

PO/SM 联产装置聚合现象研究

张振*, 史刚

(中海油东方石化有限责任公司, 海南 东方 572600)

摘要: PO/SM 联产工艺中 PO 产品塔聚合问题是制约装置平稳生产的主要因素之一, 通过对聚合物出现前后的工艺对比, 分析聚合的种类为聚甲醛, 并研究了生成甲醛的反应机理、甲醛在系统中的转移历程及甲醛聚合反应的类型, 通过对聚合物样品红外分析验证了上述结论。提出了通过在 PO 产品塔顶增加采出线以及调整环氧化反应器工艺条件等措施缓解甲醛聚合的难题。

关键词: 苯乙烯; 环氧丙烷; 聚合

中图分类号: TQ241.21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0150-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.036

Polymerization problem in PO/SM cogeneration unit

ZHANG Zhen*, SHI Gang

(CNOOC Dongfang Petrochemical Co., Ltd., Dongfang 572600, China)

Abstract: In the PO/SM co-production process, the polymerization problem in PO product column seriously affects the normal production of the plant. Through the comparison of the process before and after the emergence of the polymerization, the product of polymerization is inferred as polyoxymethylene. The reaction mechanism to generate formaldehyde, transfer process of formaldehyde in the system and the type of polymerization reaction for formaldehyde are studied. The results show that the polymerization of formaldehyde can be suppressed by increasing the product recovery overhead PO tower and adjusting epoxidation reactor process conditions.

Key words: styrene; propylene oxide; quality control

苯乙烯单体(styrene monomer)与环氧丙烷(propylene oxide)是2种常见的重要化工原料。环氧丙烷-苯乙烯联合装置最早由美国 ARCO 公司(Lyondell 前身)在西班牙建成投产。PO/SM 联产法的特点是将 α -甲基苄醇脱水吸热和丙烯环氧化放热2个反应结合起来,不需要高温反应,可以同时联产苯乙烯和环氧丙烷2种重要的有机化工产品。POSM 生产工艺能带来成本和环保的双重效益,相比其他苯乙烯和环氧丙烷分开生产的工艺而言,具有相当的竞争力^[1-4]。

PO/SM 联产法原理为首先将乙苯在 130 ~ 160℃、0.3 ~ 0.5 MPa 条件下经空气氧化为乙苯过氧化氢(EBHP)生成的 EBHP 提浓至 35% 后,在反应温度为 60 ~ 105℃、压力为 0.46 MPa 条件下与丙烯反应生成环氧丙烷与 α -甲基苄醇,最后 α -甲基苄醇脱水生成苯乙烯。其中乙苯过氧化产生的主要副产物苯乙酮经加氢还原后生成 α -甲基苄醇,脱水生成苯乙烯,工艺设计合理,有效降低了产品物耗。

PO/SM 联合装置中 PO 单元的聚合问题是制约

装置平稳运行的难题之一,国内外同类装置如中海壳牌、壳牌 Moerdijk 工厂、壳牌 Seraya 工厂、Lyondell 及 Respol 等均出现过类似问题。

聚合物呈白色,外表坚硬。C4502(环氧丙烷产品塔)顶部的管道、换热器壳程及回流泵入口叶轮处均发现过同类聚合物,聚合严重时导致装置停车,因此需对聚合物形成的原因进行分析,并进一步采取措施解决问题。

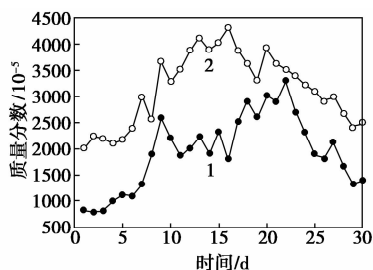
1 聚合物形成原因分析

对聚合物形成前后装置运行过程中的异常因素进行排查,发现该段时间内生产波动情况主要包括:粗 PO 中杂质含量上升幅度较大;C4404(粗环氧丙烷塔)负荷较高,超出设计值并发生过淹塔现象。

