混合烃中的各组分的种类,例如,组分A₁为单环烷烃类,组分A₂为二环烷烃类,组分A₃为三环烷烃类,组分A₄为烷基苯类等,那么,例如当已知待测混合烃的平均相对分子质量M_混的具体数值为220时,根据“构建的各组分的分子式使得各组分的相对分子质量与所述M_混之间的差值小于等于7”的要求,以及根据组分A₁为单环烷烃类,能够确定组分A₁的分子式为C₁₆H₃₂,采用类似的方法能够确定其余组分的分子式。

[0055] “根据各组分的种类和各组分的分子式分别构建各组分的分子结构式以获得各组分的模型化合物,使得获得的各组分的模型化合物分别对应属于所述待测混合烃中的各组分,以及所述模型化合物中任选还含有饱和烷基以使得各组分的模型化合物的相对分子质量与对应的各组分的分子式表示的物质的相对分子质量相等”的解释,以组分A₁为单环烷烃类,组分A₁的分子式为C₁₆H₃₂为例,已知组分A₁为单环烷烃类且组分A₁的分子式为C₁₆H₃₂,那么,可以推定组分A₁的模型化合物为,且该模型化合物中的环烷基上的C₁₀取代烷基

为饱和烷基。采用类似的方法能够确定其余组分的模型化合物。并且,本领域技术人员知晓,针对很多种类的组分,模型化合物的种类并不是唯一确定的,可以有多种同分异构结构,本发明的发明人发现,在遵循各组分的种类和各组分的分子式的前提下,本发明的方法中的具有多种同分异构结构的模型化合物的溶解度参数之间的差异可以忽略不计。

[0056] 所述待测混合烃的平均相对分子质量M_混可以由实验方法(例如《GB/T17282-2012根据粘度测量值确定石油平均相对分子质量的方法》)获得,优选情况下,本发明的所述待测混合烃的平均相对分子质量M_混由API-87方法和/或寿德清-向正为方法计算获得。

[0057] 优选情况下,所述模型化合物中任选含有的饱和烷基为正构饱和烷基。

[0058] 优选地,各组分的模型化合物的溶解度参数由分子动力学模拟计算得到。

[0059] 优选地,计算各组分的模型化合物的溶解度参数的软件为Materials Studios,例如计算各组分的模型化合物的溶解度参数的软件为Materials Studios 6.0、Materials Studios 7.0、Materials Studios 8.0。首先构建分子结构并优化;其次构建周期性系统并进行预平衡模拟;然后对系统内进行恒温动力学模拟;最后根据分子轨迹计算内聚能密度,进而计算该组分溶解度参数。详细计算方法可参见Materials Studios用户手册。

[0060] 如前所述,本发明的第二方面提供了一种加工重质柴油馏分的方法,该方法包括:

[0061] (1) 将重质柴油馏分和第一极性溶剂引入至第一抽提塔中进行第一溶剂抽提分离,分别获得第一抽出液和第一抽余液;以及将所述第一抽出液引入至第一溶剂回收塔中进行第一溶剂回收,并获得第一富芳组分;

[0062] (2) 将所述第一抽余液和第二极性溶剂引入至第二抽提塔中进行第二溶剂抽提分离,分别获得第二抽出液和第二抽余液;以及将所述第二抽出液引入至第二溶剂回收塔中进行第二溶剂回收,并获得第二富芳组分;

[0063] 所述第一极性溶剂比所述第二极性溶剂的极性强,以及所述重质柴油馏分的碳数分布为12-25且溶解度参数 ≥ 20 (J·cm⁻³)^{0.5};以及

[0064] 控制所述第一溶剂抽提分离的条件,使得所述第一抽余液的溶解度参数小于20 (J·cm⁻³)^{0.5};

[0065] 其中,所述重质柴油馏分的溶解度参数和所述第一抽余液的溶解度参数由本发明第一方面中所述的方法测试获得。

[0066] 优选地,所述重质柴油馏分和所述第一极性溶剂分别从所述第一抽提塔的下部和上部引入。以及所述第一抽出液自所述第一抽提塔的底部引出;所述第一抽余液从所述第一抽提塔的顶部引出以从所述第二抽提塔的下部引入其中,所述第二极性溶剂从所述第二抽提塔的上部引入其中,以及第二抽出液和第二抽余液分别从所述第二抽提塔的底部和顶部引出。

