

工业技术

# 炼厂醚后 C<sub>4</sub> 制 2-PH 装置工艺优化研究

郭雷, 吴桐\*, 徐国峰, 贺同强  
(中海油石化工程有限公司, 山东 济南 250100)

**摘要:**结合炼厂醚后 C<sub>4</sub> 资源及现有 2-PH 工艺流程的实际情况, 主要对 C<sub>4</sub> 塔顶未反应 C<sub>4</sub> 回用、超重力反应过程强化技术用于氢甲酰化反应系统改进以及杂醇副产品提纯回收等方面进行技术分析, 同时提出初步工艺方案, 并探讨了针对现有装置进行技术改造的可行性, 为今后 2-PH 装置的工艺优化提供一种可借鉴的思路。

**关键词:** 2-PH; 醚后 C<sub>4</sub>; 超重力; 反应过程强化; 提纯回收

中图分类号: TQ015.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)11-0217-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.040

## Process optimization for production of 2-PH from remaining C<sub>4</sub> fractions after etherification

GUO Lei, WU Tong\*, XU Guo-feng, HE Tong-qiang  
(CNOOC Petrochemical Engineering Co., Ltd., Jinan 250100, China)

**Abstract:** Combined with actual situation of the remaining C<sub>4</sub> fractions resources after etherification in refineries and the existing 2-propyl-1-heptanol (2-PH) process flow, technical analysis is performed on the reuse of unreacted C<sub>4</sub> from the top of the C<sub>4</sub> tower, the improvement of the hydroformylation reaction system by the hypergravity reaction process enhancement technology, and the purification and recovery of fusel by-products. A preliminary process optimization plan is proposed, and the feasibility of technical transformation for the existing plant is discussed, which provides a reference idea for the process optimization of other 2-PH plants in the future.

**Key words:** 2-propyl-1-heptanol; remaining C<sub>4</sub> fractions after etherification; hypergravity; reaction process intensification; purification and recovery

2-PH 即 2-丙基庚醇, 主要用于合成新型增塑剂 DPHP [邻苯二甲酸二(2-丙基庚)酯]<sup>[1-3]</sup>。主要生产工艺包括 1-丁烯氢甲酰化法、混合 C<sub>4</sub> 氢甲酰化法和仿生合成法等, 现阶段以混合 C<sub>4</sub> 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存在下经缩合反应生成 C<sub>10</sub> 烯醛 (PBA), 再经过两步饱和加氢并精制得到 2-PH 产品<sup>[4]</sup>。

我国现有以丁烯为原料通过氢甲酰化法制备 2-PH 的工厂主要有 3 家, 除扬子-巴斯夫外主要以煤基 MTO 碳四为主。相较于炼厂醚后 C<sub>4</sub>, 煤基 MTO 碳四具有丁烯质量分数高 (>80%) 的优势, 天然适合作为 2-PH 装置原料, 而炼厂醚后 C<sub>4</sub> 丁烯含量较低, 往往需要通过在原有工艺基础上增设丁烯提浓单元来分离丁烯、丁烷<sup>[5]</sup>, 获得较高丁烯浓度的碳四原料供应下游。而增设的丁烯提浓单元则

使得原工艺流程中作为副产品塔顶未反应 C<sub>4</sub> 再次回用成为可能。同时, 使用超重力反应过程强化技术进一步提升氢甲酰化反应体系中的丁烯转化率以及加氢精制单元 2 座精馏塔排放废液的回收利用等也是炼厂醚后 C<sub>4</sub> 制 2-PH 装置工艺优化的可能方向。

## 1 未反应 C<sub>4</sub> 回收利用工艺

在现有工艺中, C<sub>4</sub> 氢甲酰化反应产物会经过 C<sub>4</sub> 塔进行分离, 塔底得到粗戊醛, 进入下一步缩合单元; 塔顶得到未反应的碳四, 大多排出去作为燃料出售。在煤化工企业中, 以煤基 MTO 碳四作为原料生产 2-PH, 由于 MTO 碳四中丁烯含量高, 所以不需要增设丁烯提浓单元, 而对于碳四塔顶排放的未反应 C<sub>4</sub>, 由于原料中丁烯大量参与反应, 所以组分中丁烷含量较高, 不适宜重新回用作为氢甲酰化原

