

C₄ 烃类含氧化合物脱除工艺研究进展

刘坤¹, 李天文¹, 任万忠¹, 张天来²

(1. 烟台大学化学化工学院, 山东烟台 264005;

2. 成都天蓝化工科技有限公司, 四川成都 610041)

摘要:综述了现行 C₄ 烃类化合物中含氧化合物脱除的工艺方法——精馏法和吸附法, 对不同脱除工艺的工业应用状况进行了分析比较, 提出吸附分离工艺是一个重要的发展方向。

关键词: C₄; 含氧化合物; 甲醇; 二甲醚; 脱除工艺

中图分类号: TQ028.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)10-0017-03

Progress in the process for removal of oxygenates from C₄ mixtures

LIU Kun¹, LI Tian-wen¹, REN Wan-zhong¹, ZHANG Tian-lai²

(1. Chemistry & Chemical Engineering College, Yantai University, Yantai 264005, China;

2. Chengdu Tianlan Chemical Co. Ltd., Chengdu 610041, China)

Abstract: The processes currently used for the removal of oxygenates from C₄ mixtures such as distillation method and adsorption method, are reviewed in this paper. The application status of the different processes is analyzed. The key development trend of adsorption process is proposed in the end.

Key words: C₄; oxygenate; methanol; dimethyl ether; removal process

C₄ 烃主要来源于烃类裂解和炼厂催化裂化, 是继乙烯、丙烯之后的又一重要的石化原料, C₄ 烃的利用主要是指丁二烯、丁烷和丁烯(正丁烯、异丁烯)的利用。混合 C₄ 烃除被用作民用燃料以外, 越来越多地用作合成橡胶、烷基化汽油、甲基叔丁基醚(MTBE)、甲乙酮、叔丁醇等产品的重要化工原料。异丁烯是 C₄ 烃中含量最高、最有利用价值的组分, 异丁烯与甲醇反应合成甲基叔丁基醚, 是人们普遍采用的分离异丁烯和 1-丁烯、综合利用 C₄ 的方法。目前国内约有超过 40% 的混合 C₄ 用于合成甲基叔丁基醚(MTBE)^[1], 醚化后的尾气主要为 1-丁烯。高纯度的 1-丁烯除了异构生成异丁烯循环生成 MTBE 外, 在弹性体聚合物合成领域占有越来越重要得地位。

醚化反应后的尾气中未反应的甲醇(ME)和副反应产生的二甲醚(DME)等小分子含氧化合物的脱除是制约其综合利用的关键因素, 因为此类小分子含氧化合物的存在, 极易造成异构化催化剂的中毒失活。目前混合 C₄ 烃中含氧化合物的脱除工艺多以精馏方法为主, 但此种方法存在物料循环量大、设备体积庞大、能耗高、分离精度难以控制等缺陷。另外, 随着我国煤化工产业的大力发展, 以甲醇为基本原料的制烯烃(MTO)、制芳烃(MTA)以及合成油

(MTG)许多大项目普遍建成, 如何在这些工艺技术中采用高效的含氧化合物分离技术也是当务之急, 因而探索其他更为高效的 C₄ 烃类含氧混合物的脱除方法是目前此领域的一个技术热点。

1 精馏工艺

精馏工艺由于流程简单、操作方便等原因而被较为广泛地使用, 根据脱除精度的要求, 精馏工艺又可分为以下几种。

1.1 普通精馏及精密精馏

普通精馏方法使用较早, 应用也较为广泛, 其过程为: 在 MTBE 合成工艺中, 混合 C₄ 与甲醇按一定摩尔比例通过强酸性阳离子交换树脂催化剂床层, 其中异丁烯与甲醇发生反应生成 MTBE, 物料进一步通过催化蒸馏塔, 塔釜得到质量分数为 98% 的 MTBE, 尾气由塔顶进入水洗塔脱(萃取塔)除去 C₄ 中未反应的甲醇, 水洗后 C₄ 用普通精馏方法精制 1-丁烯, 1 个塔脱除轻组分, 另 1 个塔脱除重组分。该工艺流程简单, 易操作, 可将塔顶 1-丁烯质量分数提高至 99.6%。