1.1 粗 PO 中杂质含量的变化

对 2011 年 11 月份聚合物出现之前, U4300 出料中乙醛与丙醛杂质含量变化数据汇总整理,见图 1。由图 1 可知,乙醛与丙醛杂质含量上升明显,其中乙醛质量分数由正常的 8×10^{-4} (控制指标小

于 10×10^{-4}) 上升至 30×10^{-4} , 丙醛质量分数由正常值的 25×10^{-4} (控制指标为小于 30×10^{-4}) 升至 40×10^{-4} 。另外, 粗环氧丙烷产品中的甲醇与乙酸杂质也表现出了相同的上升趋势。



1—乙醛; 2—丙醛

图1 杂质含量变化图

副产物乙醛主要是由 EBHP 在酸催化下发生分子内重排反应生成的。丙醛的生成主要是因为受三元环的张力作用以及外界条件的催化作用下导致碳氧键断裂, 过渡态碳正离子稳定性决定了反应副产物主要是丙醛而不是丙酮。

1.2 粗环氧丙烷塔超负荷

粗环氧丙烷塔 C4404 的主要功能是分离 PO 与环氧化产物中的重组分, 生产中粗 PO 塔设计负荷偏低, 是制约装置生产负荷的瓶颈。C4404 设计采出量为 32 t/h 时, 对应的回流量为 37 t/h, 实际生产过程中其采出量与回流量之和维持在 75 t/h, 精馏段气相负荷处于超负荷状态下, 精馏段分离效果下降, 并在工艺波动时导致淹塔现象发生。

2 生产异常情况分析

U4500 单元包括 C4501 与 C4502。C4501 设计目的是通过恒沸精馏的方式将粗 PO 中的水以及乙醛等轻组分除去; 工艺设计中 C4502 通过萃取精馏的方式分离粗 PO 与环氧化反应产生的重组分, 最终得到纯净的 PO 产品。白色聚合物仅发现于环氧丙烷产品塔塔顶冷凝系统及塔回流系统, 说明聚合物单体组分与 PO 组分之间相对挥发度较小, 是一种轻组分, 但在聚合反应发生前后, C4501 操作稳定, 并未产生明显的工艺波动, 另即使有部分乙醛等轻组分进入到后续系统, 但乙醛等发生聚合或羟醛缩合类反应需要的条件较为剧烈, C4502 的操作条件并不能触发此类反应^[5-6], 综上所述, 初步判断 C4502 中的聚合物单体是一种轻组分, 且这种轻组分是在 C4502 中反应生成的。

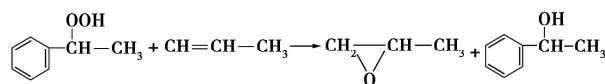
结合聚合反应发生前后装置中环氧化反应器出

口杂质含量上升, C4404 塔超负荷状态及发生的淹塔现象, 推测聚合物单体是由于 C4404 塔分离效果下降而进入到粗 PO 产品中, 并在 C4502 塔中发生反应而产生的。考虑聚合物单体沸点较低, 易发生聚合反应, 结合环氧化反应产生的副产物, 并查阅相关文献[7-8], 判断此聚合物单体为甲醛。甲醛沸点远低于 PO, 易发生聚合反应, 且从分子反应动力学角度分析, 环氧化反应存在产生甲醛副产物的理论依据。

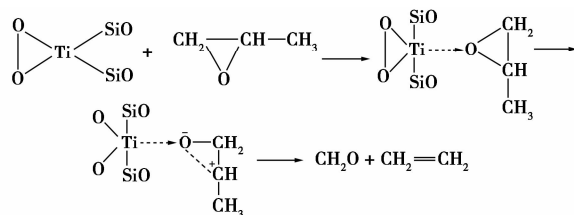
3 聚合产生过程分析

3.1 甲醛产生机理分析

丙烯与 EBHP 在 Ti/SiO₂ 催化下经环氧化反应生成环氧丙烷及 2-苯乙醇, 见下式:



上述反应式中反应作为原料的 EBHP 分子结构的不稳定性, 决定其自身发生副反应的种类较多, 如分子内的重排反应及分解反应等。从分子反应动力学的角度分析, 即使在催化剂的催化作用下, EBHP 中的氧原子进攻苯环 β 位上的碳原子导致了碳碳键的断裂, 但是由于苯环的共轭效应, 反应更倾向于生成苯甲醛与甲醇。从环氧丙烷化学性质活泼的角度考虑, 参考文献[9-11]对环氧丙烷在 Ti/SiO₂ 催化下发生的分解反应, 推断产生甲醛的反应机理如下:



3.2 甲醛分子的转移过程

粗 PO 经 C4404 与乙苯、水、2-苯乙醇以及其他醇类、有机酸类等重组分离, C4404 气相负荷过大, 操作不稳定导致过多的水以及部分醇类、有机酸类等组分进入 C4501, 从而对 C4501 的分离造成影响。工艺设计 C4501 以丁烷为共沸剂, 通过共沸精馏的方式可将大部分甲醛、乙醛、水等组分除去, 但进料中水相、醇类、有机酸类等组分含量上升, 导致 C4501 塔釜形成的甲醛水合物、缩醛等组分增多, 特别是进料中有机酸类对此类反应的催化作用, 严重影响了 C4501 对粗 PO 中甲醛的脱除效果。甲醛水合物及缩醛等组分经 C4501 塔釜进入 C4502, 受热分解产生单分子的气相甲醛, 在塔顶冷凝系统累积,

达到一定的液相浓度后发生聚合反应。

3.3 聚合物的生成

甲醛分子在 PO 溶剂中的聚合反应,参考相关文献的研究^[12-17],推断存在 2 种反应形式:①甲醛分子的直接聚合反应,参考均聚工艺制备聚甲醛,其形成的聚合物结构式为 $-(CH_2O)_n-$,分子结构单一,没有碳碳键。②甲醛分子与环氧丙烷分子的共聚反应,系统中存在微量金属离子类路易斯酸对此类反应的催化作用下,环氧丙烷碳氧键断裂与甲醛分子聚合,生成聚合物 $-(CH_2O)_n-CHCH_3CH_2O-$ 。

3.4 聚合物结构验证

为验证对聚合物种类及其结构的推断,将聚合物取样采用傅里叶红外光谱仪对其扫描进行定性分析,溴化钾压片,得到图 2 所示红外光谱图。

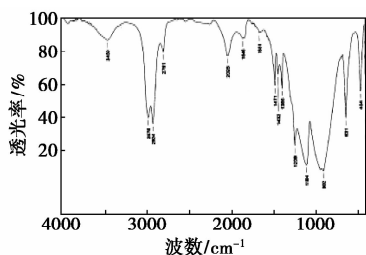


图 2 聚合物红外光谱图

C—H 伸缩振动: $2\ 978\ cm^{-1}\ \nu_{as}\ CH_3$, $2\ 924\ cm^{-1}\ \nu_{as}\ CH_2$; C—H 的弯曲振动: $1\ 385\ cm^{-1}\ \delta_s\ CH_3$, $1\ 432\ cm^{-1}\ \delta_{as}\ CH_3$, $1\ 471\ cm^{-1}\ \delta\ CH_2$, $1\ 239\ cm^{-1}\ \delta\ CH$ (与 C—O 邻接的 C—H); C—O—C 伸缩振动: $1\ 104\ cm^{-1}\ \nu_{as}\ C—O—C$; 其中 $902\ cm^{-1}$ 裂分的双峰是 C—O—C 对称伸缩振动与 CH_2 摇摆振动的合频,是鉴定聚甲醛的特征吸收峰之一。

