

# 多品级双环戊二烯制备工艺模拟研究

刘星池, 万子岸, 李 婷, 高 飞, 马树刚\*

(中国石化石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206)

**摘要:**环戊二烯(CPD)是裂解碳五中的重要组分,也是新材料领域的重要单体。为实现 CPD 单体的高效提纯,采用 Aspen 软件搭建反应及分离全流程模型,通过后二聚法制备粗双环戊二烯(DCPD),通过气相解聚法制备高纯 DCPD,实现了多品级 DCPD 制备工艺路线的设计,包括聚酯级、高纯级和聚合级 DCPD,DCPD 质量分数最高可达 99.8%,收率可达 92.5%以上。从而验证了该流程在工业应用上的整体可行性,并对主要设计参数及操作条件进行了灵敏度分析,得到了较优的设计及操作条件。

**关键词:**裂解碳五;双环戊二烯;热二聚反应;精馏提纯;流程模拟

**中图分类号:**TH3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2025)03-0238-07

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.042

## Simulation research on multi-grade dicyclopentadiene production process

LIU Xing-chi, WAN Zi-an, LI Ting, GAO Fei, MA Shu-gang\*

(PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China)

**Abstract:** Cyclopentadiene (CPD) is an important component among cracking C5 fractions and a crucial monomer in the advanced materials field. To achieve efficiently purifying CPD monomer, Aspen software is utilized to construct a whole process model for the corresponding reaction and separation. Crude dicyclopentadiene (DCPD) is prepared through the post-dimerization method, and high-purity DCPD is prepared via the vapor-phase depolymerization method. Therefore, a multi-grade DCPD preparation process route is designed, including polyester-grade, high-purity grade, and polymerization-grade DCPD. The purity of DCPD can reach up to 99.8%, with a yield of over 92.5%, which validates the overall feasibility of this process in industrial application. The optimal design and operation conditions are obtained through conducting sensitivity analysis on main design parameters and operation conditions.

**Key words:** cracking C5 fractions; dicyclopentadiene; thermal dimerization reaction; distillation purification; process simulation

裂解碳五是石脑油及其他重质裂解原料制乙烯过程中的副产物,其中异戊二烯(IP)、环戊二烯(CPD)和间戊二烯(PD)等占比 40%~55%,是新材料以及精细化工领域重要的单体<sup>[1-2]</sup>。然而,我国当前裂解碳五资源利用率仅为 40%,低于日本和美国相关公司的 75%<sup>[3]</sup>。如何高值化利用碳五组分对炼化企业的提质增效将有重要意义。

裂解碳五中 CPD 含量为 15%~20%,CPD 是新材料领域的重要单体,经过进一步转化可用于环烯烃共聚物(COC/COP)、三元乙丙橡胶(EPDM)等高性能材料的合成。然而,由于裂解碳五中组分复杂且相互之间可形成二元/三元共沸物,传统的蒸馏方法很难获得高纯度的 CPD。因此,研究者们开发了前二聚<sup>[4-5]</sup>、后二聚<sup>[6]</sup>和反应精馏<sup>[7]</sup>等技术进行 CPD 的提纯。这些技术的核心均是利用 CPD 更易二聚生成双环戊二烯(DCPD)的特性,通过增大组分间的沸点差以更好地实现精馏提纯的目的。不同的是,前二聚法是直接将初步脱除碳四等轻组分的碳五二烯烃混合物进行二聚反应,会导致较多的

CPD 与 IP 发生副反应,从而降低了产品纯度且 IP 损失较大。后二聚法通过先精馏分离 IP,对 CPD 进行初步富集后再进行二聚反应,从而达到减少 IP 损失、提高 CPD 纯度的目的。虽然后二聚法具备较多优势,但当前实际生产中碳五分离多采用前二聚技术<sup>[8]</sup>,针对后二聚的报道相对较少。因此有必要针对后二聚工艺进行系统研究,为后续的工业化应用提供相应的理论及数据支撑。

通过上述二聚法得到的产品多为质量分数为 80%左右的粗 DCPD,以此为原料制备高纯 DCPD 的工艺一般可分为 2 大类,一类为精馏法,另一类为“解聚-精馏-二聚”法<sup>[9]</sup>。“解聚-精馏-二聚”法首先将粗 DCPD 解聚得到 CPD 并进行精馏提纯,提纯后的 CPD 进一步进行二聚反应最终精馏得到高纯度的 DCPD。相较于精馏法,“解聚-精馏-二聚”法对精馏塔的要求低,容易操作,损失少,是一种适合工业生产的方法。

DCPD 解聚是“解聚-精馏-二聚”法的核心环节,目前主要分为液相解聚法和气相解聚法<sup>[10]</sup>。液

收稿日期:2024-06-12;修回日期:2024-12-23

基金项目:中国石化科技部项目(2021DJ6203)

作者简介:刘星池(1989-),男,博士,高级工程师,研究方向为流程模拟和工艺包开发,liuxingchi010@petrochina.com.cn;马树刚(1987-),男,博士,高级工程师,研究方向为流程模拟和工艺包开发,通讯联系人,mashugang@petrochina.com.cn。

