

# 从 2-PH 生产技术挖潜 增效到提升煤化工经济效益的研究

王海晓 (国能包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014000)

**摘要:** 本文主要介绍了内蒙古某煤化工有限责任公司煤基碳四综合利用项目中的 2-丙基庚醇装置的概况、2-丙基庚醇主要性质、该工艺路线的选择等, 重点阐述了该装置自投产以来由于装置长周期运行出现的催化剂活性的降低的同时低压羰基合成系统反应温度未能及时有效调整, 致使该系统整体收率较低未达到设计收率及精馏部分操作参数不在最优状态等因素, 2-丙基庚醇的产量不高, 从而严重影响了煤基碳四综合利用项目的整体经济效益。为解决这一生产瓶颈, 通过数据采集、研究分析不断找出主要影响因素, 并有针对性的不断优化工艺操作生产条件提高整体转化率、降低有用组分的损失量、降低催化剂单耗等措施, 使装置生产状态逐渐达到最佳的生产状态, 增加了 2-丙基庚醇的产能, 提高了装置的整体生产能力。通过深挖 2-丙基庚醇装置生产潜力来不断提升煤化工碳四综合利用项目的经济效益, 进一步增强了公司的竞争力。

**关键词:** 原理; 路线选择; 挖潜增效; 经济效益

## 1 煤化工碳四综合利用项目概况

内蒙古某煤化工公司碳四综合利用项目主要包括 MTBE/丁烯-1 装置、PSA (变压吸附) 装置、2-PH (2-丙基庚醇) 装置、罐区储存等。MTBE/丁烯-1 装置主要包括 1,3 丁二烯加氢系统、醚化系统、丁烯-1 产品精馏系统等三个部分; PSA 装置主要是利用变压吸附原理将来自甲醇中心较高氢碳比的原料合成气中的氢气分离出来、生产出氢碳比为 1:1 的合成气及脱碳气, 为 2-丙基庚醇装置提供原料合成气和氢气, 其工艺技术来自四川某科技股份有限公司; 2-丙基庚醇装置采用国外某公司低压羰基合成专利技术, 年设计生产 2-丙基庚醇产品 6 万 t, 年设计运行时间为 8000h, 操作弹性为 70%~110%。

2-PH 装置的主要产品为 2-丙基庚醇, 同时副产回收碳四、液体燃料油、燃料气和解析气等。该装置主要由低压羰基 (OXO) 合成单元、醇醛缩合精制单元及公用工程单元等部分组成。其中羰基合成单元主要包括原料碳四及合成气的精制系统, 低压羰基合成系统, 醛蒸发分离系统, 碳四分离系统, 萃取系统, 调温水循环系统, 催化剂的配置和储存系统等; 醇醛缩合精制单元主要包括缩合反应循环系统, 液相加氢系统, 液相精制和精馏系统, 真空包与尾气回收系统, 2-丙基庚醇中间储罐以及水汽提系统等。

## 2 2-丙基庚醇主要性质及用途

2-丙基庚醇的英文名称是 2-Propyl-1-Heptanol,

简称 2-丙基庚醇, 分子式为  $C_{10}H_{22}O$ , 相对分子量为 158.3 化学结构式为:



2-丙基庚醇在常温下为无色透明液体, 密度为  $0.84g/cm^3$ , 沸点为  $210^\circ C$ 。能溶于一般有机溶剂, 几乎不溶于水。它的化学性质与一般长碳链脂肪醇相似。

## 3 2-丙基庚醇工艺路线选择背景及其经济效益优势

根据当时项目建设时期国内外状况, 利用低压羰基合成生产 2-丙基庚醇主要有三种原料路线: 丁烯-1 路线、混合丁烯 (只利用丁烯-1) 路线和混合丁烯 (丁烯-1、丁烯-2 均可利用) 路线。由于丁烯-1 路线因原料难得而且价格高, 没有竞争力, 因此没有工业化装置运行。混合丁烯 (只利用 1-丁烯) 路线虽然原料来源充足, 而且价格较低, 但由于原料利用率较低, 使装置的经济性收到影响。混合丁烯 (丁烯-1、丁烯-2 均可利用) 路线充分利用了混合丁烯中的丁烯-1 和顺、反丁烯-2 组分, 使产品具有较强的竞争性。

