

# 碳五分离装置长周期运行的瓶颈及对策

鹿伟

淄博鲁华泓锦新材料集团股份有限公司

**[摘要]**通过对碳五分离装置长周期运行的影响因素进行一定的研究。根据研究发现,充分的生产准备在装置长周期运行以及平稳生产方面具有重要的影响,同时要做好化学品的选择与应用,在保证其在阻聚效果方面能够满足需求的基础上对装置的长周期应用做出保证。此外,需要做好日常工艺管理以及装置的定期清理,以此进一步延长装置的平稳性、促进其长周期运行。本文主要针对装置的工艺特点以及运行中显现的突出问题,进行分析并提出相应技术改造,保障碳五分离装置长周期稳定运行。

**[关键词]**碳五分离装置; 问题分析; 技术改造

**【DOI】**10.12252/j.issn.2096-6261.2021.12.558

## 引言

碳五分离装置长满优运行受阻的要因是聚合严重、溶剂损失严重,所以在操作中要严格监控阻聚剂的注入、系统内氧含量和水含量、操作温度压力、稀释量和返回量以及溶剂再生釜的操作等因素,减少异戊二烯在装置内的循环量,保证阻聚剂在分离系统中发挥有效作用,尽量降低第一萃取单元的聚合程度,降低过滤器和再沸器的清理频次,实现降本增效。

### 一、碳五分离装置的基本介绍

#### (一) 碳五分离装置的工艺特点

碳五分离装置主要由原料预处理单元、第一萃取精馏单元、第二萃取精馏单元、间戊二烯和双环戊二烯精制单元、溶剂精制单元等组成。以DMF萃取精馏法为例,精馏法流程主要分为一段萃取、二段萃取、两端精馏和溶剂精制的分馏过程,所添加的为二甲基甲酰胺(DMF),这种方法最早由日本瑞翁公司研发成功。这种方法降低了生产成本,并提高了产能,并大大帮助下游用户对异戊橡胶、SBS等化工产品的生产利用。

#### (二) 我国碳五分离装置的运行情况

我国开始研究碳五全分离技术是在70年代,1992年,上海石化建成了2.5wt/a 碳五全分离装置。依靠ST 技术,并由上海石化、中国石化和北京化工研究院共同开发。经过两个萃取单元,以DMF为溶剂,生产得到间戊二烯、聚合级异戊二烯和双环戊二烯产品。经过改造,在武汉石化和燕山石化各建设了一套 15wt/a的工业化装置,并投入生产。

### 二、国内碳五分离技术及其进展

国内对裂解碳五馏分分离技术的研究始于20世纪70年代,1992年在上海石油化工股份有限公司建成2.5wt/a 碳五馏分分离工业示范装置。该工艺由北京化工研究院、北京石化工程公司、上海石油化工股份有限公司共同开发,以DMF为溶剂,采用两段萃取精馏,可分离得到IP、PIP、DCPD 产品。后经多次改造,该装置处理能力目前可达到6.5wt/a。近几年,国内裂解碳五馏分分离技术除对现有工艺进行改进之外,各种新型工艺也在研究开发之中。

上海石化2.5wt/a 碳五馏分分离工业示范装置建成后,经不断改进和优化,处理能力大幅提高,运转周期进一步延长,溶剂单耗大幅降低,产品质量稳步提高,碳五馏分分离技术目前已日臻成熟。主要的改进和优化措施为:①加大进料段板间距,提高碳五馏分进料温度,增加消泡剂用量,在确保分离效率的前提下适当减小汽液相负荷等。通过采取上述措施,有效地解决了萃取精馏塔的液泛问题;②通过降低

循环溶剂含水量和优化阻聚剂的用量,抑制了黑渣的生成,减少了设备堵塞,延长了运行周期;③对二聚反应流程中的换热器进行调整,把二聚反应控制在适当的温度范围内,确保二聚反应器流出口CPD的控制指标合格;④新增 DCPD精制塔尾气冷凝器,采用-10℃冷冻盐水,大大减少尾气排放量;⑤PIP 精制塔、DCPD精制塔均改为塔釜汽相采出方式,使产品的品质得到大幅提高;⑥不使用萃取精馏单元,可直接生产PIP和DCPD产品,降低了成本。此外,通过采用高效导向筛板、优化操作条件等措施,进一步提高了装置的处理能力。同时开展了碳五馏分综合利用工作,完成多套成套技术工艺包,初步形成了碳五产业链。

