

甲醇低压羰基合成醋酸的关键控制 及其实现方法

杜松, 范恽涛, 张俊杰

(河南顺达化工科技有限公司, 河南驻马店 463000)

摘要: 简单介绍了甲醇低压羰基合成法生产醋酸工艺流程, 并分析其在实际生产过程中的控制难点及解决方法。最后以河南顺达科技有限公司产能 20 万 t/a 低压法醋酸项目为例, 说明了控制方案在此项目上的成功应用。

关键词: 甲醇低压羰基合成; 醋酸; 控制

中图分类号: TQ351.274; TQ225.122

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)02-0078-03

Key controlling technology and its implementation for acetic acid production by methanol carbonylic synthesis under low pressure

DU Song, FAN Yi-tao, ZHANG Jun-jie

(Henan Shunda Chemical Technology Co., Ltd., Zhumadian 463000, China)

Abstract: Acetic acid production process by methanol carbonylic synthesis under low pressure is introduced, the control difficulty in the actual production process and its solution is analyzed. The control method is successfully applied in Henan shunda Chemical Technology Co. Ltd. with acetic acid production capacity of 200 kt/a.

Key words: methanol carbonylic synthesis under low pressure; acetic acid; control

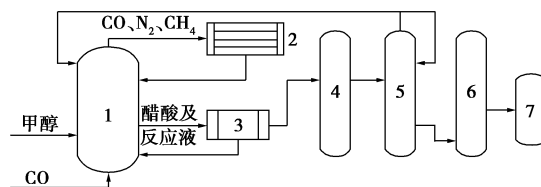
醋酸是一种重要的基本化工原料, 醋酸是近几年来发展较快的重要的有机化工产品之一^[1]。工业上合成醋酸的方法主要有乙烯-乙醛-醋酸两步法、乙醇-乙醛-醋酸两步法、烷烃和轻质油氧化法、甲醇羰基法^[2]。由美国孟山都(Monsanto)公司开发的甲醇低压羰基合成醋酸工艺自 20 世纪 60 年代末开发投产以来, 目前已成为世界生产醋酸的主要生产方法。该工艺采用铑的卤化物为催化剂、碘甲烷为促进剂, 在压力 2.8~3.0 MPa 和温度 175~185℃ 下实现了甲醇和一氧化碳羰基合成醋酸。

我国西南化工研究院于 20 世纪 80 年代开发成功甲醇低压羰基法合成醋酸工艺, 该工艺与孟山都工艺流程相比, 增加了转化反应釜, 可使不稳定的铑络合物向热稳定性较好的络合物转化; 并采用蒸发流程, 使反应器的生产能力提高, 能耗降低; 尾气吸收采用甲醇为吸收剂, 具有吸收效果好、产品质量好、对设备腐蚀量小等优点^[3]。本文中介绍的醋酸工艺属于西南化工研究院研发的甲醇低压羰基法合成醋酸工艺。

1 醋酸工艺简介

甲醇低压法合成醋酸工艺主要包括 CO 造气和醋酸合成工段。其中造气工段主要包括造气、预脱

硫、压缩、脱硫脱碳工序, 醋酸工段合成主要包括合成、转化、蒸发、脱轻、脱水、提馏、脱烷、吸收再生、成品等工段。尾气提纯 CO 工段主要是对醋酸装置的尾气进行处理。甲醇低压羰基法合成醋酸的基本工艺流程如图 1 所示。



1—反应釜; 2—冷凝器; 3—蒸发器; 4—脱轻塔;
5—脱水塔; 6—脱烷塔; 7—成品塔

图 1 甲醇低压羰基法合成醋酸简明工艺流程

甲醇由甲醇中间储槽经甲醇加料泵送至反应釜, 精制 CO 由反应釜底部进入釜内 CO 分配管, 在搅拌器的作用下, CO 在溶液中扩散溶解。在压力 2.8~3.0 MPa 和温度 185~195℃ 下, 在铑催化剂、碘甲烷促进剂及碘化锂稳定剂的作用下, CO 与甲醇在反应釜内生成醋酸。

