

醋酸乙烯精制系统优化改造

牛杰*

(中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司,宁夏银川 750000)

摘要:针对醋酸乙烯精制系统能耗高、产品质量不合格进行系统改造和优化。实践证明,技改后运行效果很好,蒸汽消耗约减少 45 t/h,每年创造效益约 2 700 万元。精醋酸乙烯杂质含量大大降低,优等品率达到 99%。

关键词:醋酸乙烯;精馏;优化;节能

中图分类号:TQ342

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0110-02

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.12.027

Optimization of vinyl acetate distillation process

NIU Jie*

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

Abstract: To improve the present situation of higher energy consumption and unqualified product, the system is reformed and optimized. The practice shows that the operation effect after optimization is quite well. The steam consumption is decreased by about 45 t/h, creating an annual benefit of about RMB 27 000 000 yuan. The impurities contents of vinyl acetate have been greatly reduced. The rate of high quality VAC product can reach 99%.

Key words: vinyl acetate; distillation; optimization; energy conservation

醋酸乙烯(VAC)是一种非常重要的有机化工原料,广泛用于聚乙烯醇、醋酸乙烯共聚乳液、共聚树脂及缩醛树脂等衍生物的生产,在合成纤维、涂料、薄膜、维纶等行业具有广阔应用前景^[1]。

乙炔法醋酸乙烯生产过程中,乙炔和醋酸在固定床中反应,合成的反应液中主要是醋酸和醋酸乙烯,同时还有乙醛、丙酮、丁烯醛、苯、醋酸甲酯、水等副产物杂质,反应液经过精馏工序将其中杂质除去后将醋酸和醋酸乙烯分离精制,其中醋酸送往罐区供合成反应使用,醋酸乙烯则作为产品外售或用于聚合生产聚乙烯醇。

醋酸、丙酮、醋酸甲酯、苯和水在含量低时,对聚合影响很小;但是含量多时,链转移增加,影响聚合度。乙醛是一种强链转移剂,使聚合度降低^[2],若含量增大还会起到阻聚作用,同时将过多的羰基引入聚乙烯醇中,导致聚乙烯醇着色度下降产生黄料。丁烯醛则是阻聚剂,不仅影响聚合度、聚合率及着色度,量大时即终止聚合反应。活化度作为聚合反应的一项重要指标,是醛、酸和其他杂质在醋酸乙烯单体中的影响的综合表现,直接反映着聚合诱导期的长短。杂质多,诱导期长,活化时间长;杂质少,诱导期短,活化时间短。因此,醋酸乙烯的质量将直接影响后续产品如聚乙烯醇 PVA 等的质量性能和市场效益^[3],其质量指标必须严格控制,市场上醋酸乙

烯分为优等品、一级品和合格品 3 个等级。

1 改造优化前的情况

改造前原工艺流程简图如图 1。

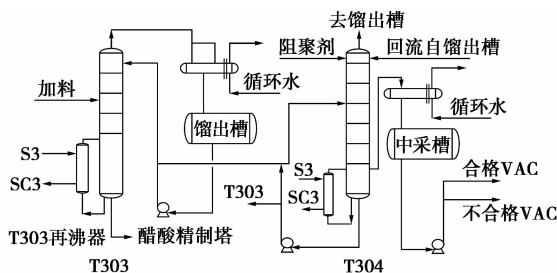


图 1 优化前原工艺流程简图

合成反应液经过脱气、脱醛后送至三塔(T303)加料进行 HAC 和 VAC 的粗分离,通过塔釜蒸汽再沸器进行加热气化。T303 塔釜液送至醋酸精制塔精制后供合成工序使用,塔顶气相 VAC 经冷凝后进入馏出槽,经馏出泵部分作回流,其余作为 T304 塔加料。T304 塔侧线采出精 VAC 冷凝降温后进入中采槽由中采泵送至罐区精 VAC 槽,不合格时返送至 T304 塔加料槽。T304 塔釜液作为循环阻聚剂从加料管处加入 T303、T304 塔。T304 塔馏出经冷凝后部分回流,其余送回回收液槽。

