

含醇四氢呋喃的精馏提纯工艺改进及应用

李明晓^{1*}, 许保云², 吴高胜², 赵 静¹

(1. 上海立得催化剂有限公司, 上海 201512; 2. 上海化工研究院有限公司, 上海 200062)

摘要:为将聚烯烃催化剂制备过程中回收的含醇四氢呋喃进行提纯、循环使用, 探究了脱醇吸附-间歇精馏的工艺路径, 通过小试实验和工业化装置改造, 验证了脱醇吸附-间歇精馏工艺路径的可操作性, 可将含醇四氢呋喃提纯至 99.99%, 并将醇全部去除, 达到了四氢呋喃循环使用的目的, 保证了产品质量稳定性, 并有效降低了生产成本。

关键词: 聚烯烃; 含醇四氢呋喃; 精馏; 提纯

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)12-0226-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.12.046

Improvement and application of distillation purification process for alcohol-containing tetrahydrofuran

LI Ming-xiao^{1*}, XU Bao-yun², WU Gao-sheng², ZHAO Jing¹

(1. Shanghai Leader Catalyst Co., Ltd., Shanghai 201512, China;

2. Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China)

Abstract: In order to purify and recycle alcohol-containing tetrahydrofuran recovered during the preparation of the catalyst for polyolefins, the alcohol-removing adsorption-batch distillation process path is explored. The operability of the process path is verified through lab experiment and the renovation of industrial unit. The obtained tetrahydrofuran has a purity of 99.99%, without containing any alcohols and achieving the purpose of recycling tetrahydrofuran, which ensures the stability of catalyst product quality and reduces the cost effectively.

Key words: polyolefins; alcohol-containing tetrahydrofuran; distillation; purification

四氢呋喃(THF)是一种重要的有机合成原料,素有“万能溶剂”的称号,是聚乙烯、聚丙烯催化剂生产的重要原料。此外,脂肪醇也广泛应用于聚乙烯、聚丙烯的制备过程,如乙醇^[1-7]、正丁醇、异丙醇、异辛醇^[8-11]等。回收的四氢呋喃溶剂中,不可避免地含有不同浓度、种类的醇。若醇含量过高,四氢呋喃再次使用时,会影响二氯化镁的成型,造成产品质量下降,产品批次间存在波动。由于部分醇与THF存在共沸现象,公司原有的四氢呋喃间歇精馏塔不能满足精馏要求,四氢呋喃溶剂仅循环使用1次就要报废处理,造成生产成本较高。目前含醇四氢呋喃的脱除方法主要有萃取精馏^[12-16]、两塔或三塔精馏^[17-22]2种方式。王金桃等^[13]以二甲基亚枫、乙二醇、环己醇、苯甲酸甲酯作为萃取液进行ASPEN模拟,可将THF的分离效果达到99.99%。侯素稳^[22]采用差压精馏,利用常压塔、加压塔、常压塔的工艺流程,可将THF提纯至99.98%。

结合自身工艺特点,采用萃取精馏和连续精馏都存在一定弊端。如萃取精馏必须引入萃取剂,而聚烯烃催化剂生产对溶剂的杂质要求极高,一旦萃

取剂残留,极易影响产品性能。连续精馏的投资成本高、操作难度大,而聚烯烃催化剂为批量式生产,含醇四氢呋喃的产生量少且不连续,每次仅3~5 t。为此,上海立得催化剂有限公司与上海化工研究院精细所进行交流、技术探讨,拟开发一套满足自身特点的精馏提纯系统。

1 工艺路线选择和小试验证

通过技术探讨,拟采用吸附、精馏的工艺路线进行含醇四氢呋喃的提纯,并先进行了小试实验,以验证方案的可行性。

1.1 吸附工艺小试

在小试实验中采用闭路循环的方法,通过蠕动泵将料液自储罐泵入吸附塔,从吸附塔的下端泵入,经过分子筛吸附后从吸附塔的顶端流到储罐,四氢呋喃溶液通过蠕动泵的输送动力,在储罐和吸附塔之间循环,四氢呋喃溶液每经过一次分子筛床层,溶液中乙醇的含量就会降低,直到循环合格为止。吸附工艺装置流程见图1。吸附塔内装填上海绿强新材料有限公司生产的改性5A分子筛净化剂,吸附

