

萃取精馏技术与工业应用进展

刘建新 肖翔

(扬子石油化工股份有限公司研究院, 江苏南京 210048)

摘要: 萃取精馏是近沸点混合物分离的主要方法, 而萃取精馏性能受选取的溶剂、工艺流程及设备结构影响。结合国内外萃取精馏技术中溶剂选取方法、萃取工艺及设备改进方面取得的研究进展, 介绍了近年来萃取精馏技术的应用新情况, 特别是石化行业为了达到生产产品的升级, 采用萃取精馏技术解决油品脱硫、芳烃工艺改进、裂解汽油中副产品的分离等生产难题, 为石油化工、炼油行业带来了明显的经济效益。

关键词: 萃取精馏; 溶剂; 分离; 脱硫; 芳烃工艺

中图分类号: TQ028.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)06-0014-04

Extractive distillation technology and its commercial application development

LIU Jian-xin, XIAO Xiang

(Research Institute of Yangzi Petrochemical Corporation, Nanjing 210048, China)

Abstract: Extractive distillation is a recognized useful way to separate close-boiling mixtures. Its performance is influenced by the factors such as process arrangement, tray configuration and solvent choosed. The recent research development of these factors is described. Meanwhile, the application of extractive distillation in some important petrochemical areas was briefed such as desulfurization gasoline, retrofitting of aromatics separation process, separation of fluid catalytic cracking (FCC) by-product, which helps promote the grade of end products, solve some complicated engineering problems, thus brings with an obvious economic result.

Key words: extractive distillation; solvent; separation; desulfurization; aromatics process

萃取精馏作为一种分离络合物、近沸点混合物及其他低相对挥发度混合物技术, 在石油化学工业中的 1,3-丁二烯的分离、芳烃抽提、乙醇/水分离、环己烷提纯等过程得到广泛的应用。它是通过向精馏塔中加入 1 种或 2 种可以与分离混合物相溶的溶剂, 提高了待分离组分的相对挥发度^[1], 从而达到分离沸点相近组分的目的。

萃取精馏中溶剂的选择占有十分重要的地位, 早期的溶剂选取方法决定了其选择的范围较窄, 从而使萃取精馏技术的应用受到限制。萃取精馏采用的溶剂具有沸点高、相对不易挥发, 并与其他组分不易形成络合物的特点。随着萃取溶剂探索方法的发展、萃取精馏系统的进一步优化及高效设备的采用, 提高了萃取精馏系统的适用性、可控制性和操作性, 使其与其他精密分离技术和液液萃取技术相比, 显示出了越来越明显的优越性。最近几年, 世界各国石油化学工业公司都在尝试如何将萃取精馏技术应用于工业过程改进、解决石油化学工业中难题, 以提高石油化工和炼油工业效益。

笔者结合近年国内外萃取精馏技术开发中在溶

剂选取方法、萃取塔结构及工艺流程改进和提高等方面的进步, 介绍该技术在石油化学工业中应用领域的新进展。

1 萃取精馏技术的研究现状

1.1 溶剂选取方法

溶剂的好坏是萃取精馏成败的关键, 工业生产过程的经济效果如何, 与溶剂的选择密切相关。为了适用于工业化生产, 溶剂的选择要考虑其选择性、沸点、溶解度、热稳定性和化学稳定性及适宜的物性。此外, 无毒、无腐蚀、来源丰富也是选择溶剂要考虑的因素。

影响溶剂选取的因素很多, 在其筛选过程中需要对各个因素进行综合考虑, 需要大量的试验工作为基础。通过多年来人们在物理化学领域的深入研究, 对现有化合物及官能团性能的认识已经取得了很大的进展。目前, 不仅从理论上可以较准确地预测现有各种化合物的物理化学性质, 同时也具备了根据目标性质设计某种功能化合物的手段。所有这些成果都大大拓宽了溶剂选取的范围, 相对提高了