相解聚法指 DCPD 在较低温下进行解聚,并通过不断移除 CPD 来促进反应进行。液相解聚法需要较长的反应时间,易出现多聚等副反应,因此生产中需使用高沸点导热油进行稀释并添加阻聚剂<sup>[11-12]</sup>。此外,液相解聚法还存在 CPD 收率低、高沸点导热油处理回收困难、能耗高等问题。气相解聚法则是将气化后的 DCPD 在极短的时间内加热到较高的温度,使得 DCPD 瞬间解聚。在使用气相解聚法时一般需要加入水蒸气<sup>[13]</sup>、氮气<sup>[10,14]</sup>或氢气<sup>[15]</sup>等稀释剂稀释反应,以减少物料在管道内结焦并降低反应物以及底物在体系内的分压,促进反应向解聚方向进行。相较于液相解聚法,气相解聚法的优势在于解聚速率快、DCPD 转化率高、产生结焦少、设备运行周期长且无需液相稀释剂回收过程,因此,气相解聚工艺是高纯 DCPD 制备的发展趋势。

已有研究表明,DCPD 的制备具有原料组成复杂、工艺路线多、流程长等特点。其中后二聚法、气相解聚法等新工艺的研究多集中于独立单元小试研究,缺少针对全流程的深入分析和系统优化。本文中旨在使用 Aspen 软件,搭建包括“五塔三反”的 DCPD 反应及分离全流程模型,探索多品级 DCPD 的制备工艺路线,为分离过程的设备设计和操作条件的优化提供理论支撑,以满足大规模工业化应用的需求。

## 1 模拟部分

### 1.1 原料

本研究中制取多品级 DCPD 的原料取自某炼厂

乙烯裂解装置的副产碳五馏分,原料规模为 8 万 t/a。具体原料组成如表 1 所示。

表 1 原料组成组分分析

组分	质量分数/ %	组分	质量分数/ %
1-丁烯	0.02	反-2-戊烯	2.49
1,3-丁二烯	0.08	1-戊炔	$3.89 \times 10^{-4}$
乙烯基乙炔	0.00	顺-2-戊烯	1.36
反-2-丁烯	0.09	2-甲基-2-丁烯	3.29
顺-2-丁烯	0.25	反-1,3-戊二烯	7.76
1,2-丁二烯	0.32	1-戊烯-3-炔	$5.70 \times 10^{-4}$
3-甲基-1-丁烯	0.52	3-甲基-1,2- 丁二烯	$1.42 \times 10^{-4}$
异戊烷	9.86	环戊二烯	19.19
1,4-戊二烯	2.21	顺-1,3-戊二烯	3.84
2-丁炔	0.96	环戊烯	2.73
1-戊烯	3.12	环戊烷	0.97
2-甲基-1-丁烯-3-炔	0.20	ΣX1	0.16
2-甲基-1-丁烯	4.71	ΣX2	0.17
正戊烷	12.61	双环戊二烯	1.49
异戊二烯	21.57		

注:ΣX1 为苯和甲苯的混合物;ΣX2 为碳四双烯生成的自二聚物。

### 1.2 工艺流程

本研究采用的工艺路线包括裂解碳五原料反应分离制备粗 DCPD(聚酯级、高纯级)和粗 DCPD 经“解聚-精馏-二聚”制备聚合级 DCPD,具体流程如图 1 所示。