收稿日期:2021-01-29;修回日期:2021-09-30

作者简介:李明晓(1986-),男,硕士,工程师,研究方向为聚乙烯催化剂制备工艺,通讯联系人,limx@leadercata.cn。

剂型号为LQMS05。该型号分子筛可将四氢呋喃中的乙醇进行定向吸附。

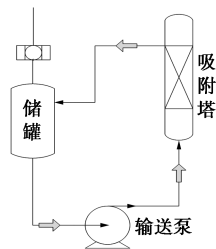


图1 小试实验装置吸附工艺流程

实验设备包含5 L 储罐、变频蠕动泵、分子筛吸附床、管线及阀门等。分子筛吸附床中共填充5A分子筛的量为0.98 L。

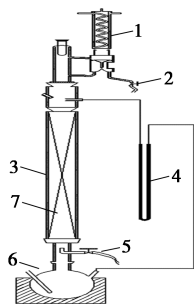
从表1中可知,四氢呋喃溶液在循环吸附装置中循环1 h后,乙醇的质量分数降低至0,以目前安捷伦气相色谱7890B的检测能力,已经无法检测到乙醇的存在。再继续运行5 h,取样分析结果表明,四氢呋喃溶液中乙醇的质量分数降低至0,气相色谱已经检测不到乙醇的存在。

表1 不同吸附时间四氢呋喃料液中的组成 %

时间/h	2.813 min 乙醇	2.851 min	2.889 min	3.267 min	3.479 min 四氢呋喃	9.268 min
原料	0.79	—	0.18	0.05	98.94	0.03
1	—	0.01	0.06	0.05	99.84	0.04
2	—	0.01	0.04	0.05	99.86	0.04
3	—	0.01	0.05	0.05	99.85	0.04
4	—	—	0.06	0.05	99.85	0.04
5	—	0.01	0.06	0.05	99.84	0.04
6	—	0.01	0.05	0.05	99.85	0.04
结束	—	0.01	0.04	0.05	99.85	0.04

1.2 吸附脱醇后精馏实验

精密精馏装置示意图如图2。



1—冷凝器;2—塔顶取样口;3—塔体;4—U型压力计;
5—填料下端取样口;6—塔釜;7—填料

图2 精密精馏装置示意图

从表2可知,在精密精馏过程中,重组分一直在塔釜富集,塔顶得到的物质均为四氢呋喃及低沸点物质,实际结果表明,以目前的精馏塔的理论板数能够满足使用需求。将乙醇除去后,轻组分采出约9%后,在塔顶四氢呋喃的质量分数达到99.9%以上。

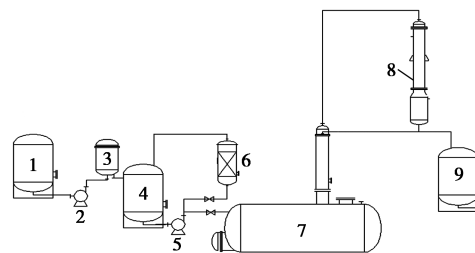
表2 吸附脱醇后的四氢呋喃物料精密精馏实验结果 %

	2.845 min	3.176 min	3.261/min	3.479 min 四氢呋喃	重组分	重量/g
原料	0.03	0.05	0.028	98.43	1.462	255.46
瞬时样1	0.12	0.02	0.09	99.73	—	0.40
瞬时样2	0.1	0.01	0.04	99.92	—	0.37
瞬时样3	—	0.045	—	99.95	—	0.50
瞬时样4	—	0.028	—	99.97	—	0.53
瞬时样5	—	0.01	—	99.99	—	0.36
瞬时样6	—	0.02	—	100	—	0.55
混合样1	—	0.15	0.09	99.71	—	4.80
混合样2	—	0.02	0.04	99.91	—	5.60
混合样3	—	0.05	—	99.94	—	10.90
混合样4	—	0.036	—	99.96	—	11.10
混合样5	—	0.026	—	99.97	—	10.10
混合样6	—	—	—	99.99	—	11.30
塔釜样	—	—	—	97.74	2.26	166.79

