

C8 Aromatic hydrocarbon complexation-extraction-crystallization integrated separation process method

Xianfeng Chen

Sinopec Engineering (Group) Company Luoyang R&D Center of Technology, Luoyang, Henan, 471003, China

Abstract

A complexation extraction crystallization combined separation technology for separating ethylbenzene from C8 aromatic hydrocarbon mixtures was experimentally studied. This technology can fully utilize the advantages of complexation extraction and crystallization separation technologies, and obtain high-purity ethylbenzene products at low cost and low energy consumption. The optimal conditions for the extraction reaction were determined through comparative experiments, including a temperature of 90 °C, a reaction time of 15 minutes, a stirring speed of 200 r/min, and a volume ratio of 2:1 between the extractant and C8 aromatic raw materials; The complex extraction crystallization integrated separation process can not only reduce the cold energy consumption of ethylbenzene in the separation of C8 aromatics by nearly 78 °C, but also reduce the logistics volume entering the crystallization separation process (only 36 % of the original mixed C8 aromatics material flow rate), reduce cold energy consumption while saving a large amount of operating costs and energy consumption, greatly improving the purity and recovery rate of ethylbenzene, resulting in a purity of 99.0 wt% and a yield of 97.1% for the final obtained ethylbenzene product.

Keywords

ethylbenzene; complex extraction; crystallization; dynamics

C8 芳烃络合萃取 - 结晶集成分离工艺方法研究

陈险峰

中石化炼化工程(集团)股份有限公司洛阳技术研发中心, 中国·河南 洛阳 471003

摘要

通过实验研究一种从C8芳烃混合物中分离乙苯的络合萃取-结晶联合分离工艺方法, 该工艺方法能够充分利用络合萃取和结晶分离技术各自的优点, 低成本、低能耗的获得高纯度乙苯产品。通过对比实验确定萃取反应的最佳条件为温度90 °C、反应时间15 min、搅拌速度200 r/min、萃取剂与C8芳烃原料体积比为2:1; 且络合萃取-结晶集成分离工艺不仅能够使分离C8芳烃中乙苯的冷量消耗减少近78 °C, 而且能够减少进入结晶分离工序的物流量(仅有原混合C8芳烃物料物流量的36%), 降低冷能消耗的同时并节约大量操作成本与能耗, 大幅提高乙苯纯度及回收率, 使最终获得的乙苯产品纯度为99.0 wt%, 收率为97.1%。

关键词

乙苯; 络合萃取; 结晶; 动力学

1 引言

工业 C8 芳烃主要由乙苯 (EB)、邻二甲苯 (OX)、间二甲苯 (MX) 和对二甲苯 (PX) 四种同分异构体构成, 其主要来源于石油炼化过程的催化重整单元及乙烯裂解装置的副产裂解汽油。乙苯以及各种二甲苯异构体都是基本的有机化工原料, 作为基础化工原料具有重要工业价值: PX 是精对苯二甲酸 (PTA) 合成的前驱体, PTA 进一步聚合生成聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 为涤纶生产的关键原料;

OX 主要用于苯酐和增塑剂制造; MX 广泛应用于农药、医药及染料领域; EB 则是苯乙烯合成的核中间中间体, 可用于生产聚苯乙烯、丁苯橡胶及 ABS 树脂, 同时也可作为溶剂或直接脱氢制备苯乙烯。

混合二甲苯异构体通常是基于沸点、凝固点、分子大小和相对挥发度等物性差异来实现分离^[1]。如表 1 所示, EB 与二甲苯之间的结构、性质相似, 相对挥发度接近于 1, 常规精馏难以实现 EB 的有效分离。将乙苯异构化为二甲苯, 这种利用方式操作条件相当苛刻, 且乙苯转化率低, 开环损失较大, 而且会生成大量副产物。综上所述, C8 芳烃作为重要的石油化工基础原料, 其体系内乙苯的分离效率直接影响下游高附加值产品的制备与产业链经济效益的提升。因此, 针对 C8 芳烃中乙苯的高效分离技术开展深入研究, 具

