

一种新的重整 C9 芳烃生产均三甲苯的原料预处理方法

杨胜凯, 顾正桂

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 总结了精制均三甲苯的原料的各种预处理方案, 对四塔连续精馏分离流程、两塔连续精馏流程及间歇精馏装置进行了讨论; 提出采用六塔连续复合萃取精馏的预处理方案, 对该预处理流程进行了详细地说明, 为均三甲苯的原料预处理提供了一个降低能耗的新途径。

[关键词] 均三甲苯, 预处理, 萃取精馏

[中图分类号] TQ028.1, [文献标识码] B, [文章编号] 1672-1292-(2004) 03-0061-03

0 引言

均三甲苯是一种非常重要的精细化工原料, 可用来制备染料中间体均三甲苯胺、高效多元酚抗氧化剂 Lonox-330 以及抗紫外线氧化稳定剂均三甲苯酚等多种精细化工产品, 也可用于纤维素印花、扎染的新型染料活性艳兰 K-3R、弱酸性的染料 RAW、麦田除草剂、用于新型耐高温工程塑料的均三甲苯酸、各种树脂、氨基甲酸乙酯涂料及环氧树脂固化剂的合成^[1]等。

目前, 工业上精制均三甲苯的原料主要来自重整装置的二甲苯塔底油^[2], 该塔底油的主要成分是 C9 芳烃各异构体的混合物。从该原料中分离生产均三甲苯的生产方法主要有: 偏三异构化法、络合法、烷基化法、萃取精馏法、分子筛吸附法、磺化抽提法等。不同的分离方法对原料有不同的含量要求。由于 C9 芳烃的各异构体都是有用的化工原料,

所以使用该塔底油生产均三甲苯时, 最好将各异构体单独分离出来。因此, 对实验研究和工业化生产等不同目的, 针对不同组成的重整 C9 芳烃原料采用适当的预处理方法已成为精制均三甲苯需要首先解决的问题。

在各种分离均三甲苯的方法中, 萃取精馏法是一种非常有前途的方法, 针对该方法, 现提出了一种新的预处理工艺, 经预处理后的重整 C9 芳烃可以作为生产均三甲苯的原料。

1 重整 C9 芳烃预处理现状及分析

由于重整原料性质和生产状况的差异, 不同重整装置的二甲苯塔底油的组成稍有不同, 表 1 为南京炼油厂二甲苯塔底油各组分含量。不同装置生产的均三甲苯含量不同, 其含量范围为 8%~12%。目前, 二甲苯塔底油的预处理方法有如以下几种。

表 1 重整装置二甲苯塔底油各组分沸点及组成

组分	异丙苯	正丙苯	间甲乙苯	对甲乙苯	均三甲苯	邻甲乙苯	偏三甲苯	连三甲苯	对二甲苯
沸点/℃	152.2	159.20	161.33	162.01	164.74	165.18	169.38	176.08	138.4
含量/wt%	4.52	4.42	11.59	6.34	8.98	6.64	46.46	12.94	0.30

注: 各组分含量均出自南京炼油厂改造后的二甲苯塔底油。

1.1 四塔连续精馏流程^[2]

由于原料中主要组分 C9 芳烃共有 7 个异构体, 如果使用精馏塔进行分离, 则根据精馏原理, 需要 6 个精馏塔才能将这 7 个物质完全分开, 但根据各组分含量及分离目标, 完全可以忽略某些组分, 可以将均三甲苯和邻甲乙苯, 间甲乙苯和对甲乙苯

分别看成 1 个组分, 于是 7 个物质变成了 5 个物质, 只需要 4 个精馏塔就可以将之分开。根据排列组合原理, 使用 4 个精馏塔进行分离, 总共有 12 种可能的流程, 四塔连续精馏流程方案就是从经济技术的角度考虑了能耗的影响和各组分市场经济价值, 从这可能的 12 种流程中优选出来的。该流程是

收稿日期: 2003-09-15.

基金项目: 江苏省“333 工程”资助项目(2001H1).

作者简介: 杨胜凯(1973-), 硕士研究生, 主要从事化工分离的学习与研究. E-mail: skyang111@163.com

通讯联系人: 顾正桂(1962-), 博士研究生, 副教授, 主要从事化工分离及工艺的教学与研究. E-mail: zggu@263.net

南京化工学院和天津大学提出的,是国家“八五”重点课题,该方案的流程见图 1.图 1 中塔 3 底所得馏分中的均三甲苯的含量大致为 21% 左右^[2],可以作为萃取精馏法生产均三甲苯的原料,该流程适合有充足原料供应的大型石化厂大批量生产采用,是我国目前工业化所采用的主流流程.其优点是全面考虑了各组分的分离,但它使用的各塔的塔板数太大,造成设备投资及操作费用过大.