反应釜内未反应完的 CO 及 N₂、CH₄ 等惰性气体, 以及副反应生成的 CO₂ 和 H₂, 经反应釜冷凝器冷却后进入冷凝液分离器。含有大量碘甲烷、醋酸、

收稿日期: 2009-09-21

作者简介: 杜松(1971-), 男, 大学, 工程师, 主要负责本公司仪表的维护管理工作; 范恽涛(1980-), 硕士, 助理工程师, 主要从事过程自动控制系统的设计和工程工作, 通讯联系人, yitao0508@163.com。

醋酸甲酯等的冷凝液送回反应釜,冷却后的气体进入闪蒸罐,通过排出气体流量来控制反应釜内的CO分压。反应釜内生成的醋酸及反应液,在闪蒸罐内降温减压闪蒸后形成气液两相。含有铈催化剂的液体经催化剂循环泵送回反应釜,维持釜内催化剂浓度的稳定,同时也是移去反应热的重要手段。含有醋酸、碘甲烷、碘化氢、水及醋酸甲酯等组分的气相去脱轻塔进行分离。

来自闪蒸罐气相物料中的碘化氢以及夹带的少量铈催化剂,在脱轻塔底部靠位差返回闪蒸罐;塔顶气相冷凝后,在塔顶回流罐内分离为轻、重两相,上层含有大量水和醋酸的轻相,一部分泵送到塔顶作为回流,另外一部分泵送到合成釜,下层含有大量甲基碘及少量醋酸及醋酸甲酯的重相直接泵送回合成釜;脱轻塔蒸馏得到的粗醋酸由塔侧第9#板取出,经脱水塔进料泵返回一部分到本塔第10#板,以维持第10#板下的液相负荷,另一部分粗醋酸送至脱水塔。

脱水塔塔顶气相被冷凝,在塔顶回流罐内分离为轻、重两相,上层含有大量水和醋酸的轻相,一部分泵送到塔顶作为回流,另外一部分泵送到合成釜;重相部分物流到脱轻塔,碘甲烷气相进入脱轻塔,塔底物流主要是高沸点的长链烷烃及其碘化物,一般焚烧处理。

所有工艺排放气送至吸收塔,经甲醇或醋酸吸收排放气中的碘甲烷,吸收富液泵送回系统,经过吸收后的气体排放至火炬焚烧放空。

2 甲醇低压羰基法控制难点及方案

2.1 合成反应控制难点及方案

2.1.1 甲醇进料控制

甲醇进料控制的难点:甲醇进料过程中,根据甲醇设定值来控制甲醇进入反应釜的量。甲醇进料有2个来源:一是来自中间罐区的甲醇,二是来自吸收工序的甲醇。在反应系统中,甲醇进料流量控制非常重要,它的稳定与否直接关系到整个系统的稳定性,一旦有波动,CO进料流量、热交换器的负荷、稀醋酸的流量、其他如催化剂等都要随之变化,否则不但反应过程波动大,控制困难,产品质量也会受到很大的影响,同时对下游工序也会产生连带影响。

对该问题的解决方法:为了保证甲醇进料流量的稳定,首先要保证甲醇流量的设定值不能突变,因此在系统中增加了对甲醇流量设定值变化率的限制,保证每次设定值增加或减少不超出某一范围;为

了使得甲醇能够很好地得到利用,甲醇进料优先考虑来自吸收工序的甲醇,以中间罐区的甲醇作为补充。所以,在系统中从吸收工序来的甲醇只进行计量,不加以控制,其甲醇全部用上,然后再通过调节来自中间罐区的甲醇流量,来保证总的甲醇进料流量不变;由于经脱水工序回流回的稀醋酸量必须与甲醇保持一定比率,因此,甲醇流量与稀醋酸回流量采用比值控制;同时为了保证后序工序的稳定操作,甲醇进料总流量与蒸发器进料之间形成比值控制,以保证蒸发工序能根据反应工序进行实时调整。控制原理图如图2所示。