某煤化工公司煤制烯烃项目 MTO (甲醇制烯烃) 装置副产相对廉价的煤基混合碳四, 鉴于该公司对丁烯-1 原料的需求, 丁烯-1 路线和混合丁烯 (只利用丁烯-1) 路线不在该项目考虑范围之内。MTO 装置副产的煤基混合碳四经过烯烃分离装置后进入 MTBE/丁烯-1 装置, 通过选择加氢反应将 1,3 丁二烯转化为

丁烯-1, 提高了煤基混合碳四中的有用组分的含量, 通过引入甲醇发生醚化反应将异丁烯转化为 MTBE, 通过精馏系统提纯出丁烯-1 组分, 丁烯-1 组份作为 PE 装置的共聚单体使用。除去 1、3 丁二烯、异丁烯及绝大部分丁烯-1 组分后, 剩余混合碳四的组分及含量如下表 1 所示。该剩余混合碳四作为原料进入 2-丙基庚醇合成装置, 由其组成可以看出丁烯-1 和丁烯-2 的总含量约 90WT% (其中大部分为顺、反丁烯-2) 左右, 为生产 2-丙基庚醇提供了以丁烯-2 为主的廉价的混合丁烯原料, 因此混合丁烯(丁烯-1、丁烯-2 均可利用) 路线是本装置的最佳选择路线。

表 1 2-丙基庚醇原料碳四组成

异丁烯	丁烯-1	1,3- 丁二烯	反丁烯	顺丁烯	正丁烷	其他
0.002~0.2%	2.4%	4ppm	50.7%	39.8%	7%	0.1%

碳四综合利用项目的建设, 很好的解决了甲醇制烯烃装置副产的碳四出路问题, 不仅将煤基混合碳四中的异丁烯转化为 MTBE, 而且很好的解决了 PE 装置共聚单体丁烯-1 的来源问题, 更重要的是本项目采用了国外某公司低压羰基合成技术, 充分利用了混合丁烯中的顺、反丁烯-2 生产出具有高附加值的 2-丙基庚醇产品。该项目的建成使得煤基混合碳四中各组分基本上都能得到充分的利用, 充分挖掘了煤基混合碳四潜能, 为公司带来良好的经济效益, 进一步增强了公司的竞争能力。

## 4 2-丙基庚醇装置挖潜增效提高煤化工碳四综合利用项目经济效益的途径

### 4.1 优化 2-丙基庚醇装置工艺操作条件提高产品收率提升装置经济效益

由于 2-丙基庚醇装置属国内首套引进该国外技术的装置, 没有同类装置生产经验可以借鉴, 装置最初几年的工艺运行条件没有达到最优运行条件, 产品平均收率较低, 且催化剂单耗、物耗能耗也很大, 装置生产成本较大, 经济效益亦相对较差。为了解决生产成本高、收率低这一生产瓶颈, 提高该装置的经济效益, 通过对该装置的数据收集分析, 找出关键因素, 并对工艺操作条件进行了有针对性的优化调整。

#### 4.1.1 优化低压羰基反应系统温度提高羰基系统转化率

2-丙基庚醇单元 2014 年 7 月份投料试车成功后,

受工艺包设计偏差及市场销售的影响, 装置负荷一直不高, 且反应初期, 催化剂反应活性较高, 羰基合成反应温在设计温度附近反应时, 反应比较剧烈, 不易控制, 不利于长周期稳定操作, 因此反应温度控制在 68℃ 左右, 装置初期温度控制与设计温度有一定偏差。在技改更换装置单向阀消除限制负荷瓶颈之后, 装置逐渐实现满负荷运行, 2-丙基庚醇产量亦稳步提高, 同时随着运行时间的增产, 催化剂活性也逐渐降低, 温度的控制没能及时调整, 不在最佳的反应温度条件下, 装置平均收率一直未达到设计值。2018 年平均收率(目的产物实际生成量/目的产物的理论生成量 × 100%) 约为 85% 左右, 平稳运行的几个月中 2-丙基庚醇产品最大月平均收率也仅为 88% 左右, 与工艺包设计的收率值仍有较大差距, 装置生产单耗大成本亦相对较高。