收稿日期: 2022-06-21; 修回日期: 2022-08-21

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: 郭雷 (1984-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为烯烃氢甲酰化; 吴桐 (1990-), 男, 硕士, 工程师, 从事化工工艺开发工作, 通讯联系人, wutong4@cnooc.com.cn。

料。但是在炼厂使用醚后  $C_4$  生产 2-PH 需要增设丁烯提浓单元的情况下,则碳四塔顶排放的未反应碳四再次回用成为可能。各大炼厂醚后  $C_4$  组分不同,但丁烯组分含量多数不超过 50% (质量分数,下同)<sup>[6-8]</sup>,需要增设丁烯提浓单元,使用 *N*-甲酰吗啉

与丁酮混合萃取剂对混合碳四进行萃取精馏分离,得到丁烯浓度不小于 90% 的碳四原料。而碳四塔顶排放碳四正好可以加压后加入到醚后碳四原料中,如图 1 所示,通过丁烯提浓单元加工得到满足氢甲酰化反应要求的高浓度丁烯原料。

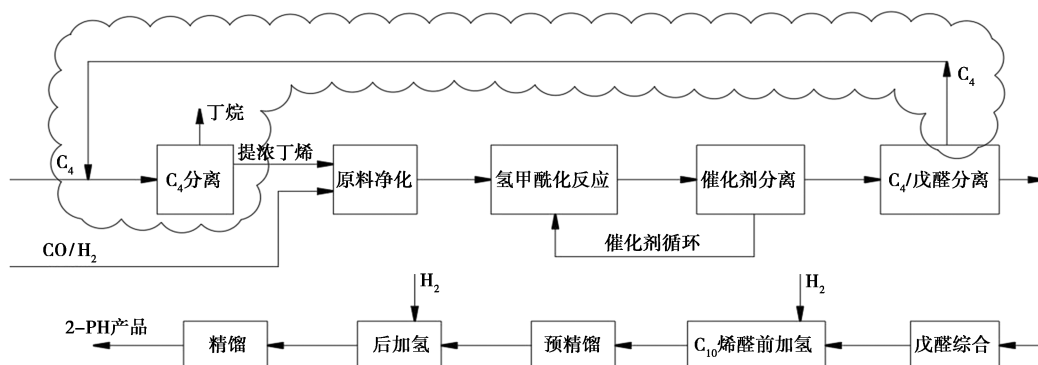


图 1 未反应  $C_4$  回用工艺应用于 2-PH 整体流程示意图

以 6 万 t/a 2-PH 装置为例, $C_4$  塔塔顶采出的未反应  $C_4$  可达 1.6 ~ 1.8 t/h,其中丁烯含量为 45% ~ 55%,在全部回用至丁烯提浓单元并默认仍在装置操作弹性限度内的情况下,可增产 0.52 ~ 0.63 万 t/a,增产 9% ~ 11%。上述回用工艺仅需在工程设计阶段在原有工艺技术基础上结合回用  $C_4$  量低比例放大装置规模,同时增设未反应碳四回用增压泵组即可,或者在炼厂已建成装置操作弹性允许条件下,仅回用部分未反应碳四,改造简单、投资较少,可以有效减少低附加值、多作为燃料出售的碳四副产品产出,最大限度增加高附加值的 2-PH 产品产量。

## 2 超重力旋转床反应技术应用于氢甲酰化反应体系

丁烯氢甲酰化反应制戊醛催化剂在全世界范围内已有数十年发展历史,技术成熟度高,目前主要以铑催化剂+三苯基膦配体体系及铑催化剂+新型双膦配体体系为主,丁烯转化率、选择性高,反应条件相对温和,目前工业上多采用双反应器或三反应器串联工艺,丁烯整体转化率在 80% ~ 85%,仍存在一定提升空间。

超重力技术可大幅度强化传质和分子混合过程,因而近年来成为最受关注的化工过程强化技术之一<sup>[9-10]</sup>。通过引入超重力旋转床反应技术,强化丁烯与合成气气液两相间的传质过程,是进一步提

