

萃取精馏法从加氢裂解重芳烃中 提取三甲苯的溶剂选择

陈远新, 林 军, 顾正桂

(南京师范大学 江苏省萃取分离工程技术研究中心, 江苏 南京 210097)

[摘要] 提出了以萃取精馏法从加氢裂解重芳烃中提取三甲苯的工艺路线, 测定了加氢裂解重芳烃中各主要组分之间的相对挥发度, 对比分析不同溶剂对相对挥发度的影响, 确定了合适的萃取精馏溶剂及其与原料之间的最佳配比。

[关键词] 重芳烃, 三甲苯, 萃取精馏

[中图分类号] TQ015.9 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2010)02-0053-04

Extractive Distillation Solvent Selection of Taking Trimethylbenzene From Cracked Arolic

Chen Yuanxin, Lin Jun, Gu Zhenggui

(Jiangsu Extraction Engineering Research Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract A technique of taking trimethylbenzene from cracked arene by extractive distillation was developed in the paper. the relative volatility of different major compositions in the cracked arene were measured, effects of different solvents on relative volatility were analyzed and the optimized ratio between appropriate solvents for extractive distillation and the raw materials was confirmed.

Key words cracked arene, trimethylbenzene, extractive distillation

随着石油加工技术的进步, 裂解汽油的产量不断提高. 裂解汽油中约含 10% 左右的重芳烃馏分, 因其含有大量不饱和烃, 影响后续的使用, 通常需先做加氢处理, 经过加氢处理后的这部分资源称为加氢裂解重芳烃. 2008 年, 我国加氢裂解重芳烃总产量达到 3×10^5 t, 其中 C_9 芳烃约占 60%, 目前对这部分资源的利用较少, 其绝大部分被用做汽油的调和组分, 附加值较低^[1].

一种新的利用加氢裂解重芳烃资源的方案目前受到很多企业的重视, 即提取其中的三甲苯, 用混合二甲苯作原料, 通过歧化反应制备混合二甲苯^[2]. 混合二甲苯是重要的基础化工原料之一, 主要含对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和乙基苯 4 种芳烃组分, 可以生产溶剂、航空汽油的添加剂、农药、油漆及印刷油墨等. 国内混合二甲苯供应严重短缺, 目前我国已成为亚洲乃至全球二甲苯最大进口国^[3].

用三甲苯作原料通过歧化反应制备混合二甲苯, 其关键是歧化原料中三甲苯的含量需高于 90%, 同时其中 C_{10} 以上重组分含量要低于 1% (重组分含量过高影响歧化反应催化剂). 三甲苯与 C_{10} 以上重组分沸点接近 (如表 1 所示), 使用普通的分离方法很难将其分离. 本文的思路是先用萃取精馏法提取加氢裂解重芳烃中的三甲苯馏分, 同时严格限制其中的 C_{10} 以上重组分含量, 再经过连续精馏精加工以获取合格的二甲苯歧化原料. 而萃取精馏的关键是确定合适的萃取精馏溶剂^[4]. 本文通过理论分析结合汽液平衡实验的方法, 完成了萃取精馏提取加氢裂解重芳烃中三甲苯组分的溶剂筛选.

1 萃取精馏溶剂的初步确定

萃取精馏工艺设计的关键是适宜溶剂的筛选. 溶剂首先要求选择性强, 即能显著增加被分离组分间的

收稿日期: 2010-03-05

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK2009484)、江苏省普通高校自然科学研究计划 (07KJD530114).

通讯联系人: 林 军, 博士, 副教授, 研究方向: 化工工艺及分离技术. E-mail: linjun@njnu.edu.cn

相对挥发度;其次要求溶解度大,即能在常温常压下与目的组分互溶. 其它还有稳定性高、沸点高、挥发性低以及经济和安全要求、价廉、无毒等^[5].

根据萃取精馏溶剂选择的原则,结合溶剂手册^[6]以及考虑溶剂组成基团^[7],在 12 大类溶剂中初步选择符合要求的、有代表性的 7 种溶剂: 溶剂 A、甘油、邻苯二甲酸二丁酯、二甘醇、三甘醇、N-甲基吡咯烷酮、邻苯二甲酸二正辛酯,做进一步的实验研究.

2 实验部分

2.1 原料及试剂的物性

2.1.1 原料的组成及性质

实验原料来自扬子石化公司提供的加氢裂解重芳烃,其组成及性质如表 1 所示.

表 1 原料的组成及物理性质

Table1 The composition and physical property of materials

组分	含量 (wt) %	沸点 /℃	熔点 /℃	密度 /(kg/m ³)
轻组分	0.436	—	—	—
正丙苯	2.173	159.2	-99.5	862
间甲乙苯	4.892	161.3	-95.6	867
对甲乙苯	3.170	161.9	-62.4	861
均三甲苯	2.390	164.7	-44.8	860
C ₉ 邻甲乙苯	0.276	165.2	-80.8	881
偏三甲苯	3.948	168.0	-43.8	875
连三甲苯	3.287	176.1	-25.4	894
茚满	1.463	176.0	-51.0	965
未知 C ₉	5.009	—	—	—
C ₁₀ 以上重组分	72.731	176.1-190.0	—	—

2.1.2 溶剂的物性

所采用的 7 种试剂为: 溶剂 A、甘油、邻苯二甲酸二丁酯、二甘醇、三甘醇、N-甲基吡咯烷酮、邻苯二甲酸二正辛酯,均为分析级. 其主要性质如表 2 所示.