选取过程的准确性、可靠性,降低了筛选试验工作量。

1.1.1 经验试验方法

经验试验方法中溶剂的选取基本采用2步来完成^[1]。首先,根据经验方法进行溶剂的泛选,了解与分离物系相同的同系物^[2],按照氢接受体、给出体和无氢键能力对有机物进行分类^[3],分析混合物间对拉乌尔定律形成正偏差体系程度。按照分子间形成氢键的能力^[3]进行分类,分析不同类液体间相互混合所产生的混合物对拉乌尔定律产生的偏差,确定不同溶剂与萃取混合物产生的偏差程度。然后,根据溶剂沸点特征,依据纯组元性质预测无限稀释活度系数方法、UNIFAC基团贡献法作进一步细致筛选。最后,对初步选取的溶剂进行试验考核。

在进行极性和非极性物系中组元无限稀释活度系数计算中,Lo等^[4]提出了适用于非烃类萃取或萃取精馏溶剂筛选计算式,后来Thomas等^[5]提出了更为合理的计算模型,提高了无限活度系数的预测精度。自从Fredenslund等1975年提出了UNIFAC基团贡献法,经过近30年的发展,预测组元活度系数的精度不断提高,预测的范围不断扩大。不过,在混合焓的预测精度上仍需改进。对于石油化工过程,Anderson开发的程序得到了广泛认可,在丁二烯萃取精馏(二甲基甲酰胺法)、芳烃抽提(环丁砜法)、环己烷提纯等工艺计算中获得应用。其他UNIFAC基团贡献法各种修正模型及适应范围见文献[6-12]。

1.1.2 计算机辅助设计法

在进行组元活度系数预测时,基团贡献法是给定分子结构来预测分子的热力学性质。而计算机辅助设计(CAMD)法采用与其相反的过程,由若干基团自动组合成分子,然后按照预定分子的目标性质对所生成分子群进行筛选,利用基团贡献法找出目标性质最优的溶剂。

采用计算机辅助设计进行溶剂分子设计的过程中,常常遇到基团组合爆炸、计算精度提高的问题,对此,多年来已有大量的文献^[13-15]探索解决该问题的方法。近年CAMD有了较大发展,Prete^[16]对基团选取、基团交互作用参数表的选取、分子可行性结构的限制进行了深入研究,给出了萃取溶剂选择的评价指标。

另外,将人工神经网络^[17-18]与定量分子结构-性质关系、定量结构-活性系数关系式相结合建立的模型用于预测各种物质的物理性能,也取得了较大进展。

虽然各种理论和经验方法为溶剂的选取提供了指南,但是,进行实际的实验筛选是溶剂选取的关键,特别是溶剂混合的性能是无法只通过理论方法进行预测的。因此,采用CAMD方法筛选出的溶剂,最终也需要在实验室内经过一系列程序,经过全面严格的试验室和中试阶段多方面的考核,才能够将有前景的溶剂真正投入到工业中。

萃取精馏一般采用单一溶剂作为萃取剂,近年来开始采用混合溶剂策略^[19-24],通过对2,3-二甲基戊烷和环己烷、环戊烷和2,2-二甲基丁烷、苯乙烯和邻二甲苯分离体系试验研究表明,混合溶剂提高了分离过程选择性,降低了理论塔板数。

1.2 萃取工艺及设备的改进

一般的萃取精馏过程采用2(或3)塔工艺流程,设备主要由萃取塔和溶剂回收塔组成。目前,萃取精馏技术的研究重点是进一步提高萃取剂的选择性、改进工艺过程,减少单元操作和建设成本。雷志刚等^[25]针对C₄气体萃取精馏丁烯/丁二烯工艺流程中第一精馏塔底出料存在一定热聚合损失、第二精馏塔液相负荷大、板效率低的问题,通过采用第一精馏塔下段汽相采出方式,解决了存在的诸多问题,改进、优化了工艺流程。Gerald Meyer等^[26]在C₄气体分离过程开发中,为了进一步提高分离效率,在采用新分离工艺(萃取精馏—选择加氢—丁二烯提纯)的过程,将萃取精馏和加氢过程耦合在同一塔中。这样既提高了操作安全性,也提高1,3-丁二烯的收率,降低了建设成本。除了加氢反应精馏的耦合外,尝试络合萃取^[27-28]、恒沸精馏萃取^[29]的开发工作一直在进行,通过开发复合功能萃取塔,使得在原有低能耗基础上,进一步拓宽了萃取精馏的使用范围,提高了目的产品的收率和质量。