【作者简介】陈险峰 (1977-), 男, 中国河南夏邑人, 本科, 从事加氢反应器内构件过程强化技术研发及传质强化结晶分离研究。

有重要的理论意义与实际应用价值,是当前石油化工分离领域亟待探索的关键方向之一。

表 1 C8 芳烃异构体的物理性质

项目	邻二甲苯 (OX)	间二甲苯 (MX)	对二甲苯 (PX)	乙苯 (EB)
20 °C密度/(Kg/m ³)	874.5	864.1	861.6	866.9
凝固点/°C	-25.2	-47.9	13.3	-95.0
沸点/°C	144.4	139.1	138.4	136.9

目前,工业分离 C8 芳烃的方法主要有磺化分离法、精密精馏法、深冷结晶和加压结晶法、固体选择吸附法、反应精馏法和吸附-结晶集成分离法等。其中,磺化分离法^[2,3]作为传统间二甲苯分离法,大量硫酸的使用对设备腐蚀和三废污染严重;精密精馏法^[4]是国内普遍使用的分离方法,技术工艺较成熟,但存在能耗高、设备复杂并且间、对二甲苯不能完全分离的缺点;吸附分离法^[5,6]是目前工业上分离 C8 芳烃的主要方法,它利用附体吸附剂对各二甲苯异构体的不同吸附能力实现各组分的分离,工艺条件温和、回收率高,且产品纯度可达 99.5 wt% 以上,但缺点是流程控制复杂,分子筛催化剂价格昂贵;反应精馏^[7]是一种伴有化学反应的精馏工艺方法,是一种节能效果好并且经济的工艺,但由于工业化稳定性不足,尚不能进行大规模工业化生产;深冷结晶及加压结晶法是利用混合 C8 中各异构体凝固点的差异来进行分离的工艺方法。具有操作时间短的优点,但缺点是加压结晶法压力大使其能耗较高,深冷结晶法受制于三元共晶体系(PX-MX-EB),需维持-90 °C以下低温环境,导致设备传热效率低、乙烯制冷剂消耗量大。

文中阐述了一种 C8 芳烃络合萃取-结晶集成高效分离工艺方法,研究了不同络合萃取反应条件对分离 C8 芳烃分离效果的影响,目的是解决 C8 芳烃结晶分离过程中由于低共熔体(共晶体)的存在, PX、MX、EB 等 C8 芳烃异构体各组分的回收率受到限制及需要消耗大量过冷度的问题,提供了一种耦合了络合萃取分离技术和结晶分离技术的高效节能的集成分离技术,能够有效提高间二甲苯及乙苯等产品纯度及收率的同时降低传统结晶器能耗,同时提高设备的处理能力和效率。

通过使用 4- γ -皮考啉二硫代氰酸镍作为络合萃取剂,由于该萃取剂能选择性地与 C8 芳烃中的对二甲苯(PX)及乙苯(EB)形成络合物,即可提前用络合萃取法将 PX-EB 组分分离出去,随后再对分离出来的 PX-EB 体系进行结晶分离得到乙苯,不仅能够减少进入结晶分离工序的物流量(仅有原混合 C8 芳烃物料物流量的 36%),大大降低后续结晶分离工序结晶分离 PX-EB 的冷量消耗,提高结晶体系共晶点温度,而且能够大幅降低节约大量操作成本与能耗,在结晶分离 C8 芳烃中的乙苯时大大提高产品纯度及收率。

此外,分离出乙苯与对二甲苯后的混合二甲苯(OX-MX 混合物)由于物流量减少了 36%,再进行二甲苯异构化时,可大大降低二甲苯异构化单元的能耗,从而为以后工业应用中乙苯分离技术的改进提供新思路。

2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

实验所用试剂为:对二甲苯(分析纯,98%),邻二甲苯(分析纯,98%),间二甲苯(分析纯,98%),乙基苯(GC,>99.5%),4- γ -皮考啉(4-甲基吡啶,CP,98.5%),硫氰酸镍(分析纯,98%),无水乙醇。其中无水乙醇用作制冷剂。