$902\ cm^{-1}$ 裂分的双峰、 $1\ 104\ cm^{-1}\ \nu_{as}\ C—O—C$ 、 $1\ 239\ cm^{-1}\ \delta\ CH$ (与 C—O 邻接的 C—H) 是聚甲醛的特征吸收峰,充分说明了聚合物中包含均聚甲醛,即 $-(CH_2O)_n-$ 结构。 $2\ 978\ cm^{-1}\ \nu_{as}\ CH_3$ 、 $1\ 385\ cm^{-1}\ \delta_s\ CH_3$ 、 $1\ 432\ cm^{-1}\ \delta_{as}\ CH_3$ 等甲基特征吸收峰的存在说明聚合物中可能含有 PO 与甲醛的共聚物。

对该红外图谱的解析结果显示,该聚合物为均聚甲醛与共聚甲醛的混合物,聚合过程中由于没有引发剂、调节剂及终止剂的控制,聚合反应是以一种无序状态进行的,聚合物中夹杂的杂质影响了聚合物的纯度。

4 问题与对策

环氧化反应副产物的增加以及 C4404 工艺条

件的波动均是导致 C4502 产生甲醛聚合物的原因。对副产物甲醛的生成及聚合机理不明确,没有具体针对副产物甲醛检测项目,在其含量上升时没有及时采取调整措施,也是导致甲醛在 C4502 聚合的原因。针对上述问题,采取了以下措施。

4.1 增设采出线

在现有工艺技术下,甲醛在 C4502 中的生成是难以避免的,但是要控制甲醛在 C4502 顶部及回流中的累积浓度,避免达到过高的液相浓度后发生聚合反应。鉴于此,在 C4502 回流系统中增设了 1 条采出线,主要目的是去除甲醛。同时在 C4502 回流样品分析项目中增加甲醛分析项目,通过调整采出量,控制 C4502 回流系统中甲醛含量维持在较低水平。

4.2 调整工艺操作

环氧化反应器出口杂质含量上升及 C4404 气相负荷过高的根本原因是环氧化反应器的空速高,反应温度过高。从稳定生产的角度考虑,降低环氧化反应器进料量,调整装置负荷,在现有工艺条件下,确保 C4404 操作稳定,负荷不超设计值。

环氧化反应器出口样品分析检测项目中增加甲醛项目检测,通过对甲醛生成机理分析,可以得出反应温度是影响甲醛生成量的关键控制指标。结合 C4502 分析中甲醛含量分析项目,降低 MGR 反应器与 MR 反应器的换催化剂的上限温度,避免催化剂高温条件下的长周期运转,确保装置平稳生产。

环氧化反应过程中由于 EBHP 的不稳定性和强氧化性,导致副反应种类较多,反应过程中必须严格控制好反应温度、丙烯与 EBHP 的摩尔比,减少副反应的发生。

4.3 运行结果分析

4.3.1 乙醛与丙醛变化图

工艺调整后,将 2012 年 1 月—2014 年 12 月每月中旬 U4300 出料中乙醛与丙醛杂质化验分析数据整理,共计 36 个样本,汇总后见图 3。

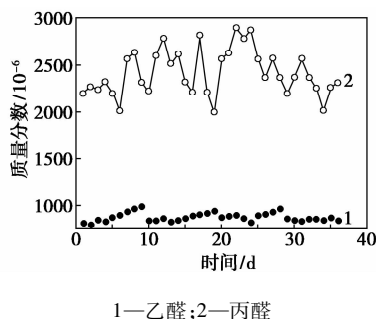


图 3 调整后杂质含量变化图

图6中可以明显看出,乙醛质量分数基本稳定在 $8 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$,丙醛质量分数稳定在 $20 \times 10^{-4} \sim 30 \times 10^{-4}$,环氧化反应器运行稳定。丙醛含量变化曲线中出现的波峰实际是由于催化剂使用末期,反应器温度上升杂质含量上涨引起的。在新的工艺指标中,由于及时更换催化剂,丙醛含量未见大幅上涨情况。

