

# 醚后碳四脱水工艺设计

李甜\*, 潘澍宇, 郭天祥, 吴鹏

(北京石油化工工程有限公司, 北京 100107)

**摘要:**为满足 2-PH 装置对 C<sub>4</sub> 原料含水量的限制, 对其上游 MTBE 装置的醚后 C<sub>4</sub> 进行脱水设计。通过对各脱水方案进行比较, 最终流程采用“冷冻机+聚结器+分子筛”的方式, 可以将 C<sub>4</sub> 的含水量由 1 800×10<sup>-6</sup> 降低至 10×10<sup>-6</sup>。经装置实际运行检验, 采用此方式进行 C<sub>4</sub> 脱水是可行有效的。

**关键词:** 醚后 C<sub>4</sub>; 脱水; 吸附; 再生

中图分类号: TQ211

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)11-0224-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.11.046

## Design of dehydration process for post-esterification C<sub>4</sub> fractions

LI Tian\*, PAN Shu-yu, GUO Tian-xiang, WU Peng

(Beijing Petrochemical Engineering Co., Ltd., Beijing 100107, China)

**Abstract:** In order to meet the restriction upon water content of C<sub>4</sub> raw material in 2-propylheptanol (2-PH) plant, a design is done for the dehydration of post-esterification C<sub>4</sub> fractions in MTBE plant. Through the comparison of various dehydration schemes, final process adopts the way of “freezer+coalescer+molecular sieve”, which can reduce the water content in C<sub>4</sub> feedstock from 1,800 ppm to 10 ppm. It is verified through actual operation that this process is feasible and effective.

**Key words:** post-esterification C<sub>4</sub> fractions; dehydration; adsorption; regeneration

由于甲醇制烯烃(MTO)技术的广泛应用, 对其副产品 C<sub>4</sub> 进行合理的综合利用, 将有效提高资源利用效率和项目的整体经济效益。MTO 产品中 C<sub>4</sub> 含有约 90% 的丁烯, 是优良的化工原料, 其加工利用逐渐被重视。利用 MTO 前端煤气化产合成气与 MTO 的 C<sub>4</sub> 联合生产 2-丙基庚醇(2-PH) 能充分利用资源优势, 显著提高 C<sub>4</sub> 利用的附加值。

2-PH 属于高端产品, 当前塑料增塑剂多使用以辛醇作原料生产的邻苯二甲酸二辛酯, 但邻苯二甲酸二辛酯有毒, 欧盟决定 2015 年以后禁止在塑料中添加, 全球趋势是使用更高分子质量、低挥发性和更加稳定的增塑剂, 今后发展的趋势是以 2-PH 作原料生产的邻苯二甲酸二(2-丙基庚)酯作为替代品。

2-PH 装置合成是丁烯与合成气进行羰基化反应, 原料中的异丁烯将发生副反应而影响产品质量, 故 2-PH 装置的原料 C<sub>4</sub> 应先去除异丁烯。MTBE 法作为 C<sub>4</sub> 分离异丁烯的一种有效方法被采用, 通常 2-PH 装置配置 MTBE 单元先去除 C<sub>4</sub> 原料中的异丁烯。另外, 2-PH 装置催化剂对原料 C<sub>4</sub> 的水含量要求严格, 需控制在 10×10<sup>-6</sup>。而 C<sub>4</sub> 经过 MTBE 装置去除异丁烯后, 所含饱和水量为 770×10<sup>-6</sup> (40℃), 为 C<sub>4</sub> 溶解的水。考虑到醚后 C<sub>4</sub> 经 MTBE 单元萃取塔采出是通过自然沉降, 难以全部将游离水脱出, 按

C<sub>4</sub> 含水量 900×10<sup>-6</sup> (最大 1 800×10<sup>-6</sup>) 进行相应的设计。

## 1 操作条件与工艺数据

现有 1 万 t/a MTBE 装置原料为混合碳四、氢气和甲醇, 产品为 MTBE, 中间产品是加氢后的混合碳四, 副产品是醚后碳四。其中醚后碳四作为 2-PH 装置的原料, 装置对醚后碳四的含水量要求控制到 10×10<sup>-6</sup>, 而目前产出的醚后碳四含水量为 1 800×10<sup>-6</sup> (max), 为此需增加醚后碳四脱水设施。

利用 MTBE 装置去除 C<sub>4</sub> 中的异丁烯后, 产出的醚后 C<sub>4</sub> 操作条件为温度 40℃, 压力 0.65 MPa, 醚后 C<sub>4</sub> 组成如表 1 所示。

