

氯甲烷吸收反应耦合塔的设计

于登博^{1*}, 昌盛勇², 焦金峰³

(1. 山东绿霸化工股份有限公司, 山东 济南 250100; 2. 潍坊绿霸化工有限公司, 山东 潍坊 262737; 3. 南京泰斯普化工工程有限公司, 江苏 南京 211100)

摘要: 为了处理精细化工生产中的氯甲烷尾气, 设计了一套氯甲烷吸收反应耦合工艺, 其中的关键设备是氯甲烷吸收反应耦合塔, 对其设计进行了深入研究。为企业降低成本, 实现达标排放、清洁生产提供了参考, 为低沸点、高蒸汽压化工原料尾气处理塔的设计提供了借鉴。

关键词: 耦合塔; 氯甲烷; 尾气处理

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)S-0158-02

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.S.035

Design of chloromethane absorption-reaction coupling tower

YU Deng-bo^{1*}, CHANG Sheng-yong², JIAO Jin-feng³

(1. Shandong Luba Chemical Co., Ltd., Jinan 250100, China; 2. Weifang Luba Chemical Co., Ltd., Weifang 262737, China; 3. Nanjing TSP Chemical Engineering Co., Ltd., Nanjing 211100, China)

Abstract: In order to deal with chloromethane-containing tail gas in fine chemicals production, a set of chloromethane absorption-reaction coupling process is designed, in which absorption-reaction coupling tower is the key equipment. The design of the tower is studied deeply. This study provides a reference for enterprises to reduce cost, achieve emission standards and clean production, and also provides a reference for the design of tail gas treatment tower for chemical raw materials with low boiling point and high vapor pressure.

Key words: coupling tower; chloromethane; tail gas treatment

我国工业氯甲烷产品主要是甘氨酸法生产除草剂草甘膦的副产品, 草甘膦副产氯甲烷的回收技术已较成熟^[1-2]。而精细化工生产使用氯甲烷过程中产生的尾气处理技术却很少有研究报道, 特别是精细化工间歇生产工艺中氯甲烷尾气排放不连续、成分复杂、处理困难, 环保设施难以正常运行, 造成环境污染和安全隐患^[3]。本文就烷基化生产中氯甲烷尾气的处理工艺与措施进行研究, 开发了一种吸收反应耦合工艺, 设计了一台吸收反应耦合塔装置^[4], 有效解决了氯甲烷尾气的处理排放问题, 取得了显著的经济和环保效益。

1 工艺介绍

烷基化反应釜反应系统为反应物 A 与溶剂 B 配成溶液, 升温搅拌, 通入过量氯甲烷气体, 以保证反应物 A 完全转化, 氯甲烷尾气经反应釜气相出口溢出, 进入收集管道, 经管道进入缓冲罐, 缓冲罐保证耦合塔的稳定运行。氯甲烷经缓冲罐从耦合塔的气相进口逆流上升; 将塔底循环液(反应物 A 和溶剂 B)泵至耦合塔反应段顶部, 自上而下喷淋, 双股物料连续逆流。塔底设计再沸器, 以保证反应温度。塔底定量采出氯甲基吡啶盐酸盐甲醇溶液, 物料回

反应釜回收利用。塔顶设双回流冷凝器, 冷却溶剂 B, 吸收逃逸的氯甲烷, 控制吸收液全回流。塔顶冷凝器尾气为空气和溶剂 B 不凝气, 尾气进入水洗塔吸收溶剂, 尾气经蓄热式氧化处理(RTO)达标排放。将吸收液泵至生化系统处理^[5]。工艺流程如图 1 所示。

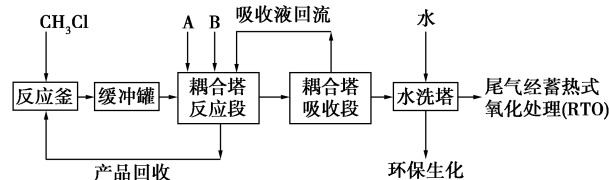


图 1 工艺流程图

2 工艺核算

选用模拟软件 PRO/II 进行耦合塔工艺核算, 结果见表 1。耦合塔分为反应段和吸收段。在反应段吡啶与氯甲烷反应, 生成新的物质盐, 连续进料使得塔内物料始终为动态平衡。

3 塔内件的选择

对于逆流气液接触吸收或者反应过程, 可采用填料塔或板式塔, 二者各有优缺点, 根据具体应用情

表1 工艺核算数据

序号	温度/ ℃	压力/ (kg·cm ⁻²)	流量/(kg·h ⁻¹)			
			液相	气相	进料	产品
1	40.3	1.10	1556.3		1504.0 液	7207.2 气
2	41.1	1.12	1590.2	7259.5	571.3 气	
3	38.8	1.14	16842.1	6722.0	16228.7 液	
4	28.8	1.16	16537.2	5745.3		
5	23.3	1.18	16388.8	5440.4		
6	19.6	1.20	16298.1	5291.9		
7	16.7	1.22	16233.6	5201.3		
8	14.0	1.24	16161.9	5136.8		
9	11.2	1.26	16135.9	5085.1		
10	7.7	1.28		5039.1	2026.2 液	
11					4811.4 气	17934.4 液

