

苯乙烯抽提回收技术发展及应用

沈家龙

(广东信怡工程咨询有限公司, 广东 广州 510130)

摘要:重点分析了苯乙烯抽提回收技术发展的背景和现状,并对该技术在国内外的应用情况进行了介绍。该技术在我国的推广应用对满足市场对苯乙烯需求、苯乙烯生产技术多元化和资源综合利用具有重要的意义。

关键词:苯乙烯;裂解汽油;抽提;发展

中图分类号:TQ209

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)11-0037-03

Development and application of styrene extractive recovering technology

SHEN Jia-long

(Guangdong Xinyi Consulting Co., Ltd., Guangzhou 510130, China)

Abstract: The background and progress in technology for extractive recovering styrene from pyrolytic gasoline are analyzed concretely, and the application of recovering styrene by extractive distillation is introduced. The development and application of styrene extractive recovering technology in China will greatly promote the market, technology and comprehensive resource utilization requirements of styrene.

Key words: styrene; prolytic gasoline; extraction; development

苯乙烯(SM)是一种重要的基本有机化工原料,主要用于生产聚苯乙烯树脂(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)树脂、离子交换树脂、不饱和聚酯以及苯乙烯系热塑性弹性体SBS等。由于下游需求增长迅速,长期以来我国苯乙烯产量严重供不应求,产品大量依靠进口。2009年我国苯乙烯表观消费量达643.8万t,进口量高达363.8万t^[1]。目前,世界上苯乙烯的生产方法主要有乙苯脱氢法、环氧丙烷-苯乙烯(PO/SM)联产法(共氧化法)、热解汽油抽提蒸馏回收法、乙烷制取苯乙烯新法、丁二烯合成法以及甲苯甲醇合成法等^[2]。从满足市场对苯乙烯需求、苯乙烯生产技术多元化和资源综合利用角度出发,有必要对裂解汽油抽提回收苯乙烯技术给予足够的重视。

1 技术发展背景

随着我国乙烯工业生产的发展,副产裂解汽油也会随之增加。裂解汽油是乙烯工业的重要副产品,产量是乙烯生产能力的50%~80%。裂解汽油含4%~6%的苯乙烯(质量分数),一套80万t/a乙烯装置约联产50万t/a裂解汽油,其中有2万~4万t/a苯乙烯。预计到2015年,全国乙烯产能达到2100万~2300万t/a,裂解汽油副产品的产量逐渐形成规模优势,对裂解汽油副产品的综合利用

也提出了更加精细化、特质化的要求。在传统的裂解汽油加工过程中,通过全馏分加氢使苯乙烯转变成乙苯,不饱和的非芳烃化合物转变成相应的烯烃及烷烃。尽管这种方法可减少胶质的形成,但这是在高成本下进行的,而且失去了极好的回收苯乙烯的机会,目前已经能有能从裂解汽油的C₈馏分中不经加氢而将苯乙烯抽提出来的方法。

目前,裂解汽油装置经常被催化剂结垢和大量的氢耗所困扰,特别是苯乙烯易在汽油中形成胶质,因此在被送到燃料池前必须先饱和。研究计算表明,若在加氢前进行苯乙烯抽提回收,乙烯裂解汽油加氢装置因不再需要对苯乙烯加氢,加氢的氢耗量可减少约54%(以加氢C₆₋₈计算),裂解汽油加氢催化剂的装填量可相应减少15%以上;同时还消除了苯乙烯加氢造成的结焦问题,裂解汽油加氢催化剂的寿命估计可延长1倍左右,即加氢催化剂的消耗量可降低50%以上;裂解汽油加氢装置C₉分离塔将改成C₈₋₉分离塔,其能耗比现有流程减少18%以上。由于C₈馏分中苯乙烯的量减少,因此下游的芳烃抽提装置及其二甲苯精制塔能耗可分别减少7%和35%;可减少下游芳烃抽提装置产品混二甲苯中乙苯的含量,使之可达到异构化等级标准;可提高混二甲苯的等级和产品价格,也可直接成为对二甲苯装置的原料。

