分离环戊二烯的热二聚和反应精馏工艺的分析比较

Analysis and Comparison of Thermal Dimerization and Reactive Distillation Process for Separating Cyclopentadiene

林观宝

Guanbao Lin

福建古雷石化有限公司 中国·福建 漳州 363214

Fujian Gulei Petrochemical Co., Ltd., Zhangzhou, Fujian, 363214, China

摘 要: 论文介绍了分离环戊二烯的热二聚和反应精馏工艺在 C_5 分离中的应用, 根据 A 厂及 B 厂装置运行数据, 通过环戊二烯自二聚的转化率、环戊二烯副反应率、设备投入、能耗等方面进行比较。结果表明: 反应精馏工艺降低投资成本及能耗, 但是环戊二烯的转化率不如热二聚反应工艺。

Abstract: The paper introduces the application of thermal dimerization and reactive distillation process for separating cyclopentadiene in C_5 separation. According to the operating data of plant A and plant B, the conversion rate of cyclopentadiene self-dimerization and cyclopentadiene compare the side reaction rate, equipment investment, energy consumption, etc. The results show that the reactive distillation process reduces the investment cost and energy consumption, but the conversion rate of cyclopentadiene is not as good as the thermal dimerization process.

关键词: C_5 分离; 环戊二烯; 热二聚; 反应精馏

Keywords: C_5 separation; cyclopentadiene; thermal dimerization; reactive distillation

DOI: 10.36012/etr.v2i7.2193

1 引言

目前中国 C_5 分离装置普遍采用了较为成熟的 DMF (二甲基甲酰胺) 法分离 C_5 馏分, 主要有热二聚和反应精馏工艺。现结合 A 厂和 B 厂两套 C_5 分离装置的考察数据, 介绍两种 IP 与环戊二烯的分离技术并通过环戊二烯自二聚转化率、环戊二烯副反应率、设备投入和能耗等指标来分析比较, 为实现裂解 C_5 馏分资源的综合利用提供一些参考。

2 热二聚反应分离技术

管式二聚反应器成功应用于 A 厂精细化工研究院 150kt/a C_5 分离装置。为了降低副反应, 在二聚反应过程中 A 厂精细化工研究院采用管式反应器以减少反混。同时降低温度有利于主反应的发生, 所以在二聚过程中通过增加停留时间、降低反应温度来提高环戊二烯收率和双环戊二烯的品质。以下结合 A 厂精细化工研究院 150kt/a C_5 分离装置实际

考察数据进行分析计算。

2.1 A 厂 C_5 原料

A 厂 150 000t/a C_5 分离装置 C_5 原料主要来自 A 厂, 剩余 20 000~30 000t 主要从外部购买。由于裂解原料、裂解深度及部分外购 (存放时间较长) 的原因, 环戊二烯含量为 11.02%, 双环戊二烯含量达到 8.66%。在经过预脱轻塔脱除大部分碳四后, 环戊二烯含量为 8.95%, 双环戊二烯增加到 13.41%。

2.2 A 厂 C_5 原料预处理

C_5 原料在预脱轻塔中脱除大量轻组分后, 先进入串联的两段管式二聚反应器, 然后再进入预脱重塔。通过计算可以得出: ①二聚反应器进料环戊二烯、双环戊二烯和降冰片烯质量分数分别为 $C_1=8.95\%$ 、 $C_2=13.41\%$ 、 $C_3=0.89\%$; 经过二聚反应器后, 环戊二烯、双环戊二烯和降冰片烯质量分数分别

【作者简介】林观宝(1987~), 男, 福建晋江人, 工程师, 从事石油化工技术管理研究。

为 $C_4=2.06\%$ 、 $C_5=17.6\%$ 、 $C_6=1.43\%$ 。环戊二烯自二聚转化率= $(C_5-C_2)/C_1=46.8\%$ 。②二聚反应器环戊二烯副反应率= $(C_6-C_3)/C_1=6.0\%$ 。③经过二聚反应器和预脱重塔后,塔顶环戊二烯质量分数为 $C_7=4.56\%$,塔釜环戊二烯、双环戊二烯和降冰片烯质量分数分别为 $C_8=2.62\%$ 、 $C_9=35.82\%$ 、 $C_{10}=3.11\%$ 。实际生产 $m_2/m_1=0.55$,故环戊二烯自二聚转化率 $m_{CPD_1}/m_{CPD_2}=(m_2 \times C_9 - m_1 \times C_2)/(m_1 \times C_1)=70.3\%$; ④故经过二聚反应器及预脱重塔后环戊二烯副反应率= $X_1/CPD_2=(m_2 \times C_{10} - m_1 \times C_3)/(m_1 \times C_1)=9.2\%$ 。式中, m_{CPD_1} 为环戊二烯自二聚转化为双环戊二烯的质量; m_{CPD_2} 为环戊二烯转化前的质量; m_1 和 m_2 为反应精馏塔的进料质量流量塔釜出料质量流量, t/h ; X_1 为由环戊二烯与异戊二烯、环戊二烯与间戊二烯共二聚构成。