况进行选型。

当塔径不是很大时,填料塔因结构简单而造价便宜。对于易起泡和腐蚀性物系,填料塔更合适,因填料对泡沫有限制和破碎作用,且可采用瓷质或塑料等防腐填料。填料塔的压降比板式塔小,更适于真空操作。

填料塔操作范围较小,特别是对于液体负荷的变化更为敏感。当液体负荷较小时,填料表面不能很好地润湿,传质效果急剧下降;当液体负荷过大时,则容易产生液泛。设计良好的板式塔,则具有更大的操作范围。

填料塔不宜于处理易聚合或含有固体悬浮物的物料,而某些类型的板式塔(如大孔径筛板、泡罩塔等)则可以有效地处理这种物系。另外,板式塔的清冼亦比填料塔方便。

板式塔的设计资料更为可靠、易得,因此板式塔的设计具有更高的准确性、成功率、安全性和操作稳定性。

结合氯甲烷、反应物 A、溶剂 B 及产物的性质,综合考虑填料塔和板式塔的特点,耦合塔反应段采用分段规整填料,吸收段采用多层塔盘。生产实践表明,塔体、内件、填料及连结管道均可用搪瓷、316L 不锈钢制作,塔外保温以保证反应温度,可获得很好的吸收效果。

4 再沸器和冷凝器的设计

再沸器的作用是给反应物料提供热量,保证溶剂沸腾。因为产物对铁有一定的腐蚀性,316L 不锈钢列管壁厚比较薄,使用寿命较短,所以采用耐蚀性好的 2205 不锈钢或钛材列管换热器。

塔顶换热器分为循环水冷却和 0~5℃ 冷冻水冷却两级。目标是降低冷冻水消耗,并保冷处理,获得良好

的冷凝效果,防止溶剂逃逸。此两种换热器中物料为溶剂 B,对金属没有腐蚀性,综合性价比选用 304 不锈钢列管换热器。

5 塔内件的设计

对于规整填料来说,250Y 及 350Y 在众多项目中表现出很优异的性能,耦合塔由于对分离效率要求不高,所以选用 250Y 填料。该填料在常规体系内的气相动能因子 F 一般 $\leq 2.6 \text{ kg}^{0.5}/(\text{m}^{0.5} \cdot \text{s})$,为了安全起见,耦合塔设计选定 $F = 1.8 \text{ kg}^{0.5}/(\text{m}^{0.5} \cdot \text{s})$,根据式(1)^[6]:

$$F = v \times \rho_G^{0.5} \quad (1)$$

式中: v 为表观气速, m/s ; ρ_G 为气体密度, kg/m^3 。

可以求出气速,再根据气相负荷求出预设塔径,经圆整塔径可取 1 000 mm,再根据实际塔径反算 $F = 1.74 \text{ kg}^{0.5}/(\text{m}^{0.5} \cdot \text{s})$,符合设计要求。

填料压降校核。在化工填料塔设计中,计算散堆填料压降和液泛点时,广泛应用 Eckert 通用关联图,此前已有不少学者试图将此图用于规整填料,但并不成功,主要因为规整填料的压降随液相负荷变化较陡。Kister 和 Gill 对此作了修正,得出新的压降关联图,耦合塔基于此图设计填料,详见图 2。

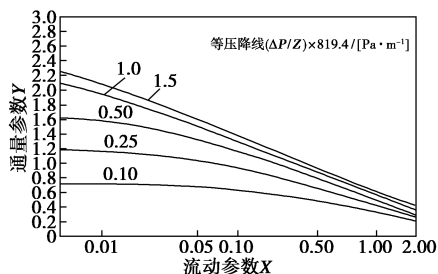


图2 Kister 等压降关联图

通过以上设计计算塔盘压降为 0.090 1 kPa/m,符合设计要求。

塔盘段的设计。塔盘段主要是吸收,为了塔体一致,塔盘段也选用 1 000 的塔径,通过软件进行校核设计操作能力因数 C_s (m/s)^[7],计算公式如式(2):

$$C_s = V_g [\rho_G / (\rho_L - \rho_G)] \quad (2)$$

式中: v_g 为气相流速, m/s ; ρ_G 为气体密度, kg/m^3 ; ρ_L 为液体密度, kg/m^3 。

通过计算, $C_s = 0.075$ (通常控制在 0.11 以下)。在设计中选用 F148 微型阀高效塔盘,该塔盘经过美国精馏公司测试,具有良好的性能(效率高、压降低),考虑到该塔进料变化大,所以要求操作弹性