### 三、长周期运行影响因素

在裂解原料当中,其中双烯烃含量为50%左右,在该装置中,其含量则在55%左右,对于该比例而言,也是保证装置在周期方面较短、容易聚合的一项关键。在实际生产中,氧气、水以及铁锈是对聚合反应进行加剧、诱发的关键因素,为了保证装置能够一直处于正常的运行状态,在实际生产当中,即需要能够做好控制,保证其在系统当中具有最低的含量,并通过阻聚剂的加入对聚合反应进行抑制,以此对装置的运行周期进行延长。

#### (1) 生产准备

通常情况下,认为二聚及共二聚反应为两个双烯烃分子在结合之后,对一定数量的双自由基中间体进行生成,并在生成后通过一系列反应形成不同类型的二聚及共聚体。根据实际生产经验,当条件相同时,当异戊二烯具有较高浓度时,则将对聚合反应的发生起到一个提升反应几率的作用,同时对于二聚物生成来说,异戊二烯含量同间戊二烯相比具有更大的影响,在实际反应当中,其反应速度将三倍于间戊二烯。在实际生产中,在第一萃取塔进料中即具有50%左右的异戊二烯含量,而在相关工艺技术不断发展的过程中,在第一、第二萃取单元当中也将具有了更高的异戊二烯浓度,同时在萃取单元当中具有了更高的操作温度,在该种情况下,其则更为容易聚合成多聚物,在生产当中对设备以及管道造成堵塞的同时对萃取单元的运行周期产生影响。在该分离装置中,在开车准备阶段即作出了较多的工作,对系统当中氧气、水以及铁锈的含量进行了严格的控制,根据换热器打压、化学清洗、干燥置换、设备安装、气密以及吹扫准备工作的应用,同时做好氧气以及露点的控制,保证氧含量在0.2%以下,露点始终在-60℃以下,且复压系统在一个月时间内没有发生掉压情况,该种情况的存在,为该装置的稳定运行提供了可能。在首次开车时,并没有切换设置在其内部

的过滤器，其运行周期在2个月。该种情况的存在，即表明在系统当中，已经获得了较为彻底的清理，且不存在漏氧情况。

## (2) 应用高效阻聚剂

为了进一步延长装置运行周期，将6种化学品加入系统当中，其分别为萃取系统化学品阻聚剂、精制系统阻聚剂、除氧剂亚硝酸钠、水解抑制剂化学品、萃取系统用消泡剂以及萃取系统及产品阻聚剂。除了其中亚硝酸钠以间歇方式加入到其中，其余几种化学品都在生产当中通过计量泵的应用以定量的方式将其实现向不同注入点的输送。在碳五装置生产当中，药剂的注入是其中的关键工艺，经过生产过程的摸索发现，需要在生产当中以有效、连续的方式将药剂注入到系统当中，并做好亚硝酸钠的加入作为配合，以此充分发挥出药剂的作用。

## (3) 工艺操作优化

第一，一、二汽提塔灵敏板温度控制。在系统生产当中，汽提塔的作用即对溶剂当中的碳五烃进行解析，对于溶剂来说，由于其具有较高的沸点，对此，汽提塔在实际运行当中其操作温度将处于较高的温度水平。在实际生产过程中，为了避免塔釜当中混入碳五烃，则需要在工作当中控制好汽提塔温度，以此保证溶剂在进入塔釜前，碳五烃就能够完全解析完毕。根据生产经验，当汽提塔灵敏板温度在155℃以上时，即能够在溶剂当中实现碳五烃的良好解析。在检修完成、具体的生产环节，则对汽提塔的灵敏板温度进行了严格得看通知，不仅将第一、第二萃取单元当中溶剂的烃含量控制在0.1以及0.01%以下，且对再沸器的运行周期进行了有效地提升，在2个月以上，同首次开车1个月周期相比具有了明显的改进；第二，溶剂抽补再生量控制。汽提塔运行当中形成的粗溶剂在再生处理、对其中焦质以及烃进行脱除之后，即形成精制溶剂。同粗溶剂相比，精制溶剂能够对溶剂的品质进行有效的保证，存在的限制条件，即可能缩短溶剂再生釜的运行周期。对此，即需要在实际生产当中做好把握，对溶剂再生釜同精制量间的理想控制点进行寻找。根据比较发现，当溶剂精制量较低时，溶剂再生釜则将具有更长的运行周期，而当溶剂精制量过低时，则将对溶剂品质产生较大的影响，使其溶剂品质在变差的同时缩短其余设备运行周期。而在提升溶剂精制量情况下，也将提升溶剂再生釜的清理费用，对此，即需要在生产当中做好两者的权衡，将溶剂精制量控制在合理的范围当中。根据研究发现，将其控制在2000-2500kg/h是较为合理的值，该种设置方式的应用，不仅是对溶剂品质的一种较好保障，且能够对萃取单元再沸器运行周期进行延长，装置平稳率以及清理费用也能够处于在较好的指标水平。