萃取精馏塔采用是板式塔型式,由于浮阀塔板具有高效率、高弹性和高生产能力等优点,所以目前在国内外是采用最为广泛的塔板之一。随着塔器技术的不断进步,原塔板上存在的液流方向气体分布不均匀、液体返混大、浮阀易磨损、脱落等缺点日益突出,导致塔板效率低,塔设备能力受到限制,增加了实际塔板数,同时也造成分离系统能量、溶剂消耗高。近年来,塔板技术有了明显的进步,国内外相继推出了一系列结构新颖、性能优良的新板型。多溢流斜孔塔板^[30]、立体传质塔板^[31]在国内萃取精馏塔中的应用,提高了原萃取精馏塔的生产能力,同时,回流比明显降低,分离的质量得到提高。

虽然,萃取溶剂对萃取精馏过程产生重大的影

响,但是通过工艺及设备方面的改进,仍然可以在一定程度上提高该工艺的整体技术水平,降低建设成本,提高其应用范围。

2 萃取精馏技术的新应用

2.1 芳烃分离过程

在芳烃回收方面,液液萃取技术已经有很长的使用历史,液液萃取技术基于组分的极性,来影响组分间的分离,而对于沸点的影响较小。因为受到溶剂选择的限制,对于较宽沸点混合料的分离,采用萃取精馏很难实现,早先它只能对窄沸点物料使用,如采用 N-甲基吡咯烷酮或 N-乙酰吗啉作为溶剂进行的 C₆ 和 C₇ 物料分离过程。

然而,随着萃取精馏技术的发展,采用混合溶剂进行的萃取精馏解决了以上问题。美国 GTC 技术公司(前身为 HFM International, Inc.)的 GT-BTX[®] 技术^[32]具体体现了现代萃取精馏技术在混合芳烃(苯、甲苯、二甲苯)分离过程中的应用。与传统混合芳烃分离过程相比,GT-BTX[®] 工艺具有投资成本低、所需设备单元数少、溶剂性能优异、产品被污染的风险小、产品回收率高、纯度高,同时能量消耗低、操作弹性大。经过工业化(120 万 t/a)技术经济指标的考核,苯和甲苯的纯度分别达到 99.995% 和 99.99%。总芳烃回收率高于 99.9%,溶剂中抽余液和萃取液的质量分数小于 10⁻⁶,每千克进料的能量消耗为 798 kJ。

2.2 催化裂化汽油的脱硫

催化裂化(FCC)汽油中所含的硫化物中 50% ~ 60% (质量分数)是噻吩及其烷基衍生物,其余为硫醇及其他硫化物。在催化裂化条件下噻吩化合物稳定性较强,国外公司普遍采用加氢脱硫方法,为了进一步降低汽油中的硫含量,目前采取的措施是提高加氢处理能力。加氢有利于进行燃料中脱硫处理,但是它存在运行费用高、深度加氢将降低汽油辛烷值等缺点。

根据油品所含硫化物的特点,目前普遍采用催化氧化、络合法、催化吸附、生物法、溶剂萃取和碱洗法等进行油品中硫化物脱除。在这些方法中,萃取精馏技术具有其自身优势,在处理 FCC 汽油时,该工艺技术采用一种可以改变进料中非芳烃组分(含烯烃)和噻吩化合物相对挥发度的溶剂,在萃取噻吩化合物的同时,也萃取其他芳烃硫化物(由于这些化合物的强极性),而不含烯烃的组分进入加氢系统进行处理。采用萃取精馏和碱洗法,具有无辛烷值损

失、加氢负荷低、可处理较宽范围硫含量的裂解料、操作弹性大的特点。

通过在加氢前加入萃取精馏^[33],解决了传统工艺中存在的问题,芳烃中的噻吩硫化物被高选择性的溶剂萃取,减少了抽余液中的烯烃含量,低硫、高烯烃的抽余液可以直接与含 10 × 10⁻⁶ 噻吩硫的汽油掺混。而高含量的硫醇在进料或抽余液中可以采用传统的碱洗方式进行处理,这样总的硫含量很容易降低到(5 ~ 110) × 10⁻⁶,同时不用降低辛烷值。

