

醚后 C₄ 制 2-PH 的原料处理工艺研究

吴桐*, 郭雷, 贺同强, 曲顺利
(中海油石化工程有限公司, 山东 济南 250101)

摘要:为解决炼厂生产 2-PH(2-丙基庚醇)的主流生产工艺原料(醚后 C₄)中烷烃比例较高、烷烃无法直接参与反应的问题,研究了使用 N-甲酰吗啉与甲乙酮混合溶剂对炼厂醚后 C₄ 进行丁烯提浓的技术方案,并基于 Aspen Plus 软件进行了模拟分析,为在大型炼厂中建设 2-PH 装置提供参考。

关键词: 2-PH; C₄ 烯烃; N-甲酰吗啉; 模拟分析

中图分类号: TQ015.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)01-0223-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2022.01.044

Study on treatment of C₄ feedstock for production of 2-PH

WU Tong*, GUO Lei, HE Tong-qiang, QU Shun-li

(CNOOC Petrochemical Engineering Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: In order to solve the problem that the proportion of alkanes in post MTBE C₄ feedstock is relatively high, and alkanes cannot directly participate in the reaction in the main production process of 2-propyl-1-heptanol (2-PH) adopted by the refinery, the technical scheme that increase butene concentration in post MTBE C₄ feedstock in refinery by using mixed solvent of N-formyl morpholine and methyl ethyl ketone is studied. Simulation analysis is performed based on Aspen Plus software, aiming to provide reference for the construction of 2-PH unit in large refinery.

Key words: 2-propyl-1-heptanol; C₄ olefin; N-formyl morpholine; simulation analysis

2-PH 即 2-丙基庚醇, 主要用来与苯酐、偏苯三酸酐、己二酸等反应合成各类新型增塑剂^[1], 用以取代耐高温及耐油耐水性能较差的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)。生产工艺主要包括 1-丁烯氢甲酰化法、混合 C₄ 氢甲酰化法和仿生合成法等, 现阶段以混合 C₄ 氢甲酰化法为主; 混合丁烯与合成气发生氢甲酰化生成戊醛, 戊醛在氢氧化钠水溶液的存在下经缩合反应生成 C₁₀ 烯醛, 再经过两步饱和和加氢并精制得到 2-PH 产品。

由于炼厂醚后 C₄ 中往往烯烃比例较低, 不足 50%^[2-4], 而烷烃无法参与反应, 会造成装置中设备、管道空间的浪费和投资操作费用的增加。因此目前国内的 2-PH 产能中除扬子-巴斯夫外多以 MTO(甲醇制烯烃)碳四为主要原料, 因为 MTO 碳四中烯烃比例较高, 可达 80% 以上^[5], 同时煤化工的合成气资源也相对丰富。本文中主要研究了将烟台大学任万忠等^[6]开发的 N-甲酰吗啉-甲乙酮混合萃取剂对醚后 C₄ 原料进行萃取精馏、分离提浓原料中烯烃技术与现有 2-PH 生产工艺相结合, 以

期能够更加充分地利用炼厂醚后 C₄ 资源, 也为今后炼厂 C₄ 资源的综合利用提供一种思路。

1 物性方法选择

炼厂醚后 C₄ 的主要成分为正丁烷、异丁烷、1-丁烯、反-2-丁烯、顺-2-丁烯等, 与 MTO 碳四原料主要组分对比见表 1, 其中正丁烷的沸点(-0.50℃)介于反-2-丁烯(0.90℃)和 1-丁烯(-6.3℃)之间且彼此间很接近^[7], 使用常规精馏方法难以实现烷烃和烯烃的相对彻底分离。因此使用 N-甲酰吗啉与甲乙酮质量比 1:1 混合物作为萃取剂进行萃取精馏。总体来说, N-甲酰吗啉-甲乙酮-混合 C₄ 体系非理想程度高, 模拟难度较大。压力较低工况下, NRTL、Wilson、UNIQUAC、UNIFAC 等物性方法对强极性非电解质物系热力学状态模拟效果较好^[8], 目前现有的文献报道中, N-甲酰吗啉-甲乙酮-混合 C₄ 体系模拟结果较为理想的有曹新波等^[7]、赵权宇等^[9]提出采用 NRTL 方程, 同时利用 UNIFAC 方程对缺少的二元交互参数进行修正; 乔爱军等^[10]及李