表 2 溶剂的性质

Table 2 The property of solvents

溶剂	物性		
	沸点 /℃	密度 /(g/cm ³)	粘度 /(mPa·s)
溶剂 A	280-290	1.2601	10.34
甘油	290.9	1.2633	1.412
三甘醇	289.4	1.1274	49
邻苯二甲酸二丁酯	340	1.0421	163
N-甲基吡咯烷酮	203	1.0263	1.65
邻苯二甲酸二辛酯	370	0.9828	—
二甘醇	244.8	1.1164	30

2.2 实验装置

采用单级循环汽液平衡釜测定汽液平衡数据. 平衡釜结构^[8]如图 1 所示. 在平衡釜中加入被测组分,加热循环 3~4 h,待提升管上下温度不变,温差 Δt≤0.2℃时,取样分析.

2.3 分析方法

采用气相色谱作为分析仪器. 气相色谱仪为山东鲁南化工仪器厂生产的 SP-6800 型气相色谱,检测器为氢火焰检测器,汽化室温度: 250℃,检测器温度: 180℃,柱温: 80℃,数据处理装置 N-2000 型色谱工作站.

2.4 未加溶剂时的三甲苯—C₁₀以上重组分体系相对挥发度测定

因本文目的是将加氢裂解重芳烃中的三甲苯组分与 C₁₀以上重组分分离,得到满足条件的二甲苯歧化原料,所以实验过程中以加氢裂解重芳烃为原料,首先测定未加溶剂时的三甲苯—C₁₀以上重组分体系

VLE 数据, 在测定时, 将所有 C₁₀以上重组分整体作为一种组分, 在平衡釜中加入适量加氢裂解重芳烃原料, 加热循环 3~ 4 h 待提升管上下温度不变, 温差 Δt≤0. 2℃时, 分别在汽相冷凝液和液相取样分析. 采用气相色谱分析其组成, 计算其中 3种三甲苯与 C₁₀以上重组分的相对挥发度:

$$\alpha_i = \frac{\text{汽相中组分 } i \text{ 的含量}}{\text{汽相中 C}_{10} \text{ 以上重组分的含量}} \times \frac{\text{液相中组分 } i \text{ 的含量}}{\text{液相中 C}_{10} \text{ 以上重组分的含量}}$$

计算所得 α 数值越大, 说明越容易用精馏方法分离该体系. 结果如表 3所示.

表 3 未加溶剂的原料中三甲苯对 C₁₀以上重组分的相对挥发度

Table 3 The relative volatility between trimethylbenzenes and cracked C₁₀ arene

组成 i	相对挥发度 α _i
1 均三甲苯	1. 338 7
2 偏三甲苯	1. 239 5
3 连三甲苯	1. 059 3

由表 3结果可知, 在未加溶剂时, 3种三甲苯与 C₁₀以上重组分的相对挥发度均较低, 尤其是连三甲苯, 所以采用普通精馏难以将其分离.

2. 5 不同溶剂对三甲苯—C₁₀以上重组分相对挥发度的影响

这部分实验的目的是确定合适的萃取精馏溶剂, 将不同溶剂 (A, B, C, D, E, F, G) 分别以体积比 1: 加入加氢裂解重芳烃原料, 再一同加入汽液平衡釜, 加热循环 3~ 4 h 待提升管上下温度不变, 温差 Δt≤0. 2℃时, 分别在汽相冷凝液和液相取样分析. 采用气相色谱分析其组成, 计算不同溶剂存在下, 3种三甲苯相对于 C₁₀以上重组分的相对挥发度, 以筛选出最佳的溶剂.

实验结果如表 4所示. 1 2 3 4 5 6 7代表不同体系, 1代表原料 (无溶剂), 2代表原料-A 溶剂体系, 3代表原料-甘油体系, 4代表原料-三甘醇体系, 5代表原料-邻苯二甲酸二丁酯体系, 6代表原料-N-甲基吡咯烷酮体系, 7代表原料-邻苯二甲酸二辛酯体系, 8代表原料-二甘醇体系, α_i 代表组分 i 相对于 C₁₀以上重组分的挥发度.

表 4 在不同体系中的相对挥发度

Table 4 Relative volatility in the different systems

相对挥发度	体系代号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
α _{均三甲苯}	1. 338 7	2. 102 8	2. 001 6	1. 818 4	1. 673 0	2. 049 1	1. 984 8	1. 876 4
α _{偏三甲苯}	1. 239 5	1. 911 7	1. 831 4	1. 613 9	1. 536 0	1. 452 7	1. 529 3	1. 407 3
α _{连三甲苯}	1. 059 3	1. 597 5	1. 487 1	1. 241 7	1. 135 3	1. 247 6	1. 253 0	1. 238 7

由以上测定结果可知, 当溶剂比均为 1: 1时, 这 7种溶剂均对提高三甲苯—C₁₀以上重组分相对挥发度有一定效果. 分析和对比不同溶剂对相对挥发度的影响可知, 2号体系效果最明显, 即可得出结论, 相比于其他 6种溶剂, 溶剂 A 可作为萃取精馏的最佳溶剂.