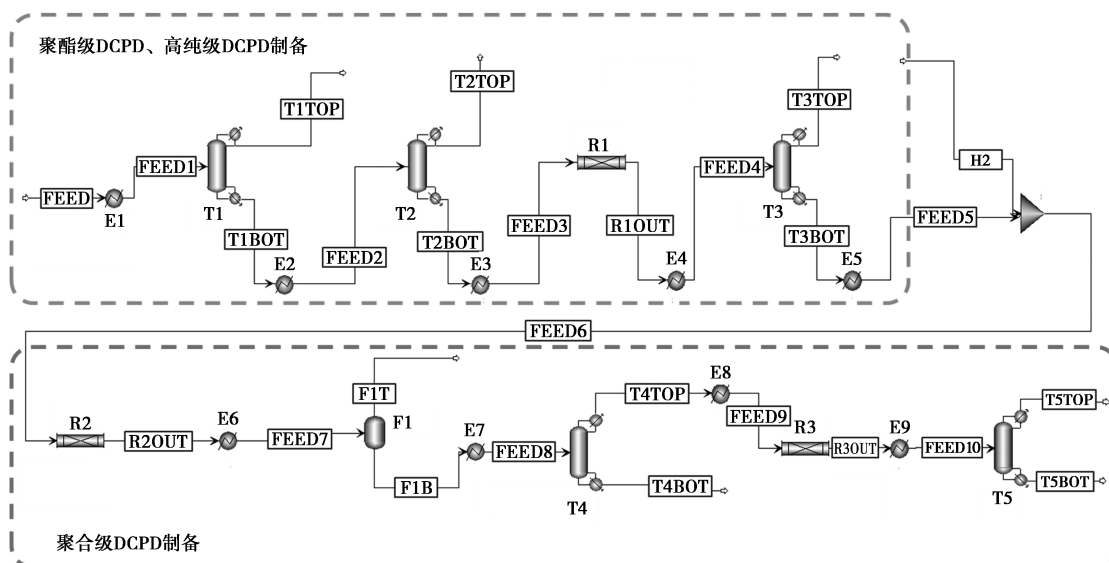


图 1 碳五馏分制备多品级 DCPD 流程

粗 DCPD(聚酯级、高纯级)制备采用后二聚工艺。首先,通过脱轻烃塔 T1 和脱异戊二烯塔 T2 分别从塔顶分离碳四和 IP 等组分,提浓后的物料由 T2 塔塔底进入二聚反应器 R1 生成 DCPD。R1 产物经脱间戊二烯塔 T3 从塔顶分离 PD 等组分后,DCPD 在塔底提浓形成聚酯级或高纯级 DCPD 产品。

T3 塔塔底的粗 DCPD 进入解聚反应器 R2, DCPD 在氢气的稀释作用下进行解聚反应,解聚生成 CPD。解聚产物经过闪蒸罐 F1 初步分离氢气后,通过脱重塔 T4 对 CPD 进行富集,在 T4 塔塔顶得到进一步提浓的 CPD。随后在二聚反应器 R3 再次进行二聚反应并在脱轻塔 T5 中精馏提纯,最终由 T5 塔塔底获得聚合级 DCPD 产品。

### 1.3 热力学方法

本工艺流程中所涉及的碳五馏分主要由非极性

分子组成,在低压环境下,可以使用理想气体模型对其气相逸度系数进行估计。合适的活度系数模型对液相模拟的准确性至关重要。山西燃料化学研究所的实验研究结果表明,Wilson 模型能较好地拟合碳五体系<sup>[16]</sup>。另有诸多研究人员<sup>[17-19]</sup>对碳五分离装置进行了模拟计算,结果均表明采用 Wilson 方程计算碳五体系是有效的。基于以上研究成果,本研究中采用 Wilson 模型计算碳五分离体系的热力学性质。

### 1.4 反应动力学

本工艺过程中,主要涉及 CPD 自二聚和 DCPD 解聚反应。在反应过程中还会发生 IP 自二聚、IP 和 CPD 共二聚等副反应。本研究中参考了齐东峰等<sup>[20]</sup>和 Nurullina 等<sup>[21]</sup>的实验研究成果,确定所使用的反应动力学方程,相关反应方程及动力学参数如表 2 所示。

表 2 反应动力学方程

反应	反应方程式	Arrhenius 方程
CPD 自二聚	$\text{CPD} + \text{CPD} \xrightarrow{k_1} \text{DCPD}$	$k_1 = 9.58 \times 10^5 \exp(-1.63 \times 10^4 / RT)$
DCPD 解聚	$\text{DCPD} \xrightarrow{k_2} 2\text{CPD}$	$k_2 = 6.89 \times 10^{11} \exp(-3.26 \times 10^4 / RT)$
IP 自二聚	$\text{IP} + \text{IP} \xrightarrow{k_3} (\text{IP-IP})_{\text{dimer}}$	$k_3 = 7.83 \times 10^7 \exp(-2.49 \times 10^4 / RT)$
CPD 与 IP 共二聚	$\text{CPD} + \text{IP} \xrightarrow{k_4} (\text{CPD-IP})_{\text{dimer}}$	$k_4 = 1.84 \times 10^4 \exp(-1.65 \times 10^4 / RT)$
CPD 与 1,3-丁二烯(BD)共二聚	$\text{CPD} + \text{BD} \xrightarrow{k_5} (\text{CPD-BD})_{\text{dimer}}$	$k_5 = 1.53 \times 10^5 \exp(-1.76 \times 10^4 / RT)$
异丙烯基降冰片烯(CPD-IP)解聚	$(\text{CPD-IP})_{\text{dimer}} \xrightarrow{k_6} \text{IP} + \text{CPD}$	$k_6 = 1.02 \times 10^{13} \exp(-3.94 \times 10^4 / RT)$

## 2 结果与讨论

### 2.1 粗 DCPD(聚酯级、高纯级)的制备

本研究采用后二聚方法,对碳五馏分中的 CPD 进行初步提纯和反应,以获得粗 DCPD,该过程的产品指标依据 SH/T 1806—2016《工业用双环戊二烯》标准中聚酯级 DCPD 优等品以及高纯级 DCPD 优等品的要求,对应的 DCPD 质量分数分别大于 85% 和 97%。本工艺首先采用脱轻烃塔 T1 将碳四等轻组分从塔顶进行分离。随后,T1 塔塔底提浓物流通过脱异戊二烯塔 T2 从塔顶分离出 IP,该股富含 IP 的物流后续可通过萃取精馏等工艺进行 IP 的进一步提纯,同时为确保后续 IP 分离的纯度以及工艺过程的安全性,需严格控制 T2 塔塔顶物流中丁炔的质量分数小于  $300 \times 10^{-6}$ 。脱除 IP 后,CPD 在 T2 塔塔底富集供给二聚反应器 R1。T2 塔塔底物流中 CPD 的收率( $Y_{\text{CPD1}}$ )和 T2 塔塔顶物流中 IP 的收率( $Y_{\text{IP1}}$ )也是本段工艺中的重点考察指标,具体计算公式为:

