

乙醛精制系统的工艺优化

牛杰*

(中国石化长城能化宁夏有限公司,宁夏银川750000)

摘要:醋酸乙烯装置中乙醛精制系统运行非常不稳定,如馏出乙醛不合格、塔板被聚合物堵塞等,严重影响装置安全生产。为解决这些问题,对乙醛精制工艺进行了优化和改造。通过工艺分析调整了加料和中采位置,控制了加料 pH 和关键塔板温度。改造后运行结果,乙醛精制塔工艺稳定,馏出乙醛达到质量指标要求,提高了产品合格率,提升了装置稳定性。

关键词:醋酸乙烯;乙醛;精制;聚合物;优化

中图分类号:TQ342

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0151-02

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.02.035

Process optimization of acetaldehyde distillation system

NIU Jie*

(Sinopec Great Wall Energy Chemical Industry (Ning Xia) Co., Ltd., Yinchuan 750000, China)

Abstract: The acetaldehyde distillation process is unstable during operation in vinyl acetate plant, resulting in unqualified distilled acetaldehyde, blocking of trays by polymers, etc., which seriously affects the safety of production equipment. To solve these problems, the optimization and modification of acetaldehyde distillation process are carried out. Feeding and picking positions are adjusted by process analysis to control pH of the feed and key tray temperature. After the modification, the acetaldehyde distillation tower is stable. The distilled acetaldehyde meets the quality requirements. The rate of qualified product is improved and the stability of the equipment is improved.

Key words: vinyl acetate; acetaldehyde; distillation; polymers; optimization

醋酸乙烯是重要的有机化工原料之一,主要用于合成聚乙烯醇、聚醋酸乙烯等各种聚合物及乳液。醋酸乙烯生产中会有很多副产物,如乙醛、丁烯醛、苯、二乙烯基乙炔、丙酮等,这些杂质的含量不仅影响醋酸乙烯的纯度更直接影响着后续产品的质量。醋酸乙烯精馏工序则是将这些副产物除去和回收,以得到精醋酸乙烯。其中,乙醛精制塔用于精制回收乙醛。在装置开车运行中,乙醛精制塔运行非常不稳定,常常出现馏出乙醛不合格、管线堵塞、塔釜物料自聚、废水 COD 超标等现象。该塔频繁停车检修,给装置安全稳定生产造成巨大困难及损失。自2014年8月初次开车以来,乙醛精制塔经过多次改造检修并借鉴同行经验,于2015年10月改造完成后,该塔运行稳定。改造后的乙醛精制塔效果良好,操作稳定。

1 乙醛精制工艺流程

乙醛精制系统优化前工艺流程如图1。

轻组分乙醛经萃取塔萃取后进入乙醛精制塔加料槽,经过加料泵由乙醛精制塔20、22塔板处加入,加料温度50~53℃,单泵最大加料量约20 m³/h,加

料组成见表1。

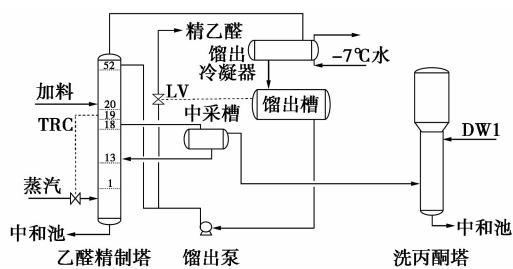


图1 优化前工艺流程简图

表1 乙醛精制塔加料组成

加料组成	乙醛	水	醋酸乙烯	丙酮	其他
质量分数	7.863	90.020	1.961	0.137	0.019

塔顶气相乙醛经冷凝后进入馏出槽,部分返回塔顶回流,部分精乙醛送罐区乙醛储槽,当馏出乙醛不合格时返回乙醛精制塔加料槽。醋酸乙烯和丙酮等则由18板液相采出进入中采槽分层,中采槽内水相自13板回流至塔内,油相进入洗丙酮塔。塔釜废水给加料预热后排至中和池。塔釜蒸汽控制19板温度。乙醛精制塔工艺质量控制指标如表2。

表 2 乙醛精制塔工艺质量指标

	工艺指标			质量指标	
	顶温	中温 19 板	釜温	馏出乙醛	中采乙醛
温度/°C	24 ± 1	64 ± 1	103 ± 1		
质量分数/%				≥98	≤8

