原料中碳四组分高对碳五分离生产的影响

邹　礼（中韩（武汉）石油化工有限公司烯烃部，湖北　武汉　430000）

摘　要：碳五分离生产中，原料中碳四组分主要在预处理单元预脱轻塔脱除，因碳四含量由正常工况 1.3% 以下逐步上升至 8.5% 左右，远超设计值，造成预脱轻塔顶气相组分无法冷凝，顶压持续升高，影响预分离效果，影响后续两级萃取分离系统，增加了能耗物耗，同时降低了设备运行周期及目标产品异戊二烯的产量与质量合格率。因此本文详细分析了原料中碳四含量高对碳五分离的影响，为解决实际问题提供了理论依据。

关键词：碳四组分；预脱轻塔；碳五分离；能耗物耗

0 引言

碳五分离抽余液是蒸汽裂解乙烯产生的副产物。碳五原料中含较多异戊二烯、环戊二烯、间戊二烯，三者约占碳五馏分总量的 40%~60%[1]。

异戊二烯主要用于合成聚异戊二烯橡胶、SIS 等热塑性弹性体，并可用于乳胶的制作；双环戊二烯主要用于合成不饱和聚酯树脂、聚环戊二烯树脂等；间戊二烯主要应用于生产碳五脂肪族石油树脂、环氧固化剂，中间产品可延伸制作合成涂料、粘合剂等 [2]。

碳五原料中碳四组分主要通过预脱轻塔脱除，若原料中碳四含量过高，直接影响预脱轻塔的脱轻效果，造成塔釜采出产品中碳四等轻组分超标，而部分轻组分在后续分离系统中难以除尽，最终会导致目标产品异戊二烯质量不达标，从而影响经济效益。装置为保证预脱轻塔塔釜采出液的质量，使预脱轻塔塔釜采出量造成较大波动，对后续精馏分离、萃取分离系统产生系列影响。分析如下：

1 对预处理单元的影响

1.1 原料预处理单元生产原理简述

碳五原料成分复杂，许多组分沸点相似或者容易形成共沸物。在现有工艺中，碳五分离过程首先对原料进行预处理，脱除后续难以分离的轻重组分，经过初步分离后再进一步处理最终得到目标产品 [3]。预处理单元包括对原料进行预脱轻和预脱重处理，其中预脱轻处理是在预脱轻塔中脱除沸点与异戊二烯相差较大的轻组分，如碳四 3- 甲基 - 丁烯 -1,2- 丁炔等大部分炔烃，然后利用热二聚反应脱除大部分环戊二烯，极大减轻了后续萃取单元的负担，同时提高了装置的安全性。

1.2 工艺指标的影响

碳五分离装置近期原料组分中碳四含量由 1.0% 以下逐步上升至 8.5% 左右，远超设计值 4.0％以下，造成预脱轻塔 C-101 顶压由正常工艺指标 0.30MPa 上涨至最高 0.43MPa，顶温由正常工艺指标 68℃上涨至 82℃，以上指标变化导致预脱轻塔压力、温度、液位整体波动较大，最终使分离效果急剧下降，导致塔釜采出液中轻组分含量超标。碳四含量高使预脱轻塔 C-101 塔顶轻组分含量过高并远超出塔顶的设计气相组分值，此时需冷凝的气相组分超出冷凝器 E-103 的工作范围，导致塔顶冷凝器 E-103 无法将塔顶上升的气相组分完全冷凝至回流罐中，从而导致塔顶压力和温度的上涨。

1.3 设备运行周期的影响

在预脱轻塔顶温远高于正常值时，碳五原料中化学性质极活泼的二烯烃易发生缓慢自聚和共聚生成不溶性聚合物。随着塔顶温度、压力的持续升高且居高不下，工艺上为了保证塔釜采出合格，加大了塔顶放火炬量，从而造成塔釜液中重组分二烯烃在塔顶浓度逐渐增大，二烯烃浓度的增大加大了其自聚或共聚的反应速率，造成不溶性聚合物在塔顶冷凝器 E-103 壳层缓慢聚积，使冷凝器的污垢热阻不断增大，壳程与冷凝循环水的有效换热面积逐渐减小，导致冷凝器换热效果下降甚至失去换热能力，严重缩短了冷凝器 E-103 的运行周期，从而增大了设备的维护费用。