[0067] 由本发明方法能够获得富含芳烃的抽出油和高十六烷值抽余油。

[0068] 优选情况下,所述第一极性溶剂为溶解度参数 $>25(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{0.5}$ 且密度 $\geq 1\text{g}/\text{cm}^3$ 的溶剂;更优选地,所述第一极性溶剂为二甲基亚砜和/或环丁砜。

[0069] 优选情况下,所述第二极性溶剂为溶解度参数为 $(20-25)(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{0.5}$ 且密度 $\geq 1\text{g}/\text{cm}^3$ 的溶剂;优选地,所述第二极性溶剂选自糠醛、N-甲基吡咯烷酮和苯酚中的至少一种。

[0070] 优选情况下,所述第一抽提塔中所述第一极性溶剂和所述重质柴油馏分的用量重量比为 $(0.3-5):1$,更优选为 $(0.5-2):1$ 。

[0071] 优选地,所述第二抽提塔中所述第二极性溶剂和所述重质柴油馏分的用量重量比为 $(0.3-5):1$,更优选为 $(0.5-2):1$ 。

[0072] 优选地,所述第一抽提塔和所述第二抽提塔的塔底温度各自独立地为 $30-100^\circ\text{C}$,更优选为 $40-70^\circ\text{C}$ 。

[0073] 优选情况下,所述第一抽提塔和所述第二抽提塔的塔顶温度各自独立地为 $40-110^\circ\text{C}$,更优选为 $50-80^\circ\text{C}$ 。

[0074] 根据一种优选的具体实施方式,本发明的加工重质柴油馏分的方法还包括:将所述第一富芳组分和所述第二富芳组分混合以获得出装置的混合油。

[0075] 优选情况下,控制所述第二溶剂抽提分离的条件,使得将所述第一富芳组分和所述第二富芳组分混合获得的所述混合油中的芳烃含量大于90重量%。

[0076] 根据另一种优选的具体实施方式,本发明的加工重质柴油馏分的方法还包括:将所述第二抽余液引入至第三溶剂回收塔中进行第三溶剂回收,获得第三抽余油。

[0077] 优选地,控制所述第三溶剂回收的条件,使得获得的所述第三抽余油中的烷烃含量大于70重量%。

[0078] 优选情况下,所述重质柴油馏分选自直馏柴油、催化裂化柴油和焦化柴油中的至少一种。

[0079] 优选地,所述重质柴油馏分的芳烃含量大于70重量%。

[0080] 根据一种特别优选的具体实施方式,本发明的加工重质柴油馏分的方法采用图1所示的工艺流程进行,具体地:

[0081] (1) 重质柴油馏分6和第一极性溶剂7引入至第一抽提塔1中进行第一溶剂抽提分离,分别获得第一抽出液8和第一抽余液9;以及将所述第一抽出液8引入至第一溶剂回收塔3中进行第一溶剂回收,并获得第一富芳组分13和回收的第一极性溶剂14;

[0082] (2) 将所述第一抽余液9和第二极性溶剂10引入至第二抽提塔2中进行第二溶剂抽提分离,分别获得第二抽出液11和第二抽余液12;以及将所述第二抽出液11引入至第二溶剂回收塔4中进行第二溶剂回收,并获得第二富芳组分15和回收的第二极性溶剂17;

[0083] (3) 将所述第一富芳组分13和所述第二富芳组分15混合以获得出装置的混合油16;以及将所述第二抽余液12引入至第三溶剂回收塔5中进行第三溶剂回收,获得第三抽余

油19和混合溶剂18;

[0084] 所述第一极性溶剂7比所述第二极性溶剂10的极性强,以及所述重质柴油馏分6的碳数分布为12-25且溶解度参数 $\geq 20 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$;以及