$$Y_{\text{CPD1}} = m_{\text{CPD}_T2b} / m_{\text{CPD\_FEED}}$$

$$Y_{\text{IP1}} = m_{\text{IP}_T2t} / m_{\text{IP\_FEED}}$$

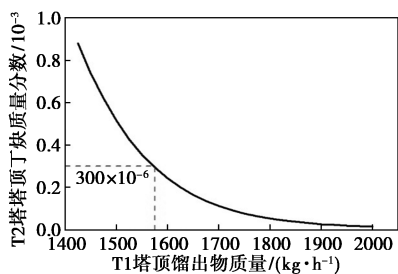
式中, $m_{\text{CPD}_T2b}$ 为 T2 塔塔底 CPD 的质量流量; $m_{\text{IP}_T2t}$ 为 T2 塔塔顶 IP 的质量流量; $m_{\text{CPD\_FEED}}$ 和  $m_{\text{IP\_FEED}}$ 分别为进料中 CPD 和 IP 的质量流量。

T2 塔底物流在二聚反应器 R1 中进行二聚反应,CPD 主要转化为 DCPD。随后,R1 反应产物进入脱间戊二烯塔 T3,利用 PD 与 DCPD 的沸点差,T3 塔塔底提纯得到粗 DCPD。对 T3 塔需重点考察 DCPD 纯度达到聚酯级和高纯级的具体条件。

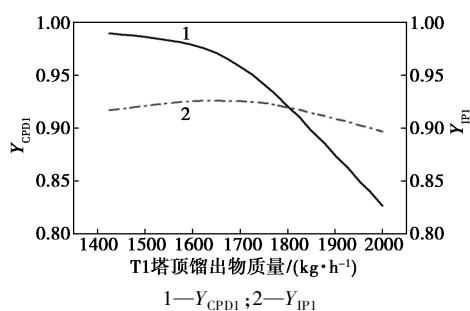
基于上述目标,对各精馏塔主要设计及操作参数进行灵敏度分析。

如图 2 所示,随着 T1 塔塔顶馏出物质量流量的增加,T2 塔塔顶丁炔质量分数呈下降趋势。当 T1 塔塔顶馏出物质量流量达到 1 575 kg/h 以上时,T2 塔塔顶丁炔质量分数小于  $300 \times 10^{-6}$ ,达到预设标准。随着馏出物质量流量的进一步增加,虽然丁炔含量可进一步降低,但同时大量 CPD 等从 T1 塔塔

顶分离,导致其收率迅速下降。另外, $Y_{IP1}$ 在以上馏出量范围内变化相对较小,且在 1 600~1 650 kg/h 范围内时为 95.7%,达到最高值。综合考虑,T1 塔塔顶馏出物质量流量设为 1 600 kg/h。



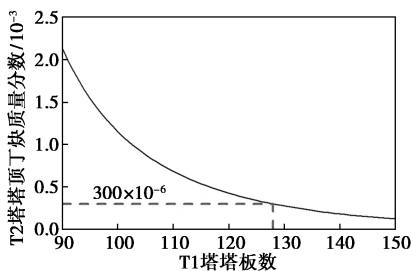
(a) T2 塔塔顶丁炔质量分数随 T1 塔塔顶馏出量变化关系



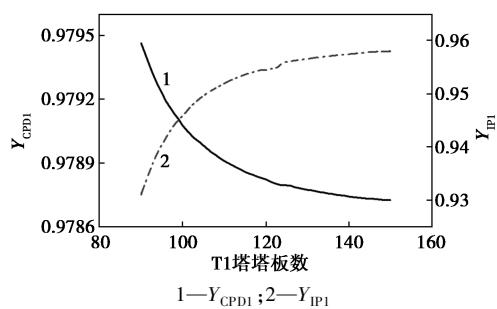
(b)  $Y_{CPD1}$  及  $Y_{IP1}$  随 T1 塔塔顶馏出量变化关系

图 2 T1 塔塔顶馏出量对 T2 塔塔顶丁炔质量分数及  $Y_{CPD1}$  和  $Y_{IP1}$  的影响关系

如图 3(a) 所示,T2 塔塔顶的丁炔质量分数随 T1 塔塔板数的增加而逐渐下降,当塔板数增加至 128 块以上时,丁炔质量分数小于  $300 \times 10^{-6}$ ,达到了



(a) T2 塔塔顶丁炔质量分数随 T1 塔塔板数变化关系

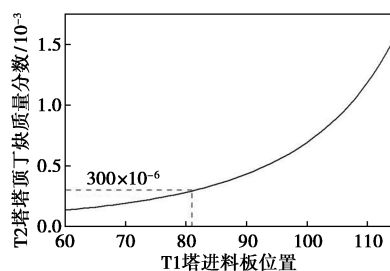


(b)  $Y_{CPD1}$  及  $Y_{IP1}$  随 T1 塔塔板数变化关系

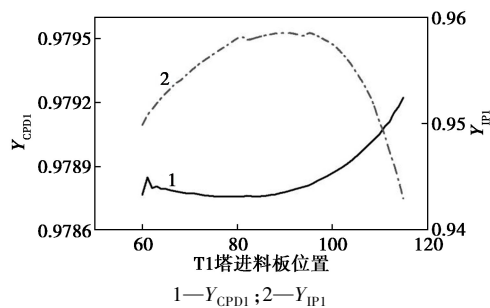
图 3 T1 塔塔板数对 T2 塔塔顶丁炔质量分数及  $Y_{CPD1}$  和  $Y_{IP1}$  的影响关系

