

# 吸附法脱除丁烯中仲丁醇

王为然<sup>1</sup>, 张文慧<sup>1</sup>, 李 坚<sup>1</sup>, 陈光旭<sup>2</sup>, 徐春明<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石化齐鲁石化分公司研究院, 山东 淄博 255400)

**摘要:** 针对丁烯水合生产仲丁醇过程中, 剩余丁烯含有质量分数为 0.1% ~ 2.0% 的仲丁醇(SBA)而不能满足工业循环的要求, 开发了吸附法脱除仲丁醇的技术。对吸附剂进行了筛选, 结果表明, 所研制的 PUMS-01 吸附剂有很大的吸附容量, 将其应用在兰州炼油化工总厂甲乙酮装置的侧线放大试验中, 能将原料中 SBA 的质量浓度降至 100 mg/L 以下, 再生后的吸附剂吸附性能良好, 且稳定。

**关键词:** 吸附; 吸附剂; PUMS-01; 丁烯; 仲丁醇

中图分类号: TQ221.213

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)09-0054-03

## Removing sec-butanol from butylene by adsorption

WANG Wei-ran<sup>1</sup>, ZHANG Wen-hui<sup>1</sup>, LI Jian<sup>1</sup>, CHEN Guang-xu<sup>2</sup>, XU Chun-ming<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Research Institute of Qilu Petrochemical Corp., SINOPEC, Zibo 255400, China)

**Abstract:** Aiming at the problem that the residual butylene in butanone production unit can not meet the requirement of industrial circulating operation as it contained sec-butanol (SBA, 0.1 wt 0.1% ~ 2.0 wt%), a process for the removal of sec-butanol by adsorption is put forward. PUMS-01 is chosen through the evaluating experiment of adsorbing performance, and applied in the scaling-up experiments of butanone unit which is set at the sidetrack in Lanzhou Refining Company. The results indicate that it can decrease mass concentration of SBA to below 100mg/L, and its adsorptivity after regeneration is good and stable.

**Key words:** adsorption; adsorbent; PUMS-01; butylene; sec-butanol

在丁烯水合生产仲丁醇(SBA)的过程中, 丁烯转化率仅为 7% ~ 10%, 选择性 98% ~ 99%, 剩余大量纯度为 98% ~ 99% 的丁烯<sup>[1]</sup>, 但剩余丁烯中含有 0.1% ~ 2.0% 的 SBA, 不能满足工业循环的要求<sup>[2]</sup>, 只能作为燃料烧掉, 这不仅造成丁烯资源的浪费, 而且严重污染了环境。从丁烯中脱除 SBA 的专用技术, 文献报道很少, 国内至今还没有工业应用的吸附剂产品。中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室和中国石化齐鲁石化分公司研究院共同对丁烯脱除 SBA 进行了研究, 并开发了吸附法脱除 SBA 的技术, 即在萃取装置之前加一个固定床吸附反应器, 使丁烯中的 SBA 质量浓度通过吸附剂脱除至 100 mg/L 以下, 从而可以提高丁烯提浓装置的处理量。这种方法具有工艺简单、投资少、易推广、操作条件缓和、自动化程度高、无腐蚀、无污染等优点。在兰州炼油化工总厂甲乙酮装置的侧线放大试验中对其脱除 SBA 后的再生性能进行测试, 结果表明, 研制开发的 PUMS-01 型吸附剂, 在脱除 SBA 能力、净化度、再生

性能及操作弹性等方面均达到满意结果。

## 1 吸附剂筛选

在液空速为 0.4 h<sup>-1</sup>、常温、0.6 MPa 的条件下, 在实验室考察了 10<sup>#</sup>-1、CD-01、PUMS-01、10X 吸附剂的吸附容量, 最终筛选出吸附容量最大的吸附剂作为试验用吸附剂。

由试验数据得各吸附剂吸附容量为: 吸附剂 CD-01 吸附容量为 17.60%, 10<sup>#</sup>-1 吸附容量为 11.96%, 所研制的新型吸附剂 PUMS-01 吸附容量为 22.07%, 10X 吸附容量为 10.39%。可知 PUMS-01 的吸附容量最大, 故选用 PUMS-01 吸附剂。