2 工业装置改造及效果验证

2.1 现有装置改造过程

根据溶剂小试试验结果,结合生产实际,利用现有的间歇精馏塔、储罐、干燥床等设备,确定了生产改造流程,如图3所示。四氢呋喃回收罐中四氢呋喃通过气动隔膜泵输送,经过布袋过滤器后进入四氢呋喃储罐。含醇四氢呋喃通过气动隔膜泵输送至分子筛吸附床进行脱醇,再返回至四氢呋喃储罐。



1—THF回收罐;2—隔膜泵;3—溶剂过滤器;4—THF储罐;
5—隔膜泵;6—分子筛吸附床;7—间歇精馏塔;8—冷凝器;
9—THF回收罐

图3 工业装置流程示意图

待四氢呋喃中醇含量降至目标值后,送入四氢呋喃间歇精馏塔,经过精馏提纯后,得到合格的四氢呋喃。

布袋过滤器进行一级过滤去除含醇的四氢呋喃溶液中的粒径为 5~50 μm 的聚乙烯催化剂颗粒,进而避免聚乙烯催化剂颗粒进入后续分子筛干燥床和常压间歇精馏塔的塔釜,从而延长分子筛干燥床中的分子筛使用寿命和常压间歇精馏塔的使用周期,其中安装的布袋为 PTFE 覆膜除尘袋。

分子筛吸附床为利旧设备,采用一开一备模式,并将原分子筛替换为改性 5A 分子筛,利用改性 5A 分子筛去除四氢呋喃溶剂中的醇、水等物质,从而降低了后续溶剂精馏系统的处理难度。采用的改性 5A 分子筛:粒径为 3.0~5.0 mm 的球形颗粒,松装堆积密度 $\geq 0.66 \text{ g/mL}$,静态水吸附量 $\geq 21.0\%$ 。分子筛的再生方式为利用 320 $^{\circ}\text{C}$ 高温氮气加热 8 h,脱

附出的乙醇进入尾气焚烧系统进行处理,不再回收利用。

原四氢呋喃间歇精馏塔无法满足回收溶剂 99.99% 的要求,故对原精馏塔进行改造,塔高由 6 m 增加至 12 m,塔内填料由鲍尔环更换为高效规整填料。将冷凝器高度增加至 24 m,以满足重力回流的要求。对精馏操作涉及的温度、压力传感器、调节阀、流量计等也相应地进行了更新。

2.2 四氢呋喃精馏提纯效果验证

精馏装置改造好后,首先对分子筛吸附床的脱醇效果进行了验证,如表 3、表 4 所示。通过分析结果,可以看出更换后的改性 5A 分子筛具有明显的脱醇效果,随着吸附溶剂量增加,分子筛逐渐饱和,脱醇效果有所减弱。脱醇后的四氢呋喃经过间歇精馏塔进行精馏后,质量分数可提升至 99.99%,醇含量降至 0,达到了改造预期效果。

表 3 不同吸附时间的分析对比

时间/h	第 1 次			第 3 次			第 6 次		
	纯度/%	水分/ 10^{-6}	醇含量/%	纯度/%	水分/ 10^{-6}	醇含量/%	纯度/%	水分/ 10^{-6}	醇含量/%
2	99.85	62	0.051	99.90	54	0.06	99.79	138	0.100
4	99.88	60	0.020	99.91	52	0.05	99.88	136	0.090
6	99.91	54	0	99.90	50	0.03	99.88	122	0.070
8	—	—	—	99.92	50	0	99.90	130	0.060
10	—	—	—	—	—	—	99.86	125	0.059