[0085] 控制所述第一溶剂抽提分离的条件,使得所述第一抽余液9的溶解度参数小于 $20 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$;

[0086] 其中,所述重质柴油馏分6的溶解度参数和所述第一抽余液9的溶解度参数由本发明第一方面中所述的方法测试获得。

[0087] 本发明中,所述溶剂回收的方法为本领域所公知,例如分别将物流送入溶剂回收塔除去溶剂。溶剂回收塔的塔顶温度和塔底温度的设定为本领域技术人员所公知,在此不再赘述。

[0088] 以下将通过实例对本发明进行详细描述。以下实例中在没有特别说明的情况下,使用的各种原料均为市售品。

[0089] 实施例1

[0090] 将表1中所示的物质混合形成混合烃。

[0091] 由API-87方法计算所述混合烃的平均相对分子质量 $M_{\text{混}}$ 为144。

[0092] 采用《SH/T 0606-2005中间馏分烃类组成测定法(质谱法)》测试所述混合烃中的烃类组成及各组分的质量百分含量如表2中所示。

[0093] 根据所述混合烃的平均相对分子质量 $M_{\text{混}}$ 和各组分的种类分别构建各组分的分子式如表2中所示。

[0094] 根据各组分的种类和各组分的分子式分别构建各组分的分子结构式以获得各组分的模型化合物如表2中所示。

[0095] 应用Materials Studios 7.0软件由分子动力学模拟计算各组分的模型化合物的溶解度参数,结果如表2中所示。

[0096] 根据公式L1计算混合烃的溶解度参数 $r_{\text{混}}=18.23$ 。

[0097] 同时,通过表1中计算获得的混合烃的溶解度参数 $r_{\text{混实}}=18.40$ 。

[0098] 通过对比可以看出,本发明的方法提供的测试混合烃的溶解度参数的方法具有较高的准确度。






[0099] 表1

[0100]

烃类组成		用量/g	溶解度参数 $(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$
链烷烃	正己烷	5	14.92
	正辛烷	5	15.54
	正癸烷	5	16.01
环烷烃	环己烷	5	16.71
	正己基环己烷	10	17.49
	十氢萘	10	16.67
单环芳烃	甲苯	10	18.14

[0101]	双环芳烃	己基苯	10	17.96
		四氢萘	10	18.91
		甲基萘	10	20.89
		丙基萘	10	20.27
		四氢菲	10	20.39

[0102] 表2

烃类组成		分子式	结构简式	溶解度参数
链烷烃, 重量%	15.4	C ₁₀ H ₂₂	<i>n</i> -C ₁₀	16.01
一环烷烃, 重量%	15.2	C ₁₀ H ₂₀		17.39
二环烷烃, 重量%	10.0	C ₁₀ H ₁₈		16.67
三环烷烃, 重量%	0	-	-	-
总环烷烃, 重量%	25.2	-	-	-
烷基苯, 重量%	19.8	C ₁₁ H ₁₆		17.85
茚满类或四氢萘类, 重量%	10.0	C ₁₁ H ₁₄		19.07
茚类, 重量%	0	-	-	-
总单环芳烃, 重量%	29.8	-	-	-
萘, 重量%	19.7	C ₁₁ H ₁₀		21.16
萘类, 重量%	9.9			-
茈类, 重量%	0	-	-	-
茈烯类, 重量%	0	-	-	-
总双环芳烃, 重量%	29.6	-	-	-
三环芳烃, 重量%	0	-	-	-
总芳烃, 重量%	59.4	-	-	-
胶质, 重量%	0	-	-	-
总质量, 重量%	100.0	-	-	-