2 乙醛精制塔运行工况

2.1 运行工况

乙醛精制塔自 2014 年 8 月开车运行后,各点温度均按表 2 控制操作。首次开车约 8 h,塔压和各点温度开始波动,塔釜压力和温度呈上升趋势,随即停车处理。在处理过程中,发现塔内有大量自聚物,塔板部分孔道被堵。通过召开专题会与设计院商讨,决定对塔内部分塔板进行改造。将塔内(自下到上)19~23 层塔板拆除改为集油相。改造后于 2014 年 9 月重新进料,运行过程中发现中采采出困难,塔顶馏出乙醛持续不合格,塔釜排出量小等现象。鉴于初次开车的教训,立即对该塔进行停车检修。检修时再次发现塔内存有大量自聚物,塔板堵塞较之前更为严重,尤其是塔釜几层塔板几乎被堵死。此次检修清除塔内自聚物后,加大了中采管线尺寸,由 DN40 变为 DN50。2014 年 10 月下旬再次进料运行,然而该塔运行依旧不稳定,顶温不易控制,每月至少 1 次需将塔内物料排空,重新进料,期间多次造成中和池 COD 超标。中采槽油相进入洗丙酮塔,通过塔视镜可观察到,洗丙酮塔液相清澈透明均一时,乙醛精制塔运行正常;洗丙酮塔液相浑浊有絮状物时,乙醛精制塔运行不稳定,塔内开始有自聚趋势。分析结果显示,馏出乙醛含量约 85%,中采乙醛含量约 5%。

2.2 原因分析

2.2.1 多聚乙醛的生成

醋酸乙烯合成用催化剂载体是活性炭,而活性炭在生产中使用盐酸处理。因此,反应过程中残留在活性炭中的少量 Cl^- 与醋酸中的 H^+ 反应生成氯化氢,最终进入乙醛精制塔加料槽中导致物料呈酸性^[1]。在酸性催化剂条件下,低温时(-20°C)乙醛便可聚合生成多聚乙醛^[2],其中无机酸的催化效果要高于有机酸,且酸在体系中的浓度越高,反应速率越快,生成的多聚乙醛越多^[3]。乙醛聚合是放热反应,低温时生成四聚乙醛,温度升高后生成三聚乙醛。三聚乙醛进入塔内,促使醋酸乙烯和水形成油包水的稳定微乳^[1],且微乳不断团聚最终堵塞塔

板。检修改造期间曾对乙醛精制塔加料槽进行取样检测,结果显示,进料 pH 显酸性,pH 为 3~5。打开加料槽人孔发现槽内有大量白色冰状物,检测结果为三聚乙醛及四聚乙醛。

2.2.2 缩醛化聚合物

进料组成中主要含有醋酸乙烯、乙醛和丙酮等,而醋酸乙烯含有不饱和双键,极易发生聚合反应形成缩醛类大分子物质,缩醛类物质具有较强的稳定性,不易分解。另外,乙醛中的羰基可进行质子转移形成酮式和烯醇式,醛与醇及烯烃与酮、醇均可发生缩醛化反应,且温度越高反应越剧烈^[4]。原工艺流程中,中采为 18 板液相,采出温度约 60°C ,而醋酸乙烯的沸点为 $72\sim 73^\circ\text{C}$ 。从采出温度可判断,塔内大部分醋酸乙烯积聚在采出口以下。由于丙酮不易分离,醋酸乙烯和丙酮长期留在塔釜,加之馏出乙醛偏低,塔内乙醛含量高,在釜温 103°C 左右高温下,各种物质相互之间发生反应,生成缩醛化高聚物。

3 乙醛精制塔优化改造

经过分析,决定对乙醛精制塔做以下优化改造。

(1)在乙醛精制塔进料泵入口管处增加 DN25 碱液管线,严格控制加料 pH 6~8。

(2)提高加料口位置,由 20、22 板加料变更为 26、28 板加料。恢复拆除的塔板。

(3)中采由 18 板液相变更为 12 板气相采出。增加 1 台中采冷凝器将中采采出气相冷凝至 25°C 以下。冷凝器位置高于中采槽充分保证中采冷凝液进入中采槽。中采槽液体直接进入洗丙酮塔。洗丙酮塔釜液停止排中和池,变更为送后续工序处理。

(4)塔顶回流液加调节阀,控制 32 板温度为 $50\sim 55^\circ\text{C}$ 。

(5)加测温度点 10、12、14、18、30、32 板共 6 个。其中重点控制 12、14、32 板温度。12 板温度控制 $99\sim 102^\circ\text{C}$,14 板温度控制 $68\sim 71^\circ\text{C}$,32 板温度一般控制 50°C 。塔顶温度控制 $15\sim 17^\circ\text{C}$,不高于 18°C 。