表 1 醚后碳四组成

组分	分子量	质量含量/(kg·h <sup>-1</sup> )	质量分数/%
丙烷	44.10	113.21	1.06
正丁烷	58.12	549.26	5.15
异丁烷	58.12	23.25	0.22
正丁烯	56.11	1856.90	17.40
异丁烯	56.11	6.95	0.07
反丁烯	56.11	4857.56	45.53
顺丁烯	56.11	3226.02	30.23
碳五	72.15	13.24	0.12
丁二烯	54.09	1.16	0.01
甲醇	32.04	0.64	0.01

收稿日期: 2020-01-09; 修回日期: 2020-09-22

作者简介: 李甜(1986-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为石油化工设计, 通讯联系人, litian767@126.com。

续表

组分	分子质量	质量含量/(kg·h <sup>-1</sup> )	质量分数/%
水	18.02	9.22	0.09
叔丁醇	74.12	0.63	0.01
二甲醚	46.07	11.48	0.11

## 2 方案确定

脱水技术选用应遵循以下原则:技术成熟可靠、操作简单、满足脱水要求和运行费用低。目前,碳四的脱水方法主要有低温法脱水、聚结器脱水法、分子筛脱水法。

### 2.1 低温法脱水

低温法脱水是利用介质随着温度降低其饱和含水量随之降低的原理,将介质冷却至较低温度,饱和水冷凝为游离水而析出,经分离罐沉降分离后达到降低介质中水分的目的。醚后 C<sub>4</sub> 中饱和水随着温度下降和压力升高而降低。醚后 C<sub>4</sub> 中 40℃ 时 C<sub>4</sub> 含饱和水为 770×10<sup>-6</sup>, 10℃ 下 C<sub>4</sub> 含饱和水为 273×10<sup>-6</sup>, 若将醚后碳四先由 40℃ 冷冻到 10℃, 利用 C<sub>4</sub> 在不同温度下含饱和水的差异析出部分碳四溶解的水分,且不起结冰。此法属于浅度脱水,脱水深度有限。

### 2.2 聚结器脱水

聚结器脱水的原理是:携带水的液体产品或原料进入凝聚脱水分离器后,因流速大大减小,其中的游离水在重力作用下开始沉降。随着流体通过特殊材料构成的凝聚元件,小水滴在其表面逐渐凝集成大的水滴<sup>[1]</sup>。液体产品和水滴进入到凝聚元件下游的沉降段时,由于水和液体产品的密度差,水便沉

积在贮水斗中。贮水斗视情况可连续或间断排放。脱水后的产品或原料被连续送至下一工序进一步加工或贮存。凝聚(聚结器)脱水通常采用不同型式和材料的凝聚、分离和过滤元件。其核心是滤芯,聚结器内部装有 2 种滤芯——聚结滤芯(聚结棒)和分离滤芯<sup>[2]</sup>。聚结器的脱水深度只能到 15×10<sup>-6</sup>~100×10<sup>-6</sup>,不能完全满足脱水要求。

### 2.3 吸附干燥脱水

流体与多孔固体粒子相接触,流体中某些组分分子被固体内孔表面吸着,这一过程叫吸附过程。在 C<sub>4</sub> 吸附脱水过程中,主要使用的吸附剂有活性氧化铝、硅胶及分子筛等<sup>[3]</sup>。分子筛与活性氧化铝、硅胶等相比,分子筛对于 H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 等高分子极性具有很高的亲和力,特别是对于水,在低分压或低浓度、高温等十分苛刻的条件下仍有很高的吸附容量,是应用较为广泛的高效脱水吸附剂。由于吸附剂在使用一段时间后需进行再生,吸附脱水工艺一般由多塔组成,各塔依次进行吸附与再生的循环操作<sup>[4]</sup>。被切换出来的塔内分子筛再生,通过使用加热后的再生气带走吸附在分子筛里面的水分来实现。吸附脱水可以脱除 C<sub>4</sub> 中的溶解水,是对 C<sub>4</sub> 进行深度脱水,使 C<sub>4</sub> 中水的含量降至 10×10<sup>-6</sup>以下。