表 4 含醇四氢呋喃吸附-精馏提纯前后分析对比

序号	脱醇前			脱醇后			精馏后		
	质量分数/%	水分/ 10^{-6}	醇质量分数/%	质量分数/%	水分/ 10^{-6}	醇质量分数/%	质量分数/%	水分/ 10^{-6}	醇质量分数/%
1	99.18	48	0.66	99.91	54	0	99.99	56	0
2	99.03	58	0.79	99.92	50	0	99.99	48	0
3	99.03	58	0.79	99.92	50	0.026	99.99	52	0
4	99.78	138	0.82	99.86	125	0.059	99.97	52	0.02
5	98.93	62	0.72	99.12	56	0.080	99.93	50	0.04
6	99.12	57	0.76	99.23	53	0.080	99.90	48	0.05

2.3 经济效益

2020 年 5 月四氢呋喃精馏提纯装置投入使用,截至 11 月底,共循环脱醇精馏四氢呋喃 150 余吨,生产催化剂 60 余吨,全年节省四氢呋喃采购量 70 t,节省溶剂费用 $2.5 \times 70 = 175$ 万元,节省尾液处理费用 $0.74 \times 70 = 51.8$ 万元;合计 226.8 万元。

运行成本含蒸汽、仪表风、再生氮气等,合计

18 万元。

设备改造投资费用含精馏塔、分子筛、施工等,合计 45 万元。

3 结论

(1) 通过改性 5A 分子筛吸附+间歇精馏提纯的工艺可有效将含醇四氢呋喃进行提纯回用,质量分

数最高可达 99.99%。

(2)改进后的含醇四氢呋喃精馏装置具有操作简单、灵活多用、运行成本低、投资费用少、投资回报率高等特点。

参考文献

- [1] 孟伟娟,张欣,李洪泊,等.NT-1 和 BCH 催化剂在乙烯淤浆聚合中的催化性能[J].化工进展,2011,30(6):1237-1240.
- [2] 黄廷杰.由氯化镁/乙醇载体制备球形聚乙烯催化剂[J].石油化工,2017,46(5):558-563.
- [3] 朱顺,薛景天,陈帝,等.淤浆法高密度聚乙烯生产工艺及催化剂研究[J].中国石油和化工标准与质量,2019,39(15):227-228.
- [4] 张敏锋,李东义,周欣,等.SEL 催化剂在淤浆法聚乙烯装置中的应用[J].石化技术与应用,2019,37(3):180-183.
- [5] 高克京,义建军,袁苑,等.淤浆法双峰聚乙烯工艺及催化剂的研究进展[J].高分子通报,2012,(4):49-54.
- [6] 高金龙,邢照亮,张翀,等.新型改性 Ziegler-Natta 催化剂的制备及用于乙烯淤浆聚合[J].合成树脂及塑料,2019,36(3):8-11,7.
- [7] 孟光敏,杨启山.线型低密度聚乙烯浆液催化剂的对比评价[J].合成树脂及塑料,2018,35(2):44-48.
- [8] 金玉龙,赵柠,程瑞华,等.双金属中心双峰聚乙烯催化剂研究进展[J].化工学报,2017,68(2):485-495.
- [9] 余世炯,肖明威,叶晓峰.双峰聚乙烯淤浆进料催化剂研究[J].工程塑料应用,2015;43(11),99-103.
- [10] 蔡祥军,余世炯,肖明威,等.SLC-B 双峰分布 PE 催化剂活性均衡性的研究[J].合成树脂及塑料,2009,26(6):6-10.
- [11] 陈铭,肖明威,郭晓军,等.国产 SLC-B(L) 催化剂在双峰聚乙烯管材料工业生产中的应用[J].石油化工,2009;38(1):58-63.
- [12] 庄新民.萃取精馏法提纯四氢呋喃的工艺及模拟研究[J].化学工程与装备,2018,(8):35-37.
- [13] 王金桃,聂声波,胡首碧,等.萃取精馏分离四氢呋喃-乙醇共沸物的过程模拟研究[J].化工技术与开发,2018,47(8):42-44.
- [14] 王英龙,张青,马羽红,等.乙二醇萃取精馏分离乙醇-四氢呋喃的最优工艺[J].化学与生物工程,2015,32(4):62-70.
- [15] 李小平,赵永滕,等.混合萃取剂萃取精馏分离四氢呋喃-乙醇-水二元共沸物[J].山东化工,2020,49(12):34-38.
- [16] 刘伟明,程庆来,刘丽波,等.萃取精馏分离四氢呋喃-乙醇共沸物系[J].天津化工,2009,23(3):18-21.
- [17] 林毅,曹晓艳,顾正桂,等.从四氢呋喃、乙醇和水混合液中提取四氢呋喃和乙醇的研究[J].化工时刊,2018,32(5):1-5.
- [18] 桂绍庸,张光旭,杨云峰,等.从工业废液中回收四氢呋喃及正丁醇的工艺研究[J].现代化工,2015,35(11):163-167.
- [19] 李文秀,张羽,曹颖,等.离子液体用于四氢呋喃-乙醇-水三元共沸物系分离的研究[J].化工学报,2020,(4):1676-1682.
- [20] 纪智玲,王志恒,李文秀,等.四氢呋喃-乙醇变压精馏分离[J].化学工程,2014,42(10):20-24.
- [21] 何志成,姜涛,林善良,等.从四氢呋喃、乙醇、甲醇、水四元混合物系中分离四氢呋喃的研究[J].沈阳化工学院学报,1998,(2):113-113.
- [22] 侯素稳.四氢呋喃的三塔精馏[J].聚酯工业,2015,28(1):45-47.■

