

从裂解 C₉ 馏分中分离双环戊二烯及甲基环戊二烯二聚体的 工艺模拟

韦隆武 (宁波永顺精细化工有限公司, 浙江 宁波 315204)

摘要: 利用 Aspen Plus 流程模拟软件, 以裂解 C₉ 馏分为原料, 采用液相解聚-分离-二聚-分离的工艺进行双环戊二烯及甲基环戊二烯二聚体精制分离的流程模拟。考察各分离塔操作条件等对双环戊二烯及甲基环戊二烯二聚体产品纯度的影响等, 确定整个流程的工艺条件。

关键词: 环戊二烯; 甲基环戊二烯; 裂解 C₉ 馏分; Aspen plus; 工艺模拟

双环戊二烯 (DCPD) 是环戊二烯的二聚体, 沸点 170℃, 熔点 31.5℃, 密度 0.979。在空间结构上有桥环式和挂环式两种异构体, 在室温下环戊二烯二聚生成桥环式, 加热到 150℃ 高温下二聚生成挂环式, 工业上使用的主要是桥环式双环戊二烯。甲基双环戊二烯 (DMCPD) 是甲基环戊二烯的二聚体, 外观为无色或微黄色透明液体, 沸点 200℃, 熔点 -51℃, 密度 0.941, 易溶于乙醚、乙醇、苯等, 不溶于水。裂解 C₉ 馏分作为乙烯装置的副产物, 该馏分中的组分复杂, 含有大量的 C₉ 芳烃、苯乙烯类、茚类、萘类、双环戊二烯 (DCPD)、甲基环戊二烯二聚体 (DMCPD) 及环戊二烯及甲基环戊二烯的二聚体 (CPD+MCPD) 等。将廉价的裂解 C₉ 馏分中的高附加值 DCPD 和 DMCPD 单独分离出来, 有良好的经济效益。本文利用 Aspen Plus 流程模拟软件对裂解 C₉ 馏分采用液相解聚-分离-二聚-分离的工艺进行模拟计算, 以提供模拟计算数据。

1 工艺简介 (图 1)

以裂解 C₉ 馏分为原料, 采用液相解聚的方法, 一次解聚后进行环戊二烯 (CPD) 和甲基环戊二烯 (MCPD) 单体的分离, 得到高纯度的 CPD 和粗 MCPD, 由高纯度的 CPD 直接二聚得到高纯度的 DCPD (≥ 97%), 对粗 MCPD 二聚后得到的粗 DMCPD 进行脱轻和脱重精制, 得到高纯度的 DMCPD (≥ 93%)。

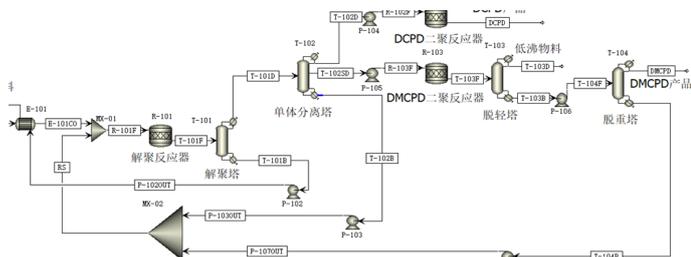


图 1 裂解 C₉ 馏分生产精 DCPD/DMCPD 工艺流程

2 模型建立及优化

流程模拟的依据如下: ①裂解 C₉ 馏分原料的处理量为 10t/h; ②裂解 C₉ 馏分原料中 DCPD、DMCPD、CPD+MCPD 二聚体的解聚率为 85%; ③ CPD 二聚反应的转化率为 98.75%, MCPD 二聚反应的转化率为 97.0%; ④ DCPD 产品纯度 ≥ 97% (wt%), DMCPD 产品纯度 ≥ 93% (wt%); ⑤ 裂解 C₉ 馏分中 CPD-2.6%、MCPD-1.3%、DCPD-22.2%、CDP+MCPD 二聚体 8.5%、DMCPD-6.9%, 其余为芳烃类物质, 及 C₉、C₁₀、C₁₁、C₁₂ 等。

2.1 物性方法的选择

裂解 C₉ 馏分中的组分很复杂, 主要为芳烃类、烷烃类物质, 经过主要含量物质偶极矩的核对, 基本上为弱极性物质。该物质体系状态方程及活度系数法均可适用, 但考虑到活度系数法无法得到如此多的二元参数, 选用状态方程 PENG-ROB 方程用于该体系物性计算。