预设指标。随塔板数进一步增加,丁炔质量分数下降速度减缓。如图 3(b) 所示, $Y_{CPD1}$  随 T1 塔塔板数的增加而下降,但整体变化幅度较小。 $Y_{IP1}$  随 T1 塔塔板数的增加而增加。因此为保证 T2 塔塔顶丁炔质量分数满足要求,且尽可能多地回收 IP,选定塔板数为 133 块。

如图 4(a) 所示,T2 塔塔顶丁炔含量随 T1 进料板位置增加而逐渐增加,且当进料板位置小于 82 时,丁炔质量分数可控制在小于  $300 \times 10^{-6}$  的水平。如图 4(b) 所示,随进料板位置增加, $Y_{CPD1}$  与  $Y_{IP1}$  呈相反的变化趋势, $Y_{CPD1}$  先减少后增加,但整体变化幅度不大; $Y_{IP1}$  则先增后减,在进料板变化范围内, $Y_{IP1}$  在 94.3%~95.9% 范围内变化。因此,在保证 T2 塔塔顶丁炔质量分数的前提下,综合考虑 CPD 和 IP 收率,选定进料板位置为 76。



(a) T2 塔塔顶丁炔质量分数随 T1 塔进料板位置变化关系



(b)  $Y_{CPD1}$  及  $Y_{IP1}$  随 T1 塔进料板位置变化关系

图 4 T1 塔进料板位置对 T2 塔塔顶丁炔质量分数及  $Y_{CPD1}$  和  $Y_{IP1}$  的影响关系

如图 5(a) 所示,T2 塔塔顶丁炔质量分数随 T1 塔回流比的增加而逐渐减少,当回流比大于 15.2 后,丁炔质量分数能够保持在小于  $300 \times 10^{-6}$  的水平,符合预设要求。由图 5(b) 可知, $Y_{CPD1}$  随回流比的增加呈先迅速上升后缓慢下降的趋势,回流比大于 5 后,收率可维持在 96% 以上。 $Y_{IP1}$  随回流比的增加而增加,当回流比大于 15.5 时,IP 回收率可达 95.7%,此后增长速率逐渐放缓。在保证 T2 塔塔顶丁炔质量分数的前提下,综合考虑 CPD 和 IP 收率,选定回流比为 15.5。

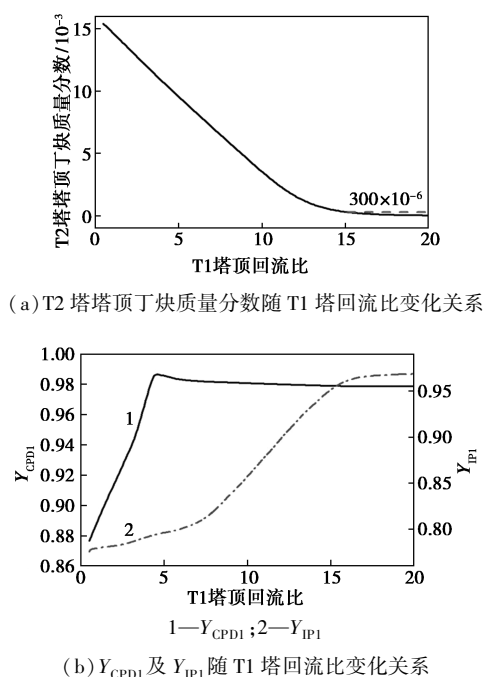


图 5 T1 塔回流比对 T2 塔塔顶丁炔质量分数及  $Y_{CPD1}$  和  $Y_{IP1}$  的影响关系

通过上述分析可知, T2 塔塔顶的丁炔质量分数主要取决于 T1 塔对丁炔的分离程度, 未在 T1 塔分离的丁炔将全部汇集于 T2 塔塔顶, 而 T2 塔的操作参数对于塔顶丁炔质量分数的影响相对较小, 故以下内容仅重点分析 T2 塔的设计及操作参数对  $Y_{CPD1}$  与  $Y_{IP1}$  的影响。

如图 6 所示, CPD 和 IP 收率随 T2 塔塔顶馏出量的增大呈相反的变化趋势。当 T2 塔塔顶馏出量增加时,  $Y_{CPD1}$  下降, 而  $Y_{IP1}$  上升。当 T2 塔塔顶馏出量为 4 650 kg/h 时, CPD 和 IP 整体收率达到最高。对应  $Y_{CPD1}$  为 97.9%,  $Y_{IP1}$  为 95.7%。