1.4 能耗物耗的损失

由于碳五原料中碳四组分的升高引起预脱轻塔塔顶温度、压力的持续大幅度升高，为使塔顶压力降至正常工艺指标 0.3MPa，以维持预脱轻塔的正常分离效果，保证塔釜产品合格，需全开塔顶冷却循环水量阀门并开大回流罐及塔顶安全阀副线手阀至火炬的阀门开度，此举造成了循环水用量的增加，加大了塔顶气相放火炬量使物料损失率大大增加，损失量在 2t/h 左右，其中目标产品异戊二烯含量从 1-1.5% 上升到 23.8%，如图 1，使塔釜采出量减少且波动较大，使后续系统处于波动状况下的低负荷运行，造成了装置高能耗高物耗。

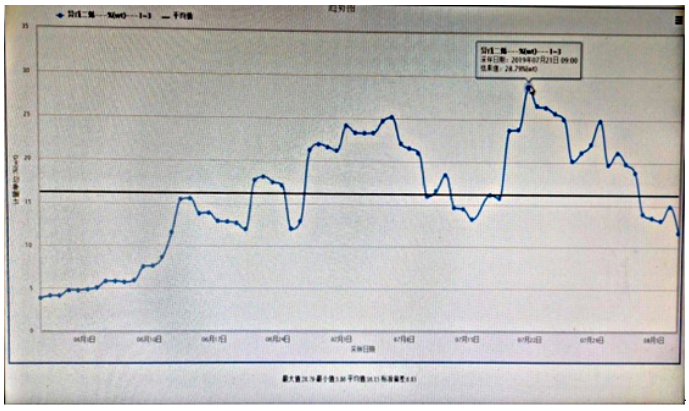


图 1　C-101 顶采出 6~8 月异戊二烯损失率变化趋势

2 对第一萃取分离单元的影响

2.1 第一萃取分离单元生产原理简述

本装置采取以 DMF 为萃取剂的两级萃取精馏法分离出异戊二烯目标产物。碳五原料经预处理进入第一萃取精馏塔，在其中脱除烷烃和单烯烃后得到主要成分为 DMF 与异戊二烯，再由第一汽提塔解析萃取剂和脱重塔脱除 CPD 等后，得到纯度为 98％以上的化学级异戊二烯。

2.2 进料量波动对第一萃取分离单元的影响

因碳五原料中碳四含量的持续升高导致预脱轻塔塔釜

输送至预脱重塔物料不断减少。由于预脱轻塔塔顶压力随外界天气、昼夜温差、循环水温度的变化波动较大，当下雨、深夜或者循环水温度下降明显时，预脱轻塔塔顶压力、温度快速下降逐渐恢复至正常值，此时预脱轻塔塔顶放火炬量减小，物料损失减少，塔釜物料快速累积，为平衡液位需增大预脱轻塔塔釜输送量，为了平衡预脱重塔液位导致第一萃取精馏塔进料量快速加大；当晴天、正午或者循环水温度回升明显时，预脱轻塔塔顶压力、温度快速升高，此时预脱轻塔塔顶放火炬量增大，塔顶物料损失增大，塔釜物料快速减少，为平衡液位需减小预脱轻塔塔釜输送量，导致一萃精馏塔进料量快速减小。由于第一萃取精馏塔进料量变动频繁并且波动范围过大，为调控第一萃取系统的各工艺指标并平衡第一萃取系统液位，需要频繁调节系统溶剂量、回流量、蒸汽量、采出量等操作指标，造成整个第一萃取系统一直处于波动中，严重影响第一萃取系统的分离效果，使目标产品异戊二烯在塔顶损失率加大，如图 2，造成第一萃取精馏塔塔顶产品质量不合格。

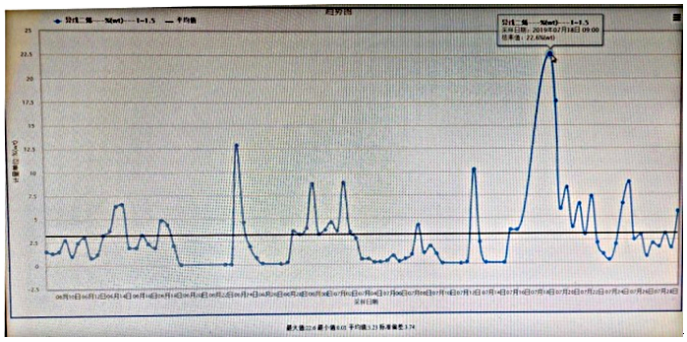


图 2 C-201 顶采出 6~8 月异戊二烯损失率变化趋势

受夏季连续高温的影响，预脱轻塔塔顶压力持续高导致放火炬量持续偏大，造成塔釜采出量持续偏低，使后续一萃系统进料量偏低。由于进料量大幅度减小，在固定溶剂比的条件下所需溶剂量相应减小，回流量也相应减小，使第一萃取系统液相负荷急剧下降，为平衡第一萃取塔液位势必降低塔釜加热蒸汽量，造成塔内气液相负荷急剧下降，下降了第一萃取塔塔板上聚合物的冲刷能力，使塔内聚合物在塔板上累积而不能冲刷至塔釜脱除，最终因塔板上聚合物的累积加剧导致第一萃取塔运行周期缩短。同时因萃取塔处于低负荷运行增加了能耗物耗以及操作难度，降低了装置效益。

