



从甲醇合成油中提取高附加值重芳烃的工艺

石荣方¹, 张敏革², 许长春^{2,3}, 丛山^{2,3}, 隋红^{2,3}, 李洪^{2,3}, 王磊¹, 李鑫钢^{2,3}

(¹云南先锋化工有限公司, 云南 昆明 655204; ²天津大学化工学院, 精馏技术国家工程研究中心,

天津 300072; ³北洋国家精馏技术工程发展有限公司, 天津 300072)

摘要: 针对褐煤气化、合成等工序得到的甲醇合成油芳烃含量高的特殊情况, 提出采用分馏-脱轻-脱重工艺路线来富集高浓度均四甲苯的分离方案。通过流程模拟计算发现, 分馏塔在常压条件下, 当塔顶温度为 129.7 °C、塔底温度为 211.5 °C 时, 分馏得到的均四甲苯富集液质量分数为 71.72%; 在真空操作下, 通过脱轻塔和脱重塔脱除轻组分和重组分后, 可得到质量分数高达 91.3% 的均四甲苯溶液。精馏实验证明, 上述工艺路线是可行的。

关键词: 甲醇合成油; 均四甲苯; 流程模拟; 分馏

中图分类号: TQ 53

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2012)04-0768-05

Experimental study and technology research on the extraction of heavy aromatics from methanol synthetic oil

SHI Rongfang¹, ZHANG Mingge², XU Changchun^{2,3}, CONG Shan^{2,3}, SUI Hong^{2,3},
LI Hong^{2,3}, WANG Lei^{2,3}, LI Xingang^{2,3}

(¹Yunnan Xianfeng Chemical Group Co.Ltd, kunming 655204, Yunnan, China;

²State Engineering Research Centre for Distillation Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

³National Distillation Technology Company Limited, Tianjin 300072, China)

Abstract: As the methanol synthetic oil, produced from lignite gasification and other synthetic processes, has high content of aromatic, a method of the extraction of high concentration durene from methanol synthetic oil by fractionation as well as the removal of light component and heavy component has been proposed. The simulation results showed that, at atmospheric conditions, durene concentration reached 71.72% when top temperature was 129.7 °C and bottom temperature was 211.5 °C in fractionator, then under vacuum condition durene solution could be concentrated up to 91.3% by removing light fraction and removing low boiling and high boiling fractions in two rectifying columns. The feasibility of the process route was verified in a distillation column with the diameter of 30 mm.

Key words: methanol synthetic oil; durene; simulation; fractionator

褐煤是一种高水分、高灰分、低热值、煤化程度最低的劣质煤, 直接燃烧会严重污染环境, 发电效率也不高^[1]。由褐煤制甲醇再制汽油技术(MTG技术)是褐煤高效、洁净利用的主要途径之一^[2]。一步法 MTG 甲醇合成油技术在国内实现了工业化应用, 由该装置生产出的 MTG 合成油油品成分比较特殊, 既存在较多的 C₁~C₉ 的轻组分, 同时所含的 C₁₀ 重芳烃中均四甲苯含量又较高, 达 8% 左右, 并且这种合成油产品相比于国家车用汽油标

准芳烃含量高, 过高的重芳烃含量虽然能够增加油品的辛烷值和热值, 但是在燃烧后会产生致癌物苯, 增大二氧化碳排放量, 直接影响人类健康, 并且重芳烃容易结晶堵塞油路。因此, 如何脱除重芳烃、提高甲醇合成油品利用价值是亟待解决的问题。

收稿日期: 2011-09-14; 修改稿日期: 2012-01-13。

第一作者: 石荣方(1975—), 男, 工程师。联系人: 李鑫钢, 教授。
E-mail lxq@tju.edu.cn。

油品中含有的均四甲苯是一种重要的精细化工原料，主要用于生产均苯四甲酸二酐。均苯四甲酸二酐是合成耐高温、绝缘性能好的聚酰亚胺工程塑料的重要原料，它是微电子、航天和军工等高科技产业的重要高档材料。近几年来，随着均苯四甲酸二酐的用途不断扩大，需求量不断增加，均四甲苯需求量也大幅上升^[3-5]。