若要继续提高 1-丁烯纯度, 则需使用理论板数约为 200 块的超级精密精馏。抚顺石化公司石油二厂使用精密精馏工艺脱二甲醚^[2], 通过对操作条件

收稿日期: 2011-08-03

作者简介: 刘坤(1982-), 男, 硕士生; 李天文(1959-), 男, 博士, 教授, 主要研究碳一化学品及衍生物生产工艺的开发与优化、碳一化学催化剂的工业应用, 通讯联系人, 13505355865, ltwgxp@163.com。

及进料等因素的实验研究得出,在进料量为 8.1 t/h、塔顶温度 54℃、塔底温度 59℃、塔顶压力 0.66 MPa 的操作条件下,可将 C₄ 中二甲醚质量分数由 0.01% ~ 0.16% 降至 0.004% 以下,二甲醚脱除率达到 96.85%, C₄ 收率为 97.6%。同时发现,进料中 C₃ 含量变化易引起塔顶压力的波动,造成脱除效果的降低及减少 C₄ 的回收率。

精密精馏虽能将醚化反应后的 C₄ 中含氧化合物的含量降至一定水平,但脱除效果不稳定,波动较大,且精馏塔塔板数过多造成设备投资高,重组分甲醇、二甲醚等含量低、轻组分含量高、分离要求高等因素引起回流比大,能量消耗过高,且 C₄ 收率低,损失较大。

1.2 萃取精馏

为降低能耗,减少设备投资,烟台大学研究开发出萃取精馏工艺分离提纯 1-丁烯^[3]。该工艺为,醚化反应后 C₄ 进入以 *N*-甲酰吗啉、甲乙酮、乙腈等为萃取剂的萃取精馏塔,含氧化合物、正丁烯随溶剂由塔底进入汽提塔,丁烯由汽提塔塔顶采出,溶剂由塔底采出,循环至萃取精馏塔。由于甲醇、二甲醚沸点介于丁烯与萃取剂之间,且含量低,因而在实际生产中,需在汽提塔中上部定期排放聚集的甲醇、二甲醚。该工艺较精密精馏方式在能耗方面有一定降低,但频繁的排放累积甲醇、二甲醚易造成生产操作的不稳定,产品纯度受到影响,而且由于萃取剂的存在,易使微量的新杂质进入塔顶丁烯中。

为解决上述问题,烟台大学在上述工艺基础上与中国石油兰州炼油化工总厂联合开发出以甲乙酮(MEK)作溶剂,吸收-蒸馏脱除丁烯水合尾气中含氧化合物的工艺^[4]。该工艺过程中,尾气中的混合 C₄ 为气相,由塔顶采出,含氧化合物被溶剂吸收,以液相状态由塔底采出。经过试验研究发现,吸收-蒸馏塔理论塔板数为 10 ~ 15 块,在操作条件为塔顶温度 55 ~ 60℃,进料温度 60 ~ 70℃,塔顶压力 0.5 ~ 0.6 MPa,溶剂比 0.5 ~ 2.0 时,可将丁烯水合尾气中的含氧化合物的质量分数降至 0.01% ~ 0.0001%,甚至更低水平。该工艺较之精密精馏,脱除精度较高,能耗较低,运行较稳定。但是由于溶剂的存在及回收仍然需要大量能耗,而且溶剂本身又可能作为新的微量的杂质污染 C₄ 混合气。