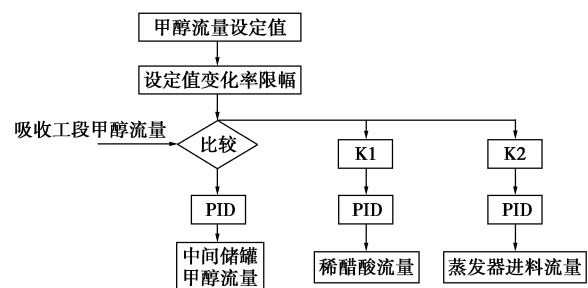


图2 甲醇进料流量控制

2.1.2 反应釜温度控制

反应釜温度控制难点:为了保证反应釜内物料很好地进行反应,需反应釜出口物料的温度稳定。但在反应过程中,不同的阶段产生不同的热量,系统必须采取适当的措施,保证出口物料温度的稳定。因此反应釜温度的控制尤为重要。

针对该问题的解决方法:采用控制外循环换热器压力来控制出口物料的温度,形成串级控制。由于外循环换热器工况不同,其热负荷不同,需要对蒸汽阀和冷凝水阀进行分程控制,根据负荷计算出两调节阀的CV值和选用的调节阀特性计算出分程点。原理图如图3。

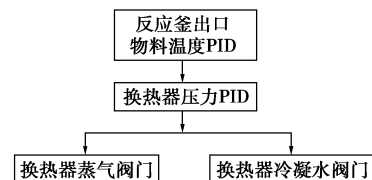


图3 反应釜出口压力调节

2.2 闪蒸工序控制难点及解决方案

闪蒸工序控制难点为蒸发器进料流量的控制。蒸发器接受来自转化器的物料,而转化器的物料又来自反应釜,前后工序之间相互影响。因此,为保证整个工艺的稳定性,蒸发器必须及时跟随反应釜的

进料变化,及时做出进料流量的调整。

对此问题的解决方法:闪蒸工序中其主要控制是进闪蒸釜的闪蒸液流量控制,其控制算法为吸收甲醇和新鲜甲醇的总流量乘以闪蒸比系数,然后再除以闪蒸液密度,其结果作为投自动时的闪蒸液流量设定值,如图4所示。在刚开始投运的过程中,闪蒸液流量控制波动较大,对输入值进行一阶惯性处理后,投入自动后流量控制平稳。为了保证生产过程的稳定,改变一次闪蒸比系数后,20 min内不允许再次修改。

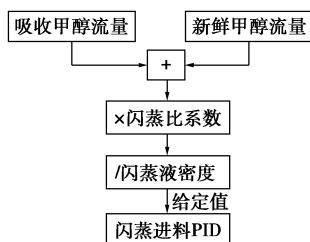


图4 闪蒸进料流量调节

2.3 脱水工序控制难点及方案

脱水供需控制的难点:脱水塔的主要作用是将水与醋酸分离,为了保证分离的效果,对脱水塔压力的控制至关重要,控制此参数要把脱水塔回流罐的液位和脱水塔的塔板温度结合起来调整。这3个参数彼此影响,只有综合考虑,才能控制好。

该问题的解决方法:脱水塔压力控制采用分程控制,脱水塔的温度和进脱水塔再沸器的蒸汽流量采用串级控制,如图5所示。在控制温度前,先把塔底再沸器的蒸汽流量控制稳定,然后再将温度投入串级运行。这样可以克服由于蒸汽流量的波动引起的干扰。

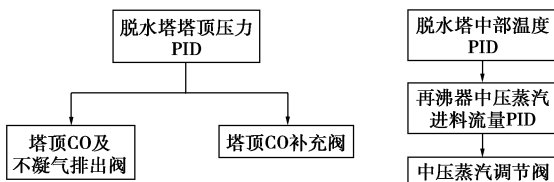


图5 塔顶压力及塔中温度调节

2.4 吸收工序控制难点及方案

高压吸收工序难点:吸收工序中高压吸收塔的主要作用是,使用新鲜甲醇将合成工序高压分离器出来的高压尾气中的碘甲烷等主要有机组分吸收下来。碘甲烷出口含量对后面工序有很大影响。例如如果碘甲烷含量过高,会影响导致后面变压吸附的催化剂中毒。而碘甲烷的含量是否合格,高压吸收