将醚后 C<sub>4</sub> 中水含量由 1 800×10<sup>-6</sup> 脱至 10×10<sup>-6</sup> 左右属于深度脱水,单纯的低温脱水或聚结脱水不能满足脱水要求。若将含水量为 1 800×10<sup>-6</sup> 的醚后 C<sub>4</sub> 直接采用分子筛脱水,则对于分子筛负荷太大,导致分子筛使用量大,设备尺寸太大,经济上不合理。故最终决定采用组合方式进行脱水,方案一为“冷冻包+聚结器+分子筛”组合脱水,方案二为“聚结器+分子筛”组合脱水。2 个方案对比如表 2 所示。

表 2 2 种脱水方案对比

项目	方案 1:冷冻机+聚结器+分子筛	方案 2:聚结器+分子筛	备注
方案说明	冷冻机 40℃→10℃,聚结器含水量 1800×10 <sup>-6</sup> →300×10 <sup>-6</sup> (10℃),分子筛 300×10 <sup>-6</sup> →10×10 <sup>-6</sup>	聚结器含水量 1800×10 <sup>-6</sup> →800×10 <sup>-6</sup> (40℃),分子筛 800×10 <sup>-6</sup> →10×10 <sup>-6</sup>	
投资	总投资 883 万元,其中冷冻机 180 万元,聚结器 70 万元,分子筛 633 万元	总投资 869 万元,其中聚结器 70 万元,分子筛 799 万元(含增加的分子筛费用)	
公用工程消耗	电:245(冷冻机 75+分子筛 170)kW,循环水 64(冷冻机 57+分子筛 7)m <sup>3</sup> /h,氮气 900 m <sup>3</sup> /h,蒸汽消耗相同,仪表风 20 Nm <sup>3</sup> /h(冷冻),分子筛消耗相同	电 278 kW,循环水 12 m <sup>3</sup> /h,氮气 1480 m <sup>3</sup> /h,蒸汽消耗相同,仪表风分子筛消耗相同	方案 2 因分子筛再生频繁,氮气消耗增加;电耗总体应相差不大(分子筛耗电非连续)
分子筛吸附/再生	单塔吸附时间 192 h(8 d),再生时间 72 h	单塔吸附时间 120 h(5 d),再生时间 72 h	
分子筛吸附剂用量	22.16 t(两塔)	37 t(两塔)	
占地	较大	省去冷冻包占地	
优劣分析	增加 1 套冷冻系统,投资相差不大,运行费用冷冻机连续运转电耗,系统复杂性增加	分子筛再生较频繁,投资相差不大,运行费用氮气消耗较高,频繁再生带来一定量碳四损失	

简要的能耗比较如表 3 所示。

表 3 2 种脱水方案能耗对比

名称	方案一		
	消耗数量	能耗指标数量	能耗/(MJ·h <sup>-1</sup> )
循环水	64 t/h	4.19 MJ/t	268.16
电	245 kW	10.89 MJ/kWh	2668.05
净化风	20 m <sup>3</sup> /h	1.59 MJ/m <sup>3</sup>	31.8
氮气	900 m <sup>3</sup> /h	6.28 MJ/m <sup>3</sup>	5652
合计			8620.01
名称	方案二		
	消耗数量	能耗指标数量	能耗/(MJ·h <sup>-1</sup> )
循环水	12 t/h	4.19 MJ/t	50.28
电	278 kW	10.89 MJ/kWh	3027.42
净化风	0 m <sup>3</sup> /h	1.59 MJ/m <sup>3</sup>	0
氮气	1480 m <sup>3</sup> /h	6.28 MJ/m <sup>3</sup>	9294.4
合计			12372.1

注:因再生过程氮气为间歇使用,以上数据仅为参考。

从以上对比可以看出,2 种方案的投资相差不大,但冷冻机的使用造成运行费用增加,系统复杂性增加,但因经冷冻机降温脱水后,分子筛入口水含量降低,从而减少分子筛再生次数,降低了氮气消耗,故方案一“冷冻机+聚结器+分子筛”脱水方式较合适。

### 3 工艺流程

经以上讨论确定工艺流程主要为“冷冻机+聚结器+分子筛”脱水的方式进行脱水。具体为醚后碳四经冷冻机组后温度由 40℃ 降至 10℃,然后经过预过滤器和聚结器脱除醚后碳四中大部分水,再进入吸附塔内进行吸附使含水量降至  $10 \times 10^{-6}$  以下,吸附完成后经过过滤器过滤后进入 2-PH 装置。其中吸附塔内吸附剂饱和后采用氮气再生。流程简图如图 1 所示。