可见,在加氢之前,从乙烯裂解汽油中抽提回收

收稿日期:2010-07-07

作者简介:沈家龙(1980-),硕士,注册咨询工程师,化工工程师,主要从事石油化工领域产业规划、可行性研究等工程咨询工作,020-81217992, gzshenjialong@163.com。

苯乙烯,则会产生可观的经济效益。不仅可从每套装置廉价地获取 2 万~4 万 t/a 的苯乙烯,而且可以大幅度减轻装置的加氢负荷,降低氢耗量等。 C_8 芳烃因不含乙苯,作为异构化原料的使用价值也相应提高。

2 技术发展现状

2.1 技术特点

裂解汽油中得到的 C_8 , 馏分是一种复杂的烃类混合物,组分沸点十分接近,苯乙烯和邻二甲苯的沸点仅相差 0.8℃,和苯乙炔相差 2.7℃,用普通蒸馏法需 1 000 块理论塔板的蒸馏塔才能分离出苯乙炔^[3]。此外,苯乙烯还是一种活性组分,在室温下就有聚合趋向,接近沸点(145.2℃)时则难以控制其聚合。由此可见,苯乙烯存在于热裂解油的不饱和和汽油产品中,但是由于其他大量沸点邻近的组分或同分异构体的存在和本身所具有的高活性,所以在化学分离中用传统分离方法来精制苯乙烯在工业化应用上缺乏可行性,采取萃取蒸馏法回收苯乙烯技术具有其先进性和可操作性。

萃取蒸馏法回收苯乙烯主要解决的技术问题有:不同组分和纯度的乙烯裂解汽油原料预处理、抽提溶剂的选择、苯乙烯阻聚剂的选择、苯乙烯产品脱色精制技术、苯乙炔加氢技术。德国 Krupp Uhde 公司认为,*N*-甲酰基吗啉很适宜用作回收苯乙烯的溶剂。同时为防止苯乙烯的聚合,需在粗裂解汽油中加入阻聚剂 2-叔丁基-4,6-二硝基苯酚(DNBP)。由于苯乙炔不能在萃取蒸馏中除去,必须在萃取前进行选择加氢,并采用一种贵金属钯催化剂^[4]。

2.2 主要工艺技术

HFM 国际公司的李福民等^[5-6]分别在美国、中国申请了用萃取蒸馏法从裂解汽油中回收苯乙烯的专利,其中介绍了一种用环丁砜(四氢噻吩砜)和水的混合萃取溶剂,由含至少一种取代不饱和芳烃和至少一种沸点相近的芳烃和非芳烃的裂解汽油混合物分离苯乙烯的萃取蒸馏方法。

日本 Toray 公司早在 20 世纪 70 年代就开发了苯乙烯抽提回收工艺技术。其开发的 Stex 法采用萃取蒸馏分离出质量分数大于 99.7% 的苯乙烯,同时得到对二甲苯,并降低裂解汽油的负荷,生产成本仅为乙苯脱氢法的一半^[7]。但当时由于受到精馏技术和工艺控制技术限制,Toray 公司无法实现工业化生产。

荷兰 DSM 公司于 20 世纪 80 年代末从 Toray 公

司购买此技术并申请专利后,进一步研发了新型的用于减少结垢的聚合物抑制剂及苯乙烯精制方法,并于 1996 年通过 SABIC 欧洲石化公司 SABTEC 公司实现工业化生产,拥有全球第 1 套裂解汽油苯乙烯萃取工业化生产装置,此装置在荷兰格林,装置规模为年产 2.7 万 t 苯乙烯,质量分数高达 99.9%,2003 年申请了欧洲专利,其专利技术的注册商标为 STAR-TEC。

美国 Glitsch Technology 公司(GTC)开发的 GT-Styrene 工艺使用了一种高沸点溶剂,以提高二甲苯对苯乙烯的相对挥发度^[6]。美国 GTC 在 2003 年 3 月巴黎举行的欧洲炼制石化会议上曾详细介绍了该公司开发的 GT-Styrene 回收技术;中国石化扬子石化股份公司研究院李涛也对该技术进行了详细评述^[8]。

