

工艺与设备

环氧氯丙烷装置丙烯精制工艺技术改造

简 力

(天津化工厂环氧氯丙烷分厂, 天津 300480)

摘要:针对天津化工厂环氧氯丙烷分厂丙烯精制工艺存在的缺陷,对其工艺进行了改造,新增脱水、脱有机氯及脱砷塔各 1 台,并且增加了脱硫剂的容量,提高了原丙烯精制工艺的脱水、脱硫、脱有机氯和脱砷能力。丙烯精制工艺改造后,精制丙烯质量得到提高,环氧氯丙烷装置运转正常,催化剂稳定性好,增加了产品的收率和选择性,增加了经济效益。

关键词:丙烯;精制;催化剂;环氧氯丙烷;技术改造

中图分类号:TQ221.212

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)09-0064-02

Process reform of propylene refining in epichlorohydrin production equipment

JIAN Li

(Epichlorohydrin Branch, Tianjin Chemical Plant, Tianjin 300480, China)

Abstract: To settle the problem which exists in the propylene refining process for epichlorohydrin production in Epichlorohydrin Branch, Tianjin Chemical Plant, the original process is reformed. By adding a dehumidifier, a deorganochlorine and dearsenic tower in the new process, the capacity of desulfurizer has been increased. The result indicates that the performance of dehydration, desulfurization, deorganochlorine and dearsenic has been improved, and the quality of refined propylene has been improved too, with the new reformed process, the epichlorohydrin plant runs well. Higher stability of catalyst is obtained, also the recovery rate, selectivity of product, and economic benefits are all raised.

Key words: propylene; refining; catalyst; epichlorohydrin; process reform

环氧氯丙烷是一种重要的单体,可用于制备环氧树脂、甘油、氯醇橡胶、缩水甘油醚等。环氧氯丙烷的生产方法主要有丙烯高温氯化法和醋酸丙烯酯法。由于丙烯高温氯化法生产成本低,20 世纪 80 年代以来,大部分的环氧氯丙烷生产工艺采用醋酸丙烯酯-丙烯醇法。当前,国际上醋酸丙烯酯-丙烯醇法生产环氧氯丙烷的催化剂主要是钯系列催化剂,助催化剂为 Cu、Ba 及 Cd 等,而 Pd 催化剂对原料丙烯质量要求高,否则易引起 Pd 中毒失活。

天津化工厂环氧氯丙烷分厂在 2007 年对其原设计生产能力 2.4 万 t/a 的环氧氯丙烷装置进行扩能改造,使其设计生产能力达到 5.8 万 t/a,而原丙烯原料的精制系统只有精脱硫工艺,而且脱硫效果不理想,更为严重的是,丙烯原料来源多,致使丙烯中硫、氯、砷等杂质含量偏高,使用过程中,容易使 Pd 催化剂中毒,降低了催化剂活性,减少了催化剂使用寿命,增加了生产成本,产品质量下降。因此,环氧氯丙烷分厂对丙烯精制工艺进行改造,确保丙烯质量满足环氧氯丙烷装置的生产需求。本文介绍

了环氧氯丙烷分厂丙烯精制工艺的改造情况,及改造后丙烯精制工艺运行情况。

1 丙烯精制原理

当丙烯中水、硫、氯和砷等杂质的含量过高时,会对环氧氯丙烷催化剂体系造成毒害,从而降低催化剂的活性和产品质量。特别是当硫^[1]和砷的含量过高时,甚至会使反应无法进行。因此,为了得到较好的催化效果,必须深度脱除丙烯中的各种杂质。精制后丙烯的质量(质量分数)指标如下:

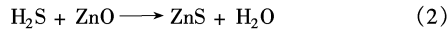
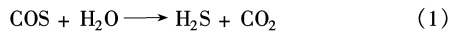
丙烯 > 99.6%; 烷烃数 < 0.4%; 总硫 $\leq 1 \times 10^{-6}$; As $\leq 30 \times 10^{-9}$; H₂O $\leq 4 \times 10^{-6}$; Cl $\leq 1 \times 10^{-6}$ 。

其精制步骤和原理如下:

(1)脱水。在常温、一定压力的条件下,采用 4A 分子筛脱出丙烯中的微量水。4A 分子筛脱水是典型的物理化学吸附过程。4A 分子筛的比表面积大、孔结构丰富,孔中有极性阳离子存在,可与极性分子形成化学键。

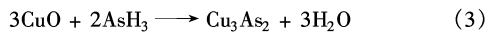
(2)脱硫。丙烯中的有机硫(COS)在水解剂的

作用下转化为无机硫(H_2S),反应见式(1),再使用氧化锌高效脱硫剂脱除 H_2S ,反应见式(2)。



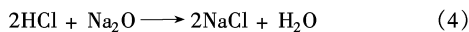
水解剂和脱硫剂都具有一定的硫容量,如果硫容量达到2%(质量分数)左右,则脱硫效果开始下降,此时应更换水解剂和脱硫剂。

