

环丁烯砜合成工艺优化研究

赵永祥¹, 张培丽^{1*}, 赵猛¹, 赵俊杰²

(1. 中国石油集团东北炼化工程有限公司锦州设计院, 辽宁 锦州 121001;

2. 北京理工大学, 北京 100081)

摘要:采用不同工艺合成环丁烯砜的物耗相差很大,为优化环丁烯砜合成工艺流程,提出了双釜连续合成工艺、常压闪蒸、低压深拔低温回收及脱硫塔工艺。该工艺流程物耗低,环丁烯砜脱硫效果好;通过流程模拟优化,找出了最佳生产工艺条件,即原料配比为1.70时环丁烯砜生产效益最佳,同时二氧化硫排放量最少。

关键词:环丁烯砜;合成工艺;优化

中图分类号:TQ413.29

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)08-0211-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.046

Optimization research on sulfolane synthesis process

ZHAO Yong-xiang¹, ZHANG Pei-li^{1*}, ZHAO Meng¹, ZHAO Jun-jie²

(1. Jinzhou Design Institute, CNPC Northeast Refining & Chemical Engineering Co., Ltd., Jinzhou 121001, China;

2. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: There are big differences in materials consumption between different processes for sulfolane production. In order to optimize the sulfolane synthesis process, a process containing double tower continuous synthesis, flash evaporation at atmospheric pressure, deep drawing at low pressure and recovery at low-temperature, and desulfurization tower is put forward. This process consumes lower materials and exhibits a good desulfurization effect for sulfolane product. Through process simulation optimization, the best production process conditions are found that the raw material ratio is 1.7, under which the production efficiency of sulfolane is the best and the emission of sulfur dioxide is the least.

Key words: sulfolane; synthesis process; optimization

环丁烯砜是合成环丁砜的中间产物,由二氧化硫与丁二烯在 $110\pm 5^{\circ}\text{C}$,阻聚剂存在下液相聚合而成^[1-4]。为了减少丁二烯物耗,二氧化硫与丁二烯的摩尔比一般大于1,环丁烯砜合成反应是逆向可逆放热反应,环丁烯砜合成反应完成后,反应产物中二氧化硫和丁二烯脱气回收很关键,采用不同的工艺,二氧化硫、丁二烯的回收率、产品环丁烯砜中二氧化硫含量等差异很大,本文中在研究多种实际生产工艺基础上,通过软件核算,提出较为合理的环丁烯砜生产工艺流程,并对该流程进行了模拟优化。

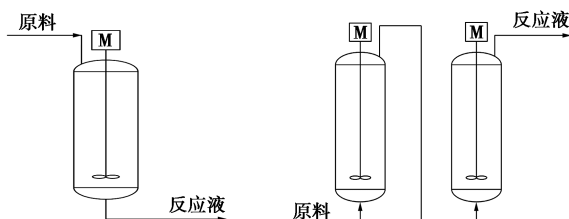
1 环丁烯砜合成工艺模型选取

环丁烯砜合成包括合成反应、反应液常压闪蒸及反应液脱除二氧化硫和丁二烯3个部分。目前环丁烯砜合成工业化反应工艺有间歇反应、半连续反应和连续反应等工艺;反应液脱气有热空气吹脱、氮气吹脱冷凝回收工艺和减压深拔低温冷冻回收等工艺。环丁烯砜合成工艺流程优化包括合成反应、常

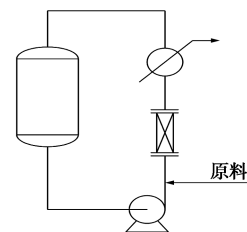
压闪蒸与脱气3部分工艺合理搭配。

1.1 常见环丁烯砜合成反应工艺流程

常见环丁烯砜合成反应工艺流程见图1。



(a)全混流间歇釜式合成工艺 (b)双釜串联连续合成工艺



(c)外循环半连续合成工艺

图1 环丁烯砜合成反应工艺模型

收稿日期:2020-04-13;修回日期:2020-06-04

作者简介:赵永祥(1966-),男,高级工程师,研究方向为合成橡胶、轻烃综合利用,zhaoyongxiang-hqc@cnpc.com.cn;张培丽(1983-),女,工程师,研究方向为合成橡胶、轻烃综合利用,通讯联系人,zhangpeili-hqc@cnpc.com.cn。

(1)全混流间歇釜式合成工艺:该工艺为间歇操作,反应釜为带搅拌、内盘管及夹套冷却反应釜,原料一次性加入,该工艺反应不稳定,经常飞温飞压,存在安全隐患。

(2)双釜(或多釜)串联连续合成工艺:本工艺为连续稳定操作,反应釜为带搅拌、内盘管及夹套冷却的反应釜,原料由首釜釜底连续进入,反应液由末釜釜顶连续采出,反应压力由原料计量泵提供,末釜出口设压力控制阀。