[0104] 实施例2

[0105] 1、测试催化裂化柴油A的溶解度参数

[0106] 催化裂化柴油A的性质见表3,由API-87方法计算所述催化裂化柴油A的平均相对分子质量 $M_{混}$ 为221。

[0107] 采用SH/T 0606-2005中间馏分烃类组成测定法(质谱法)测试所述催化裂化柴油A中的烃类组成及各组分的质量百分含量如表3-1中所示。

[0108] 根据所述催化裂化柴油A的平均相对分子质量 $M_{混}$ 和各组分的种类分别构建各组分的分子式如表3-1中所示。

[0109] 根据各组分的种类和各组分的分子式分别构建各组分的分子结构式以获得各组分的模型化合物如表3-1中所示。

[0110] 应用Materials Studios 7.0软件由分子动力学模拟计算各组分的模型化合物的溶解度参数,结果如表3-1中所示。

[0111] 根据公式L1计算混合烃的溶解度参数 $r_{混}=20.32$ 。

[0112] 2、加工重质柴油馏分

[0113] 按图1所示的流程,以催化裂化柴油A为原料。进入第一抽提塔的原料油进料流量为500g/小时。第一极性溶剂为二甲基亚砜,第一极性溶剂与原料油质量比为1:1,第二极性

溶剂为糠醛,第二极性溶剂与原料油质量比为0.5:1。两个抽提塔塔顶温度均为60℃,塔底温度均为40℃,操作压力均为0.1MPa。采用与实施例1相同的方法测得第一抽提塔抽余油溶解度参数为 $18.91(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$,第一抽提塔的抽出油和抽余油性质见表4,第二抽提塔抽出油和抽余油性质见表5。

[0114] 实施例3

[0115] 1、测试催化裂化柴油B的溶解度参数

[0116] 催化裂化柴油B的性质见表3,由API-87方法计算所述催化裂化柴油B的平均相对分子质量 $M_{混}$ 为214。

[0117] 采用SH/T 0606-2005中间馏分烃类组成测定法(质谱法)测试所述催化裂化柴油B中的烃类组成及各组分的质量百分含量如表3-2中所示。

[0118] 根据所述催化裂化柴油B的平均相对分子质量 $M_{混}$ 和各组分的种类分别构建各组分的分子式如表3-2中所示。

[0119] 根据各组分的种类和各组分的分子式分别构建各组分的分子结构式以获得各组分的模型化合物如表3-2中所示。

[0120] 应用Materials Studios 7.0软件由分子动力学模拟计算各组分的模型化合物的溶解度参数,结果如表3-2中所示。

[0121] 根据公式L1计算混合烃的溶解度参数 $r_{混}=20.13$ 。

[0122] 2、加工重质柴油馏分

[0123] 在与实施例2相同的抽提装置上,按照附图1流程进行溶剂抽提。以催化裂化柴油B为原料。进入第一抽提塔的原料油进料流量为500g/小时。第一极性溶剂为二甲基亚砜,第一极性溶剂与原料油质量比为1.2:1,第二低极性溶剂为NMP,第二极性溶剂与原料油质量比为0.5:1。两个抽提塔塔顶温度均为70℃,塔底温度均为50℃,操作压力均为0.1MPa。采用与实施例1相同的方法测得第一抽提塔抽余油溶解度参数为 $19.12(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$,第一抽提塔抽出油和抽余油性质见表4,第二抽提塔抽出油和抽余油性质见表5。

[0124] 实施例4

[0125] 在与实施例2相同的抽提装置上,按照附图1流程进行溶剂抽提。以催化裂化柴油A为原料。进入第一抽提塔的原料油进料流量为500g/小时。第一极性溶剂为二甲基亚砜,第一极性溶剂与原料油质量比为0.5:1,第二极性溶剂为糠醛,第二极性溶剂与原料油质量比为1:1。两个抽提塔塔顶温度均为60℃,塔底温度均为40℃,操作压力均为0.1MPa。采用与实施例1相同的方法测得第一抽提塔抽余油溶解度参数为 $19.54(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$,第一抽提塔抽出油和抽余油性质见表4,第二抽提塔抽出油和抽余油性质见表5。

[0126] 对比例1

[0127] 在与实施例2相同的抽提装置上,按照附图1流程进行溶剂抽提。以催化裂化柴油A为原料。进入第一抽提塔的原料油进料流量为500g/小时。第一极性溶剂为糠醛,第一极性溶剂与原料油质量比为0.5:1,第二极性溶剂为糠醛,第二极性溶剂与原料油质量比为1:1。两个抽提塔塔顶温度均为60℃,塔底温度均为40℃,操作压力均为0.1MPa。