4.3.2 甲醛变化图

工艺调整后,将2012年1月—2014年12月每月中旬U4300出料中甲醛含量数据与C4502回流样品中甲醛含量数据整理,共计36个样本,汇总后见图4。

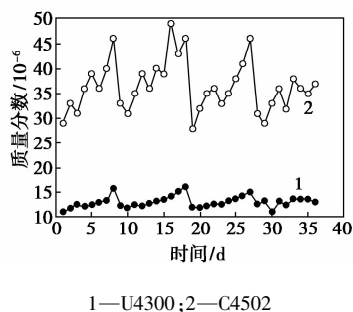


图4 调整后甲醛含量变化图

图4所示,环氧化反应器U4300出口样品甲醛质量分数维持在 $10 \times 10^{-6} \sim 16 \times 10^{-6}$,甲醛含量出现波峰的原因实际是由于环氧化反应器末期,反应温度升高引起的。C4502回流样品中甲醛质量分数稳定在 $29 \times 10^{-6} \sim 46 \times 10^{-6}$,在生成甲醛副反应增多情况下,受C4502塔侧抽量调节,C4502回流样品中甲醛含量未出现累积增长的情况,C4502回流中甲醛浓度维持在较低水平,有效控制了C4502中聚合物的产生。

5 结语

调整环氧化反应器的操作温度,实现了反应器出口甲醛含量的可控性,环氧化产物中杂质含量的下降与进料负荷的降低,有效维持了C4404的操作稳定,C4404运行至今,未发生淹塔现象。通过上述技术改造,C4502稳定运行至今已有3

年,在塔顶及其回流系统中均未发现白色聚合物,产品各项指标合格。

参考文献

- [1] 范德斯卢斯J J. 制备苯乙烯和环氧丙烷的方法:CN,1310698A [P]. 2001-08-29.
- [2] 吴国强. 固定床上TS-1催化丙烯环氧化制备环氧丙烷反应研究[D]. 天津:天津大学材化学院,2013.
- [3] 唐华荣. PO/SM与CHP工艺Ti催化剂的制备及工艺的经济分析[J]. 石油化工,2004,33(6):1217-1219.
- [4] 顾晓吴,孙伟振,赵玲,等. 乙苯液相过氧化反应的自由基动力学模型研究[J]. 石油化工,2010,39(4):411-416.
- [5] 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.
- [6] 胡晓,杨涛,王苏,等. 四聚乙醛合成的研究[J]. 化工科技,2009,9(3):5-8.
- [7] 和进伟,孟宪岗. 工业生产过程中高浓度甲醛发生聚合的原因及应对措施[J]. 河南化工,2011,28(9):38-39.
- [8] 狄清林,席学军. 聚甲醛的生产工艺[J]. 广州化工,2014,42(4):148-150.
- [9] 阎海生,刘靖,王祥生. 环氧丙烷的溶剂分解反应研究[J]. 催化学报,2001,22(3):250-254.
- [10] 张岩,黄翠英,王俊芳,等. Ti/SiO₂与H₂O₂氧化苯甲醇制苯甲醛反应机理的理论研究[J]. 催化学报,2012,33(2):360-366.
- [11] 张帆,谢传欣,等. 环氧丙烷在不同条件下的反应稳定性研究[J]. 中国安全生产科学技术,2013,9(5):29-33.
- [12] 王晓明,许泽夕,王越峰,等. 聚甲醛的生产和应用[J]. 塑料工业,2012,40(3):46-49.
- [13] 许月阳,林陵,曾崇余. 多聚甲醛制备工艺及其助剂的研究[J]. 南京工业大学学报,2004,26(3):39-43.
- [14] 罗鹏. 共聚甲醛(CPOM)的增稠改性研究[D]. 湘潭:湘潭大学化学学院,2014.
- [15] 程淑英,杨鸿凌. 聚甲醛生产技术的发展[J]. 现代化工,1998,(10):12-14.
- [16] 徐秀兵. 波兰ZAT与香港富艺共聚甲醛工艺对比[J]. 石化技术,2014,21(3):19-21.
- [17] 徐卫兵,朱士旺. 均聚甲醛对共聚甲醛成核作用的研究[J]. 中国塑料,2000,14(3):39-42. ■