(3)外循环半连续合成工艺^[5]:本工艺为半连续操作,原料二氧化硫一次性加入反应系统,丁二烯连续定量加入直至反应结束,本系统由反应罐、循环泵、混合器及反应冷却器组成。

1.2 环丁烯砜常压闪蒸工艺流程

环丁烯砜常压闪蒸工艺(见图 2)由闪蒸釜、冷凝冷却器、冷凝液缓冲罐、环丁烯砜输送泵及冷冻液输送泵组成,该工艺采用定流量稳态操作,便于闪蒸釜顶二氧化硫和丁二烯气体回收以及冷冻系统稳定运行。

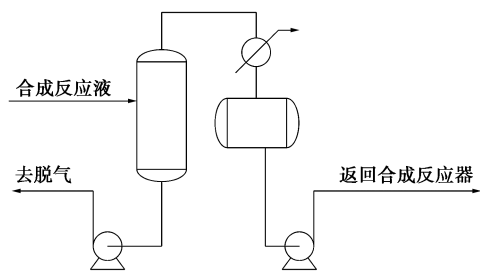
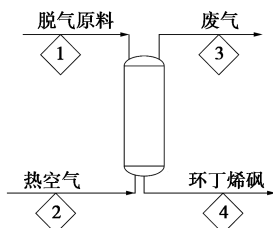


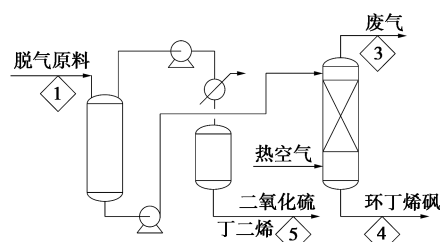
图 2 环丁烯砜常压闪蒸工艺模型

1.3 反应液脱气工艺流程

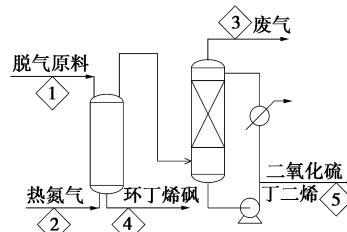
环丁烯砜脱气过程为环丁烯砜常压绝热闪蒸后,脱除回收液体中二氧化硫及丁二烯过程。采用不同的工艺二氧化硫和丁二烯回收率以及产品环丁烯砜中二氧化硫含量差异很大。图 3 是目前国内几家相关生产企业采用的实际环丁烯砜脱气方案,按照图 3 中 3 种不同工艺模型,采用化工过程模拟软件 ProII 9.4 进行核算,对比脱气效果。核算结果见表 1。



(a)方案一



(b)方案二



(c)方案三

图 3 几种环丁烯砜脱气工艺模型

表 1 脱气工艺模拟结果

序号	组分	物流号				
		1	2	3	4	5
方案一	温度/℃	68	70	58.8	58.8	
	压力/kPa	400	200	103	103	
	二氧化硫/(kmol·h ⁻¹)	1.37		0.964	0.261	
	丁二烯/(kmol·h ⁻¹)	0.30		0.194	0.097	
	环丁烯砜/(kmol·h ⁻¹)	16.5		0.001	16.54	
	热空气/(m ³ ·h ⁻¹)		100			
方案二	温度/℃			61.1	62	-20
	压力/kPa			103	106	103
	二氧化硫/(kmol·h ⁻¹)	1.372		0.022	—	1.028
	丁二烯/(kmol·h ⁻¹)	0.305		0.008	—	0.278
	环丁烯砜/(kmol·h ⁻¹)	16.56		0.000	16.54	
	方案三	温度/℃		70	-21.8	61.5
压力/kPa			200	103	103	
二氧化硫/(kmol·h ⁻¹)		1.372		6.4	0.228	
丁二烯/(kmol·h ⁻¹)		0.305		1.096	0.087	
环丁烯砜/(kmol·h ⁻¹)		16.56			61.52	
热空气/(m ³ ·h ⁻¹)			100			