[0128] 结果:抽提过程中溶剂与原料油互溶,无法进行分离操作。

[0129] 对比例2

[0130] 在与实施例2相同的抽提装置上,按照附图1流程进行溶剂抽提。以催化裂化柴油A

为原料。进入第一抽提塔的原料油进料流量为500g/小时。第一极性溶剂为二甲基亚砜,第一极性溶剂与原料油质量比为0.2:1,第二极性溶剂为糠醛,第二极性溶剂与原料油质量比为0.5:1。两个抽提塔塔顶温度均为60℃,塔底温度均为40℃,操作压力均为0.1MPa。一段抽提后,其抽出油和抽余油性质见表4。采用与实施例1相同的方法测得第一抽提塔抽余油溶解度参数为 $20.02 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$,将一段抽余油进行二段抽提时,与二段溶剂糠醛发生互溶,无法进行分离操作。

[0131] 该结果表明,只有控制工艺条件使得第一抽提塔的抽余油溶解度参数小于 $20 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$,其抽余油才能在第二抽提塔中与低极性溶剂接触,实现分离操作。

[0132] 对比例3

[0133] 在与实施例2相同的抽提装置上,按照附图1流程进行溶剂抽提。以催化裂化柴油A为原料。进入第一抽提塔的原料油进料流量为500g/小时。参照CN104073285A中溶剂和工艺条件,第一抽提塔内溶剂为N,N-二甲基甲酰胺和含水6重量%的混合溶剂,该混合溶剂与原料油质量比为0.6:1,第二抽提塔内溶剂为N,N-二甲基甲酰胺,该溶剂与原料油质量比为0.4:1。两个抽提塔塔顶温度均为30℃,塔底温度均为30℃,操作压力均为0.1MPa。


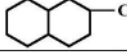
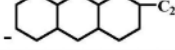

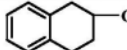
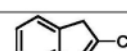
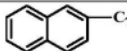
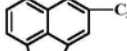
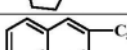
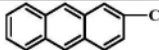
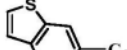
[0134] 结果:第一抽提塔内两相无法分层,即无法在抽提塔内进行有效的分离操作。

[0135] 表3












[0136]

柴油类型	A	B
密度 (g/cm^3)	0.964	0.956
链烷烃,重量%	6.5	3.5
环烷烃,重量%	6.3	9.2
单环芳烃,重量%	3.7	6.8
双环芳烃,重量%	48.9	50.1
三环以上芳烃,重量%	30.1	27.2
噻吩,重量%	4.5	3.2
总芳烃,重量%	87.2	87.3
十六烷值	12.8	13.6
溶解度参数 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$	20.32	20.13

[0137] 表3-1

烃类组成		分子式	结构简式	溶解度参数
链烷烃, 重量%	6.5	C ₁₆ H ₃₄	<i>n</i> -C ₁₆	15.76
一环烷烃, 重量%	2.4	C ₁₆ H ₃₂		16.27
二环烷烃, 重量%	2.2	C ₁₆ H ₃₀		16.46
三环烷烃, 重量%	1.7	C ₁₆ H ₂₈		16.62
总环烷烃, 重量%	6.3	-	-	-
烷基苯, 重量%	0.6	C ₁₆ H ₂₆		17.35
茚满类或四氢萘类, 重量%	2.6	C ₁₆ H ₂₄		18.57
茚类, 重量%	0.5	C ₁₆ H ₂₂		19.06
总单环芳烃, 重量%	3.7			
萘, 重量%	2.0	C ₁₇ H ₂₂		19.43
萘类, 重量%	11.8			
茈类, 重量%	11.2	C ₁₇ H ₂₀		20.53
茈烯类, 重量%	23.9	C ₁₇ H ₁₈		21.44
总双环芳烃, 重量%	48.9	-	-	-
三环以上芳烃, 重量%	30.1	C ₁₇ H ₁₆		21.51
噻吩, 重量%	4.5	C ₁₄ H ₁₈ S		17.69
总芳烃, 重量%	87.2	-	-	-
总质量, 重量%	100.0	-	-	-