收稿日期: 2021-02-02; 修回日期: 2021-11-01

基金项目: 中国海洋石油集团公司科技发展项目(CNOOC-KJ 135 005 YJY-2017)

作者简介: 吴桐(1990-), 男, 硕士, 工程师, 从事化工工艺开发工作, 通讯联系人, 0531-55656185, wutong4@cnooc.com.cn。

海龙^[11]使用 Wilson 方程,同样采用 UNIFAC 方程对缺少的二元交互参数进行修正;徐丽梅^[12]使用 NRTL 方程、UNIFAC-DMD 方程对缺少的二元交互参数进行修正。本文中经过多种物性方法模拟比较,最后确定使用 NRTL 与 UNIFAC 方程结合作为物性方法。

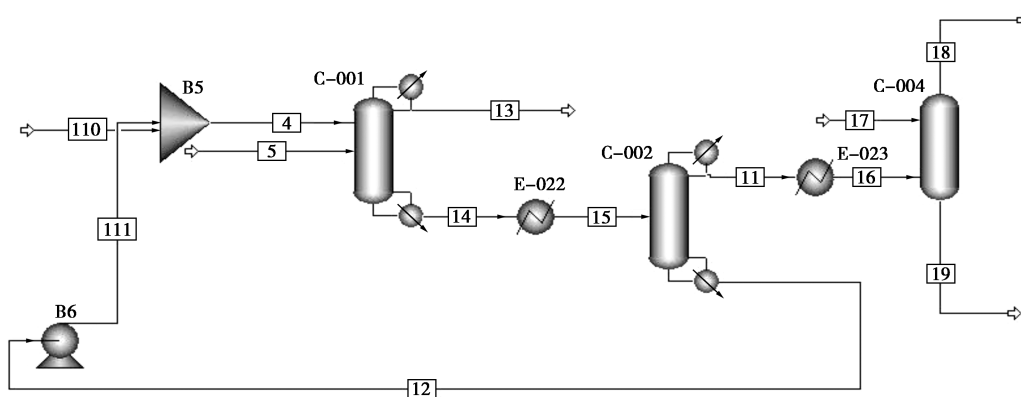
表 1 炼厂醚后碳四和 MTO 碳四的主要组分(质量分数)对比 %

项目	1-丁烯	2-丁烯	异丁烯	正丁烷	异丁烷	丁二烯
炼厂醚后碳四	12~15	32~35	≤0.3	14~20	32~36	—
MTO 碳四	20~26	65~70	2~4	4	0.2	—

2 醚后 C₄ 分离工艺的模拟

2.1 醚后 C₄ 分离工艺流程

在 Aspen Plus 软件中建立工艺流程如图 1 所示,醚后 C₄ 原料进入 C-001 萃取精馏塔中部,同时萃取剂 *N*-甲酰吗啉与甲乙酮的 1:1 混合物从塔上部进入,萃取精馏塔塔顶引出丁烷混合物作为产品,塔底为萃取剂与丁烯混合物进入 C-002 汽提塔,塔底分离出萃取剂经补充后循环使用,塔顶含有微量甲乙酮的混合丁烯经水洗塔水洗后可引入 2-PH 装置。



C-001—萃取精馏塔;C-002—汽提塔;C-004—水洗塔

图 1 *N*-甲酰吗啉与甲乙酮混合萃取剂分离醚后 C₄ 工艺流程

2.2 醚后 C₄ 分离工艺模拟

对图 1 所示醚后 C₄ 分离工艺进行模拟。萃取精馏塔与汽提塔热力学模型使用 NRTL 与 UNIFAC 方程相结合,水洗塔使用 NRTL 方程。经过流程调试优化后,可以将混合 C₄ 中丁烯质量分数由不足 50% 提升至 95% 以上,超过 MTO 碳四中的丁烯浓度,达到相对理想的效果,更加适应 2-PH 装置对原料混合 C₄ 的要求。