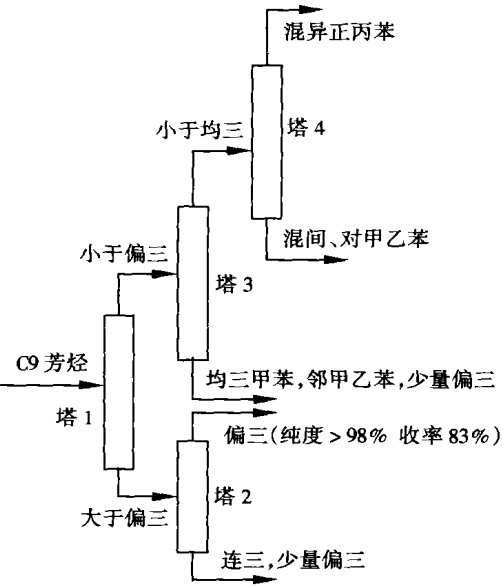


图 1 四塔连续精馏分离流程

1.2 两塔连续精馏流程

该方法使用普通精馏方法,以提浓馏分中的均三甲苯含量为唯一目标.

由于除了均三甲苯和偏三甲苯有较大的工业价值外,其它组分单体或由于用处不大(如对甲乙苯),或由于含量不大(如正、异丙苯),提纯没有经济效益.又由于二甲苯塔底油中的偏三甲苯含量很高,而且偏三甲苯的沸点比和它沸点最近的组分邻甲乙苯的沸点高 4.2℃,故可直接用精馏法蒸出偏三甲苯.这样使得预处理方案大大简化,只需使用两个塔即可,流程图见图 2.塔 1 底蒸馏分出偏三及大于偏三馏分,塔 1 顶馏分进入塔 2.塔 2 顶蒸馏分离出均三甲苯前的组分,塔 2 底的馏分中均三甲苯的含量达到 40% 左右,称为富集均三甲苯,这是目前工业化中烷基化法生产均三甲苯的原料.但该方案的均三甲苯收率很低,只有 16% 左右^[3].当然富集均三甲苯也可以用来作萃取精馏法生产均三甲苯的原料,表 2 为使用塔 1 蒸出偏三甲苯后的各组分组成.其中均三甲苯含量只有 15% 左右.

该方法的优点在于它纯粹从经济角度考虑问题,当市场的均三价格较高,而其它组分价格偏低时,分离其它组分意义不大,这时可以采用此方案,

从而可以极大的降低能耗.应当指出,三塔和四塔方案的装置经过小的改动就可以满足两塔设计方案的要求.

表 2 二甲苯塔底油分离偏三甲苯后各组分组成

组分	异丙苯	正丙苯	间甲乙苯	对甲乙苯	均三甲苯	邻甲乙苯	偏三甲苯
含量 / wt%	4.016	7.335	8.995	44.559	15.06	14.877	78.532

注:塔底油来自南京炼油厂改造后的二甲苯塔底油.

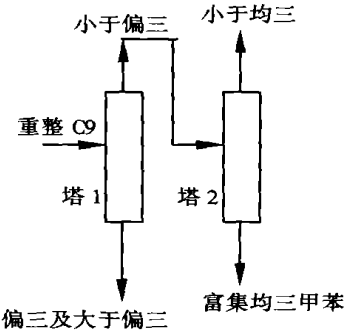


图 2 两塔连续精馏流程

1.3 间歇精馏流程

该方案使用间歇精馏^[4]方法提浓均三甲苯.所使用的间歇塔见图 3.当塔顶馏分中均三甲苯达到一定含量时,馏出液经过阀门 2 收集起来作为萃取精馏法生产均三甲苯的原料;否则塔顶馏分通过阀门 1 收集起来,这部分馏分可作为芳烃溶剂油产品,釜液为纯度很高的偏三甲苯.经多次实验显示,当塔顶温度在 162.5~164.5℃范围内时的塔顶馏分中均三甲苯的浓度达到 20%,偏三甲苯及邻甲乙苯占 80%,适合作萃取精馏原料.但该法的收率也比较低,只适合小批量生产、中小试的科学研究及满足实验室自身的少量需要,而且很花时间.该方案的优点是所需的设备投资少,能耗低,成本低.

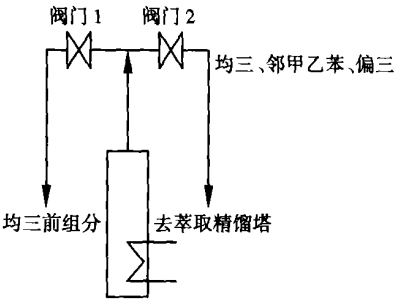


图 3 间歇精馏装置流程

2 连续复合萃取精馏流程及分析

在预处理中,既要得到较高的各组分特别是均三甲苯的含量及收率,又要有较低的投资及能耗,上述几种方法显然难以满足要求,必须另辟蹊径.