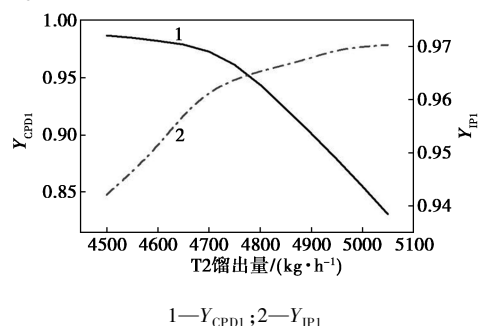


图 6  $Y_{CPD1}$  及  $Y_{IP1}$  随 T2 塔塔顶馏出量变化关系

如图 7 所示, 随着 T2 塔塔板数的增加,  $Y_{CPD1}$  及  $Y_{IP1}$  均呈逐渐增加的趋势, 即增加塔板数有助于更好地回收 CPD 和 IP。当塔板数大于 120 后,  $Y_{CPD1}$  及  $Y_{IP1}$  增速减缓。综合 CPD 和 IP 的收率以及精馏塔

的成本考虑, 选定 T2 塔塔板数为 120。

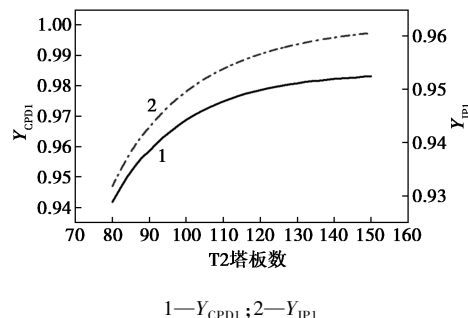


图 7  $Y_{CPD1}$  及  $Y_{IP1}$  随 T2 塔塔板数变化关系

如图 8 所示,  $Y_{CPD1}$  及  $Y_{IP1}$  随 T2 塔进料板位置的增加均呈先增后减的趋势。当进料板在 45 和 60 时,  $Y_{IP1}$  和  $Y_{CPD1}$  分别达到最大收率, 分别为 95.6% 和 98.4%。当 IP 回收率较高时, 后续进入二聚反应器 R1 中的 IP 量较少, 有助于减少副反应的发生, 提高 CPD 的整体收率。因此, 最佳进料板位置设为 45。

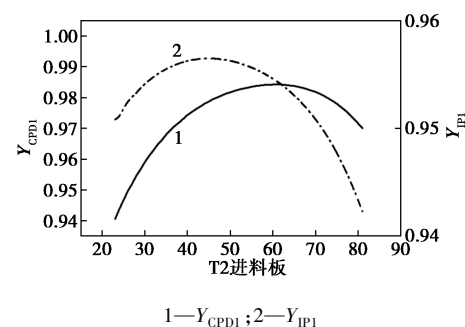


图 8  $Y_{CPD1}$  及  $Y_{IP1}$  随 T2 塔进料板位置变化关系

T2 塔塔底物流经二聚反应器 R1 反应后, 反应产物进入脱间戊二烯塔 T3 进行粗 DCPD 的分离提纯。经二聚反应后, 进入 T3 的物料主要为未反应的间戊二烯和生成的 DCPD, 两者沸点差较大, 相对较易分离。由于 CPD 在后续的工艺流程中仍然可以被利用, 因此该处可对 CPD 和 DCPD 的总收率进行评估, 计算公式为:

$$Y_{CPDDICI} = (m_{CDP_{T3b}} + m_{DCPD_{T3b}}) / (m_{CPD_{FEED}} + m_{DCPD_{FEED}})$$

式中,  $m_{CPD_{T3b}}$  和  $m_{DCPD_{T3b}}$  分别为 T3 塔塔底 CPD 和 DCPD 质量流率;  $m_{DCPD_{FEED}}$  为原料中 DCPD 质量流率。

如图 9 所示, 随着 T3 塔塔顶馏出物进料比的增加, DCPD 的质量分数也随之增加。在馏出物进料比分别达到 0.38 和 0.45 时, DPCD 的质量分数分别达到了 85% 和 97%, 满足聚酯级和高纯级优等品的要求, 此时 CPD 和 DCPD 的总收率达 96.7% 以上。然而, 随着馏出物进料比的进一步增加, 产物收

率开始下降。当 T3 塔馏出物进料比为 0.45 时,塔底采出的 DCPD 既可直接作为高纯级产品,也可以作为原料进入后续工艺流程,用于制备聚合级 DCPD。

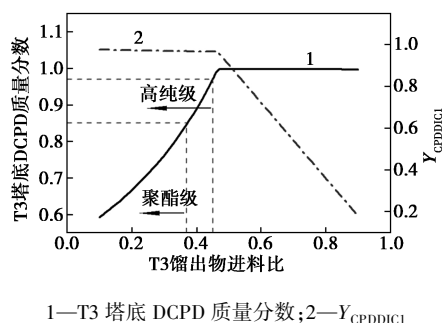


图 9 T3 塔底 DCPD 质量分数及  $Y_{\text{CPDDIC1}}$  随 T3 馏出物进料比变化关系

## 2.2 聚合级 DCPD 的制备

针对聚合级 DCPD 的制备,本研究主要对脱重塔 T4 和脱轻塔 T5 的操作参数进行灵敏度分析,研究的目标量主要包括 T5 塔塔底聚合级 DCPD 的质量分数以及该过程 CPD 和 DCPD 的总收率  $Y_{\text{CPDDIC2}}$ , 计算公式为:

$$Y_{\text{CPDDIC2}} = (m_{\text{CPD}_{\text{TSb}}} + m_{\text{DCPD}_{\text{TSb}}}) / (m_{\text{CPD}_{\text{R2in}}} + m_{\text{DCPD}_{\text{R2in}}})$$