升氢甲酰化反应中丁烯转化率的有效方式之一。在典型的三釜串联氢甲酰化反应工艺中,一般为常规带搅拌的 3 台反应器串联,由于丁烯转化主要发生在前 2 台反应器中,其中 1 号和 2 号反应器带外循环取热,3 号反应器采取内置盘管取热。综合考虑,建议保留 3 台反应器串联设计,仅将第 2 台常规带搅拌反应器替换为超重力旋转床反应器,如图 2 所示,这样一方面在提高转化率的同时,节省操作和改造费用,另一方面能够避免超重力旋转床反应器放置在串联首位而带来的反应热释放过于剧烈。此外,处在串联序列最后一位的常规带搅拌反应器在进一步保证转化率的同时可以起到稳定气液两相的作用,使得从超重力旋转床反应器排出的反应混合物能够稳定地进入蒸发器。

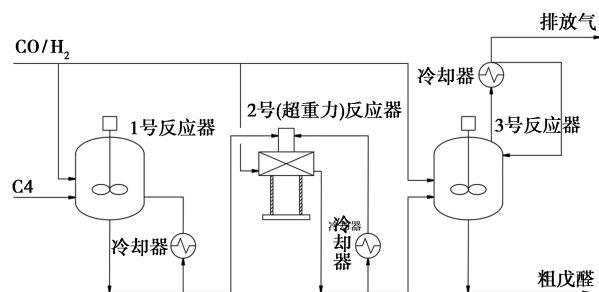


图 2 超重力旋转床反应技术应用于氢甲酰化反应体系示意图

由于现阶段尚无超重力反应器应用于烯烃氢甲酰化反应的工业化案例报道,该技术在具体应用上具有一定风险,若针对现有装置仅改造 2 号反应器

结合相关管路、阀门和仪表等,当超重力反应器运行状态不佳时,可切断原料供应,仅使用剩余的 1 号和 3 号反应器,仍可以维持一定的转化率,将风险限定在可控范围内,保障装置不停车。

### 3 加氢精制单元废液回收工艺

由于 C<sub>4</sub> 烯烃原料所含杂质以及氢甲酰化反应过程中发生副反应、分离技术等问题<sup>[11]</sup>,在 2-PH 装置加氢精制单元的 2 次精馏分离过程中,前精馏塔塔底和后精馏塔塔顶分别会排放大量含有较高浓度高碳醇及中间活性组分如 C<sub>10</sub> 烯醇、醛类等的废液,其中除目标产物 2-PH 外,2-丙基庚醛、PBA、2-丙基庚烯醇、C<sub>10</sub> 酮等 C<sub>10</sub> 化合物经过再次加氢后可以大量转化为 2-PH。在 2-PH 装置规模为 6~10 万 t 前提下,前精馏塔塔底废液和后精馏塔塔顶废液流量可分别达 6 000~9 000 t/a,这 2 股废液通常当作燃料进行处理或者出售,造成严重的资源浪费。

前精馏塔排放废液除溶解少量乙烷外,主要以 C<sub>10</sub> 及以上的重质组分为主,其中目标产物 2-PH 含量高达 58% (质量分数,下同),IPH、PBA、2-丙基庚烯

醇和 C<sub>10</sub> 酮等可以通过再次加氢大量转化为 2-PH 的中间活性组分含量约占 20%,利用价值大。再次提纯以脱除其中 C<sub>13</sub>、C<sub>15</sub> 重质物为主要目的。后精馏塔排放废液主要以 C<sub>10</sub> 及以下的轻组分为主,2-PH 含量为 22%,低于前精馏塔塔底废液,但仍比较可观,中间活性组分含量同样约占 20%,需要脱除其中的 C<sub>8</sub> 及以下轻质物,同时保留 2-PH 和其他 C<sub>10</sub> 中间活性组分。

通过在既有工艺流程基础上增设 2 座减压精馏塔,将前精馏塔塔底废液引入增设的精馏塔 A,塔顶提纯出有效组分;后精馏塔的塔顶废液引入增设的精馏塔 B,塔底提纯出有效组分。提纯后的处理有 2 种方案,由于 2 股有效组分中的轻、重杂质已被基本脱除,可以将其汇合后经泵加压回用至原加氢精制单元的后加氢反应器入口,同前精馏塔塔顶物流一起经过一次加氢精制后得到 2-PH 产品;或者单独增设的一小型加氢反应器,将 2 股提纯液加压汇合后引入增设的加氢反应器加氢,而后经脱气罐脱气后得到 2-PH 产品,不必考虑增加原有设备的操作负荷。上述 2 种方案如图 3、图 4 所示。