在实验室内模拟工业现场工艺, 考察所选吸附剂 PUMS-01 性能, 试验结果表明: PUMS-01 装填量为 500 mL, 在液空速为 0.2 h<sup>-1</sup>、常温、试验压力为 0.6 MPa 条件下, 能将 C<sub>4</sub> 原料中约 0.1% ~ 2.5% 的 SBA 脱除至质量浓度 ≤ 100 mg/L, 具有较好的吸附能力。对穿透后的 PUMS-01 吸附剂进行再生, 再生

收稿日期: 2005-06-09; 修回日期: 2005-07-18

作者简介: 王为然(1980-), 男, 硕士生, 从事气体净化和汽油脱硫方面的研究, 010-89733775, baggiowhp@163.com; 张文慧(1960-), 男, 副教授, 主要从事反应工程方面的研究, 010-89733085。

后的吸附剂仍保持新鲜吸附剂的形状,不粉化,外观呈白色、较坚硬,不含水。吸附剂再生后进行吸附试验,运转了 70 h, SBA 出口质量浓度仍然小于 100 mg/L。表明再生后的 PUMS-01 仍具有较强的吸附能力。

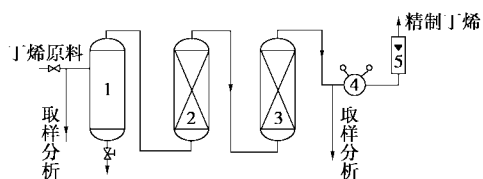
## 2 工业侧线试验部分

反应前后物料组成采用液相色谱(惠普公司 HP4890 色谱仪)分析,数据处理采用惠普公司色谱法。

### 2.1 试验装置及流程

来自甲乙酮装置剩余的丁烯原料,首先进入水分离器,除去丁烯中的游离水,然后进入吸附塔,脱除丁烯中 SBA,出口丁烯经减压器减压,计量后放空。

吸附塔设置 2 个,均是内径为 50 mm、高 310 mm 的不锈钢反应器,串联使用,工业侧线试验工艺流程见图 1。



1—水分离器;2,3—吸附塔;4—减压器;5—流量计

图 1 工业侧线试验工艺流程

### 2.2 原料组成

吸附剂侧线测试所用丁烯来自丁烯水合后的剩余丁烯。试验期间的丁烯组成分析见表 1。可见,在整个试验过程中,丁烯中 SBA 的含量变化很大。

表 1 侧线测试试验中丁烯的组成(部分) %

分析日期	丙烷	异丁烷 ( $< C_3$ )	正丁烷	丁烯	正戊烷	$> C_5$	SBA	$H_2O$
2005-01-20	0.01	0.03	13.54	84.75	0.11	0.17	1.12	0.25
2005-01-21		0.03	13.07	82.06	0.08	0.05	1.28	3.40
2005-02-01	0.00	0.02	9.83	88.22		0.01	1.87	0.00

### 2.3 吸附剂的装填

所用 PUMS-01 型吸附剂由 NaY 分子筛经处理得到,吸附剂为直径 2~3 mm 的白色球状颗粒,堆积密度为 0.6~0.7 kg/m<sup>3</sup>,比表面积  $\geq 100$  m<sup>2</sup>/g,吸附剂强度  $\geq 30$  N/粒。先在反应器底部铺一层不锈钢丝网,网上装入约 50 mm 高的瓷球,瓷球上面再铺一层不锈钢丝网,然后装入吸附剂,其装填高度为 210

mm,最后在吸附剂上面再铺一层不锈钢丝网,并装填高约 50 mm 的瓷球。每个反应器中催化剂装填量为 500 mL。

### 2.4 吸附试验

试验开始首先用 N<sub>2</sub> 气进行系统吹扫,置换后导入丁烯,逐渐将压力提高至正常操作压力并调节流量,转入正常运行后,间隔一定时间取样分析,分析整个吸附反应器进、出口丁烯中 SBA 含量,吸附连续进行。压力为 0.15 MPa、常温、液空速 0.1 h<sup>-1</sup>。吸附后的吸附剂要进行再生,重复进行吸附试验。