3 对第二萃取分离单元的影响

3.1 第二萃取分离单元生产原理简述

本装置经过第一萃取系统萃取精馏后得到的化学级异戊二烯，在第二萃取精馏塔中，脱除 CPD 及异戊烯炔后，进入脱轻塔脱除微量 2- 丁炔后得到聚合级异戊二烯目标产品。

3.2 进料量波动对第二萃取分离单元的影响

因碳五原料中碳四含量的持续升高导致预脱轻塔塔釜输送至预脱重塔物料不断减少，当下雨、深夜或者循环水温度下降明显时，为了平衡液位导致第一萃取精馏塔进料量快速加大；为平衡第一萃取系统脱重塔液位，导致第二萃取精馏塔进料量快速加大；当晴天、正午或者循环水温度回升明显时，为了平衡液位导致第一萃取精馏塔进料量快速减小；为平衡第一萃取系统脱重塔液位，导致第二萃取精馏塔进料量快速减小；由于第二萃取精馏塔进料量变动频繁并且波动范围过大，为调控第二萃取系统的各工艺指标并平衡第二萃取系统液位，需频繁调节系统溶剂量、回流量、蒸汽量、采出量等操作指标，造成整个第二萃取系统一直处于波动中，严重影响第二萃取系统的分离效果，使塔顶产品中的异戊烯炔含量升高，造成第二萃取精馏塔塔顶产品质量不合格。

预脱轻塔塔顶压力受夏季连续高温的影响，导致后续二萃系统进料量偏低。由于进料量大幅度减小，导致溶剂量相应大幅度减小，回流量也相应减小，使第二萃取系统液相负荷急剧下降，为了平衡第二萃取塔液位势必降低塔釜加热蒸汽量，造成塔内气液相负荷急剧下降，降低了对第二萃取塔塔板上聚合物的冲刷能力，使塔内聚合物在塔板上累积而不能冲刷至塔釜脱除，最终因塔板上聚合物的累积加剧导致第二萃取塔运行周期缩短。同时因萃取塔处于低负荷运行增加了能耗物耗以及操作难度，降低了装置效益。

3.3 对目标产品异戊二烯质量的影响

预脱轻塔塔顶压力的持续上涨与波动使预脱轻塔精馏分离效果明显下降，塔釜中轻组分含量明显增多，其中重要控制指标 2- 丁炔含量超标，而 2- 丁炔在后续两级萃取精馏操作中难以脱除，最终导致第二萃取精馏系统中脱轻塔 C-303 侧线采出的目标产品聚合级异戊二烯中 2- 丁炔含量超标，造成目标产品质量不合格。为了确保脱轻塔侧线采出产品中异戊二烯含量合格，需加大脱轻塔塔顶采出，然而脱轻塔塔顶采出物料又回到了原料缓冲罐中加以回收目标产品，这就加大了预脱轻塔分离 2- 丁炔的负担，形成恶性循环，若是脱轻塔塔顶物料采出不送至原料缓冲罐又加大了目标产品的损失率。脱轻塔塔顶物料大量回流至原料缓冲罐也加大了装置能耗物耗，同样降低了装置经济效益。

4 结束语

上述详细分析了碳五原料中碳四高对碳五分离正常中的预处理单元、第一萃取单元、第二萃取单元正常生产的影响，主要体现在降低了塔的分离效果、降低了设备运行周期、加大了目标产品损失率、加大了火炬系统的处理负荷、加大了操作人员的工作强度等方面，以上因素的分析为解决碳五分离生产中实际问题提供了一定的理论依据，也为增长经济效益提供了着力点。

参考文献：

[1] 周召方 . 碳五分离工艺中的反应精馏技术 [J]. 乙烯工业，2014,26(1):24-27.

[2] 过良，李东风，等 . 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.

[3] 王春磊，王瑜，曲云，等 . 化工碳五粗分离工艺研究 [J]. 当代化工研究 ,2012,09(4):53-56.

作者简介：

邹礼（1992- ），女，汉族，助理工程师，硕士研究生，研究方向：化学工程。