为了增加碳四转化率提高 2-丙基庚醇产量, 对低压羰基合成系统反应温度进行优化调整。在稳定碳四进料满负荷、反应氢碳比(0.98~1)的前提下, 对羰基合成反应温度自 68℃ 开始按照 0.5℃/2 天的速度逐步提升反应温度至 72℃, 发现未反应碳四采出量由最初的 2.3t/h 逐渐降低到 1.8t/h 左右。通过上述调整, 发现随着温度的上升, 反应转化率逐渐增加; 但温度达到 72℃ 时羰基合成反应器有反应活性过大反应温度不易控制, 反应器调整控制比较困难, 且副反应增多; 71~71.5℃ 时反应活性较好混合碳四转化率较高, 考虑到温度越高配体催化剂分解速度也会加快, 增加配体催化剂单耗, 增加生产成本, 综合经济效益因素反应温度 71℃ 为最佳温度。

#### 4.1.2 优化预精馏塔操作条件降低有用组分损失量

通过定期的分析数据可以知道预精馏塔釜排放的重组分抽余 2-丙基庚醇(燃料油) 中 2-丙基庚醇的含量很高, 约 4/5 左右的组分都是产品 2-丙基庚醇, 且预精馏塔塔釜排放量也很大, 约为 0.8t/h, 与设计排放量有较大差距, 2-丙基庚醇损失很大。当时回流量也很大, 远高于工艺包设计值, 为维持塔内平衡, 再沸蒸汽量也维持在 3t/h 左右, 增加能耗。高再沸量也导致了塔釜温度在 154℃, 温度的增加又会进一步导致重组分的生产。针对 2-丙基庚醇损失较大且能耗偏高的问题, 逐渐对预精馏塔进行优化, 确定满负荷下塔釜的最佳稳定排放量及最佳的回流量和再沸蒸汽量。

在稳定系统操作且满负荷的前提下, 通过调整逐

步降低塔釜重组分去抽余 2-丙基庚醇的采出量,尽可能多的回收重组分中的产品 2-丙基庚醇。为保证 2-丙基庚醇产品纯度合格(2-丙基庚醇含量 $\geq 87\%$ 、碳 10 醇含量 $\geq 99.5\%$ ),二丙基庚醇产品分析数据中重组分含量工艺指标应 $\leq 0.5\%$ 。调整过程中塔釜回收量调整幅度开始时为 50kg/2 天,当 2-丙基庚醇产品中重组分含量涨至 0.2% 时,调整幅度降低为 20kg/2 天。当 2-丙基庚醇产品重组分含量达到 0.4% 时,优化调整结束。通过调整塔釜排放量,最终确定最佳排放量在工艺包设计值附近,比系统调整之前多回收产品 210kg/h。

塔釜的最佳稳定排放量确定之后,逐步优化精馏塔回流量及塔釜蒸汽量。结合 2 丙基庚醇产品分析数据,在保证产品中重组分的含量 $\leq 0.5\%$ 前提下,逐步降低回流量到设计值附近,再沸蒸汽量也随着回流量的降低逐渐降低到 2.2t/h 左右,塔釜温度也逐渐降低到 151℃ 左右。经过优化调整精馏塔逐渐达到最佳生产状态,能耗也进一步得到降低。

通过上述优化羰基系统反应温度及预精馏塔的操作条件,装置的平均收率得到了很大提高,甚至优于工艺包设计的 90% 的收率,该年度实现增 2-丙基庚醇 4813.5t,当年 2-丙基庚醇生产成本及价格分别为 0.74 万元/t 及 0.41 万元/t,实现增加经济效益:4813.5t\*(0.74-0.41)万元/t=1588.46 万元。