## (4) 日常操作管理

对于碳五装置运行当中的技术难点以及工艺特性，特地建立了专门台账以及巡回检查等制度。对这部分制度的建立，则能够通过检查记录方式的应用在将生产当中重点数据以及现象表现进行记录的同时为装置运行的平稳性提供依据，能够有效保障该装置的长时间稳定运行。

## 四、碳五分离装置的技术改造

### (一) 优化除氧剂的添加

注入阻聚剂是降低聚合的重要方法，阻聚剂通过计量泵精确注入，为了防止系统中携带的少量氧气产生过氧化物引

发剧烈聚合，需在阻聚剂注入的同时，加入除氧剂，除去系统内的氧气。但要严格控制加入量，因为加入过多会导致除氧剂沉淀，堵塞设备；加入过少导致除氧效果不明显。

### (二) 提高萃取塔再沸器加热蒸汽等级

运行中发现两个萃取塔再沸器加热蒸汽满负荷时仍不能满足装置需求，使溶剂中夹带大量物料流向下一单元，导致聚合程度加剧，产生黏稠的低聚物，堵塞换热器管束，进一步减低再沸器换热效率，使聚合加剧在维持再沸器构造不变的情况下，提高再沸器的加热蒸汽等级是最有效的方法，能够有效降低溶剂中物料浓度，降低聚合物生成速度。

### (三) 降低聚合物的生成

阻聚剂的注入受异戊二烯含量改变的影响，碳五分离装置中化学品的注入是以百万分之一的精确度，阻聚剂在异戊二烯浓度合适的情况下会达到最好的效果，一旦异戊二烯浓度过量，阻聚剂的效果也会受到影响。因此，要试图降低异戊二烯循环积累聚合对装置产生的影响。在满负荷运行状态下，进行降塔压、釜温操作，来降低塔顶环戊二烯量，同时也减少了二聚体的生产，效果比较明显。

### (四) 减少异戊二烯的损失

碳五分离装置运行一段时间后，聚合物会在第一萃取单元和第二萃取单元聚合，随之产生的问题就是清理次数的增加，但过滤网为软质胶皮装或黏稠状聚合物，清洗困难，一般采取先蒸汽吹扫，然后用焚烧的方式去除聚合物。泵入口过滤器的结焦容易导致机泵密封损坏，在清理过程中需要将机泵倒空，这样会导致大量异戊二烯损失。针对这些问题，拟改造化学品注入系统，能有效地降低聚合。

### (五) 提高循环溶剂DMF的品质

保证碳五分离装置长周期运行的要点之一是控制好循环溶剂的品质，因为溶剂品质的好坏直接影响装置的分离能力和聚合程度，若溶剂中水含量过高会加剧水解，水解后产生的甲酸能腐蚀设备，引起严重后果，所以保证溶剂精制单元平稳有效运行至关重要，在操作中将操作温度、压力、负荷控制在设计范围内，使精制后的溶剂负荷装置运行要求。

## 结束语

碳五分离装置的工艺特点决定在生产过程中聚合反应是不可避免的，铁锈、自由基、氧气、水等是加剧聚合反应速率的因素，必须做好系统“清洁”工作，同时严格按照工艺要求使用阻聚剂，将聚合反应速率控制到较低水平。日常工艺操作避免出现较大波动，以此进一步延长装置的平稳性、促进其长周期运行。近年来，我们通过优化操作、调整系统水含量和严格工艺操作、检维修管理，碳五分离装置运行周期在同行业处于先进水平。

## 参考文献

- [1]南坤.碳五分离装置长周期运行的瓶颈及对策[J].化工管理, 2016(26): 32.
- [2]傅星铭.碳五分离装置长周期运行的瓶颈及对策[D].北京化工大学, 2015.
- [3]庞卫军.影响碳五分离装置长周期运行因素及改良措施[J].石化技术, 2019, 26(09): 349-351.
- [4]刘虹辰.碳五分离装置长周期运行的影响因素分析[J].黑龙江科技信息, 2015(26): 140.
- [5]付培.碳五分离装置长周期运行影响因素分析[J].广州化工, 2015, 43(08): 190-191+196.