式中,  $m_{\text{CPD}_{\text{TSb}}}$  和  $m_{\text{DCPD}_{\text{TSb}}}$  分别为 T5 塔塔底 CPD 和 DCPD 质量流率,  $m_{\text{CPD}_{\text{R2in}}}$  和  $m_{\text{DCPD}_{\text{R2in}}}$  为 R2 进料中 CPD 和 DCPD 质量流率。

如图 10 所示,当 T4 塔回流比增加时,T5 塔塔底 DCPD 质量分数、 $Y_{\text{CPDDIC2}}$  呈先迅速增加后趋于平缓的趋势。整体来看  $Y_{\text{CPDDIC2}}$  受回流比影响较小,均能维持在 92% 以上。当回流比达 2.5 时,T5 塔塔底 DCPD 质量分数大于 99.8%,即达到聚合级产品要求。进一步增加回流比,虽然 DCPD 质量分数略有上升,但 T4 塔能耗也大幅上升。因此 T4 塔回流比选为 2.5。

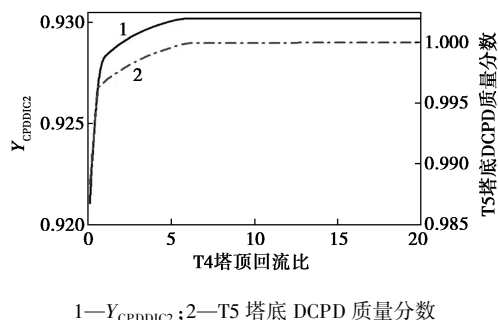


图 10  $Y_{\text{CPDDIC2}}$  及 T5 塔塔底 DCPD 浓度随 T4 塔回流比变化关系

如图 11 所示,当 T4 塔塔板数增加时,T5 塔塔

底 DCPD 质量分数以及  $Y_{\text{CPDDIC2}}$  呈现先增加后趋于平缓的趋势。其中  $Y_{\text{CPDDIC2}}$  受塔板数影响较小,在变化范围内均在 92.8% 附近。当塔板数达到 70 时,T5 塔塔底 DCPD 质量分数达到聚合级产品的要求。进一步增加塔板数,DCPD 质量分数仅有略微提升,但设备投资也会相应增加,因此 T4 塔塔板数定为 70。

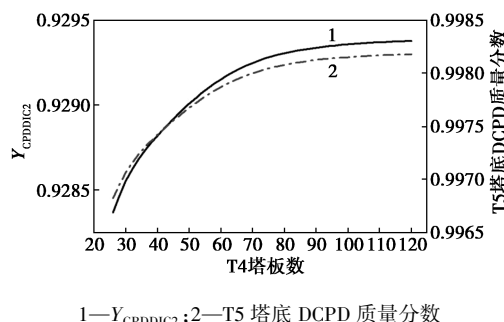


图 11  $Y_{\text{CPDDIC2}}$  及 T5 塔塔底 DCPD 浓度随 T4 塔塔板数变化关系

由图 12 可知,随着 T5 塔塔底采出进料比的增加, $Y_{\text{CPDDIC2}}$  基本呈线性增加,即更多的塔底采出有利于产物回收。然而,T5 塔塔底 DCPD 的质量分数在采出进料比大于 0.98 后迅速下降,当采出进料比大于 0.9835 后,DCPD 质量分数低于 99.8%,无法满足聚合级 DCPD 产品的要求。因此,T5 塔塔底采出进料比定为 0.9835,可在保证 DCPD 质量分数达到聚合级的前提下,维持 CPD 和 DCPD 总收率处于较高水平。

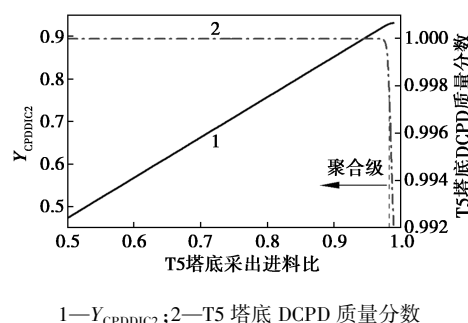
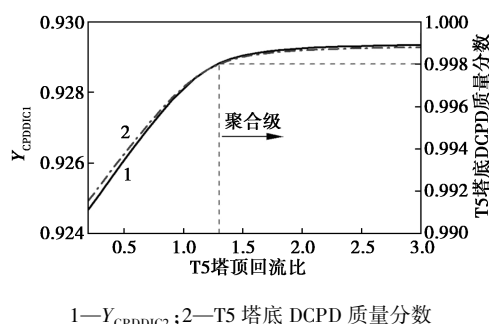