#### 4.2 优化低压羰基操作条件降低配体催化剂的单耗。

配体催化剂是羰基化反应的关键配位体,正常生产时加剂周期约为每周一次,年设计消耗量约 7t,该催化剂为国外某化学公司独家供应催化剂,价格昂贵(大约 450 万/t),且消耗量较大,是装置的关键生产成本。由于无同类装置可以借鉴,开工初期装置的运行参数、工艺操作条件等不太合理,没有找到最佳的工艺生产条件,导致配体催化剂消耗较大,增加了生产成本,经济效益相对较差。

鉴于上述情况,为了降低配体催化剂的单耗,对该配体催化剂消耗的相关因素进行了分析研究。经分析发现该配体催化剂很容易分解,并且对杂质十分敏感,微量的氧、铁屑等很容易造成该催化剂的损失。

引起损失的原因可能有以下几个:①物理磨损(可以忽略),②与金属铁、镍等结合损失,③氧化损失,④操作条件下的 pH 值低,⑤配体浓度等。经过半年的数据收集、分析与总结,最后发现萃取塔的 pH 值和配体浓度两项因素影响最大,通过调节这两项参数

改善效果也最明显。

针对以上问题,通过采取以下措施:①稳定缓冲溶液计量泵的流量、维持萃取塔底部 pH 值 6.8-6.9 之间,避免 pH 值过低分解加速;②适当降低反应器配体的补加量,维持其浓度在设计值范围之内,避免浓度过高分解加速;③提高人员操作水平,稳定操作条件等。最终将配体的单耗控制在合适范围,与调整之前相比单耗降低了 0.04kg/t,该年度可以节约配体催化剂 0.04kg/t\*40000t=1600kg(该年度计划生产 2-丙基庚醇 40000t),节约资金约 1.6t\*450 万/t=720 万元。通过优化配体催化剂该年度可产生经济效益 720 万元。

#### 4.3 增加 2-丙基庚醇采样废液收集系统

2-丙基庚醇单元在在采样过程中会产生重相废液,该液体挥发性低,且具有可燃性,属于重油一类,具有对环境不友好、不易处理等难题。改造之前,取样后会废液收集到废液桶中进行存放、管理,但无法进行有效的回收利用,造成物料浪费,同时严重影响装置的安全环保稳定运行。针对上述问题,通过调研分析,决定增加一个采样废液收集罐和废液回收泵,对采样废液进行统一收集,待废液收集罐到达一定液位后通过回收泵送到罐区抽余 2-丙基庚醇罐,作为抽余 2-丙基庚醇副产品销售,充分挖掘了采用废液的价值。废液收集系统的改造不但降低了废液对环境的影响,实现了物料的最大化回收利用,而且还提高了碳四综合利用的经济效益。

综上,通过优化 2-丙基庚醇装置反应条件,实现增加收益 1588.46 万元;通过降低配体催化剂的单耗,实现增加经济效益 720 万元。由此可见,通过对操作条件的不断优化调整、降低配体催化剂的单耗、增加采样废液收集系统及对影响产能的各种瓶颈进行有针对性的技改技措,2-丙基庚醇装置运行情况也逐渐达到最佳状态,2-丙基庚醇的产量也逐步提高,提升煤化工碳四综合利用项目的经济效益非常明显,亦对同类装置的优化工艺操作生产条件、增产增效有一定的指导意义。

#### 参考文献:

- [1] 涂万辉,李杰.利用 MTO 工艺副产的混合 C<sub>4</sub> 生产 2-丙基庚醇[J].中氮肥,2012(5).
- [2] 郭浩然,朱丽琴.增塑剂醇的新选择—2-丙基庚醇[J].石油化工技术经济,2006(6).
- [3] 颜文革.煤化工 C<sub>4</sub> 生产 2-丙基庚醇的优势[J].内蒙古石油化工,2013(24).