### 2.5 吸附剂的再生

当 PUMS-01 吸附剂穿透后,对其进行再生。再生时自反应器顶部通入过热蒸汽,从底部排空,连续通汽 30 min 后,停止通入过热蒸汽。然后自反应器底部通入 120℃ 的 N<sub>2</sub> 吹扫,顶部放空,连续吹扫 30 min,停止通 N<sub>2</sub>,再生完毕。然后对再生后的吸附剂进行吸附试验,以检验再生效果。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸附试验结果

按照上述方法,对 SBA 质量分数为 0.23%~1.66% 的水合后剩余丁烯进行侧线试验,第一次侧线评价试验进行了 144 h,到吸附剂穿透为止,侧线评价试验结果见图 2。

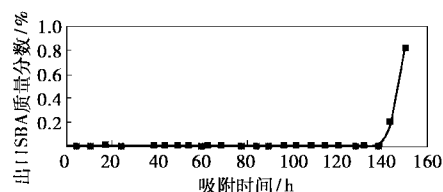


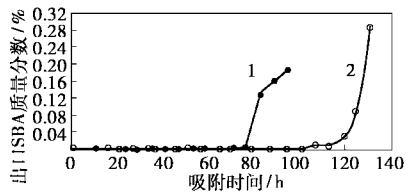
图 2 工业侧线吸附试验结果

结果表明,原料中 SBA 的含量变化虽然很大,经吸附法净化后,丁烯中 SBA 质量浓度小于 100 mg/L。在试验过程中,由于丁烯中游离水含量大,在试验进行到 60 h 时,吸附塔进水,经处理后进行试验,SBA 脱除仍能达到要求,表明 PUMS-01 吸附性能好,能满足工业生产要求。

### 3.2 再生试验结果

按照前述再生方法对穿透后的 PUMS-01 吸附剂进行了再生,再生后的吸附剂仍保持新鲜吸附剂的形状、不粉化、外观呈白色、坚硬、不含水。为了考察吸附剂的处理能力,再生后的吸附剂的脱除试验中将液空速提高到 0.2 h<sup>-1</sup>、常温、压力为 1.2 MPa,对 SBA 质量分数为 0~1.87% 变化的水合后剩余丁

烯侧线进行再生试验。用再生处理后的 PUMS-01 进行吸附试验,试验结果见图 3。



1—第一次再生;2—第二次再生

图 3 PUMS-01 再生后吸附试验结果

从结果可以看出,液空速由  $0.1 \text{ h}^{-1}$  提高至  $0.2 \text{ h}^{-1}$ ,对脱除丁烯中 SBA 效果无明显影响,仍能够将丁烯中的 SBA 质量浓度降至低于  $100 \text{ mg/L}$ ,但其再生周期可能会缩短。第一次再生后,吸附剂运行到 55 h 时,吸附剂进水,影响了吸附剂的吸附容量。第二次再生后,运行正常,没有游离水进入吸附塔,再生后吸附剂表现出了良好的吸附性能,达到新鲜吸附剂的能力,表明此吸附剂吸附性能稳定。

侧线试验运行 16 天,累计 376 h,其间吸附剂经历了各种因素的干扰,包括出现 SBA 和  $\text{H}_2\text{O}$  的高进口浓度(SBA 高达 3.29%、 $\text{H}_2\text{O}$  高达 4.25%)、因故停电、丁烯携带游离水、压力波动等情况,SBA 脱除均达到了出口指标,显示出其优良的净化性能。

#### 4 结论和建议

(1)PUMS-01 吸附剂能将原料中 0.1% ~ 2.0%

的 SBA 质量浓度脱除至  $100 \text{ mg/L}$  以下,具有较强的吸附能力;

(2)PUMS-01 吸附剂再生性能好;

(3)PUMS-01 吸附剂脱除  $\text{C}_4$  中 SBA 的适宜的工艺条件:液空速  $\leq 0.2 \text{ h}^{-1}$ ,压力  $0.6 \sim 1.2 \text{ MPa}$ ,入口 SBA 质量分数  $< 1.0\%$ 。

(4)侧线评价试验表明,该固定床吸附技术可解决因 SBA 含量高而形成的丁烯提浓生产的“瓶颈”问题,能满足工业生产的的要求。

(5)采用固定床吸附技术进行丁烯中的 SBA 的净化,其出口丁烯中 SBA 质量浓度为  $0 \sim 100 \text{ mg/L}$ ,达到了要求的技术指标。