模拟结果分析如下。

方案一:反应液中二氧化硫和丁二烯全部随废气至废气系统,脱气后环丁烯砜中二氧化硫含量高。

方案二:该工艺为稳态连续过程,由于采用真空深拔低温深冷技术,反应液中二氧化硫和丁二烯回收比较充分,采用脱硫塔技术,环丁烯砜脱硫后二氧化硫含量很低,脱气效果明显。

方案三:该工艺二氧化硫和丁二烯无回收,冷却系统中二氧化硫和丁二烯造成损失,产品环丁烯砜中二氧化硫含量高。

通过上述比较,方案二为最优工艺方案。

1.4 环丁烯砜合成工艺流程优化

(1)反应液常压闪蒸工艺最佳工艺状态为稳态定流量状态,此时系统操作稳定。

(2)受闪蒸工艺制约,反应系统宜采用与之对应的稳态定量操作系统,因此选择双釜(多釜)串级稳压连续合成反应工艺。

(3)从物料回收率、产品环丁烯砜脱硫效果分析,采用减压深拔深冷回收工艺,二氧化硫和丁二烯回收率高,采用脱气塔工艺环丁烯砜脱硫效果好。

综上所述,本研究采用双釜串级连续合成工艺、常压闪蒸工艺和减压深拔低温回收工艺作为本研究环丁烯砜合成模型。总工艺流程见图4。

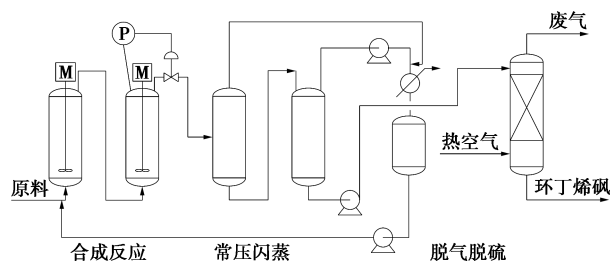


图4 总工艺流程

2 环丁烯砜合成反应条件模拟优化

2.1 各主要设备主要操作条件核算

环丁烯砜合成反应停留时间、反应釜大小等数据由实验确定,本文中不进行叙述。本部分主要研究优化主要设备操作条件,如温度、压力等。按反应转化率为91%,调整合成反应进料比,计算主要设备操作条件,计算结果见表2。

表2 各主要设备操作条件模拟结果

$n(\text{二氧} \\ \text{化硫}): \\ n(\text{丁二烯})$	反应釜出口		常压绝热 闪蒸釜		减压绝热 闪蒸釜		脱硫塔	
	温度/ ℃	压力/ kPa	温度/ ℃	压力/ kPa	温度/ ℃	压力/ kPa	温度/ ℃	压力/ kPa
1.3	110	300	86.92	103	85.26	2	83.72	103
1.4	110	300	81.95	103	79.88	2	78.44	103
1.5	110	300	76.96	103	74.38	2	73.05	103
1.6	110	300	71.96	103	68.79	2	67.56	103
1.7	110	300	67.01	103	63.12	2	61.97	103
1.82	110	300	61.04	103	56.08	2	55.09	103

注:热空气温度为60℃。

计算结果讨论如下。

(1)环丁烯砜凝固点为55℃,在不考虑反应体

系与外界换热条件下,当二氧化硫与丁二烯摩尔比为1.82时,脱硫塔内环丁烯砜凝固,生产工艺无法运行。

(2)当二氧化硫与丁二烯摩尔比为1.70时,脱硫塔内温度为61.97℃,较凝固点高6.97℃,设该点为最优操作点。

2.2 反应釜操作条件核算

根据实验结果要求,合成反应釜内温度为 $110 \pm 5^\circ\text{C}$,液液反应,反应釜内操作压力应大于反应釜内物料的饱和蒸汽压,按二氧化硫与丁二烯原料摩尔比为1.70,对不同转化率条件下物料饱和蒸汽压进行核算,核算结果见图5。

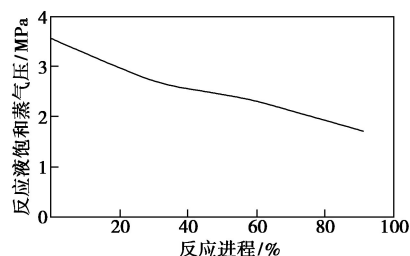


图5 反应进程与反应液饱和蒸汽压关系

根据实验结果,合成反应釜首釜转化率为50%,查图5,与之对应的物料饱和蒸汽压数据为2.5 MPa,为了保证反应釜内不出现液相,设定反应釜操作压力为3.0 MPa。

2.3 工业化验证

上述计算结果通过实际的工业化验证证明,与实际生产数据吻合。

3 结论

(1)对环丁烯砜合成采用双釜连续合成工艺、常压闪蒸、低压深拔低温回收及脱硫塔工艺,物耗较低,环丁烯砜脱硫效果好。

(2)通过模拟优化找出在原料配比为1.70时,环丁烯砜生产效益最佳,同时二氧化硫排放量最少。

参考文献

- [1] 刘杰,李杰.环丁砜生产技术与市场分析[J].山西化工,2005,25(1):68-69.
- [2] 王修纲,黄石磊,沈阳,等.环丁砜合成工艺研究进展[J].当代化工,2015,44(3):520-522.
- [3] 王修纲,沈阳,田冰虎,等.环丁烯砜合成反应的基团贡献法热力学分析[J].化工学报,2016,67(4):1103-1109.
- [4] 苟桂菊.环丁砜生产新技术[J].广东化工,2014,(10):93-94.
- [5] 赵波,王庆恒.生产环丁砜的方法及其设备:CN,102020632A[P].2011-04-20.■