该项醚后 C₄ 原料分离工艺与 2-PH 生产工艺

结合后的工艺流程如图 2 所示,醚后 C₄ 经萃取剂 *N*-甲酰吗啉与甲乙酮的 1:1 混合萃取剂萃取精馏分离后,得到的以丁烯质量分数 95% 以上的混合 C₄ 与合成气进入 2-PH 装置的原料净化单元,分离出来丁烷混合物可作为液化石油气产品出售或者通过裂解制烯烃实现再加工。主要设备萃取精馏塔及汽提塔模拟结果参数如表 2、表 3 所示,在此设计、操作条件下,分离得到的含高浓度烯烃 C₄ 混合物组成如表 4 所示。

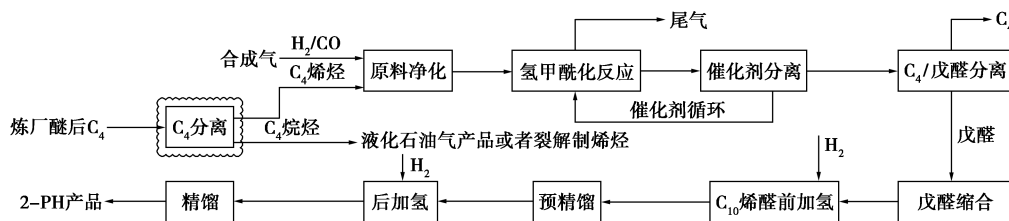


图 2 醚后 C₄ 原料处理与 2-PH 生产工艺结合后工艺流程

表 2 萃取精馏塔设计与操作参数模拟结果

项目	理论板数	萃取剂进料塔板	C ₄ 原料	回流比	萃取剂/C ₄ 原料比
参数	98	11	56	0.78	13.8

表 3 汽提塔设计与操作参数模拟结果

项目	理论板数	进料塔板	回流比
参数	57	29	2.95

表4 分离后的混合 C₄ 主要组分(质量分数)模拟结果

项目	1-丁烯	2-丁烯	异丁烯	正丁烷	异丁烷	丁二烯
分离后混合 C ₄	19.5	76.8	≤0.5	2.5	0.4	—
混合烷烃	7.1	2.3	≤0.2	33.5	56.5	—

2.3 存在的问题

从上述模拟结果来看,该工艺虽使用 *N*-甲酰吗啉与丁酮混合萃取剂进行萃取精馏以增大烯烃与烷烃之间的相对挥发度^[13],但同时丁烯与丁烷的分离难度仍然较大,需要溶剂比达到 13 以上,萃取精馏塔所需理论板数达到 98 块,考虑到 *N*-甲酰吗啉-甲乙酮-C₄ 体系复杂且 *N*-甲酰吗啉-甲乙酮混合萃取剂易起泡^[14-15],导致板效率一般低于 0.5,则该塔实际板数可达到 200 块左右,可能需要拆分成 2 座塔串联。汽提塔总理论板数需要 58 块,也相对较高。

根据上述模拟结果,将会较大程度增加设备投资及操作费用。因此需要综合考虑,与醚后 C₄ 不加分离处理作为原料直接引入 2-PH 装置带来的设备、操作费用增加幅度进行技术经济对比,得出比较结论作为实际决策的技术参考。

3 结论与展望

N-甲酰吗啉-甲乙酮混合萃取剂分离醚后 C₄ 原料工艺可以满足 2-PH 装置对更高烯烃浓度的需要,与 2-PH 生产工艺匹配度较高。根据模拟结果,可将醚后 C₄ 中的烯烃组分由不足 50% 提升至 95% 以上,有利于节约后续 2-PH 装置的设备投资和操作费用,特别是 2-PH 装置中的原料净化单元和氢甲酰化单元。本文中针对该项 2-PH 装置的醚后 C₄ 原料处理工艺做了简单的模拟分析研究,为今后

炼厂 C₄ 资源的综合利用和 2-PH 生产工艺的结合提供了一种思路。但是 *N*-甲酰吗啉-甲乙酮混合萃取剂萃取精馏分离醚后 C₄ 原料工艺同样需要大大增加设备及操作费用,需要与醚后 C₄ 不加分离处理直接引入 2-PH 装置带来的设备、操作费用增加进行综合比较。