由于工厂条件的限制,起初侧线试验在常压 ( $0.15 \text{ MPa}$ ) 下进行。原粒度吸附剂在常压下势必降低净化能力,建议工业应用时在较高压力下操作,以发挥吸附剂的最佳性能。

实验室研究表明,水对吸附剂使用极为不利,而在侧线试验过程中,丁烯中含  $\text{H}_2\text{O}$  超出了吸附剂的使用要求。因此,该吸附剂在工业应用时需严格控制对水的分离,增加水分离装置,以便更大限度地发挥吸附剂的作用。

#### 参考文献

- [1] 关颖.[J].石油化工,1996,25(1):49-55.  
[2] 曾岳飞.[J].辽宁化工,2004,30(3):164-166. ■

## 2006 年征订——兄弟刊物介绍

《表面工程资讯》报道内容:电镀与化学镀、涂料与涂装、热喷涂与热喷焊、腐蚀与防护、摩擦磨损与润滑、化学热处理、金属表面转化等表面领域的技术进展、产业现状、行业动态、市场商情、新品开发、技术转让、项目推广、产品供求、专利标准、图书期刊、人才交流信息等。主要栏目:热点聚焦、科技进展、政策走向、研究动态、时讯广场、商海航标、牵线搭桥、行业扫描、会展在线、群英荟萃、企业经纬、为您服务、标准化之窗、信息大观园、文献资源库等。

该刊为双月刊,逢双月 15 日出版,每期定价 10 元,全年 60 元(含邮资);刊号 ISSN 1672-3732, CN 42-1695/T, 邮发代号:38-34。地址:湖北省武汉市汉口宝丰二路 126 号(430030);银行汇款户名:材料保护杂志社,开户行:中国银行江汉分行万松分理处,账号:843278-01328308091001;电话:027-83330037;传真:027-83638752。

《煤化工》1973 年创刊,由化学工业第二设计院(原化工部第二设计院)、全国煤化工信息网、全国煤化工设计技术中心主办,是国家大型行业性综合期刊,国内统一刊号:CN14-1142/TQ,国际标准刊号:ISSN1005-9598。2002 年开始该刊由季刊改为双月刊。报道范围:煤化工行业政策、法规、信息动态及发展战略研讨,煤的开采及洗选加工、型煤、水煤浆,煤的气化、液化,煤炭高效洁净燃烧;炼焦、煤焦油加工及城市煤气;化肥、 $\text{C}_1$  化学化工;电石乙炔化工;化工环保。报道内容:煤化工基础理论研究、煤化工行业技术进展、边缘学科发展动态;煤化工行

业科研、设计、生产等领域的新工艺、新技术、新设备、新产品、新材料;煤化工生产企业的生产操作经验、技改、环保、节能;煤化工新建项目可行性探讨、工艺技术路线选择与评价、新建项目的投资效益分析等。

该刊为双月刊,大 16 开本,全年 60.00 元(含邮费),邮发代号:22-176。地址:山西省太原市新建南路康乐街 18 号(化学工业第二设计院),邮编 030001;电话:(0351)4041584-2225,4084788;传真:(0351)4084788;E-mail:henco@public.ty.sx.cn。

《轻工机械》由中国轻工机械协会、中国轻工业机械总公司、轻工业杭州机电设计研究院主办,报道内容包括:造纸、食品、包装印刷、塑料加工、日用化工、日用机电及其他轻工专用机械和与之相关的模具、配件、仪表、自控、通讯等领域的发展趋势。该刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”、“万方数据资源系统”、“中文科技期刊数据库”,并被《中国机械工程文摘》摘录。

该刊为季刊,大 16 开,每册定价 8.00 元,全年 32.00 元,刊号:CN33-1180/TH,ISSN 1005-2895。国内总发行:浙江省报刊发行局(邮发代号 32-39);国外总发行:中国国际图书贸易总公司(发行代号 Q4555)。邮局订阅,也可直接向本编辑部邮购(另加邮费 2 元/本)。地址:杭州体育场路 71 号,邮编:310004;电话:(0571)85186130;网址: <http://QGJX.chinajournal.net.cn>;E-mail:qgjxzz@mail.hz.zj.cn 或 qgjx@chinajournal.net.cn;开户银行:杭州工商银行建国北路分理处,户名:轻工业杭州机电设计研究院,账号:1202022209014428297。