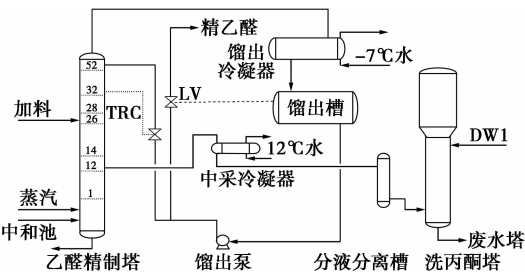


图 2 优化后工艺流程图

象的原因,同时未对催化剂的使用情况进行考察,工艺过程叙述较为模糊。

本文中在上述研究基础上,设计了适用的固定床非均相催化水解反应装置,探索了苯叉二氯的气相连续水解反应,并且比较了气液相反应速率。该工艺进一步工艺优化和过程强化,可望形成具有应用前景的连续水解工艺技术。在此基础上,系统研究了负载酸的种类、负载量、物料配比、反应温度、停留时间等对苯叉二氯固定床催化气相水解反应效果的影响,考察了避免结焦的工艺条件范围,获得了苯叉二氯连续气相水解反应优化工艺条件,为该工艺的产业化应用奠定了技术基础。

1 实验部分

1.1 原料

甲苯、浓硫酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯气、活性炭、盐酸,工业级一级品;磷酸,化学纯,天津市化学试剂三厂;磷钨酸-水合物,分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司。

1.2 实验器材

NYT-6313 型常压微型固定床反应装置,自制;HYM-PO-B2-NS-08 型计量泵,日本 Fuji-Tech Industries Corporation;P3000A 型计量泵,北京创新通恒科技有限公司;DLSB-系列冷却循环泵,南京科尔仪器设备有限公司;GC-7890B 型气相色谱分析仪,安捷伦科技(中国)有限公司等。

1.3 分析条件

HP-5 Φ 0.32 mm \times 30 m 玻璃毛细管柱;FID 检测器;柱温 180 $^{\circ}$ C;检测室温度 250 $^{\circ}$ C;气化室温度 250 $^{\circ}$ C;载气(氮气)压力 0.4 MPa;氢气 0.4 MPa;进样量 0.2 μ L。

1.4 实验步骤

原料制备:利用甲苯和氯气为原料,采用光氯化法,制备粗品苯叉二氯;再经精馏得到纯苯叉二氯,苯叉二氯(经 GC 分析) \geq 99.5%。

将活性炭分别浸渍在硫酸、磷酸、磷钨酸溶液中 3 h 后取出,用去离子水洗涤后,放入 80 ~ 100 $^{\circ}$ C 干燥箱中,干燥 2 h,得到负载酸催化剂。通过改变酸浓度、浸泡时间等,得到负载量为 25%、30%、35%、40%、45% 的负载酸催化剂。

催化水解反应:搭建如图 1 所示的固定床催化水解反应装置,将负载酸催化剂装填在气相反应柱中。设定固定床上中下 3 段的温度分别为 220、210、205 $^{\circ}$ C,利用计量泵将苯叉二氯、水分别同时输入反应柱中进行气相反应,产生的 HCl 气体通过尾气吸收装置排放至清水中进行收集。通过调节固定床反应器温度来控制反应温度,通过调节物流流速来调节水解反应的停留时间。物料离开反应区后经冷却降温终止反应,冷凝液收集于接收罐中。从接收罐取样,静置分层,取有机相用 10% 碳酸钠和去离子水依次洗涤至中性后,进行气相色谱检测分析。

(上接第 152 页)

4 改造效果

改造实施后,经过近 8 个月的运行,乙醛精制塔运行平稳,未发生因乙醛精制塔异常导致的非计划停车。塔顶馏出乙醛质量分数均大于 98%,中采乙醛质量分数由原来的 5% 左右降至 1% 左右。

5 结论

(1)提高装置运行稳定性。通过改造,乙醛精制塔稳定运行周期得到延长,消除了因乙醛精制系统导致的装置其他系统工艺波动。中采 12 板温度控制 99 ~ 102 $^{\circ}$ C,14 板温度控制 68 ~ 71 $^{\circ}$ C,32 板温度一般控制 50 $^{\circ}$ C,塔顶馏出温度控制 15 ~ 17 $^{\circ}$ C。

(2)由于丙酮既溶于醋酸乙烯又溶于水,不易分离,因此,必须保证中采畅通和对中采量及采出温

度的控制。采出不畅容易在塔内自聚,采出温度不合适则影响洗丙酮塔效果,重则在洗丙酮塔内发生物料团聚。

(3)通过改造,节省了乙醛精制塔运行过程中的检维修次数和费用。通过中采温度和中采量及塔顶温度即可判断问题所在并及时做出响应,恢复工艺稳定。

参考文献

- [1] 巫传英,夏素兰,刘红卫. 醋酸乙烯装置乙醛精馏塔中乙醛聚合原因分析及改造措施[J]. 天然气化工,2009,34(3):63-66.
- [2] 沈新安. 四聚乙醛合成工艺的改进[J]. 化工进展,2005,24(12):1419-1422.
- [3] 刘瑞江,曾崇余. 乙醛合成三聚乙醛反应规律的研究[J]. 南京工业大学学报,2004,26(6):29-32.
- [4] 申艳霞,江焕峰,汪朝阳. 缩醛化反应研究进展[J]. 有机化学,2008,28(5):782-790. ■