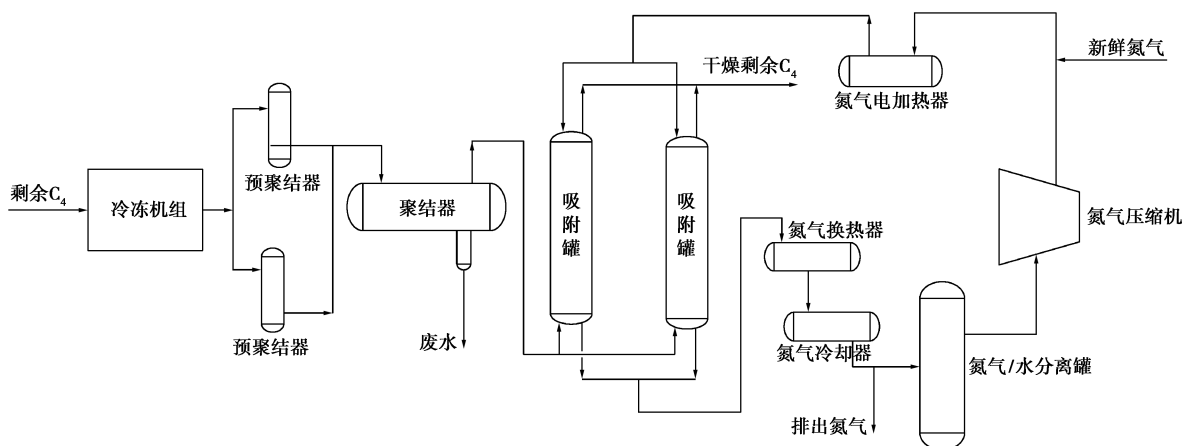


图 1 醚后碳四脱水流程

聚结器脱水过程为:当 C<sub>4</sub> 混合物进入聚结器后,混合物由内向外流经聚结棒,当混合物通过聚结棒的亲水表面化学处理层时,分散相的微小液滴被捕捉并逐渐长大聚结成水珠,C<sub>4</sub> 和聚结长大的水珠直接流向带有另一种分离功能亲油基团的分离棒,此基团只允许 C<sub>4</sub> 通过,具有疏水功能,因此水滴不能通过,在亲油功能基团的作用下,C<sub>4</sub> 与水得到充分分离。经聚结器脱水后,醚后碳四中水含量降至  $300 \times 10^{-6}$ 。聚结滤芯的微孔很小,也可以起到过滤作用,但当杂质堵塞微孔后会降低或失去聚结作用,所以在其进口设置预过滤器,将杂质颗粒滤除,以提高聚结器的寿命<sup>[5]</sup>。预过滤器为 2 台,一开一备,过滤精度为 10 μm。聚结器为 1 台,出口水的脱除率小于  $300 \times 10^{-6}$ ,最大允许压降为 0.04 MPa。

分子筛吸附的具体流程为:干燥塔内充填的分

子筛用来吸附液态 C<sub>4</sub> 中所含的微量水。在吸附过程中,液态 C<sub>4</sub> 从干燥塔底部向上流入吸附塔内,C<sub>4</sub> 中含有的微量水被分子筛吸附而从 C<sub>4</sub> 中脱除,从塔顶流出的 C<sub>4</sub> 即是水含量小于  $10 \times 10^{-6}$  的合格 C<sub>4</sub>。在设计时间内,分子筛将吸水饱和,这时需进入分子筛再生阶段。首先将吸水饱和的吸附塔隔离出来,投入已再生好的备用吸附塔。当分子筛全新,或进料 C<sub>4</sub> 的水含量低于设计值,或进料 C<sub>4</sub> 流量低于设计值,此时吸附塔吸附周期会加长,生产中依据 2 个吸附塔出口 C<sub>4</sub> 管线上的水分仪判断吸附塔是否需要再生。一般在吸附塔出口 C<sub>4</sub> 水含量达到  $10 \times 10^{-6}$  时则需再生。分子筛脱水塔并联布置,正常工况下一操一备,如有需要可串联操作。当两塔串联操作时,依据安装在两塔间的水分仪来判断第一个

(下转第 229 页)

表5 萃取精馏分离高纯环戊烷设计参数和操作条件

项目	C1	C2
$R$	30	3
$N$	100(上下塔)	45
$N_F$	55	25
ID/mm	800	800
$Q_{顶}/kW$	367	314
$Q_{釜}/kW$	610	580
$T_{顶}/^{\circ}C$	63	62.5
$T_{釜}/^{\circ}C$	108	160
$P_{顶}/MPa$	0.05	0.05