1.3 其他精馏方法

由于渗透汽化(Pervaporation,简称 PV,又称渗透蒸发)在塔板数多、回流比大的场合的应用优势,同时由于对高性能渗透膜的研究的深入,精馏-渗

透汽化工艺也逐步应用于脱除 MTBE 尾气中的甲醇。美国 Air Product 公司较早地将这一技术运用到 MTBE-C₄-甲醇分离过程,研究计算发现,渗透汽化装置的链接位置不同,被分离的混合物组成不同,分离效果也不同。计算结果表明,将渗透汽化装置连接于精馏段来分离 MTBE/甲醇/C₄ 混合物,塔顶能得到合格的 C₄,塔底能得到合格的 MTBE,同时省去了水洗过程。精馏-渗透汽化工艺无溶剂的引入,能耗低,较之萃取精馏工艺具有环保优势。但由于对甲醇、二甲醚等既有高选择性又有高通量的膜材料很少,限制了该工艺的工业推广。随着处理量的增加,所需渗透膜的面积迅速增加,造成投资费用反而高于精馏工艺,且渗透膜的再生周期等问题也造成操作费用的增加。

2 吸附分离工艺

尽管对精馏工艺的开发研究比较成熟,但其高投资、高能耗仍然是其在应用中的重大缺陷,研究人员也不断开发新工艺以替代精馏工艺。吸附工艺以其低温、低压、易操作等优点在各脱除工艺中发展迅速,同时程控阀及自动化的发展、高性能吸附剂的研制加速了吸附工艺的研究进程。吸附工艺的研究重点为液相吸附及其吸附剂。

2.1 液相吸附

美国环球油品公司(UOP)较早用液相吸附法对 C₄ 中的甲醇、二甲醚进行分离研究,并在 20 世纪 80 年代提出使用 2 塔流程的液相吸工艺,从醚化反应后的混合 C₄ 中分离甲醇、二甲醚等含氧化合物。该工艺^[5]采用 2 塔工艺,一塔吸附另一塔再生,以保证整个脱除过程的连续性。采用 13X 分子筛与硅胶为吸附剂对 C₄ 进行精制,通过吸附条件、再生条件及吸附剂装填方式的研究,发现使用固定床吸附塔,且硅胶装填于吸附塔进口、分子筛装填于同一塔的出口处,在 50℃、MTBE 合成系统压力的条件下,可同时进料物流中的甲醇质量分数降低至 0.001% 以下,二甲醚质量分数降低至 0.001% 以下。同时,使用液相正丁烷在 80 ~ 115℃ 温度下对饱和吸附床进行冲洗再生,再生效果明显。混合有甲醇、二甲醚的正丁烷进入精馏塔以回收正丁烷。Rossini 等^[6]通过对不同温度下不同介质对吸附剂再生效果进行比较研究,证实,100 ~ 200℃ 的氮气、氦气、蒸汽、烟道气等均可作为再生剂使用,且再生后吸附剂的吸附能力仍然大于 12%。

为进一步简化操作、回收能量,Nagji 等^[7]将

2塔工艺改为3塔工艺,将第一塔中再生之后用于降温的溶剂直接注入吸附完成、等待升温再生的第二塔,第三塔此时正常吸附。该工艺回收部分用于再生的热量,同时一步完成了第一塔的溶剂排放、第二塔的原料置换及灌注。3塔流程相对2塔流程,既节省回收了能量,又有利于简化操作、提高C₄收率。

液相吸附脱除工艺在不引进新杂质、相对稳定的操作条件下能够将甲醇、二甲醚等脱除至极低含量,其经济性与可操作性具有一定优势。

2.2 吸附剂研究

吸附剂是吸附工艺的核心,吸附工艺的研究重点也在吸附剂。高吸附容量、易再生的吸附剂是该工艺在工业应用推广中的关键所在。目前研究最多、应用最广的是分子筛吸附剂。通过对液体C₄中甲醇在分子筛上吸附参数进行研究,发现30~60℃、质量分数为0~5%的甲醇在NJ-1A分子筛吸附剂上的吸附等温线与Langmuir方程近似,计算结果与实验数据吻合度较高。