2.3 裂解汽油回收和苯乙烯提纯

裂解汽油副产品中含有丰富的石油化工化合物,如果对其进行提纯并加以充分利用,将产生相当大的经济效益。由于这些组分沸点接近,形成了络合物,采用传统分离方法很难将其分离。而萃取精馏技术的发展为其提供了可能,萃取精馏技术通常用于从裂解汽油的轻组分中提纯丁二烯和异戊二烯,实际上也可以用于从 C₈ 料中有效分离苯乙烯。

传统的裂解过程存在一个加氢工艺步骤,该步骤中一方面存在结焦问题,同时,反应也需要大量的氢源。近年研究表明,苯乙烯是结焦的根源之一,降低苯乙烯含量是解决结焦较好的方法。采用混合溶剂进行的萃取精馏技术^[34],可以以较小的成本实现苯乙烯的提取,因此,萃取精馏技术应用一方面使得苯乙烯从燃料产品转化为石化产品,价值得到提升。另外,加氢处理氢消耗减少,结焦问题得到解决。

3 结语

萃取溶剂选取方法已经由被动的选取向有目的的合成新化合物转变,由单一溶剂向混合溶剂转变,筛选的范围更广泛,筛选的溶剂更合理、准确,前期试验工作量大大减少。

随着近年来萃取剂选取范围扩大,混合溶剂的选用,萃取精馏工艺过程及塔板结构的改进,萃取精馏技术应用于石油化学工业的场合范围扩大。对于解决现今石化生产中存在的问题或难题,采取萃取精馏是一种值得优先考虑的技术。

参考文献

- [1] Perry Robert H, Green Don W. Perry's Chemical Engineers' Handbook [M]. 7th edition. New York: McGraw-Hill, 1997.
- [2] Tassios P D. Extractive and Azeotropic Distillation: Rapid Screening of Extractive Distillation Solvent [M]. Washington D C: American Chemical Society, 1972.
- [3] 时钧, 汪家鼎, 余国琮, 等. 化学工程手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.