本工作以甲醇合成的油品为原料通过精馏法来制取均四甲苯富集液，富集的均四甲苯溶液可采取结晶工艺来制取高纯度均四甲苯。本文重点论述通过精馏富集均四甲苯工序，有关结晶以及精制汽油部分将在后续陆续发表。本研究对提高煤炭资源综合利用，发展新型煤化工产业，改善环境具有重要意义。

1 甲醇合成油性质

采用 Agilent 7890-5975 型气相色谱仪对 MTG 甲醇合成油进行了组分分析，具体分析条件参见文献[6]。由色谱分析得知，原料液组分种类高达 162 种，主要由烯烃、烷烃和芳烃组成，其中均四甲苯占 7.89%，原料油品中的成分和含量如表 1 所示。图 1 所示为甲醇合成油色谱图，其中保留时间为 65.109 s 的是均四甲苯。由图 1 可见，油品中与均四甲苯沸点相近的油品较少，易于采用蒸馏的方法进行分离。

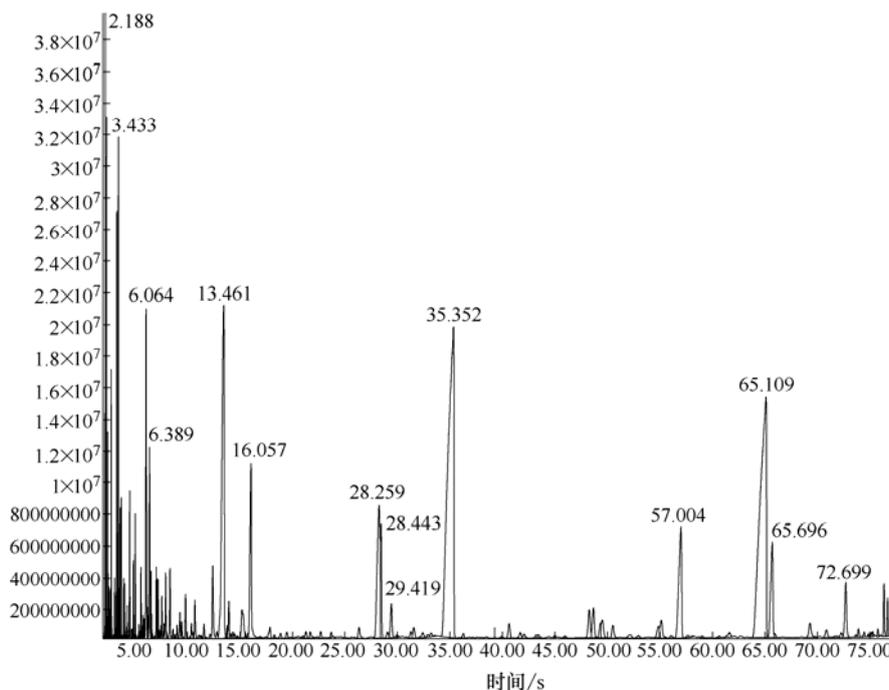


图 1 甲醇合成油色谱图

2 甲醇合成油的分离路线

由色谱分析得知油品中与均四甲苯沸点相近的油品较少，因此本文拟采用精馏工艺得到均四甲苯富集液。均四甲苯富集液系统由分馏塔、脱轻塔、脱重塔和尾气回收单元构成。原料粗汽油经分馏塔初步分离后，塔底得到含有均四甲苯的重组分，之后进入脱轻塔，在塔顶去除 C₁₀ 中间产品，塔底物料进入脱重塔去除均四甲苯富集液中的重组分，塔顶获得高浓度的均四甲苯富集液作为结晶单元的进料；C₁₀ 中间产品和脱重塔脱除的重组分混合后作为重汽油馏分，掺回到汽油中。流程简图如图 2 所示。