中国石化石油科学研究院对苯乙烯抽提回收工艺技术研究了 10 多年,近来取得了重大突破^[9-11],其苯乙烯抽提回收技术称为 STED 技术。据介绍,STED 技术在工艺条件和苯乙烯回收率和溶剂再生等方面优于 GT-Styrene 技术,达到转让工艺包要求,粗苯乙烯的精制脱色试验也取得了突破,产品收率、产品纯度指标理想,过程中苯乙烯自聚影响、长周期运行等问题得到综合的解决,连续性循环试验装置运转稳定,装置模拟数据与试验数据吻合,已具备工业化条件,其技术优点主要有:选用的溶剂是一种较新型的溶剂,且成本较低,抽提过程产品回收率高,产品纯度也高;溶剂与低聚物相溶性好,可在溶剂再生时分离低聚物,不需要专门的低聚物处理系统;抽提塔、回收塔釜温度低,苯乙烯聚合倾向小,阻聚问题容易解决,阻聚成本也低;抽提塔、回收塔真空度低,塔顶后冷却可不用冷冻水,可节省大量电耗;不需专有设备。不足之处主要有:尚未实现工业化,在山东的中试装置正准备改为工业装置;溶剂的密度和沸点偏低,增加携带的机率;溶剂回收时蒸汽耗量大;脱色精制技术为酸、碱精制类型,会产生一定的污水;没有配套的苯乙炔加氢系统;塔设备尺寸偏大,投资增大。

目前,裂解汽油苯乙烯抽提回收技术主要是以荷兰 DSM 公司 STAR-TEC 的抽提工艺、美国 GTC 的 GT-Styrene 工艺与中国石化石油科学研究院 STED 的工艺技术这三大工艺生产技术为代表,其技术异同点如表 1 所示。

表1 三大公司苯乙烯抽提回收技术比较

	荷兰 DSM 公司 STAR-TEC 工艺	美国 GTC GT-Styrene 工艺	中国石化石油 科学研究院 STED 工艺
选择加氢	√	√	×
萃取精馏	√	√	√
苯乙烯汽提	√	√	√
溶剂循环	√	√	√
小部分溶剂 回收/再生	√	√	√
苯乙烯脱色			
试剂脱色	×	√	×
酸碱洗涤脱色	√	×	√
二甲苯洗涤	√	×	×

2.3 工艺流程

苯乙烯抽提回收技术典型工艺流程见图1,主要包括4部分:①预处理单元。将进料中比 C_8 重的和比 C_8 轻的组分从 C_8 中分离出来。一般包括富甲苯的 C_7 组分分馏塔和重组分分馏塔2个分馏塔。剩下的 C_8 组分中包括苯乙烯、二甲苯、乙苯和微量的苯乙炔。其中苯乙烯的质量分数为40%~50%。②苯乙炔加氢。选择性苯乙炔加氢,主要是由1座苯乙炔选择性加氢反应器及其配套设备组成。③抽提单元。包括抽提塔、溶剂回收塔及溶剂再生塔。应用专有溶剂,有选择性地从 C_{8-9} 以上组分中萃取苯乙烯。④精制单元。主要是脱色和精制提纯得到高纯苯乙烯单体。

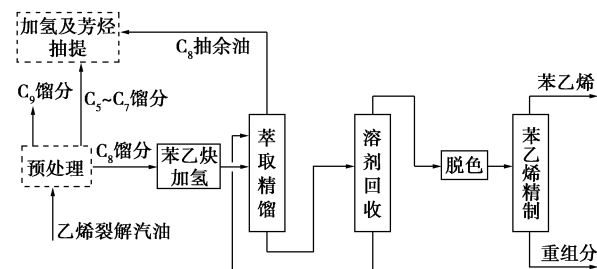


图1 苯乙烯抽提回收工艺流程

3 工艺技术应用

研究表明,裂解汽油抽提回收苯乙烯,其经济规模为2万 t/a 以上。也即总裂解汽油的量要大于50万 t/a ,相对于乙烯装置而言,为70万~80万 t/a 乙烯。在2000年以前,我国单套乙烯装置的规模皆没有达到70万 t/a 以上,因此,抽提裂解汽油中苯乙烯是非经济规模,发展时机不成熟。目前,乙烯装置