3 反应精馏分离技术

反应精馏是将化学反应过程与精馏过程在同一个设备(精馏塔)内相耦合的化工过程。自 20 世纪 90 年代,胡竞民等^[1]提出了把反应精馏技术应用于 C_5 馏分离。以下结合 B 厂 150kt/a C_5 分离装置实际考察数据进行分析计算。

3.1 B 厂 C_5 原料

B 厂 150 000t/a C_5 分离装置 C_5 原料来自 B 厂裂解装置。由于裂解原料及裂解深度的原因,环戊二烯含量为 9.91%,双环戊二烯含量为 1.42%,相对 A 厂低很多。在经过预脱轻塔脱除大部分碳四后,环戊二烯含量为 10.14%,双环戊二烯增加到 1.45%。

3.2 B 厂原料预处理

C_5 原料在预脱轻塔中脱除大量轻组分后,直接进入反应精馏塔。通过计算得出以下数据:①反应精馏塔进料环戊二烯、双环戊二烯和降冰片烯质量分数分别为 $C_1=10.14\%$ 、 $C_2=1.45\%$ 、 $C_3=0.1\%$;经过反应精馏塔后,塔顶环戊二烯质量分数为 $C_4=3.67\%$,塔釜环戊二烯、双环戊二烯和降冰片烯质量分数分别为 $C_4=2.61\%$ 、 $C_5=14.6\%$ 、 $C_6=3.49\%$ 。 $m_2/m_1=0.53$,故自二聚转化率 $m_{CPD_1}/m_{CPD_2}=(m_2 \times C_5 - m_1 \times C_2)/(m_1 \times C_1)=62\%$ 。②塔釜中环戊二烯与异戊二烯、环戊二烯与间戊二烯共二聚物,即烷基降冰片烯质量分数 $C_6=3.49\%$,故反应精馏塔中环戊二烯副反应率= $X_1/CPD_2=(m_2 \times C_6 - m_1 \times C_3)/(m_1 \times C_1)=17.3\%$ 。式中, m_{CPD_1} 为环戊二烯自二聚转化为双环戊二烯的质量; m_{CPD_2} 为环戊二烯转化前的质量; m_1 和 m_2 为反应精馏塔的进料质量流量塔釜出料质量流量, t/h ; X_1 为由环戊二烯与异戊二烯、环

戊二烯与间戊二烯共二聚构成。

4 两种分离技术对比

4.1 设备投入对比

现有的碳五分离采用热二聚反应工艺,在预脱轻塔后设置管式连续反应器以合成双环戊二烯,其工艺流程如图 1 所示。反应精馏工艺了改进工艺流程,对预脱重塔进行改造,改用新型垂直筛板,去掉了传统工艺中的二聚反应器,让环戊二烯在预脱重塔中自聚并分离,实现反应精馏。

反应精馏工艺可以节省两个二聚反应器及冷却器,反应精馏塔如前所述由预脱重塔进行改造,因此反应精馏工艺能够减少设备占地和投资。

4.2 能耗对比

相对于传统的热二聚反应器,反应精馏中的热二聚反应在塔内受控制的操作温度和操作压力下进行缓慢的放热反应,所放出的热量被分离过程及时吸收,有利于轻重组分的气液分离,同时有利于减少塔底再沸器蒸汽用量和塔顶冷凝器冷却水用量。热二聚反应工艺不仅没有利用反应热,还需要增加二聚反应器入口冷却器,需要消耗冷却水。反应精馏工艺的能耗低于热二聚反应工艺。

4.3 环戊二烯自二聚转化率、副反应率对比

通过计算得出 A 厂热二聚工艺和 B 厂反应精馏工艺环戊二烯自二聚转化率、环戊二烯。反应精馏工艺(B 厂)环戊二烯的自二聚转化率为 62.0%,低于热二聚工艺(A 厂)的 70.3%;副反应率为 17.3%,高于热二聚工艺(A 厂)9.2%。

5 结语

从以上对中石化目前已建成投产的两套 150 000t/a C_5 分离装置(A 厂、B 厂)的运行数据对比分析可以看出,热二聚工艺能够较好地控制环戊二烯转化为双环戊二烯反应,降低副反应,提高双烯烃收率。反应精馏塔更多的作用是在降低设备成本和节能。综合分析和比较,反应精馏工艺技术作为一项新技术最早于 2013 年应用于 B 厂碳五分离装置,能够降低成本及能耗,但是操作弹性小,环戊二烯自二聚转化率低;热二聚工艺技术较早应用于碳五分离装置,环戊二烯自二聚转化率高,操作弹性大,工艺成熟。

参考文献

- [1] 胡竞民,徐宏芬,李雪,等.裂解碳五馏分中的反应精馏技术[J].石油工程设计,1996,16(2):9-11.