由精馏分离路线得到的均四甲苯富集液浓度高低对后续结晶的能耗有很大影响。对于该种分离物系，提高精馏过程中产品的浓度不会明显增加能

表 1 甲醇合成油组成

序号	成分	质量分数/%
1	<C ₄	6.95
2	C ₅ ~均四甲苯	82.04
3	均四甲苯	7.89
4	重组分	3.12
小计		100

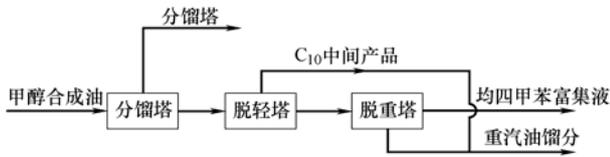


图 2 均四甲苯精馏分离流程简图

量消耗。另外，以目前的技术水平来看，精馏过程设备计算和放大的准确性要远高于结晶过程。综合考虑全流程设计的可靠性和先进性，本研究拟采用富集高浓度均四甲苯溶液的方案。

3 工艺路线的模拟

采用流程模拟软件，建立了甲醇合成油分离装置模型，以热量消耗和设备投资为参考，经理论板数及进料位置优化后的流程图如图 3 所示。该模型中分馏塔 (E40301)、脱轻塔 (E40302)、脱重塔 (E40303) 塔顶均选用部分气相冷凝器，用 SRK (Soave-Redlich-Kwong) 方程计算热力学性质。原料首先进入分馏塔进行轻重组分的预分离，塔底重

组分进入脱轻塔去除低于均四甲苯的轻组分，脱轻塔塔底物料进入脱重塔，脱除沸点高于均四甲苯的重组分，脱重塔塔顶得到高浓度均四甲苯。

3.1 分馏塔

分馏塔的目的是在塔底采出含有均四甲苯的重组分，塔顶分离出富气和粗汽油作为汽油精制单元的进料。分馏塔在常压下操作，模拟计算时，控制塔顶物料中均四甲苯的质量分数不大于 2.0%，塔底物料均四甲苯的含量在 70%左右，该塔回流比设定 0.8。模拟计算得到的分馏塔塔板温度分布和流量分布如图 4、图 5 所示，其中第 1 块板的温度为冷凝器温度。分馏塔的冷凝器温度为 40 °C，塔底温度为 211.5 °C；实际操作时塔顶可用常温水进行冷却，塔底采用 4.0 MPa 的饱和蒸汽加热即可。