Nagji等^[8]研究发现,X型或Y型沸石分子筛在吸附温度0~60℃、压力0.134~1.075 MPa的条件下,可将C₃~C₅的烯烃中质量分数为0.005%~0.3%的二甲醚脱除。杨春育等^[9]通过对4A分子筛吸附丙烯中的微量甲醇进行研究证实,在重量空速为2.0~8.0 h⁻¹,温度压力均为生产装置操作条件时,可将物料中甲醇质量分数降至0.0002%以下,且吸附剂在0.3 MPa下,使用200℃的甲烷再生4 h后,仍具有较高的吸附活性。

肖永厚等^[10]通过使用碱金属的卤化物或硫化物对Y型、4A、5A、ZSM-5等分子筛进行改性试验发现,使用质量分数为7%~15%的氯化钙对Na-Y型分子筛改性后的吸附效果最佳,该复合吸附剂在0~80℃、0~6 MPa的压力下,可将烃类物流中含氧化合物质量分数降至0.00005%以下,该吸附剂在大于200℃的温度下再生。另外,Dolan等^[11]使用钠掺杂的Y型分子筛和活性氧化铝作为复合吸附剂对甲醇进行吸附,也得到较好吸附效果。

由于硅胶对甲醇具有相对较高的吸附量的特点,硅胶被用作甲醇吸附剂用于混合C₄的净化。Rossini等^[6]研究发现,比表面积大于400 m²/g的硅胶,在0~150℃、0.1~2.0 MPa吸附条件下,对含氧化合物的吸附量可达到14%~15%,吸附塔出口处

的甲醇、二甲醚质量分数均小于0.001%。

3 结语

随着全球化工产业的复苏,我国MTBE需求量在一段时期内仍将稳步增长,同时随着丙烷、丁烷脱氢制烯烃技术的大力推广,C₄资源量会更加丰富,对C₄混合物中的含氧化合物的待处理量也会不断增加,处理技术水平的要求也将相应提高,特别是要求其中甲醇、二甲醚等含氧化合物的质量分数越来越低,以保障下游产品加工所用催化剂的效能和使用寿命。现行精馏工艺虽然也能部分达到处理要求,但存在能耗高、产品质量不稳定等缺陷。精馏-渗透汽化法因具有洁净、低能耗的特点,未来具有一定发展潜力,但大通量、长寿命、低价格的膜材料研制进度的缓慢限制了其工业应用。液相吸附法随着高活性、高吸附量、长寿命的吸附剂的研制成功,在未来工业应用中显示出强大竞争力,值得进一步加快研究开发。

参考文献

- [1] 高玉生,刘立群.甲基叔丁基醚市场分析[J].化学工业,2010,28(7):23-25.
- [2] 乔本福.MTBE抽余液脱二甲醚工序运行情况[J].炼油设计,1995,25(2):23-25.
- [3] 王文华,任万忠,许文友,等.用甲乙酮系列混合溶剂分离丁烷丁烯的方法:中国,1358697[P].2002-07-17.
- [4] 王凌,任万忠,张耀亭,等.液态烃类吸收-蒸馏脱杂质方法:中国,1847202[P].2006-10-18.
- [5] Trubac R E. Oxygenate removal in MTBE production;US,4814517[P].1989-03-21.
- [6] Rossini S, Piccoli V. Process for removal oxygenated contaminants from hydrocarbon streams;US,6111162A[P].2000-08-29.
- [7] Nagji M M, Olaf N. Liquid phase adsorption process;EP,268258A3[P].1987-11-17.
- [8] Nagji M M, Corvini G. Process for the removal of dimethyl ether contained as an impurity in liquid olefinic C₃₋₅ feeds; EP, 0229994B1[P].1989-03-05.
- [9] 杨春育,晁建平,黄海蓉,等.液体碳四中甲醇在分子筛上吸附参数的研究[J].石油化工,2001,30(9):695-698.
- [10] 肖永厚,谢在库,王仰东,等.吸附净化烃类物流的方法:中国,101885656A[P].2010-11-17.
- [11] Dolan W, Speronello B, Maglio A, et al. Lower reactivity adsorption and higher oxygenate capacity for removal of oxygenates from olefin streams;US,2011/0079145A1[P].2011-04-07. ■