2.2 计算模型的选择

该工艺主要用到计算模型有反应器类、精馏类和流体输送类。流程模拟不考虑反应动力学, 故解聚反应器和二聚反应器选用 RStoic 反应器模型进行计算; 为准确计算精馏分离工艺数据, 精馏模型选用 RadFrac 严格法计算模型; 换热器计算选用 HeatX 模型; 流体输送选用 Pump 模型。

2.3 模拟计算结果

R-101 为解聚反应器, 采用化学计算反应器 RStoic 模块, 本次模拟不考虑反应动力学的问题, 直接指定裂解 C₉ 馏分原料中 DCPD、DMCPD、CPD+MCPD 二聚体的解聚率为 85%, 并计算反应热, 反应条件为 180℃, 0.08MPa。计算结果为裂解后物料的汽化率为 0.76 (mass basic), 热负荷为 1759125.33Kcal/hr。

解聚塔将解聚反应器解聚后的物料进行 CPD+MCPD 与其他组分的分离。为了降低解聚塔顶 CPD+MCPD 聚合物和减少操作能耗, 解聚塔操作压力定为 0.05MPa, 塔顶为气相采出。先以 R-101 模块的出口物料为基础, 使用多组分精馏的简捷设计模块 DSTWU, 指定 MCPD 为关键轻组分、甲苯为关键重组分、关键轻/重组分的回收率后, 进行解聚塔初步计算, 得出达到分离要求所需理论板数与回流比的数据关系。再选用精馏塔严格计算模块 RadFrac, 确认为 19 块理论板, 对解聚后物料的进料位置与塔顶/塔釜 CDP+MCPD 含量关系进行灵敏度分析计算, 确认为第 13 块理论板进料; 对解聚塔塔顶/塔釜 CDP+MCPD 含量与回流比进行灵敏度分析计算, 确认解聚塔的回流比为 1.5。

单体分离塔将解聚塔顶的 CPD+MCPD 混合物料进行分离。为了降低单体分离塔顶 CPD 聚合物, 单体分离塔操作压力定为 0.003MPa。先以解聚塔顶气物料为基础, 使用多组分精馏的简捷设计模块 DSTWU, 指定 CPD 为关键轻组分、MCPD 为关键重组分、关键轻/重组分的回收率后, 进行单体分离塔的初步计算, 得出达到分离要求所需的理论板数与回流比的数据关系。再选用精馏塔严格计算模块 RadFrac, 确认为 38 块理论板, 对单体分 (下转第 161 页)

离。在加热这一步骤中,为了能够让燃烧管正常运行,就需对加热管内外管进行实时监测,这一步骤能够将其温度进行监测管理,避免出现过高的温度致使损失设施设备,同时对其实时监测还能够将温度控制在需要的范围内,从而确保石油土壤修复效果。在运用原地异位建堆热脱附技术时,需要在含油率最高的B物料也就是第二层设置一个土壤取样口,当对石油污染土壤修复完成后,就需要从这一取样口中取出样品,将其送完具有对应资质鉴定的第三方检测机构进行检测,对土壤修复效果进行精准评估。

3.4 气处理方面

在使用原地异位建堆热脱附技术处理后,石油中的烃类物质会被转移到气相中,为了能够达到《大气污染物综合排放标准》的具体要求,就还需要对后续尾气进行处理。气处理系统中主要含有气液分离器、列管换热器、罗茨风机、板翅式换热器等。具体的工艺流程为:首先将抽提管中收集到的污染气体送入到一级气液分离器中,从而将气体与携带的土壤颗粒及大液滴进行分离。对其分离完成后就需要将其中的气体输送到列管式换热器中,这样的操作能够冷凝气体,进而回收。当气体冷凝完成后又需要将其输送到二级气液分离器中,以便将冷凝气体和它附带的雾状液滴分离开,这样也是为了避免雾状液滴进入风机的一个有效操作。经过以上操作的气体它主要以风机为动力源,在通过两级活性炭时,会利用其吸附能力来达到净化的目的。当气体处理达标后会通过烟囱将其排放出去。其

(上接第159页)离塔进料位置与塔顶/塔釜DCDP含量的关系进行灵敏度分析计算,确认为第14块理论板进料;对单体分离塔塔顶/塔釜DCDP含量与回流比进行灵敏度分析计算,确认单体分离塔的回流比为3.0;对单体分离塔侧线采出位置与侧线/塔釜MCPD含量的关系进行灵敏度分析计算,确认为第33块理论板为侧线出料。