规模一般达80万 t/a ,且苯乙烯为国内短缺石化产品,具有较好的经济效益,因此苯乙烯抽提回收工艺已经引起越来越多厂家的重视。

目前,裂解汽油萃取蒸馏回收法生产苯乙烯仅有美国GTC的GT-Styrene工艺和荷兰DSM公司STAR-TEC工艺实现工业化生产,我国中国石化石油科学研究院自主开发的苯乙烯抽提蒸馏专利技术(STED)已具备工业化条件。据报道,SABIC欧洲石化分公司(荷兰格林)采用荷兰DSM公司技术生产2.7万 t/a 苯乙烯,装置于1996年投入运行;兰州汇丰石化公司采用美国GTC公司技术生产2.5万 t/a 苯乙烯,装置于2009年2月成功投产。我国兰州汇丰石化公司投资建设的我国第1套从裂解汽油中抽提回收聚合级苯乙烯的大型生产装置(生产规模为2.5万 t/a 苯乙烯)已建成,该装置抽提技术即为引进美国GTC公司的GT-Styrene工艺,预分馏系统则由诚达公司设计制造承建,预分馏塔塔径3200/3400mm,塔内填料总高27m,该系统于2009年2月投产开车成功,生产出达到聚合级纯度的苯乙烯产品。中国石化燕山石化公司与GTC技术公司签署合同,GTC将向燕山石化公司新建的苯乙烯装置提供GT-Styrene工艺技术,新装置将生产2.7万 t/a 苯乙烯^[12],2009年4月北京市环境保护局公示了该项目受理公告。广东新华粤石化股份有限公司3万 t/a 裂解汽油苯乙烯抽提项目被列入《广东省石化产业调整和振兴规划》重点实施项目和《广东省现代产业500强项目》,总投资1.68亿元,建设期2010—2011年。

4 结语

(1) 乙烯裂解汽油加氢前进行苯乙烯抽提回收,不仅可廉价地获得苯乙烯,而且可对裂解汽油加氢及芳烃抽提装置起到很好的节能降耗效果。

(2) 我国已有苯乙烯抽提回收自主知识产权技术STED技术,3万吨级工业化生产装置正在建设中。

(3) 随着乙烯装置规模的大型化和苯乙烯抽提回收技术推广应用,抽提回收国内短缺石化产品苯乙烯,发展时机成熟,能获得良好的投资回报。

参考文献

- [1] 冯惠流,周子填.2009—2010年我国石油和化工有关化工原料供需情况[J].广东石化简讯,2010,66(5):7.

(下转第41页)

乙二醇(EG)、乙二胺、硝酸,均为分析纯。

1.2 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 纳米粉体的制备

称取 0.004 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于稀硝酸中,加入一定量的柠檬酸,磁力搅拌以形成透明溶液;称取 0.004 mol $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶入其中,60℃ 搅拌 1 h 后,用乙二胺调节 $\text{pH}=7\sim 8$,加入一定量的乙二醇,在 80℃ 搅拌 2 h 后形成了红棕色的透明湿凝胶。在凝胶的形成过程中没有任何沉淀产生,柠檬酸与金属离子的摩尔比为 3:1,柠檬酸和乙二醇的摩尔比为 1:2。在 140℃ 下对溶胶进行干燥得到固体前驱体后,将该前驱体在 700℃ 下煅烧即可得到纳米 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 粉体。同时作为对照,运用传统固相反应法制备了 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 粉体^[1]。

1.3 分析与测试

采用日本理学 D/Max 2500 全自动转靶 X 射线衍射仪(XRD)分析催化剂样品的晶相结构;采用北京 Purkinje 公司 Tu-1901 紫外-可见分光光度计测定样品的紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱;采用日本 JEOL 电子公司 JSM-5600LV 扫描电镜(SEM)观察样品显微形貌;采用美国 Micromeritics Instrument 公司 ASAP2020 比表面积及孔隙分析仪分析样品的比表面积(BET)。