该流程中,T303 塔顶 VAC 经冷凝后进入 T304

塔,通过 T304 塔再沸器再将温度提上去,且 T303 塔顶温度与 T304 塔釜温度基本相同,不仅增加了蒸汽消耗量,同时也造成冷剂量的浪费,实际生产过程中产品质量波动也非常大,优等品率很难达到 95%。另外,自装置开车以来,曾发生多次因冷凝器和再沸器列管泄漏造成的非计划停车。

2 改造方案

为提高精醋酸乙烯产品质量,降低能耗,减少非计划停车次数,经过计算和研究讨论决定对原醋酸乙烯精制系统进行优化改造。

(1)精馏三塔 T303。该塔 54 层板,塔径、板间距、进料板位置均保持不变,将塔盘变更为双溢流斜孔塔盘。取消该塔馏出所有设备,改为三塔塔顶气相直接给四塔加料。

(2)精馏四塔 T304。该塔 40 层塔板,塔釜全部给三塔作回流液。取消塔釜侧线精 VAC 气相采出,改为精 VAC 由塔中部 16 板(自下而上)液相采出。精 VAC 采出后,经换热器降温至 25~30℃,用中采泵送罐区,取消精 VAC 中采槽。阻聚剂加入板由原来 40 板变为 40 板、16 板(自下而上)2 处同时加入。由于四塔为三塔塔顶气相直接进料,故四塔原先再沸器也可省去。

改造优化后流程简图如图 2。

合成反应液经过脱气、脱醛后送至三塔(T303)加料进行 HAC 和 VAC 的粗分离,通过塔釜蒸汽再沸器进行加热气化。T303 塔釜液送至醋酸精制塔

精制后供合成工序使用,塔顶气相进入四塔(T304)加料。T304 塔采出 VAC 经中采冷凝器冷凝后由中采泵送至罐区精 VAC 槽,不合格时返送至 T304 塔加料槽。T304 塔釜液送 T303 塔顶部作回流液。T304 塔馏出经冷凝后部分回流,其余送回收液槽。

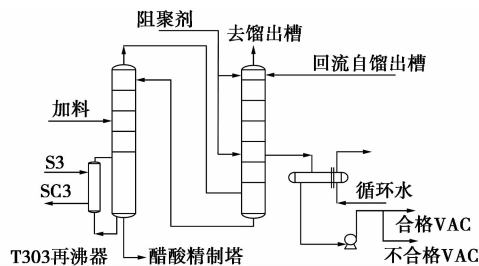


图 2 优化后工艺流程图

3 运行效果

改造完成后,经过摸索确定了各运行参数,与原先参数对比见表 1。

表 1 改造优化前后工艺参数表

	T303		T304		
	塔釜温度	塔顶温度	塔釜温度	塔顶温度	中采温度
改造前	129~131	72~74	76~78	68~70	—
改造后	125~129	74~76	74~76	66~70	72~74

在优化后的参数条件下,经过半年开车运行,装置运行稳定,精 VAC 质量得到大幅度提升,能耗量也大量减少,非计划停车次数明显减少。改造前后实际运行数据对比见表 2。

表 2 改造优化前后实际运行数据

日期	蒸汽消耗/(t·h ⁻¹)		精 VAC 质量指标(优等品)/%						
	T303	T304	纯度≥(99.8)	水分≤(0.04)	HAC≤(0.004)	Ald≤(0.02)	Cr-Ald≤(0.005)	C ₆ H ₆ ≤(0.002)	
改造前	2015-03-16	36.876	20.107	99.46	0.0780	0.0054	0.0010	0.4000	0.0004
	2015-04-22	36.667	21.047	99.93	0.0047	0.0035	0.0005	0.0006	0.0003
	2015-05-11	37.408	22.351	99.93	0.0120	0.0027	0.0008	0.0002	0.0004
	2015-05-19	34.612	20.744	99.93	0.0032	0.0043	0.0010	0.0006	0.0004
	2015-06-03	39.120	24.088	99.91	0.0230	0.0062	0.0003	0.0026	0.0006
	2015-06-21	34.548	22.357	99.92	0.0064	0.0025	0.0000	0.0130	0.0005
改造后	2015-12-26	21.033	—	99.98	0.0056	0.0008	0.0010	0.0001	0.0006
	2016-01-22	22.068	—	99.97	0.0066	0.0007	0.0020	0.0001	0.0005
	2016-02-02	19.870	—	99.98	0.0270	0.0008	0.0010	0.0001	0.0010
	2016-02-24	19.308	—	99.97	0.0093	0.0009	0.0014	0.0001	0.0004
	2016-03-23	21.940	—	99.96	0.0160	0.0008	0.0024	0.0005	0.0004
	2016-04-05	22.975	—	99.96	0.0120	0.0007	0.0051	0.0001	0.0005