R-102为DCPD二聚反应器,采用化学计算反应器RStoic模块,本次模拟不考虑反应动力学的问题,直接指定单体分离塔顶的高纯度CPD二聚转化率为98.75%,并计算反应热,反应条件为70℃,0.13MPag,高纯度CPD二聚后得到的DCPD≥98.4%(wt%)。R-103为DMCPD二聚反应器,采用化学计算反应器RStoic模块,本次模拟不考虑反应动力学的问题,直接指定单体分离塔侧线采出的粗MCPD二聚转化率为97.0%,并计算反应热,反应条件为100℃,0.17MPag,粗MCPD二聚后得到的DMCPD只有81.78%(wt%),还需要脱轻塔和脱重塔进行精制处理。

脱轻塔将R-103二聚反应后的粗DMCPD混合物进行分离。为降低脱轻塔釜DMCPD解聚和多聚物生成,脱轻塔操作压力定为-0.098MPag。先以粗DMCPD混合物为基础,使用多组分精馏的简捷设计模块DSTWU,指定DCPD为关键轻组分、DMCPD为关键重组分、关键轻/重组分回收率后,脱轻塔初步计算得出达到分离要求所需理论板数与回流比的数据关系。再选用精馏塔严格计算模块RadFrac,确认为38块理论板,对脱轻塔进料位置与塔顶/塔釜DMCPD含量的关系进行灵敏度分析计算,确认为第17块

中的油水混合物会被收集到专门的桶中,交予给当地的污水厂进行处理。

4 结语

通过运用原地异位建堆热脱附技术能够通过加热来修复石油污染土壤,不过在采用这一技术时,它也会受到各种因素的影响,像是石油污染土壤的含水量,当石油污染土壤含水量越低,那么加热管外管会越快速的将高温传递到各个层面的物料中,反之速度就会很慢,进而对效果产生影响。原地异位建堆热脱附技术的优势特点在上文中已有了较为清晰的阐述,经过这一技术处理的石油污染土壤,大部分都能够满足国家及地区对其的具体要求,因此,为了修复更多的石油污染土壤,减轻它对人体生命安全的威胁,国家和政府部门应当加大对这一技术的推广,使得有大量石油污染土壤的地区能够采用这一技术对土壤进行修复。相关技术人员还应加大对这一技术的研发,使其满足更多条件和需求。

参考文献:

- [1] 徐飞,沈婷婷.热脱附技术在化工厂污染土壤修复中的工程应用[J].当代化工,2020,v.49;No.292(5):251-254.
- [2] 许优,顾海林,詹明秀等.有机污染土壤异位直接热脱附装置节能降耗方案[J].环境工程学报,2019(9):2074-2082.
- [3] 李俊超,张卫华.生物表面活性剂在石油污染土壤修复中的应用潜力[J].中国资源综合利用,2019,37(1):74-76.

理论板进料;对脱轻塔塔顶/塔釜DMCPD含量与回流比进行灵敏度分析计算,确认单体分离塔的回流比为1.5。

脱重塔将脱轻塔釜的物料进行分离。为了降低脱重塔釜DMCPD的解聚和多聚物的生成,脱重塔操作压力定为-0.098MPag。先以脱轻塔釜物料为基础,使用多组分精馏的简捷设计模块DSTWU,指定DMCPD为关键轻组分、C₁₂为关键重组分、关键轻/重组分的回收率后,进行脱轻塔的初步计算,得出达到分离要求所需的理论板数与回流比的数据关系。再选用精馏塔严格计算模块RadFrac,确认为29块理论板,对脱重塔进料位置与塔顶/塔釜DMCPD含量的关系进行灵敏度分析计算,确认为第11块理论板进料;对脱重塔塔顶/塔釜DMCPD含量与回流比进行灵敏度分析计算,确认单体分离塔的回流比为0.25。脱重塔顶采出DMCPD产品(≥95.0%)。

综上,利用Aspen Plus流程模拟软件,以裂解C₉馏分为原料,采用液相解聚-分离-二聚-分离的工艺进行DCPD及DMCPD精制分离的流程模拟和各精馏塔的设计优化,可得到符合行业质量标准的高纯度DCPD和DMPCD,对裂解C₉馏分生产精DCPD和DMPCD的流程很好描述。

参考文献:

- [1] 徐向阳.甲基环戊二烯二聚体和双环戊二烯的分离制备[D].杭州:浙江大学,2013.

作者简介:

韦隆武(1981-),男,壮族,广西河池人,工程师,研究方向:低碳脂肪胺和醋酸酯类产品开发。