3.2 脱轻塔

脱轻塔是在真空下操作，其目的是在塔顶进一步脱除均四甲苯富集液中沸点比均四甲苯低的组分，以便再通过脱重塔得到更高浓度的均四甲苯富

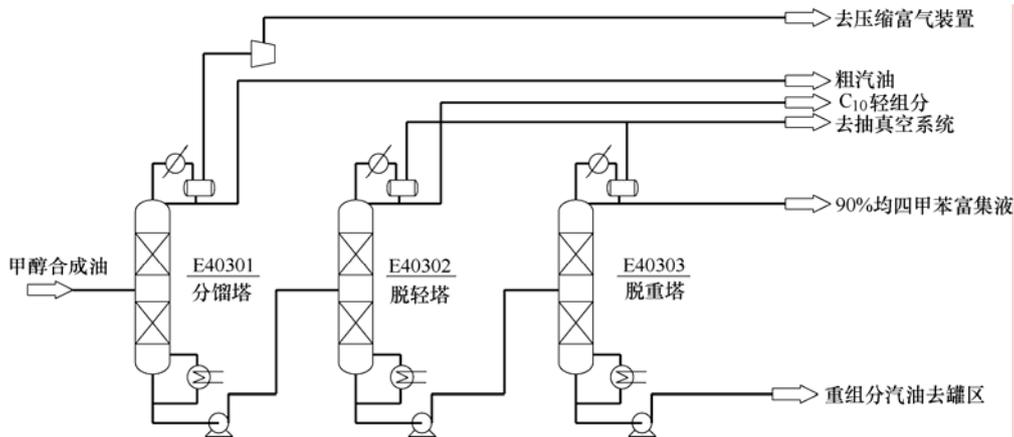


图 3 甲醇合成油分离富集均四甲苯流程图

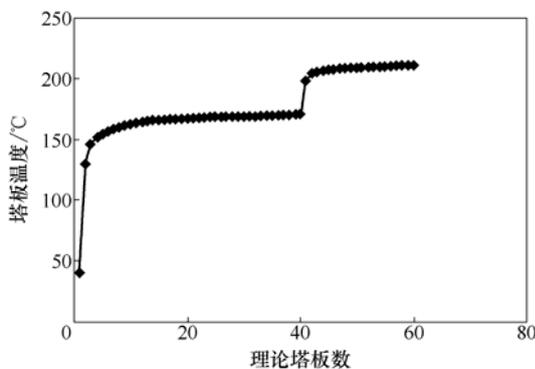


图 4 分馏塔温度沿理论塔板数的变化

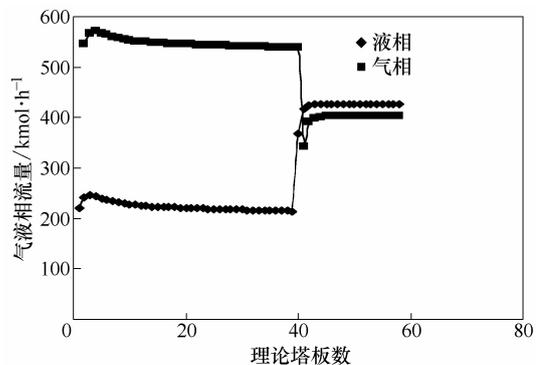


图 5 分馏塔塔板气液相流量随塔板数的变化

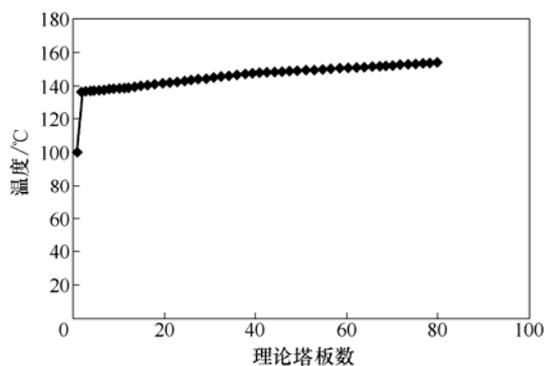


图 6 脱轻塔温度沿理论塔板数的变化

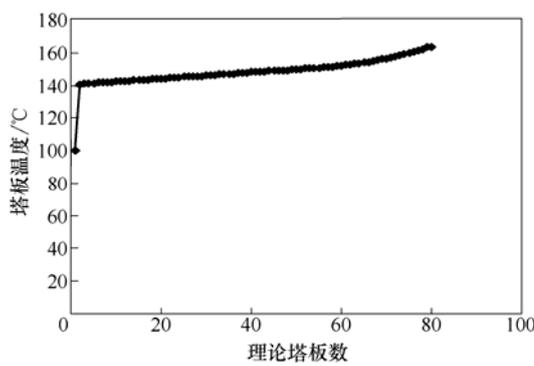


图 8 脱重塔温度沿理论塔板数的变化

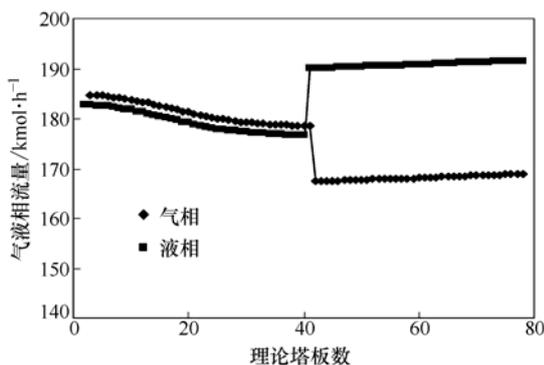


图 7 脱轻塔塔板气液相流量随塔板数的变化

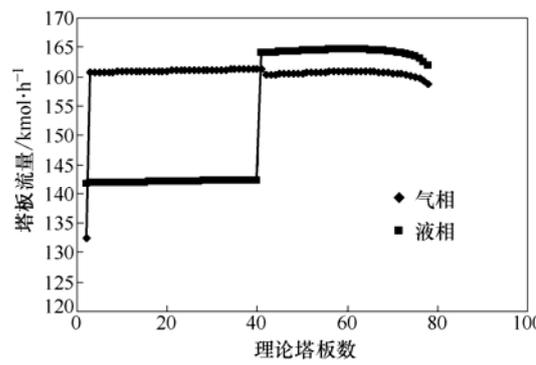


图 9 脱重塔塔板气液相流量随塔板数的变化

集液。该塔的回流比为 80，脱轻塔各层塔板温度分布和流量分布见图 6、图 7。可以看出，脱轻塔的冷凝器温度为 100 °C，塔顶温度为 136.2 °C，塔底温度为 154.3 °C；实际操作时塔顶可用常温水进行冷却，塔底采用 2.5 MPa 的饱和蒸汽加热即可。

3.3 脱重塔

脱重塔也是在真空下操作，操作回流比为 6，其目的是在塔顶获得浓度高达 90% 以上的均四甲苯富集液。脱重塔各层塔板温度和流量随理论板数的分布如图 8、图 9 所示。由图可知，脱重塔的冷凝器温度为 100 °C，塔顶温度为 140.7 °C，塔底温度为 163.2 °C；由于均四甲苯的熔点较高，实际操作时塔顶需用热水进行冷却，塔底采用 2.5 MPa 的饱和蒸汽加热即可。