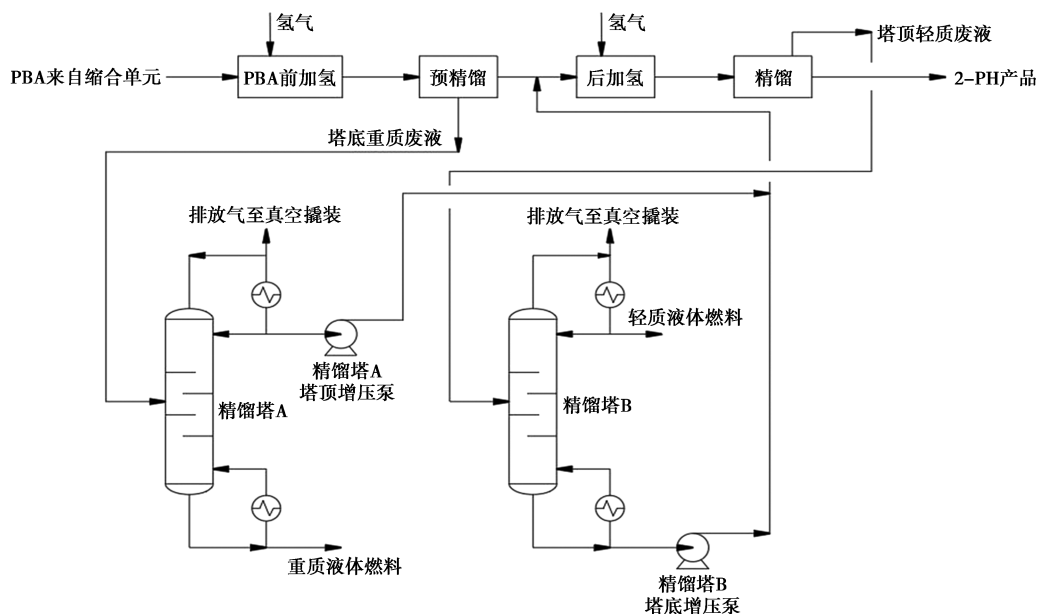


图 3 加氢精制单元废液回收工艺方案一

### 4 结论与展望

炼厂醚后 C<sub>4</sub> 中丁烯含量低,使得增设丁烯提浓单元成为必要,而丁烯提浓单元恰恰又为 C<sub>4</sub> 塔塔顶未反应碳四回用铺平道路。超重力旋转床反应技术

尚未在烯烃氢甲酰化反应体系内实现工业应用,因此具有一定的技术风险,但可以通过仅替换三釜串联工艺中的 2 号反应器实现将风险最小化。而原工艺中 80%~85% 的丁烯转化率已经达到较高水平,亦无必要同时替换全部 3 台反应器。加氢精制单元