- [4] Lo Teh C, Baird Malcolm H I, Hanson Carl. Handbook of Solvent Extraction[M]. New York: Wiley, 1983.
- [5] Thomas E R, Eckert C H. [J]. Ind Eng Chem Proc Des Dev, 1984, 23(1): 194.
- [6] Larsen B L, Rasmussen P, Predenslund A. [J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26(11): 2274 - 2286.
- [7] Gmehling J, Lohmann J, Jakob A, *et al.* [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(12): 4876 - 4882.
- [8] Fredenslund A, Gmehling B, Michelsen M L, *et al.* [J]. Ind Eng Chem Proc Des Dev, 1977, 16(4): 450 - 462.
- [9] Gmehling J, Li Jiding, Schiller M. [J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(1): 178 - 193.
- [10] Weidlich U, Gmehling J. [J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26(7): 1372 - 1381.
- [11] Gmehling J, Anderson T, Prausnitz J. [J]. Ind Eng Chem Fundam, 1978, 17(4): 269 - 273.
- [12] Bastos J C, Soares M E, Medina A G. [J]. Ind Eng Chem Res, 1988, 27(7): 1269 - 1277.
- [13] Gani R, Brignole E A. [J]. Fluid Phase Equilibria, 1983, 13(1): 331.
- [14] Brignole E A, Bottini S, Gani R. [J]. Fluid Phase Equilibria, 1986, 29(1): 125 - 132.
- [15] Gani R, Nielsen B, Predenslund A. [J]. AIChE J, 1991, 37(9): 1318 - 1332.
- [16] Pretel E J, Lopez P A, Bottini S B, *et al.* [J]. AIChE J, 1994, 40(8): 1349 - 1360.
- [17] Bonz A P, Braun B, Janowsky R. [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(8): 3043 - 3051.
- [18] Bonz A P, Braun B, Janowsky R. [J]. Fluid Phase Equilibria, 1999, 158 - 160: 367 - 374.
- [19] Phillips Petroleum Company. Extractive distillation of hydrocarbon employing solvent mixture[P]. US 4921581, 1990 - 05 - 01.
- [20] Brown R E, Lee F M. Extractive distillation of hydrocarbon feed employing solvent mixture[P]. US 4954224, 1990 - 09 - 04.
- [21] Lee F M, Gentry J C. [J]. Chem Eng Prog, 1997, 93(10): 56 - 64.
- [22] Phillips Petroleum Company. Extractive distillation of hydrocarbon mixtures solvent mixture[P]. US 4948472, 1990 - 08 - 14.
- [23] Phillips Petroleum Company. Extractive distillation of cycloalkane/alkane feed employing mixed solvent[P]. US 4944849, 1990 - 07 - 31.
- [24] Lee F M. [J]. Chem Eng, 1998, 105(11): 112 - 121.
- [25] 雷志刚, 周荣琪, 段占庭. [J]. 石油化工, 1999, 28(6): 399 - 401.
- [26] Meyer Gerald, Kaibel Gerd, Bohner Gerd, *et al.* Method and device for treating a C₄ fraction[P]. US 2003/0181772 A1, 2003 - 09 - 25.
- [27] King C J. Separation process based upon reversible chemical complexation[A]. In: Rousseau R W. Handbook of Separation Process Technology[M]. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [28] 戴猷元, 秦炜, 张瑾. 有机物络合萃取技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [29] 雷志刚, 周荣琪, 段占庭. [J]. 计算机与应用化学, 1999, 16(4): 265.
- [30] 清华大学. 多溢流复合斜孔塔板[P]. CN 2282912A, 1998 - 06 - 03.
- [31] 张海跃. [J]. 化学工程, 1986, 14(2): 75 - 77.
- [32] HFM International, Inc. Method of retrofitting existing equipment for an improved aromatics separation process [P]. US 6375802B1, 2002 - 04 - 23.
- [33] GTC Technology Corporation. Process of removing sulfur compounds from gasoline[P]. US 6551502B1, 2003 - 04 - 22.
- [34] Gentry J C, Kumar C S. [J]. Hydrocarbon Processing, 1997, 76(6): 73 - 76. ■

(上接第6页)

战、大投入和强有力的政策与措施,因此笔者提出以下建议。

4.1 制定生物技术开发研究计划

要像国家“863”计划一样,由地方科技局牵头,组织相关单位,邀请国内外专家,统一制定一个十五年生物技术开发研究计划,这个规划不应只涉及生物医药,应根据国际生物技术近年的迅猛发展选择几个重点领域,提出合理的战略安排,通过政府引导,企业和金融界的介入,予以逐步实现。应包括重点实验室、工程中心和孵化器的建设。

4.2 建立统一的研究开发机构和体系

由于我国研发机构有国家、股份制、个人投资等几种,因此如何将分散的力量组织起来,在市一级组成一个有机的整体,需要制定规划和措施。首先要有一个统一的构想,将信息—研发—转化—产业化统一联系起来,可以在机构、机制及运行方式上创

新,多种经济实体联合作战,在所选择的前沿和热点领域,通过多种模式逐步启动。英国和日本在这方面都有可取之处,对处于发育阶段的生物技术,体现政府的支持和引导特别重要。

4.3 加大对高新技术的投入

要学习国外在高技术领域的经验,除制定一般政策外,还要采取一些特殊的措施和优惠政策。要像英国一样在税收和政策上制定一系列鼓励研发创新的措施。特别是应用研究和中试开发,要有稳定和逐年增加的支持。科研经费的使用,只能用一小部分作项目的支持,主要部分应用于为现在和将来办几件大事,特别是支持重点机构的成长和发展,切忌“只播种不施肥”。科技经费应主要用于:①重点实验室、工程中心和重大设施与仪器的建设;②重点、前沿、旗帜性项目的立项支持;③用于建设重点工程所引进人才的配套支持,包括引进人才的项目建设、重点实验室和工程中心的支持。■