(3)脱砷。脱砷剂的工作原理见式(3)。



当脱砷剂吸附一定量的砷后,脱砷能力下降,丙烯中砷含量提高,此时应更换脱砷剂^[2-4]。

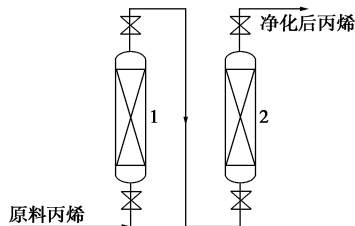
(4)脱氯。丙烯中可能存在无机氯和有机氯,脱氯剂的工作原理见式(4)和式(5)。



2 丙烯精制系统改造前的情况

2.1 工艺流程

丙烯精制系统改造前的工艺流程如图1所示。



1—COS 水解塔;2—脱硫塔

图1 丙烯精制系统改造前的工艺流程

来自界区的丙烯原料进入COS水解塔(内装COS水解催化剂)把COS转化为 H_2S ,然后进入脱硫塔(内装氧化锌脱硫剂),脱除丙烯中的 H_2S 。

2.2 存在的问题

丙烯精制系统在改造前的设计与产能2.4万t/a的环氧氯丙烷装置相配套。丙烯精制系统投用一段时间后,精制后丙烯中硫含量超标,过高的体积空速导致丙烯与精制催化剂的接触时间缩短,降低了精制深度,尤其当丙烯中的硫等杂质含量变化较大时,精制效果更加不理想。对于硫容量相对恒定的脱硫剂,过大的体积空速使有效脱硫的持续时间缩短,以往每年约更换1次脱硫剂,但从2005年下半年的生产情况看,新装脱硫剂在使用3个月后脱硫能力就已呈下降趋势。

通过对卸出的失活Pd催化剂分析,发现失活的催化剂表面含有S、Cl、As和Fe。S、Cl和As是Pd基

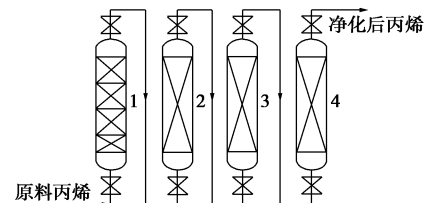
催化剂的毒物,这些有害杂质对催化剂的毒化作用是Pd基催化剂突然失活的主要原因,其中以S危害最甚,S与Pd生成 Pd_2S 和 Pd_4S ,从而使Pd微晶失去活性,且此失活为不可逆过程,无法再生。

Cl也会与Pd形成Cl—Pd键而失活,此失活为暂时性失活。从气化器上腐蚀下来的Fe富集在催化剂表面,据文献[5]介绍,Fe不仅能使Pd/ SiO_2 中毒,而且能引起催化剂结碳,覆盖在催化剂表面,增大了丙烯到达催化剂表面的阻力,从而导致催化剂活性下降。

从丙烯原料的分析结果表明,丙烯中含有砷化物和有机氯,严重影响了催化剂的寿命。

3 精制工艺改造方案

为了延长催化剂的使用寿命,主要通过对原精制流程进行改动及增大容量设备来解决丙烯中水、硫、氯、砷等杂质含量超标的问题。改造后的丙烯精制系统的工艺流程如图2所示。



1—脱硫脱氯塔;2—分子筛塔;3—脱有机氯塔;4—脱砷塔

图2 丙烯精制系统改造后的工艺流程

改造后,脱硫罐增大了水解剂和氧化锌脱硫的填充量,并且改填充东营科尔特新材料有限公司的产品,提高脱除有机硫的能力。脱硫罐中还装填了脱氯剂,新增1台脱水罐、脱有机氯罐和脱砷罐,4台设备串联使用。

(1)增设脱水塔。若要延长催化剂的使用寿命,就必须进一步降低精制丙烯中的含水量,为此增加了脱水塔,减少丙烯对装置的腐蚀,减少Fe对催化剂的毒害。

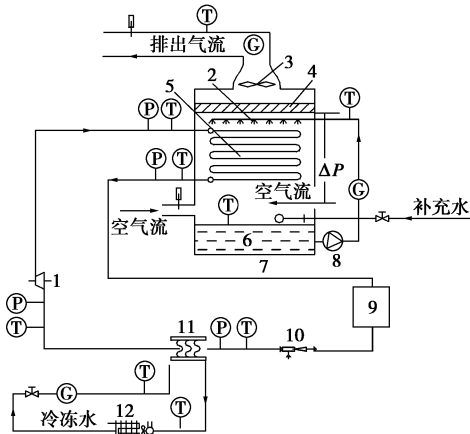
(2)增设脱有机氯塔、脱砷塔。由于丙烯中含有有机氯和砷化物,新增1台直径为1.50m、高8.60m的脱有机氯塔及1台直径为1.40m、高8.05m的脱砷塔。

