

探讨乙腈法分离异戊二烯过程中单烯烃脱除模拟与优化

万美佳 (惠州伊斯科新材料科技发展有限公司, 广东 惠州 516080)

摘要: 本文采用 ProII 流程模拟软件对乙腈法分离异戊二烯单烯烃脱除过程进行模拟计算, 并通过实验对模拟结果进行了验证, 对模拟结果与验证试验结果进行对比, 二者相对误差小于 6%, 表明采用 ProII 流程模拟是一种比较可靠的探讨乙腈法分离异戊二烯过程中单烯烃脱除方法。本文通过对理论板、腈烃摩尔比和回流比等因素对乙腈法分离异戊二烯单烯烃脱除效果影响的分析, 得出了乙腈法分离异戊二烯的最佳工艺条件为: 理论板 131 块左右, 腈烃摩尔比 4.8~5.2, 回流比 4~4.5。

关键词: 乙腈; 异戊二烯; 单烯烃; 脱除; 模拟

1 ProII 软件的发展及应用

ProII 软件自 80 年代进入中国后, 在我国的石油, 石化设计院得到了广泛的应用, 受到广大用户的好评, 已成为各设计院不可或缺的主要设计工具之一, 发挥出良好的效益。在得到国内石油石化设计院的认可的同时, ProII 软件也得到了国内各高校和科研机构的认可, 已经成为各高校化工专业和科研机构的常用的流程模拟研究工具之一。

ProII 的附加模块: 分为接口模块和应用模块, 接口模块包括 HTFS、ProII-HTFS Interface 可以自动从 ProII 数据库检索物流物性数据, 并用该数据创建一个 HTFS 输入文件。然后 HTFS 能输出该文件, 以访问各种物流物性数据。HTRI、ProII-HTRI Interface 可以从 ProII 数据库检索数据, 并创建一个用于各种 HTRI 程序的 HTRI 输入文件。来自 ProII 热物理性质计算的物流性质分配表提供给 HTRI 的严格换热器设计程序。

Linnhoff March 来自 ProII 的严格质量和能量平衡结果能传送给 Super Target (tm) 塔模块, 以分析整个分离过程的能量效率。所建议的改进方案然后就能在随后的 ProII 运行中求出值来。

应用模块: Batch 搅拌釜反应器和间歇蒸馏模型能够独立运行或作为常规 ProII 流程的一部分运行。操作可通过一系列的操作方案来说明, 具有无比的灵活性。Electrolytes 该模块严密结合了由 OLI Systems, Inc 开发的严格电解质热力学算法。电解质应用包作为该模块的一部分, 进一步扩展了一些功能, 如生成用户电解质模型和创建、维护私有类数据库。

Polymers 能模拟和分析从单体提纯和聚合反应到分离和后处理范围内的工业聚合工艺。对于 ProII 的独到之处是通过一系列平均分子量分率来描述聚合物组成, 可以准确模拟聚合物的混合和分馏。Profimatics, KBC Profimatics 重整器和加氢器模型被添加到 ProII 单元操作。

2 乙腈法分离异戊二烯的应用现状

异戊二烯 (IP) 是一种裂解法制乙烯的副产物, 通过对裂解法制乙烯中的 C_5 馏分进行分离, 可以粗 IP。对粗 IP 进行进一步提纯, 可以得到纯度较高的 IP。其中, C_5 馏分一般占乙烯产量的 10%~20%, 而 IP 约占 C_5 馏分的 10%~25%。

近年来, 民营化工企业的兴起, 例如舟山的浙江石油化工有限公司的 280 万 t/a 乙烯项目、恒力石化 150 万 t/a 乙烯项目等大型炼化企业的崛起, 使我国乙烯工业得到了快速

发展, 而我国 C_5 资源却一直没有得到高效的利用, 一小部分 C_5 馏分被用来生产 C_5 石油树脂, 或者进行简单的加工生产双环戊二烯 (DCPD), 其余大部分都只能作为燃料燃烧, 浪费现象非常严重。

目前, 国内常用的 IP 分离工艺为二甲基甲酰胺法 (DMF 法), 随着科技的发展, 该方法日趋完善。乙腈法 (ACN 法) 分离 C_5 馏分是一种新型的 IP 分离工艺, 该方法具有溶剂来源广泛, 原料价格低廉, 对设备损害程度低等优点, 并且乙腈粘度低, 能够保证萃取精馏塔塔板效率保持在一个较高的状态, 我国 ACN 法分离 IP 工艺已经足够成熟, 其中比较典型的有兰州石化公司 3000t/a 乙腈法碳五分离中试装置, 依据热二聚、连续精馏、萃取精馏等原理, 采用部分连续、部分间歇的方式分离异戊二烯。