(下转第 163 页)

极窄的情况时,可能会出现四探针检测不到低电阻带的情况。

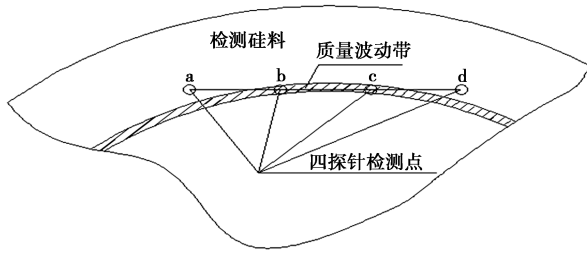


图4 四探针未完全检测到低电阻带情况

(5) 边缘影响检测误差

四探针检测要求针头中任意一探针离样品边缘的最近距离不得小于3倍针距,但在实际检测中经常需要对靠近外边缘处或者靠近硅芯的位置进行检测,这就需要对检测的结果进行修正。靠近外边缘的位置检测值要比实际值大,在最外边缘的检测值约为实际值的1.5倍(如表3所示);靠近硅芯的位置(未发生彩脱芯)检测值比实际值偏小,偏离程度需考虑与硅芯的距离及硅芯的电阻值。

3 结论

在发现质量下滑后,使用便携式四探针电阻检测仪对高温多晶硅的电阻进行检测。可通过低电阻带判定造成质量下滑的原料种类,若存在明显低电阻带,且低电阻带较窄,可判定是由原料氢气造成的

(上接第159页)

大,因此选用浮阀和固阀1:1进行设计,保证了低负荷塔盘不会漏液。塔盘设计见图3。

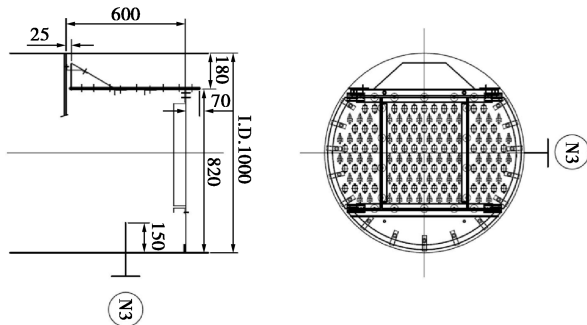


图3 塔盘设计图

6 结论

设计了一台吸收反应耦合塔,开发了一种环境友好的氯甲烷尾气处理工艺,装置建成运行后,实现了氯甲烷尾气零排放,降低氯甲烷消耗6.7%,同时降低了生产成本。为类似低沸点、高蒸汽压尾气处

表3 边缘对四探针检测结果的影响

硅棒批号	距硅外表皮3 mm处 电阻/ $(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$	硅最外边缘电阻 检测值/ $(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$
150412404	5865	8134
150413308	4637	6549
150412330	5038	7186
150414332	3967	6248
150414331	4454	6627
150414316	5824	7963

质量下滑;若无明显低电阻带,或虽存在低电阻带但电阻差较小,低电阻带较宽,则可判定是由三氯氢硅造成的质量下滑。

若硅料存在明显的低电阻带,则可通过上述方法测算质量下滑时间,并依此查找生产过程中的工艺变化点,进而锁定造成质量下滑的原因,既可有针对性地尽快恢复产品质量,又可积累造成质量下滑工艺变化点的经验,避免相同原因再次造成质量下滑。

多晶硅产品质量恢复后,可通过对硅料截面电阻率的检测,判断硅料是否存在低电阻区域,辅助判定多晶硅产品品级,降低使用中的质量风险。

参考文献

- [1] 阙端麟.硅材料科学与技术[M].杭州:浙江大学出版社,2000.
- [2] 康伟超.硅材料检测技术[M].北京:化学工业出版社,2011.■

理设备和工艺设计提供了借鉴。

设计的吸收反应耦合塔结构紧凑、投资经济、操作方便,可长期安全、稳定地运行。实践证明,精细化工间歇生产过程中产生的氯甲烷尾气也可实现连续处理,对精细化工单元操作实现设备耦合、连续化生产提出新的思路。

参考文献

- [1] 康志鹏.尾气中氯甲烷深度回收方法的比较[J].石油化工,2011,40(11):1220-1224.
- [2] 吴晓军.有机硅生产中氯甲烷深度回收工艺比较[J].化工设计,2016,26(4):3-5.
- [3] 胡跃华.烷基酯法草甘膦尾气的连续回收工艺[J].农药,2003,42(10):17-19.
- [4] 顾正桂.化工分离单元集成技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [5] 于登博.氯甲烷尾气处理工艺与措施研究[J].山东化工,2019,48(7):230-231.
- [6] 王广全.规整填料压降研究新进展[J].化学工程,2005,33(3):4-7.
- [7] 吴春燕,李果.规整填料的压降关联[J].广东化工,2009,36(8):110-111,122-123.■