科莱恩向全球硝酸生产商免费提供一氧化二氮减排催化剂

科莱恩开发了 EnviCat N₂O-S 催化剂,经验证可去除硝酸生产过程中的副产品一氧化二氮(去除率 95%)。科莱恩正计划向 10 家不具备一氧化二氮废气处理措施的硝酸生产商免费提供 EnviCat N₂O-S。通过此举,科莱恩希望每年帮助硝酸企业减排相当于数百万吨二氧化碳的温室气体。

全球在运营的约 500 家硝酸工厂中,超过半数工厂没有一氧化二氮的减排措施,它们大部分位于没有适用的排放控制法规的地区。

科莱恩首席运营官薄涵(Hans Bohnen)表示:“可持续发展不再是企业的未来规划,它已经成为我们工作的核心,因此科莱恩制定了全新的、远大的科学减排目标。我很自豪地宣布:我们承诺进行大量投入,以帮助全球的硝酸生产商消除一氧化二氮废气排放。这不仅有利于保护气候,也有助于硝酸生产商最大程度地减少碳足迹并在可持续发展进程中取得进展。”

科莱恩高级副总裁兼催化剂业务总经理司徒浩(Stefan Heuser)表示:“我们的目标是环保作出重要贡献。尽管

一氧化二氮对气候危害极大,但我们的催化剂很容易将其去除。我们相信,这些硝酸生产商通过使用免费提供的催化剂且无需承担义务,一旦从中获益,他们很可能愿意做出改变。”

全球每年硝酸产量超过 6 000 万 t,主要用于化肥生产。硝酸在生产过程中会排放对气候极其有害的一氧化二氮。这种温室气体在大气中存留的时间高达 114 年,对全球气候变暖的影响约为二氧化碳的 300 倍。每年因生产硝酸及其衍生物己二酸而产生的一氧化二氮对气候的影响相当于约 1 亿 t 二氧化碳。

科莱恩的 EnviCat N₂O-S 催化剂可将硝酸生产过程中产生的高达 95%的一氧化二氮转化为无害的氧气和氮气。该催化剂不仅有利于气候保护,还可通过提高氨氧化过程的效率,轻度提升硝酸产量。作为一种直接替代方案,该催化剂装填简便,几乎不需要作任何工程调整。

科莱恩的 EnviCat N₂O 排放控制催化剂已经被全球超过 45 家硝酸生产厂所采用,总计每年减少的一氧化二氮排放量相当于 2 000 多万 t 二氧化碳。(何玮)