塔中的温度控制非常关键,温度的变化与新鲜甲醇的流量也关系密切。

解决方法:采用吸收塔塔中温度与新鲜甲醇流量串级调节来实现温度的有效控制,如图6所示。

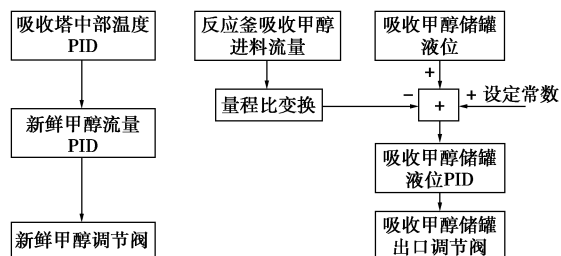


图6 高压吸收温度串级调节、低压储罐液位和反应釜进料均匀调节

低压吸收工序控制难点:吸收甲醇储罐液位以允许的范围只能有缓慢变化。在工艺设计中,吸收甲醇储罐的出料直接进入合成釜的进料系统,因此要求在吸收甲醇储罐液位受到进料量较大干扰作用下,允许液位在上下限之间缓慢均匀变化,而合成釜进料量应在一定范围内均匀变化,避免由于总进料甲醇含碘量的过大变化对合成釜造成大干扰。

解决方法:吸收甲醇储罐液位与反应釜吸收甲醇进料实行双冲量均匀控制,如图6所示。

3 应用案例

以河南顺达化工科技有限公司产能20万t/a醋酸项目为例,该项目由上海化工设计院设计,采用西南设计院的软件包(低压法醋酸工艺),控制系统为醋酸工艺首次采用国产系统——杭州和利时自动化有限公司MACSV集散控制系统。该项目共4000

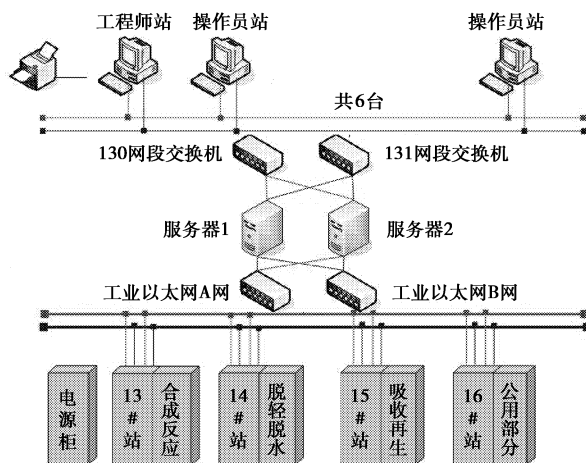
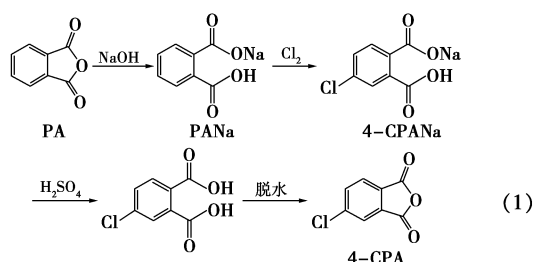


图7 醋酸合成DCS结构图

(下转第82页)



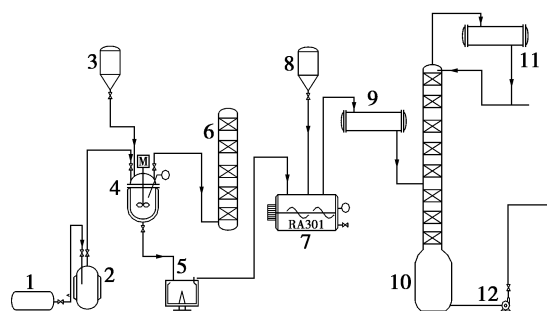
易得,工艺流程短、反应条件温和、操作简便,采用标准设备,收率较高,4-氯代苯酐/3-氯代苯酐比例高等优点。通过产能 100 t/a 的中试装置生产的 4-氯代邻苯二甲酸酐,半成品和成品均可作为商品出售,从用户返回的信息表明,产品的质量指标完全符合要求。