本文采用 ProII 流程模拟软件对 ACN 法分离 IP 过程单烯烃脱除 (即第一萃取精馏塔) 进行模拟与优化, 考察了理论板数、腈烃摩尔比和回流比对 ACN 法分离 IP 过程中单烯烃脱除效果的影响, 并通过实验对模拟结果进行了验证, 对模拟结果与验证试验结果进行对比, 为乙腈法分离 IP 过程中单烯烃脱除工艺提供了技术支持。

3 模拟与实验

3.1 模拟流程简述

C_5 馏分是一种含有多种烯烃组分的混合物, 可利用不同烯烃沸点不同或者在溶剂中相对挥发度的差异来进行萃取精馏, 以获得所需要的产品。 C_5 馏分中极易聚合的环戊二烯, 其聚合程度受温度影响很大, 可以让环戊二烯单体在特定温度下进行二聚, 然后利用阻聚剂, 防止二聚体进一步聚合, 在特定条件下进行萃取精馏, 获得合格的双环戊二烯产品。

采用 ProII 对乙腈法分离 IP 过程中第一萃取精馏塔进行模拟, 将第 85 块板设置为第一萃取精馏塔 C_5 馏分进料板, 含有阻聚剂的 ACN 溶剂由第 10 块板进入塔中, 设定适宜的工艺参数开始进行萃取精馏, 经过第一萃取精馏塔的萃取, 可在塔顶得到轻组分单烯烃和烷烃, 塔釜得到富含 IP 等双烯烃的溶剂物料; 将第一萃取精馏塔塔釜重组分作为第一汽提塔的进料, 进一步脱除单烯烃和烷烃, 并且实现 IP 和 ACN 的分离, 在汽提塔塔釜得到回收的溶剂 ACN, 返回第一萃取精馏塔循环利用, 其塔顶物料进入第二萃取精馏塔脱除双环戊二烯, 间戊二烯, 环戊二烯及其他重组分, 塔顶即可得到化学级异戊二烯, 化学级异戊二烯经过脱除轻组分和重组分等工序, 最终可得到合格的双

环戊二烯产品。

3.2 实验结果简述

3.2.1 理论板数的影响

理论板的板数会直接影响第一精馏塔的分离效果,理论板数少,会导致与溶剂接触时间变短,影响分离效率,理论板数过多,会导致能耗的增加,提高操作成本。通过实验发现,理论板数较少时,塔釜中 IP 的浓度为 26%,轻组分 2-甲基-1-丁烯含量高达 2%,不能达到脱除单烯烃和烷烃的目的;实验中逐渐增加理论板的数量,对第一精馏塔釜液进行分析,发现随着理论板数的增加,塔釜 IP 的浓度逐渐增大,2-甲基-1-丁烯的浓度逐渐减小。理论板数增加到 131 块时,塔釜中 IP 含量由原料中的 18.56% 浓缩至 32.53%,同时塔釜中的轻关键组分 2-甲基-1-丁烯由原料中的 3.17% 降低至 0.02%,该结果表明,塔板数为 131 块时,第一萃取精馏塔达到脱除单烯烃和烷烃的目的,IP 的收率可达到 99% 以上;ProII 模拟结果显示,塔板数为 131 块时,精馏塔釜液中 IP 的质量分数由 18.36% 增至 32.26%,且不含轻关键组分和烷烃。经过数学模拟与实验对比,综合考虑分离效果与设备投资,可将第一萃取精馏塔塔板数控制在 131 左右。

3.2.2 腈烃摩尔比的影响

腈烃摩尔比是 ACN 法分离 IP 过程中脱除单烯烃重要影响因素,腈烃比较小时,第一萃取精馏塔釜液中 IP 的含量在 20% 左右,轻关键组分的含量高达 5.32%,结果显示,过小的腈烃比只能脱除极少量的 2-甲基-1-丁烯,逐渐