2. 6 溶剂比对相对挥发度的影响

确定了溶剂 A 为适宜溶剂后, 继续通过实验测定了不同溶剂比对相对挥发度的影响, 结果如表 5所示, 表中溶剂比为 A 与原料的体积比.

表 5 溶剂比对相对挥发度的影响

Table 5 The effects of different ratio of solvents on relative volatility

相对挥发度	溶剂比				
	0. 5: 1	1: 1	2: 1	3: 1	4: 1
α _{均三甲苯}	1. 953 1	2. 102 8	2. 211 7	2. 267 7	2. 269 2
α _{偏三甲苯}	1. 730 9	1. 911 7	1. 984 5	1. 999 2	1. 993 4
α _{连三甲苯}	1. 409 1	1. 597 5	1. 652 4	1. 664 4	1. 666 5

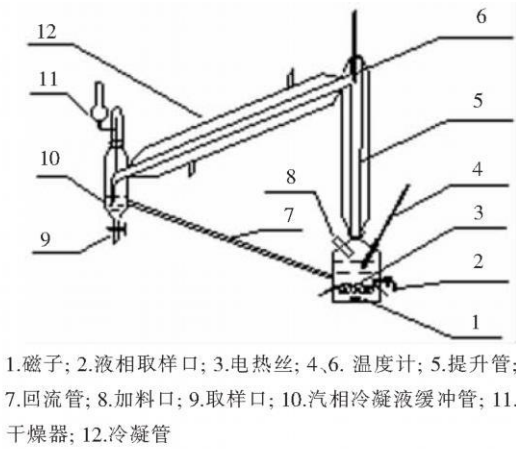


图 1 单级循环汽液平衡釜

Fig.1 Single stage gas-liquid equilibrium pot

由表 5 可知,随着溶剂比的上升,三甲苯的相对挥发度均有提高,溶剂比达到 3:1 之后,相对挥发度几乎不再升高,因此可确定萃取精馏时的最佳溶剂比为 3:1。

3 结论

加氢裂解重芳烃是发展精细化工的宝贵资源,尤其是其中的三甲苯,用途广泛。本文提出了萃取精馏提取三甲苯的工艺路线,通过理论分析结合汽液平衡实验,测定了 7 种溶剂对加氢裂解重芳烃中三甲苯—C₁₀以上重组分之间相对挥发度的影响,确定了溶剂 A 为适宜的萃取精馏溶剂,确定了萃取精馏时的最佳溶剂比为 3:1,为将来的进一步实验研究打下了一定基础。

[参考文献](References)

- [1] 赵开鹏, 韩松. 裂解 C₉ 芳烃的综合利用[J]. 石油化工, 1999, 28(3): 197-205.
Zhao Kaipeng Han Song Comprehensive utilization of C₉ aromatics from ethylene cracker[J]. Petrochemical Technology, 1999, 28(3): 197-205. (in Chinese)
- [2] 米多, 王玉辉, 王广胜. 甲苯歧化与烷基转移技术进展[J]. 化工技术经济, 2006, 24(2): 13-20
Mi Duo Wang Yuhui Wang Guangsheng The technological advances of toluene disproportionation and transalkylation process [J]. Chemical Technology Economics, 2006, 24(2): 13-20 (in Chinese)
- [3] 米多, 卢暄. 国内外混合二甲苯生产、消费及市场预测[J]. 齐鲁石油化工, 2004, 32(4): 303
Mi Duo Lu Xuan Production consumption and market prediction of xylene mixture at home and abroad[J]. Qilu Petrochemical Technology, 2004, 32(4): 303 (in Chinese)
- [4] 胡兴兰, 周荣琪. 萃取精馏技术及其在分离过程中的应用[J]. 化学世界, 2009(7): 406-408
Hu Xinglan Zhou Rongqi Review on extractive distillation and its application in separation process[J]. Chemistry World, 2009(7): 406-408 (in Chinese)
- [5] 管国锋, 赵汝溥. 化工原理[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2003 302
Guan Guofeng Zhao Rupu Principles of Chemical Engineering[M]. 3rd ed Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 302 (in Chinese)
- [6] 陈能林. 溶剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994
Chen Nenglin Solvent Handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994 (in Chinese)
- [7] Brignole E A. A strategy for the design and selection of solvents for separation processes[J]. Fluid Phase Equilibria, 1986, 29: 125-132
- [8] 顾正桂, 林军. 单级循环汽液平衡釜: 中国, CN2772614[P]. 2006
Gu Zhenggui Lin Jun Single stage gas-liquid equilibrium pot China CN2772614[P]. 2006 (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]