由于二甲苯塔底油中的偏三甲苯含量较高,沸

点和其它组分相比差距又比较大,所以目前工业上都采用蒸馏出偏三甲苯后的混合物作为预处理的原料.

2.1 方案流程介绍

方案流程如图 4 所示,分离出偏三甲苯后的 C9 芳烃混合物进入塔 1,塔顶蒸出对甲乙苯前的组分,塔底馏出物中主要组分为对甲乙苯、均三甲苯及邻甲乙苯;塔底物料再进入塔 2 进行萃取精馏,萃取剂在塔的上部进入,塔顶蒸出大部分对甲乙苯,塔底萃余相经塔 3 脱去溶剂后进入塔 4,在塔 4 中蒸出大部分重组分偏三甲苯后就可以作为精制均三甲苯的原料了,溶剂循环使用.最后一步中如果偏三甲苯的含量不高,也可以略去.

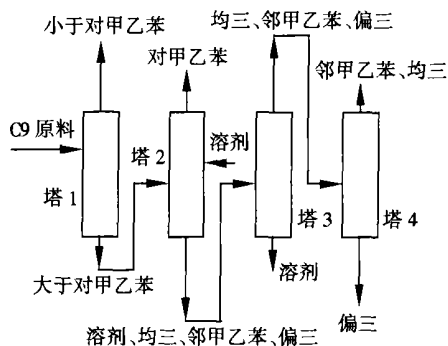


图 4 六塔连续复合萃取精馏的预处理部分流程

该预处理过程共使用 4 个塔,再加上萃取精馏精制均三甲苯使用的两个塔,共 6 个塔,故称之为六塔连续复合萃取精馏流程,为首次提出,已申请专利.

2.2 新方案评价

由表 2 可知,分离出偏三甲苯后的 C9 芳烃溶液中的对甲乙苯的含量很高,所以在使用精馏方法分离出对甲乙苯前的组分后,再用萃取精馏的方法分离出对甲乙苯在技术和经济上是可行的.

本方案的关键是溶剂的选择,根据分子相互作用的理论,对甲乙苯有极性,均三甲苯为非极性,而对甲乙苯的沸点小于均三甲苯,所以在精馏条件下

分离在理论上是有难度.但是由于对甲乙苯的含量比均三甲苯含量高得多,所以寻找这样的溶剂也是可能的,目前作者所选溶剂是高沸点溶剂,可循环使用,损耗不大.

该方法相和前几个预处理方案相比有以下几个优点:

(1) 既能得到纯度比较高的偏三甲苯和对甲乙苯副产物,也能尽可能的提浓均三甲苯,有利于下一步使用萃取精馏方法精制均三甲苯.

(2) 由于使用外加萃取剂进行分离,所以该方法能够适应组成变化范围较大的原料,操作弹性较大,有着现实的经济意义,也符合 C9 芳烃各组分组成经常变化的实际情况.

(3) 该预处理方案虽然也使用 4 个塔,但是所使用的塔的塔板数都不多,设备投资也不大,在经济上有优势.

(4) 由于均三甲苯的含量较低时,就可以使用萃取精馏方法精制均三甲苯,所以,该方法的收率将要比两塔精馏方案高得多.

3 结束语

在总结精制均三甲苯生产的原料 C9 芳烃的各种预处理方案及各方案的优缺点的基础上,根据原料组成特点提出了用萃取精馏方法进行预处理的新方法,该新方法综合考虑了技术和经济两方面的因素,有较大的实际价值,为均三甲苯的生产提供了一个节能降耗的新途径.

[参考文献]

- [1] 宋宝东,马友光,白鹏,等.从 C9 芳烃中分离制备均三甲苯[J].化学工业与工程,2002,19(2):211-215.
- [2] 林军,顾正桂.重整 C9 芳烃综合利用的现状与展望[J].化工科技,2002,10(3):38-41.
- [3] 姚玉英.化工原理(下)[M].天津:天津科学技术出版社,1992.45-52.

New Method for Pre-treating Raw Material of 1, 3, 5-Trimethyl-benzene

YANG Shengkai, GU Zhenggu

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: This article summarizes several methods for pre-treating the raw material of 1, 3, 5-trimethyl-benzene. The continuous four-tower distillation chart, continuous two-tower distillation chart and batch distillation apparatus are discussed. A new pre-treating method is introduced for the extraction rectification by using continuous six-tower chart, which takes account of the factors of both technology and economic benefit, suggesting a new way of saving energy in the production of 1, 3, 5-trimethyl-benzene.

Key words: pretreatment, 1, 3, 5-trimethyl-benzene, extraction rectification

[责任编辑:严海琳]