4 实验验证

为验证模拟路线的可行性以及模拟结果的可靠性，建立了精馏实验验证装置。本实验建立的精馏塔塔高 2.0 m，塔径 35 mm，内装 3 mm×3 mm 的 θ 环填料，填料高度 1.5 m，相当于 45 块理论塔板；塔身采用伴热带外加保温棉保持塔体绝热，塔釜为 2000 mL 三口瓶，塔釜内液体有电炉加热，手

动调节加热电流大小；回流比由回流比控制器控制，回流比可调范围为 1~99，操作时，将塔顶放空口连接一真空泵。模拟过程中分馏塔、脱轻塔、脱重塔均采用该实验装置来实现，由于塔高度的限制，实验中无法达到 60 块或 80 块理论塔板，本实验通过增大回流比和二次精馏得到，这一操作着重考察分馏塔得到 70% 均四甲苯富集液的难易性，并考察能否通过脱轻塔和脱重塔得到 90% 以上均四甲苯富集液。实验装置图及具体操作步骤可参见文献[6]。实验结果与模拟结果如表 2 所示。

表 2 模拟结果与实验结果对比

项 目	模拟计算值	实验值
分馏塔塔顶温度/°C	129.7	129.2
分馏塔塔釜温度/°C	211.5	211.3
脱轻塔塔顶温度/°C	136.2	136.0
脱轻塔塔釜温度/°C	154.3	154.0
脱重塔塔顶温度/°C	140.7	140.5
脱重塔塔釜温度/°C	163.2	163.1
分馏塔塔底采出液均四甲苯浓度/%	71.72	71.03
脱轻塔塔底采出液均四甲苯浓度/%	77.03	78.50
脱重塔塔顶采出液均四甲苯浓度/%	91.33	92.03

由表 2 可见, 流程模拟结果与小试实验情况吻合良好, 证明从甲醇合成油提取高浓度均四甲苯方案的可行性。

5 结 论

均四甲苯是一种高附加值精细化工原料, 本文针对甲醇合成油油品中均四甲苯含量高的特点, 提出精馏分离路线来富集均四甲苯, 然后再进一步提纯均四甲苯的路线, 并采用流程模拟计算和实验验证考察了通过精馏操作制取高浓度均四甲苯的可行性, 得到以下结论。