2 试验部分

实验主要原料:NaOH,工业固碱,质量分数 $\geq 97\%$,巨化集团;苯酐,工业一级,质量分数 $\geq 98\%$;液氯,钢瓶,巨化集团。试验流程如图 1 所示。

如图 1 所示,在尾气吸收釜中加入 50 kg 水和 10 kg 固碱,取样分析碱含量。在反应釜中加入 30.2 kg 苯酐和 70 kg 水,开动搅拌,加热至 90~95℃,慢慢加入固碱 14.5 kg,调 pH 为 4.5~5.5。降温到 50℃,以 30~50 L/min 的速度通入氯气,随反应的进行,pH 降低,逐渐添加质量分数 30% NaOH 维持反

应体系的 pH。以每 30 min 分析一次尾气碱含量,换算成苯酐转化率来控制整个反应的时间。当苯酐转化率达到 84%~85% 时,停止通氯气,继续保温反应 1 h。离心分离,干燥得产品。HPLC 分析:邻苯二甲酸钠(PANA) 15.5% (质量分数,下同),4-氯邻苯二甲酸钠(4-CPANa) 72%,3-氯邻苯二甲酸钠(3-CPANa) 0.5%,4,5-邻苯二甲酸钠(4,5-CPANa) 10%,3,4-氯邻苯二甲酸钠(3,4-CPANa) 1.5%。



1—氯气钢瓶;2—氯气缓冲槽;3—氢氧化钠高位槽;
4—搪玻璃反应釜;5—离心机;6—尾气吸收釜;7—酸化釜;
8—硫酸高位槽;9,11—冷凝器;10—精馏塔;12—泵

图 1 4-氯邻苯二甲酸酐试验流程示意图

干燥后的产品用质量分数 10%~25% 的硫酸酸化,然后加溶剂二甲苯回流脱水,回流 6~8 h 到分水水器不再有水流出,将二甲苯蒸出,当蒸完二甲苯

(上接第 80 页)

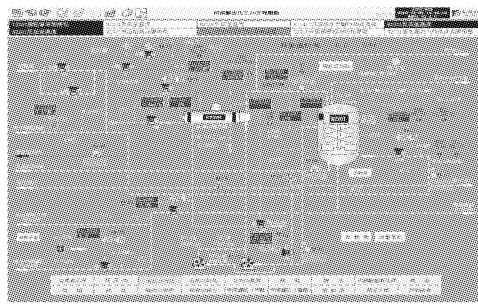


图 8 合成反应工序流程画面

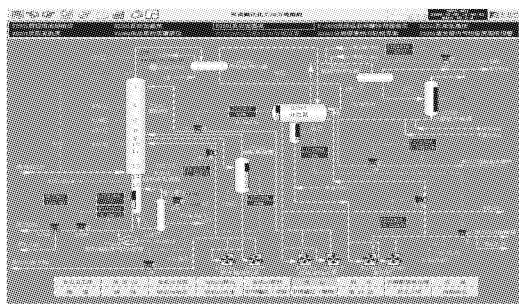


图 9 脱轻工序流程画面

多个点。工艺包括合成、转化、蒸发、脱轻、脱水、成品、提馏、脱烷、吸收、丙酸回收等。系统从 2008 年开始实施,2009 年正式运行。

系统结构:整个系统从控制网、系统网、监控网均实现双网冗余。其网络拓扑结构如图 7 所示。

典型运行画面如图 8、图 9 所示。

4 结语

甲醇低压羰基合成法生产醋酸项目是国产设计工艺,首次采用国产 DCS 控制的醋酸项目。自 2007 年开始实施,2008 年 11 月投入运行。至今生产平稳,系统运行稳定,在系统控制方案设计和实施上可以完全满足醋酸生产的要求。

参考文献

- [1] 陈洪波,孙伟善.关于醋酸工业的现状与发展前景分析[J].北京:中国石油和化工经济分析,2003.
- [2] 米镇涛.化学工艺学[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [3] 周春晖.化工过程控制原理[M].杭州:浙江大学出版社,1998. ■