[0140] 表3-2

烃类组成		分子式	结构简式	溶解度参数
链烷烃, 重量%	3.5	C ₁₅ H ₃₂	<i>n</i> -C ₁₅	15.61
一环烷烃, 重量%	4.4	C ₁₅ H ₃₀		16.20
二环烷烃, 重量%	3.1	C ₁₅ H ₂₈		16.51
三环烷烃, 重量%	1.7	C ₁₆ H ₂₈		16.72
总环烷烃, 重量%	9.2	-	-	-
烷基苯, 重量%	1.2	C ₁₆ H ₂₆		17.35
茚满类或四氢萘类, 重量%	4.5	C ₁₆ H ₂₄		18.57
茚类, 重量%	1.1	C ₁₆ H ₂₂		19.06
[0141] 总单环芳烃, 重量%	6.8			
萘, 重量%	2.0	C ₁₆ H ₂₀		19.78
萘类, 重量%	12.7			
茈类, 重量%	11.2	C ₁₆ H ₁₈		20.62
茈烯类, 重量%	24.2	C ₁₆ H ₁₆		21.55
总双环芳烃, 重量%	50.1	-	-	-
三环以上芳烃, 重量%	27.2	C ₁₇ H ₁₆		21.51
噻吩, 重量%	3.2	C ₁₄ H ₁₈ S		17.69
总芳烃, 重量%	87.3	-	-	-
总质量, 重量%	100.0	-	-	-

[0142] 表4

项目		实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 2
[0143] 抽余	收率, 重量%	38.6	34.3	53.2	79.2
	链烷烃, 重量%	13.3	7.9	9.8	7.6

[0144]	油	环烷烃, 重量%	12.1	18.9	10.3	7.5
		单环芳烃, 重量%	5.8	6.5	5.2	4.4
		双环芳烃, 重量%	44.1	42.6	46.2	48.4
		三环以上芳烃, 重量%	21.3	21.4	24.7	28.0
		噻吩, 重量%	3.4	2.7	3.8	4.1
		总芳烃, 重量%	74.6	73.2	79.9	84.9
		溶解度参数($J \cdot cm^{-3}$) ^{0.5}	18.91	19.12	19.54	20.02
[0144]	抽出油	收率, 重量%	61.4	65.7	46.8	19.8
		链烷烃, 重量%	2.4	1.3	2.7	3.3
		环烷烃, 重量%	2.9	3.9	3.1	3.8
		单环芳烃, 重量%	3.2	3.3	3.0	2.9
		双环芳烃, 重量%	50.9	54.1	50.6	50.4
		三环以上芳烃, 重量%	35.5	33.3	35.9	34.7
		噻吩, 重量%	5.1	4.1	4.7	4.9
		总芳烃, 重量%	94.7	94.8	94.2	92.9

[0145] 表5

		项目	实施例 2	实施例 3	实施例 4
[0146]	抽余油	收率, 重量%	22.2	21.6	28.7
		链烷烃, 重量%	40.5	23.9	39.1
		环烷烃, 重量%	32.7	47.2	29.7
		单环芳烃, 重量%	4.8	6.3	6.1
		双环芳烃, 重量%	15.4	17.0	15.9
		三环以上芳烃, 重量%	5.5	4.8	6.8
		噻吩, 重量%	1.1	0.8	1.4
		总芳烃, 重量%	26.8	28.9	29.8
		十六烷值	35.2	36.4	32.4
[0146]	抽出油	收率, 重量%	77.8	78.4	71.3
		链烷烃, 重量%	6.8	3.4	6.1
		环烷烃, 重量%	7.4	11.8	6.3
		单环芳烃, 重量%	5.2	4.2	4.6
[0147]		双环芳烃, 重量%	51.0	50.5	52.2
		三环以上芳烃, 重量%	25.3	25.7	26.7
		噻吩, 重量%	4.3	3.4	4.1
		总芳烃, 重量%	85.8	83.8	87.6