表7 工业装置初步经济效益分析

项目	数据
装置规模/( $t \cdot a^{-1}$ )	4000
高纯环戊烷价格/( $元 \cdot t^{-1}$ )	9800
普通环戊烷价格/( $元 \cdot t^{-1}$ )	6800
公用工程增加费用/( $元 \cdot t^{-1}$ )	
蒸汽	400
循环水	25
电	25
其他费用	10
增效/( $万元 \cdot a^{-1}$ )	1016

### 3 工业装置

在工艺模拟基础上,建设了4 000 t/a高纯环戊烷工业装置。工业运行数据与模拟得到的物流组成结果如表6所示。由表6可看出,模拟结果与工业运行数据相对比较接近。装置得到了质量分数为99.2%、回收率为95.5%的环戊烷,达到了设计值。初步经济效益分析(表7)可见,与普通精馏分离环戊烷相比,萃取精馏分离高纯环戊烷工艺年增效1 016万元,经济效益显著。

表6 工业运行数据与模拟物流组成结果对比

组分	质量分数/%				
	FEED	CP 模拟	CP 工业	22MB 模拟	22MB 工业
正戊烷	0.04	0.00	0.00	0.39	0.40
2,2-二甲基 丁烷	14.85	0.09	0.79	91.90	88.73
环戊烷	85.00	99.90	99.20	6.70	9.76
2-甲基戊烷	0.10	0.01	0.01	0.90	1.01
3-甲基戊烷	0.01	0.00	0.00	0.10	0.10
DMF	0.00	0.00	0.00	0.01	trace

(上接第226页)

干燥塔是否需要再生。一般在第一塔出口 $C_4$ 含水量达到 $10 \times 10^{-6}$ 时,则要将第一个塔隔离出来再生。

### 4 结语

自装置建成至今一直稳定生产, $C_4$ 脱水的水含量指标合格,经事实证明,采用“冷冻机+聚结器+分子筛脱水”的方式进行脱除醚后 $C_4$ 中的水分工艺可行。剩余 $C_4$ 经冷冻机组后温度由 $40^{\circ}C$ 降至 $10^{\circ}C$ ,经过预过滤器和聚结器后醚后碳四中的水分含量由 $1 800 \times 10^{-6}$ 降低到 $300 \times 10^{-6}$ ,再进入分子筛塔内进行吸附使其含水量降至 $10 \times 10^{-6}$ 以下。经冷

### 4 结论

(1)DMF能较大程度改变环戊烷/2,2-二甲基丁烷体系相对挥发度,适合作为该体系分离的萃取剂。溶剂比大于1,温度大于 $50^{\circ}C$ 时,DMF与原料任意比互溶。适宜的溶剂比为8。

(2)应用Aspen Plus软件工艺模拟得到了质量分数大于99%的环戊烷、收率大于95%的工艺设计参数和操作条件。

(3)在工艺模拟基础上,建设了4 000 t/a高纯环戊烷工业装置。运行结果:环戊烷质量分数99.2%、回收率95.5%,达到了设计值。此模型可为后续更大规模装置建设提供参考依据。

(4)初步经济效益分析,4 000 t/a萃取精馏分离高纯环戊烷工业装置可年增效1 016万元,效益可观。

### 参考文献

- [1] 张秋香,张祥林,熊丹柳,等.普通精馏从芳烃抽余油中分离环戊烷[J].化工进展,2009,28(S1):301-302.
- [2] 孙彦波,赵清民,高志茹,等.环戊烷/2,2-甲基丁烷萃取精馏技术开发[J].化学工程师,2012,(6):17-19. ■

冻机冷却再聚结后将大部分水分排出,减少了分子筛吸附脱水的压力,使吸附时间变长,避免吸附塔内吸附再生频繁操作,减少了操作人员的工作量。

### 参考文献

- [1] 侯海瑞.液液聚结分离器原理及石油化工中的应用[J].过滤与分离,2013,(3):29-32.
- [2] 耿宏霞,刘勇先,王延英.聚结器在氯乙烯高效脱水生产中的应用[J].聚氯乙烯,2009,(11):41-45.
- [3] 邸振春.脱除混合碳四中微量水分的工业试验研究[D].上海:华东理工大学,2011.
- [4] 陈召财,任亚峰,赵兴怀,等.分子筛脱水工艺分析与比较[J].化学工程与装备,2012,(2):121-122.
- [5] 毛丽萍,范声朴,张恒云.高效聚结器在氯乙烯生产中的应用[J].聚氯乙烯,2012,40(10):34-36. ■