图 12  $Y_{\text{CPDDIC2}}$  及 T5 塔塔底 DCPD 质量分数随 T5 塔塔底采出进料比变化关系

$Y_{\text{CPDDIC2}}$  及 T5 塔塔底 DCPD 质量分数随 T5 塔回流比的变化关系如图 13 所示,两者均随回流比的增加而增加。当 T5 塔的回流比为 1.3 时,T5 塔塔底中 DCPD 的质量分数达到 99.8%,满足聚合级 DCPD 产品要求。进一步增加回流比,DCPD 质量分数和总收率虽均有所提升,但增幅较小,同时 T5 塔能耗增加较大。因此选定回流比为 1.3。



1— $Y_{\text{CPDDIC2}}$ ; 2—T5 塔底 DCPD 质量分数

图 13  $Y_{\text{CPDDIC2}}$  及 T5 塔塔底 DCPD 质量分数  
随 T5 塔回流比变化关系

### 3 结论

本研究使用 Aspen 流程模拟软件,对聚酯级、高纯级以及聚合级不同品级 DCPD 的制备工艺进行了全流程的模拟计算,涉及后二聚法粗 DCPD(聚酯级、高纯级)制备和“解聚-精馏-二聚”聚合级 DCPD 制备两段流程。通过灵敏度分析优化了各精馏塔的操作参数,并得出以下结论。

(1)通过调整工艺参数,基于后二聚工艺可实现聚酯级和高纯级 DCPD 的制备,对应质量分数为 85% 和 97% 以上,CPD 和 DCPD 的总收率可达 96.7% 以上。后二聚法提纯过程中,IP 中丁炔的含量主要取决于脱轻烃塔 T1 的操作条件。

(2)通过后二聚工艺所得的高纯级 DCPD 产品可在“解聚-精馏-二聚”流程中进一步提纯,实现聚合级 DCPD 的制备。聚合级 DCPD 产品质量分数可达 99.8%,CPD 和 DCPD 总收率可维持在 92.5% 以上。

(3)聚合级 DCPD 的制备过程中,脱轻塔 T5 塔底采出进料比、产品收率及纯度影响最大,需进行重点监测及控制。

### 参考文献

- [1] 李锦山,吴利平,李阳.双环戊二烯高值化利用现状与发展前景[J].油气与新能源,2023,35(1):8-16.
- [2] 李传玺,鲁旭,李阳,等.降冰片烯制备工艺进展[J].化工进展,2024,43(9):4779-4792.
- [3] 方键.碳五馏分分离方法及其下游产品开发方向研究进展[J].

现代化工,2012,32(4):39-42.

- [4] 过良,李东风,王金福.国内裂解碳五馏分分离技术的研究进展[J].石油化工,2015,44(2):252-260.
- [5] 周飞,姚本镇,奚军,等.裂解碳五分离装置预处理单元预二聚工艺研究[J].石油化工,2016,45(10):1204-1208.
- [6] 孙超,姚本镇,傅建松,等.碳五分离预处理单元工艺流程的优化[J].石油化工,2013,42(8):880-885.
- [7] 石晓青,朱炜玄,叶昊天,等.碳五隔壁反应精馏预处理工艺模拟及多目标优化[J].化工学报,2022,73(3):1246-1255.
- [8] 潘晨,沈超.影响碳五分离装置双烯烃二聚反应因素分析[J].山东化工,2022,51(12):160-161,164.
- [9] 赵新春,朱效中.高纯双环戊二烯的制备[J].金山化纤,1999,(4):34-38.
- [10] 李兴存.双环戊二烯气相解聚新工艺[J].石油化工,2022,51(7):769-772.
- [11] 宋美静.双环戊二烯的解聚与加氢研究[D].上海:华东理工大学,2021.
- [12] Xiong Z, Mi Z, Zhang X. Study on the oligomerization of cyclopentadiene and dicyclopentadiene to tricyclopentadiene through Diels-Alder reaction[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2005, 85:89-97.
- [13] 周飞.双环戊二烯解聚过程实验及动力学研究[J].广东化工,2020,47(6):51-52.
- [14] 王建华,丁文光.双环戊二烯的气相高温解聚中试[J].石化技术与应用,2000,18(6):341-343.
- [15] 李龙.临氢气相解聚制备超高纯双环戊二烯的研究[D].上海:华东理工大学,2011.
- [16] 山西燃料化学研究所 503 组.全循环全回流筛板塔测定碳五烃、裂解焦油碳五馏份和二甲基甲酰胺间的汽液平衡[J].化学工程,1978,(2):11-20,106.
- [17] 雷树宽.混合碳五工艺分离过程的研究[D].上海:华东理工大学,2011.
- [18] 苏珍.裂解碳五馏分分离过程的模拟研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2016.
- [19] Li Y, Zhong L, Li W, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for nine binary systems of cracking  $C_5$  fraction at 250 kPa[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, 61(7):2481-2492.
- [20] 齐东峰,钟晓图.裂解碳五馏分热二聚反应本征动力学的研究[J].石油化工,2014,43(6):662-668.
- [21] Nurullina E, Soloveva N, Liakumovich A, et al. Production of high-purity dicyclopentadiene from the  $C_5$  fraction of hydrocarbon pyrolysis[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2001, 74(9):1590-1593. ■