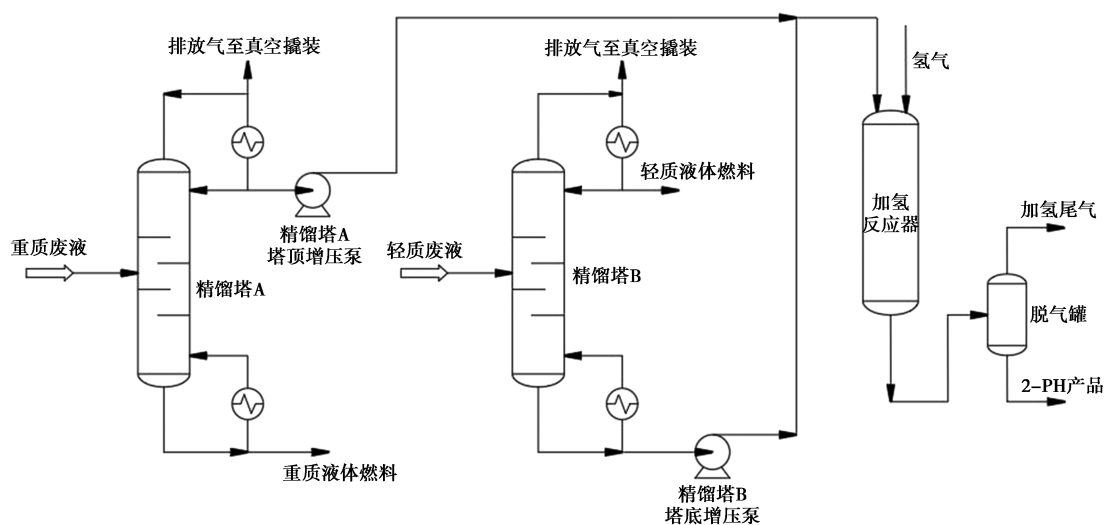


图 4 加氢精制单元废液回收工艺方案二

废液回收工艺可实现该单元前、后 2 座精馏塔排放废液最大限度地回收利用,分离提纯后的有效组分既可以引回至原流程中的加氢反应器入口也可单独新增加氢反应器。

上述 3 项工艺优化措施,在实际生产中既可以作为新上装置工艺流程改进的内容,也可以针对现有装置进行技术改造。对于  $C_4$  塔塔顶未反应碳四回用工艺,在包括丁烯提浓单元在内的整套装置操作弹性内,仅需增设一加压泵组将未反应碳四送回至丁烯提浓单元萃取精馏塔入口处即可。超重力旋转床反应器由于传质速率有了数量级的提升<sup>[12]</sup>,因此所需反应器体积往往大大降低,既有体系内的 2 号反应器及其附属设备空间拆除后完全可以满足改造要求。同时建议适当放大超重力反应器外置取热设备的设计余量,在运行良好的情况下,可尝试逐步停用 1 号反应器,只维持超重力反应器和 3 号反应器运行。加氢精制单元废液回收工艺有 2 种方案可供选择,即分离提纯组分返回至加氢反应器入口和单独新增加氢反应器方案,相对而言,单独新增加氢反应器方案虽然会增大设备投资,但不必考虑原有加氢反应器操作负荷,且无需再经过一次精馏分离,相对稳妥且节约操作费用,如果实施既有装置改造建议选择该方案。

本文中主要研究了利用炼厂醚后  $C_4$  制备 2-PH 在现有流程基础上可能的工艺优化方向,主要包括  $C_4$  塔塔顶未反应碳四回用工艺、超重力旋转床反应技术用于氢甲酰化反应体系和加氢精制单元废液回收工艺等,并提出相应的初步工艺方案。上述

3 项工艺优化措施实施难度较低,技术风险总体可控,既可以纳入炼厂新上 2-PH 装置总体工艺方案,也可以作为既有装置技术改造内容的参考方向,为今后 2-PH 装置的工艺优化和降低碳排放提供一种可供借鉴的思路。

### 参考文献

- [1] 钱伯章.我国高档增塑剂发展趋势分析(一)[J].上海化工,2016,41(3):32-37.
- [2] 钱伯章.我国高档增塑剂发展趋势分析(二)[J].上海化工,2016,41(4):36-41.
- [3] 钱伯章.我国高档增塑剂发展趋势分析(三)[J].上海化工,2016,41(5):49-53.
- [4] 王雪峰,夏伟,许红云,等.2-丙基-2-庚烯醛加氢制 2-丙基庚醇催化剂制备工艺研究[J].天然气化工: C1 化学与化工,2021,46(2):44-46,70.
- [5] 吴桐,郭雷,贺同强,等.醚后  $C_4$  制 2-PH 的原料处理工艺研究[J].现代化工,2022,42(1):223-225.
- [6] Zhang L, Gao J, Xu C. Study status and application on  $C_4$  fraction of FCC[J]. Oil & Gas Transportation & Storage, 2005, (3): 48-51.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 初广文, 邹海魁, 曾晓飞, 等. 超重力反应强化技术及工业应用[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2018, 45(5): 33-39.
- [10] 邹海魁, 初广文, 向阳, 等. 超重力反应强化技术最新进展[J]. 化工学报, 2015, 66(8): 2805-2809.
- [11] 张涛. 戊醛缩合制 2-丙基庚醇合成工艺研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [12] 陈建峰, 初广文, 邹海魁. 化工过程强化关键技术丛书—超重力反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2020. ■