1.4 光催化降解亚甲基蓝实验

配制质量浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液 50 mL,加入一定量 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$,于暗室中搅拌 30 min,使固液界面达到吸附平衡(此时测得的吸光度值为起始值)。磁力搅拌使催化剂保持均匀悬浮态,以一个输出功率为 10 W 的氙灯作光源(采用顶式照射方式,光源输出面与液面垂直距离为 15 cm,其间放置滤光片滤掉 $\lambda < 400$ nm 的紫外光)进行反应。光照后每隔 1 h 取样约 5 mL,离心(6 000 r/min)5 min 后取上清液,用 752S 型紫外-可见分光光度计测量

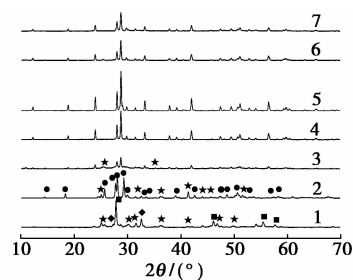
亚甲基蓝在 664 nm 处吸光度,根据式(1)计算降解率:

$$\text{降解率} = (1 - A/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中 A_0 为光照前溶液的初始吸光度; A 为光照时间为 t 时溶液的吸光度。以上实验均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 晶相结构分析



1—PC,350℃,4 h;2—PC,500℃,4 h;3—PC,600℃,4 h;
4—PC,700℃,4 h;5—PC,800℃,4 h;6—SSR,800℃,20 h;
7—PC,700℃,1 h

图1 前驱体凝胶经不同温度煅烧后的 XRD 谱图

为了研究 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 的形成过程,图 1 列出了制得的前驱体在不同温度煅烧 4 h 后得到的催化剂粉末样品及固相法制备催化剂粉末的 XRD 谱图。由图 1 可知, $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 粉末不是直接形成的:350℃ 时,产物以 SrCO_3 、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 混合物的形式存在,此时产物的颜色为黄色;在 500℃ 时,产物主要以 SrBi_2O_4 的形式存在,同时能够检测到 SrCO_3 相;当温度为 600℃, $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 晶相开始形成,但仍有少量杂质;当温度上升为 700℃ 时,便形成了灰白色的单一 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 晶相,没有任何杂质存在。由图 1 可知, $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 各衍射峰对应的 2θ 值与 JCPDS 卡中 81-0516 号正斜方晶型 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 的 2θ 值完全一致,

(上接第 39 页)

- [2] 陈国辉. 中国苯乙烯供需分析及技术进展[J]. 石油规划设计, 2004, 15(6): 9-12.
- [3] 于成烈. 裂解汽油中苯乙烯的抽提回收[J]. 石油化工技术经济, 1992, 8(2): 22-25.
- [4] 王基铭, 袁晴棠. 石油化工技术进展[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002: 156.
- [5] 李福民, 金特赖 J. C. 用萃取蒸馏法由裂解汽油中回收苯乙烯: 中国, 1225081A[P]. 1999-08-04.
- [6] Lee F M, Gentry J C, Wytcherley R W. Recovery of styrene from pyrolysis gasoline by extractive distillation: US, 5849982[P]. 1998-12-15.

- [7] 王杰. 化工百科全书[M]. 第 1 卷. 北京: 化学工业出版社, 1990: 479.
- [8] 李涛. 从裂解汽油中分离回收苯乙烯技术评述[J]. 化工进展, 2004, 23(5): 492-495.
- [9] 田龙胜, 赵明, 唐文成, 等. 从烃类混合物中萃取精馏分离苯乙烯的复合溶剂及方法: 中国, 200710304479. 8[P]. 2007-12-28.
- [10] 陈会, 田龙胜, 蒯雷. 从烃类混合物中萃取精馏分离苯乙烯的溶剂: 中国, 200810225608. 9[P]. 2008-10-31.
- [11] 田龙胜, 赵明, 唐文成. 从烃类混合物中萃取精馏分离苯乙烯的方法: 中国, 200810246518. 8[P]. 2008-12-25.
- [12] 钱伯章. 中国石油和化学工业“十五”报告[M]. 北京: 航空工业出版社, 2006: 117. ■