实验所用仪器有:探头式在线成像粒形粒度仪、探头式在线红外光谱仪、2 L 夹套式玻璃搅拌釜、超声波发生器(40 W,20 KHz)、温控装置(低温冷却液循环机)、软件系统及处理器。

2.2 实验方案

具体方案 C8 芳烃络合萃取-结晶集成分离工艺路线及工艺流程,将质量组成为 18%PX-24%OX-40%MX-18%EB 的 C8 芳烃原料导入络合萃取反应器中,在一定的温度、搅拌速度、反应时间、剂油体积比条件下,4- γ -皮考啉二硫代氰酸镍作为络合萃取剂通过其笼形作用能够选择性的与对二甲苯(PX)及乙苯(EB)形成稳定络合物。由于 4- γ -皮考啉(即 4-甲基吡啶, C₆H₇N)与硫氰酸镍(Ni²⁺[SCN]²⁻)形成配合物 4- γ -皮考啉二硫代氰酸镍[Ni(SCN)₂](C₆H₇N)具有大量直径为 0.64 nm 的笼形结构,而对二甲苯(PX)、乙苯(EB)的动力学直径分别为 0.58 nm、0.61 nm,而邻二甲苯(OX)、间二甲苯(MX)的动力学直径为 0.68 nm,因此只有 PX、EB 能够选择性的进入 4- γ -皮考啉二硫代氰酸镍的笼中并与其形成络合物,随后络合萃取反应器中的萃取相物料进入分离器中,加热至 50 °C 时 [Ni(SCN)₂](C₆H₇N)-PX-EB 络合物分解成原始组分,最终能够分离出纯度 ≥ 99 wt% 的 PX-EB 混合物,分离出的萃取剂则循环利用,从而实现 PX-EB 与 OX-MX 两种混合体系的络合萃取分离。

随后将与萃取剂分离后的萃取相导入带有搅拌结晶器中,搅拌物料的同时载冷剂进入夹套与结晶器进行换热使结晶器内物料温度逐渐降低,当降温至共晶点温度时形成高纯度 PX 晶体,且由于进入结晶分离工序的物流量仅为原混合 C8 芳烃物料的 36%,节约了大量的冷量消耗,结晶完成后将该固液混合物导入离心机即可分离得到高纯度乙苯液相组分及对二甲苯晶体。由于混合 C8 芳烃 PX-OX-MX-EB 四元体系中的 PX-EB 已分离出去,萃余相物料为 OX-MX 二元体系,仅有原混合 C8 芳烃物流量的 64%,该部分物料再进行二甲苯异构化时,可大大降低二甲苯异构化单元的能耗。

3 结果与分析

3.1 不同萃取条件对 C8 芳烃络合萃取 - 结晶集成分离工艺的影响

如表 2 所示,通过对不同反应条件下络合萃取反应性实验发现,当萃取反应温度为 70 °C、反应时间为 10 min、搅拌速度为 180 r/min、萃取剂与 C8 芳烃原料体积比为 2:1 时,乙苯产品的纯度及收率较低,产品收率不足

90%;而在萃取反应温度为 90 °C、反应时间为 15 min、搅拌速度为 200 r/min、萃取剂与 C8 芳烃原料体积比为 2:1 时,乙苯产品的纯度及收率较高,最终获得的乙苯产品纯度为 99.0 wt%,收率为 97.1%。由此可见,采用络合萃取-结晶集成分离工艺分离 C8 芳烃时,萃取反应的最佳条件为温度 90 °C、反应时间 15 min、搅拌速度 200 r/min、萃取剂与 C8 芳烃原料体积比为 2:1。

表 2 不同萃取条件对 C8 芳烃络合萃取 - 结晶集成分离性能的影响

项目	反应温度 /°C	反应时间 /min	搅拌速度 /(r/min)	萃取剂与 C8 芳烃原料体积比	乙苯产品纯度 /(wt%)	乙苯产品收率 /(wt%)
实验 1	70	10	180	2:1	94.8	89.7
实验 2	70	10	200	2:1	97.0	92.4
实验 3	70	10	220	2:1	95.1	91.2
实验 4	70	10	200	1:1	96.4	93.6
实验 5	70	15	200	2:1	97.9	95.7
实验 6	90	15	200	2:1	99.0	97.1
实验 7	100	15	200	2:1	98.0	96.0