提高烯烃比,并对第一萃取精馏塔釜液进行分析,实验结果表明,随着烯烃比的提高,塔釜液中 IP 的质量分数逐渐增加,2-甲基-1-丁烯的质量分数逐渐降低,当腈烃比达到 4.8 时,塔釜液中 IP 含量可达到 32% 以上,于此同时,2-甲基-1-丁烯的含量则降低至 0.04% 左右,能够达到脱除单烯烃和烷烃的目的。ProII 模拟结果表明,烯烃比达到 5.2 时,单烯烃与烷烃的脱除效果最好。因此可得出结论,腈烃摩尔比控制在 4.8~5.2 为宜。

3.2.3 回流比的影响

在控制固定塔板数为 132,腈烃摩尔比为 5.0 条件下,考察了第一萃取精馏塔中回流比对该塔萃取精馏塔单烯烃和烷烃脱除效果的影响。结果表明,增加回流比能明显提高精馏塔单烯烃和烷烃的脱除效率,同时塔釜液中 IP 含量随回流比的增加而增加,当回流比达到 4 时,塔釜中 IP 含量达到 32.05%,IP 收率可达到 99% 以上。继续增大回流比,单烯烃和烷烃的脱除效果不明显,反而会增加能耗,增加萃取精馏塔内汽相负荷,容易引起液泛,ProII 模拟结果表明,回流比为 4.5 时单烯烃与烷烃的脱除效果最好。因此可得出结论,回流比控制在 4~4.5 为宜。

4 结论

采用 ProII 流程模拟软件,对 ACN 法分离 IP 单烯烃脱除过程进行模拟计算,对比模拟与试验结果,二者基本吻合。得出了乙腈法分离 IP 的最佳工艺条件:理论板数为 130~135 块,腈烃摩尔比 4.8~5.2,回流比 4~4.5。

(上接第 113 页)尼替尼游离碱 42,然后再经过进一步的反映,这样就可以提炼出纯度更高、产率更高的舒尼替尼苹果酸盐,在这个过程中有机合成技术发挥着不可替代的作用。

在开始的研发阶段,吡咯酸的研发成本比较高,而为了降低研发成本,研发人员需要把二乙酰酮和 NN-二乙基-乙二胺进行制备,形成乙酰胺,并在比较洁净的环境中错话氢化反映。然后,研发人员还需要把维尔斯麦尔试剂 48 引入其中,这种方式不仅优化了工艺的条件,同时还降低了原料药的研制成本。

2.4 老药物的优化和升级

在新药研发的过程中,从老药开始着手是一种非常有效的方法,在对老药进行研究的过程中需要对其化学结构进行不断的分解和合成,之后才可以研发出更多的新药。在 2012 年研制成功的恩杂鲁胺被 FDA 批准为治疗晚期前列腺癌的药物,而到 2019 年年底,恩杂鲁胺已经研制出第四代药物,并且也已经开始着手第五代的研发中。现阶段,恩杂鲁胺是治疗晚期前列腺癌最好的药物,其是一种雄性激素受体抑制剂,可以有效的对雄激素受体核转位进行有效的抑制,同时还可以和 DNA 进行相互作用。开始的时候,治疗前列腺癌的主要药物是尼禄米,其主要的化学结构是一种药理集团-含硝基的三氟甲基苯并亚胺芳香环。在经过不断的研发和创新之后,外消旋比卡鲁胺被研制出来,

并应用到治疗前列腺癌中,其是一种改进药物,主要是通过其化学结构中对硝基的转化来形成氰基,之后把腈类氟化苯的直链引入其中。恩杂鲁胺是一种新型的药物,其化学结构是把前两种老药物中的化学结构进行结合来实现的,因此可以说,药物化学结构的变换是有机合成技术的一种重要体现,而有机合成技术也是对老药物进行不断升级和完善的有效途径。

总之,有机合成技术在我国药物研发创新中有着不可替代的地位,有机合成技术可以有效的实现不对称反应、高效率反应和绿色反应等多种创新反应模式,并通过自动化的手段来实现药物材料的分离和纯化,对药物研发和创新进行不断的提升。

参考文献:

- [1] 孟祥国,徐晨钦,田佩川,李熙,周兆丽. 药物研发中的微波辅助有机合成技术 [J]. 化学研究与应用, 2019,31(09): 1578-1592.
- [2] 王栋. 有机合成在创新药物研发中的应用分析 [J]. 医学研究, 2019,1(2).
- [3] 王静怡. 有机化学在药物研发中的作用思路构建 [J]. 科技创新导报, 2018,15(34):176-177.
- [4] 徐亮,毛波,李彦雄. 有机合成在创新药物研发中的应用研究 [J]. 化工设计通讯, 2017,43(08):195+204.