[0148] 由上述结果可以看出, 本发明提供的加工重质柴油馏分的方法针对重质柴油馏

分,剂油比低,抽余油十六烷值高,可作为柴油调和组分;而抽出油中芳烃含量高,烷烃含量低,可开发高附加值的富含芳烃产品。

[0149] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

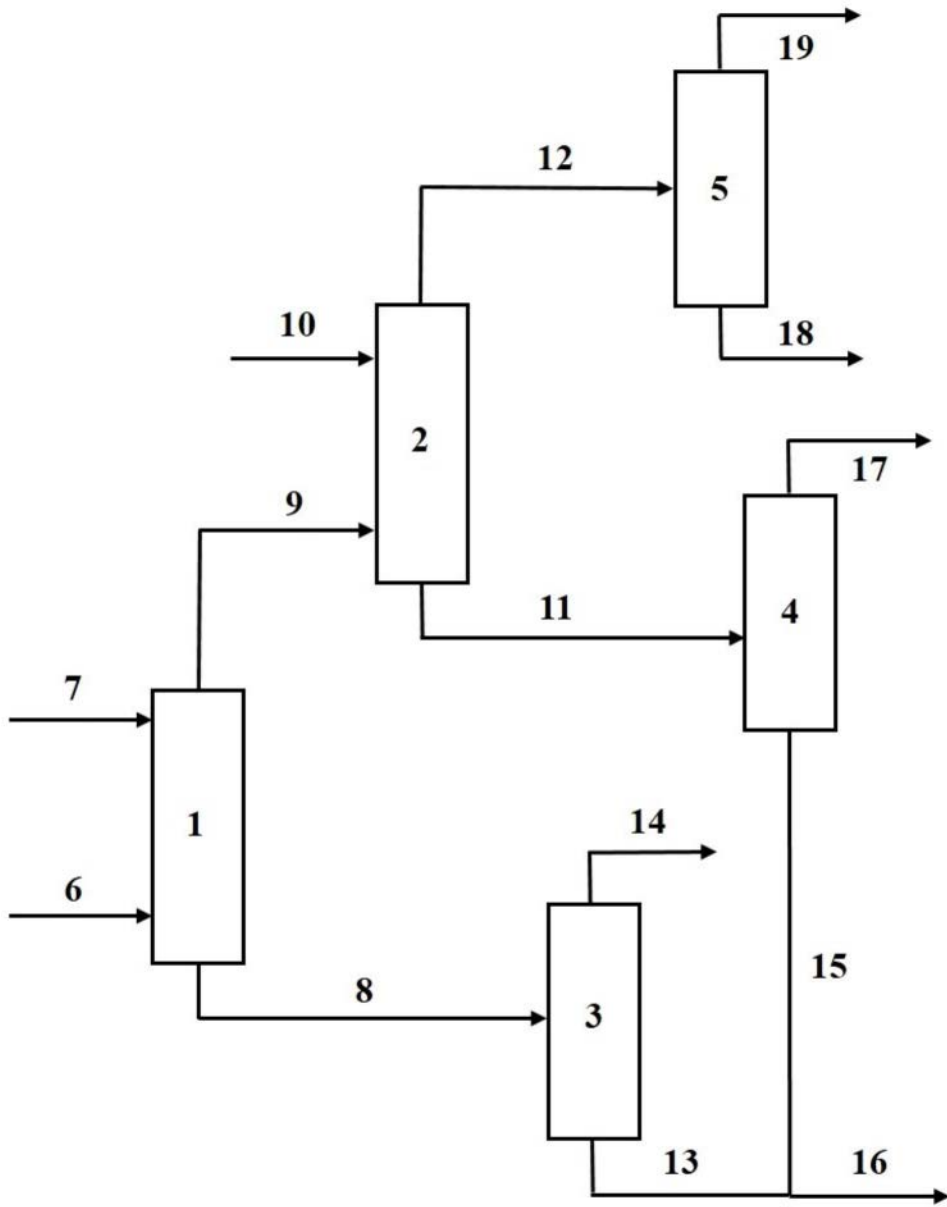


图1