4 丙烯精制系统改造后的情况

2007年底技术改造实施后,达到了预期目标,丙烯中硫、氯和砷等杂质的脱除效果尤其显著,确保了装置的正常运行。催化剂稳定性好,装置盈利能力

(下转第67页)

垂直管间距 38 ~ 52 mm。



1—压缩机;2—喷嘴;3—风机;4—挡水板;5—换热盘管;
6—水槽;7—蒸发式冷凝器;8—水泵;9—储液罐;10—膨胀阀;
11—蒸发器;12—换热器

图1 实验系统流程图

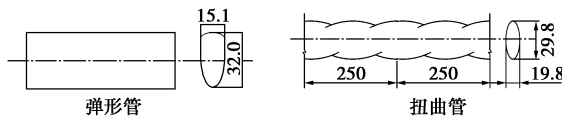


图2 实验用异形管结构示意图

实验流程为:压缩机将 R22 蒸汽排向蒸发式冷凝器的传热盘管内,与管外表面的水膜交换热量,同时水膜与空气流以潜热为主、显热为辅的方式交换热量,热湿空气流由轴流风机经风管排出室外以带走水蒸气和热量,未蒸发的水流回水槽供循环使用;R22 蒸汽冷凝后,经储液罐和干燥过滤器进入膨胀阀和蒸发器蒸发,并重新回到压缩机吸气状态,冷量

由冷冻水送走。

实验中恒温、恒湿空气由风洞提供,压缩机蒸汽流量和蒸发式冷凝器的风量、水量均由变频器控制调节,冷冻水流量由阀门控制调节。

需要测试的数据包括:冷却水泵、风机和压缩机实时功耗,冷却水、冷冻水、空气、制冷剂流量,盘管组进出口、每2层盘管内均装有制冷剂蒸汽压力表,空气温度取进出口平均温度,风速为空气进入管束前截面速度。实验中采用了自动监控、手动测试相结合的方法,两者偏差不超过2%。自动监测系统采用具有多点数字采集功能的巡检仪,配置平板电脑系统,并由 MCGS 全中文组态软件支持,以便实时存储记录实验数据。手动测量采用德国 Testo 系列热工仪器,温度测量精度为 0.1℃,风速测量精度为 1%,空气湿度测量偏差为 ± 2%,压力表和涡轮流量计测量精度为 0.5%,功率表精度为 ± 0.05%。

2 数据处理

2.1 冷凝热负荷 Q_c 的计算

冷凝负荷的计算有3种方法:一是制冷量 Q_0 加上压缩机轴功率 P_c 与效率 η_c 之积,制冷量由冷冻水质量流量和进出口温差求得;二是制冷剂质量流量与相变热的乘积;三是进出口空气流的焓变。经反复校核,发现三者差别不超过4%,第1种方法测试条件最稳定,对实际应用条件最有意义:

$$Q_c = \rho_w V_w c_{p,w} (t_{w,in} - t_{w,out}) + P_c \eta_c \quad (1)$$

冷冻水的定压比热 $c_{p,w}$ 和密度 ρ_w 通过进出口的平均温度用内插法查得。

(上接第 65 页)

显著提高。表 1 为改造前后丙烯精制效果的对比。

表 1 改造前后丙烯精制效果的对比

	改造前		改造后	
	原料	净化后	原料	净化后
总硫质量分数/ 10^{-6}	2.11	1.43	3.57	< 0.1
总氯质量分数/ 10^{-6}	1.26	1.26	1.15	< 0.1
H_3As 质量分数/ 10^{-9}	70	70	90	< 30

5 结语

通过对丙烯精制工艺的改造,各新增 1 台脱水塔、脱有机氯塔、脱砷塔,丙烯精制系统改造后,丙烯精制能力得到提高,精制效果明显改善,尤其是脱砷催化剂 R998 和脱有机氯剂的使用进一步完善了丙

烯精制流程。半年来的生产实践表明,丙烯精制系统的改造达到了预期目标,满足了环氧氯丙烷装置长周期、高负荷运转的需要,同时降低了物耗,提高了装置盈利能力,增加了经济效益。

参考文献

- [1] 朱晓军,朱建华,吕亮功,等.液态丙烯脱硫装置的效能评价[J].石油化工,2004,33(9):875-879.
- [2] 蔡展,麦永懿,曹育才,等.石油烃脱砷研究进展[J].精细石油化工进展,2004,5(2):19-22.
- [3] 余启炎,冷冰,郝雪松,等.裂解气脱砷催化剂及工艺研究[J].石油化工,2003,32(7):549-551.
- [4] 王定博,袁震光,冷冰,等.脱砷剂研究进展[J].化工进展,2002,21(1):17-19.
- [5] 郑贤敏.钨基催化剂失活原因及预防措施[J].浙江海洋学院学报,2007,26(2):198-201. ■