3.2 络合萃取 - 结晶集成分离工艺与传统结晶工艺分离 C8 芳烃的效果对比

将络合萃取-结晶集成分离工艺与传统结晶工艺分离 C8 芳烃的效果对比可知,采用传统冷却结晶分离技术分离 C8 芳烃原料时,最终获得的乙苯产品纯度为 78.9 wt%,收率为 74.2%,需消耗的冷量为 -92.5 °C;采用络合萃取-结晶集成分离技术分离 C8 芳烃原料时,最终获得的乙苯产品纯度为 99.0 wt%,收率为 97.1%,且需消耗的冷量为 -14.6 °C。说明络合萃取-结晶集成高效分离技术提前分离出去原料中含量最高的 MX (40 wt%) 确实能够大幅降低 C8 芳烃分离过程中的冷量需求,且能使结晶分离技术也能够突破低共熔点组成的限制,大大提高 C8 芳烃异构体中乙苯产品的纯度及收率。

说明分离乙苯的络合萃取-结晶集成分离方法在分离 C8 芳烃原料时,不仅能够大大降低结晶分离对二甲苯、乙苯工序中的冷量消耗,提高结晶体系共晶点温度,而且能够减少进入结晶分离工序的物流量(仅有原混合 C8 芳烃物料物流量的 36%),降低冷能消耗的同时并节约大量操作成本与能耗,从而实现乙苯的单级高效连续分离,生成出能够直接进入苯乙烯装置的高浓度、高纯度乙苯。

4 结论

通过实验研究一种从 C8 芳烃混合物中分离乙苯的络合萃取-结晶联合分离工艺方法,该技术能够充分利用络合萃取和结晶分离技术各自的优点,利用络合萃取操作将 PX-EB 混合物先从 C8 芳烃混合物 (18 wt%PX+24

wt%OX+40 wt%MX+18 wt%EB) 中络合萃取分离出来,随后对分离出来的 PX-EB 体系进行结晶分离得到乙苯。通过对比实验确定萃取反应的最佳条件为温度 90 °C、反应时间 15 min、搅拌速度 200 r/min、萃取剂与 C8 芳烃原料体积比为 2:1;且将络合萃取-结晶集成分离工艺与传统结晶工艺分离 C8 芳烃的效果进行对比,发现该集成分离技术不仅能够使分离 C8 芳烃中乙苯的冷量消耗减少近 78 °C,而且能够减少进入结晶分离工序的物流量(仅有原混合 C8 芳烃物料物流量的 36%),降低冷能消耗的同时并节约大量操作成本与能耗,大幅提高乙苯纯度及回收率,使最终获得的乙苯产品纯度为 99.0 wt%,收率为 97.1%。此外,分离出乙苯与对二甲苯后的混合二甲苯 (OX-MX 混合物) 因物流量减少了 36%,可大大降低后续二甲苯异构化单元的能耗。

参考文献

- [1] 陆承东,冯马丽. C8芳烃的分离技术[J]. 钢铁研究, 1997, (3): 57-62.
- [2] 许正鑫,王晓军. 磺化法生产高纯度间二甲苯工艺的探索[J]. 江苏化工, 1994, 22(4):48,54.
- [3] 张竞. 间二甲苯的生产方法及其应用开发[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2001, 3(4): 56-59.
- [4] 陈艳华. 浅谈混合二甲苯的分离方法[J]. 辽宁师专学报(自然科学版), 2003, 5(3): 21-22,25.
- [5] 郭国清,龙英才. 吸附分离对二甲苯的技术进展[J]. 上海化工, 2000, (2):24-27.
- [6] 韩文华. 芳烃PX生产技术展望[J]. 天津化工, 2018, 32(5): 3-5.
- [7] 朱志臣. 应用络合反应精馏等方法从二甲苯异构体中分离间二甲苯[D]. 天津:南开大学,1993.