(1) 工艺模拟计算表明, 甲醇合成油通过分馏塔、脱轻塔和脱重塔后可得到 90% 以上的高浓度均四甲苯溶液。

(2) 模拟结果与实验数据吻合较好, 验证了甲醇合成油分离方案的合理性。

(3) 研究结果对提高煤炭资源综合利用、发展新型煤化工产业、改善环境具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] 章卫星, 夏吴. 褐煤综合利用探讨[J]. 化工设计, 2011, 21 (1): 42-44.
- [2] Ni Youming, Sun Aiming, Wu Xiaoling, et al. Preparation of hierarchical mesoporous Zn/HZSM-5 catalyst and its application in MTG reaction[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, 20 (3): 237-242.
- [3] 殷丽娜, 胡永玲, 韩大维. 均四甲苯的指标方法及应用研究[J]. 化学与粘合, 2009, 31 (6): 64-68.
- [4] 贲玉昌, 胡传鲁, 宋华, 等. 均四甲苯的生产方法[J]. 化学与粘合, 1997 (1): 53-54.
- [5] 周用兵, 顾正桂, 黄杰军, 等. 采用分离集成技术从碳十芳烃中提取均四甲苯[J]. 石油化工, 2009, 38 (10): 1085-1089.
- [6] 张敏革, 张艳华, 隋红, 等. 甲醇合成油精馏实验研究[J]. 化工进展, 2010, 29 (s1): 101-103.
- [7] Margaritis A, Wilke C R. The rotorfermentor. I. Description of the apparatus, power requirements, and mass transfer characteristics[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1978, 20: 709-713.
- [8] Ding L H, Jaffrin M Y, Mellal M, et al. Investigation of performances of a multishaft disk (MSD) system with overlapping membranes in microfiltration of mineral suspensions[J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, 276: 232-240.
- [9] He G, Ding L H, Paullier P, et al. Experimental study of a dynamic filtration system with overlapping ceramic membranes and non-permeating disks rotating at independent speeds[J]. *J. Membr. Sci.*, 2007, 300: 63-70.
- [10] Armando A D, Culkin B, Purchas D B. New separation system extends the use of membranes[C]//Proceedings of the Euromembrane'92, Pairs, 1992: 459-462.
- [11] New Logic Research, Inc. USA [EB/OL], <http://www.vsep.com/>.
- [12] Pall Corp., USA [EB/OL]. <http://www.pall.com/>.
- [13] Beier S P, Guerra M, Garde A, et al. Dynamic microfiltration with a vibrating hollow fiber module: Filtration of yeast suspensions[J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, 281: 281-287.
- [14] Genkin G, Waite T D, Fane A G, et al. The effect of vibration and coagulant addition on the filtration performance of submerged hollow fiber membranes[J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, 281: 726-734.
- [15] 陈家琅. 水力学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1988.
- [16] Jaffrin M Y, Ding L H, Al-Akoum O J, et al. An hydrodynamic comparison between rotating disk and vibratory dynamic filtration systems[J]. *J. Membr. Sci.*, 2004, 242: 155-167.

(上接第 767 页)

· 技术信息 ·

高分散钯催化剂实现工业应用

由中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心承担的高分散钯催化剂在碳二选择加氢过程的工程化应用研究项目, 日前顺利通过了国家科技部组织的工业应用现场验收。该催化剂可以大幅增产乙烯, 并提高乙烯产品的纯度。

据悉, 该项目是国家 863 计划项目“重要化工过程高分散贵金属催化材料及应用研究”的子课题。项目组成功制备出新型催化剂, 其中金属钯的分散度提高了 7.6 个百分点, 使催化剂活性和选择性得到很大的提升。

据了解, 项目组在完成了催化剂放大制备及小试评价等工作后, 从 2010 年 8 月 12 日至 9 月 25 日, 进行了 1000 h 碳二加氢催化剂工程化考核试验, 试验结果显示, 碳二后加氢催化剂可大幅度提高乙烯产量, 每年单套装置(规模为 20 万吨/年)可增产乙烯上千吨, 为企业增效超过 600 万元。该催化剂还可有效提高乙烯产品纯度, 全面改善树脂产品的品质。同时, 通过对无机插层前体制备的 Pd-Ag 高分散加氢催化剂的研究, 发现采用该方法制备的碳二加氢催化剂, 具有活性组分分散尺度均匀, 分散度高的优点。