参考文献

- [1] 丁国荣,刘焱楠,陶杰.2-丙基庚醇市场分析及预测[J].化学工业,2016,34(6):42-44.
- [2] Zhang L, Gao J, Xu C. Study status and application on C₄ fraction of FCC[J]. Oil & Gas Transportation & Storage, 2005(3):48-51.
- [3] 袁霞光. 乙烯装置副产碳四烃的综合利用[J]. 乙烯工业, 2015, 17(5):1-5.
- [4] 李丽,高金森,孟祥海. 碳四烃的综合利用[J]. 现代化工, 2003, 23(S1):93-96.
- [5] 张兴山,李亚弟. 煤制烯烃混合碳四的利用探讨[J]. 化工管理, 2017, 437(3):147-149.
- [6] 烟台大学. 用甲乙酮系列混合溶剂分离丁烷与丁烯的方法[P]. CN, 00136535.5, 2002-07-17.
- [7] 曹新波,汤志刚. NFM-MEK 混合溶剂萃取精馏分离正丁烯/丁烷的流程模拟与参数分析[J]. 计算机与应用化学, 2005, 22(5):365-369.
- [8] 孙兰义. 化工过程模拟实训—Aspen Plus 教程[M]. 北京:化学工业出版社, 2017.
- [9] 赵权宇,郑英娥,赵维彭. UNIFAC 基团贡献法预测含 *N*-甲酰吗啉体系的汽液平衡[J]. 化工学报, 2003, 54(2):246-249.
- [10] 乔爱军,范传宏. MEK-NFM 萃取精馏分离 C₄ 烷烃和烯烃的流程模拟[J]. 石油学报:石油化工, 2014, 30(5):837-843.
- [11] 李海龙. 醚后碳四综合利用精馏序列优化[D]. 大连:大连理工大学, 2019.
- [12] 徐丽梅. 甲乙酮工艺的模拟与优化[D]. 天津:天津大学, 2009.
- [13] 任万忠,孙烈刚,陈小平,等. C₄ 烃在甲乙酮溶剂体系中的相对挥发度[J]. 烟台大学学报:自然科学与工程版, 2002, 15(3):207-210.
- [14] 中国石油兰州石油化工公司. 一种用于甲乙酮丁烯提浓过程的消泡剂[P]. CN, 101265168, 2008-09-17.
- [15] 杨浩然,张晓杰. 丁烯提浓消泡剂抑泡性能的研究[J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(18):16-18. ■

罗姆集团扩大其上海工厂 PMMA 产能

近日,罗姆集团正式宣布投资数千万欧元扩建上海工厂,以扩大其以宝克力®(PLEXIGLAS®)为商标的 PMMA (聚甲基丙烯酸酯)模塑料产品(该产品在美洲的商标为 ACRYLITE®)的产能。扩建后的模塑料工厂预计将于 2023 年第二季度建成投产。此前,在 2021 年 11 月,罗姆刚刚宣布扩建其位于德国沃尔姆斯生产宝克力®产品的 PMMA 模塑料工厂。

一直以来,罗姆 PMMA 模塑料产品在全球需求旺盛。罗姆宝克力®具有高耐用性、耐候性与耐紫外线性能,拥有高色牢度、高亮度和高透明度,并且有优异的硬度和耐

刮擦性等,可广泛应用于汽车、建筑、照明及家用电器等行业。

过去数十年中,罗姆的宝克力®模塑料业务在中国取得了快速的发展。亚洲汽车与照明行业的高速增长,推动了罗姆在上海的布局与发展。“此举不仅能支持我们客户的业务增长,更有助于我们抓住新的市场机会。”罗姆集团亚洲总裁凌宏恩表示:“上海工厂宣布扩建,更是罗姆在中国发展的又一重要里程碑。”此外,罗姆新技术中心也于数月前在上海正式落成。未来罗姆将持续深耕本地化业务,致力推动中国汽车与照明产业快速发展。(刘静)