非计划停车

改造前≥6次;改造后尚未发生非计划停车。

结果及计算结果见表1和表2。

表1 各阶段水质监测结果

项目	COD/(mg·L ⁻¹)	Ar-OH/(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /COD		
进水	4700	5780	890	1064	0.31
A11	5230	6130	969	1139	0.30
A21	3100	3610	391	498	0.20
O1	1845	2380	89.4	180	0.13
A12	1915	2285	97.3	162	0.12
A22	650	930	20.0	52.5	0.06
O2	360	370	1.1	1.1	0.03
S22	180	175	0.6	0.7	0.01

表2 生化装置各阶段处理结果

	I级					II级				
	Q/ (m ³ ·h ⁻¹)	COD		ArOH		Q/ (m ³ ·h ⁻¹)	COD		ArOH	
		C/ (mg·L ⁻¹)	W/ (kg·h ⁻¹)	C/ (mg·L ⁻¹)	W/ (kg·h ⁻¹)		C/ (mg·L ⁻¹)	W/ (kg·h ⁻¹)	C/ (mg·L ⁻¹)	W/ (kg·h ⁻¹)
进水	20	4700	94	890	17.8	—	—	—	—	—
		5800	116	1064	21.3					
A1段	20	5200	104	970	19.4	30	1910	57.3	97	2.9
		6200	124	1150	23.0		2300	68.4	160	4.8
A2段	20	3100	62	390	7.8	30	650	19.5	20	0.6
		3600	72	500	10.0		950	28.5	55	1.6
A去除率/%	—	36		54		—	62		72	
O段	30	1850	55.5	90	2.7	40	360	14.4	1.1	0.04
		2400	72.0	180	5.4		370	14.8	1.1	0.04
O去除率/%	—	5		54		—	39		96	
单级去除率/%	30	39		79		40	77		98.9	
总去除率/%	—	—		—		40	86		99.8	

1.3 炭载三相流化生物技术

(1) 装置建设

本项目设计建设 $\phi 3.5 \text{ m} \times 5 \text{ m}$ 一体化三相流化生物处理装置1套,装置示意图如图2。

(上接第111页)

4 效益分析

改造后醋酸乙烯精制系统中冷却水用量减少,降低了冷却水热负荷,减少了蒸汽用量,提高了产品质量,产品中杂质含量降低1~2个数量级。

全年按8 000 h考虑,仅蒸汽节约用量约为:

$$45 \times 8\,000 = 360\,000(\text{t})$$

按蒸汽价格75元/t计算,全年可节约费用:

$$360\,000 \times 75 = 2\,700(\text{万元})$$

5 结语

本次优化改造缩短了工艺流程,降低了投资费

从企业装置运行结果分析,示范装置对照段COD和挥发酚(ArOH)去除率分别为5.0%和54.0%。由于进水中高浓度酚对生物处理装置存在较高的抑制性,对好氧微生物尤为严重,使装置1级处理效率低,COD、ArOH去除率分别为39.0%和79.0%,至2级处理装置,由于废水中生物抑制成分浓度的降低,COD与ArOH处理效率显著提高,分别达到77.0%和98.9%,装置总COD和ArOH去除率分别为86.0%和99.8%。

(2) 研究对象的选择

根据企业现有装置设置及水质情况,试验期间选择有机污染物负荷相对较高的A21段出水进行集成技术处理研究。并与企业现有装置O1段进行

用,通过利用物料平衡和热量节约,一方面节省了蒸汽消耗,另一方面降低了冷剂的用量,实现了节能降耗的目的,最重要的是提高了产品质量和装置运行稳定性,达到提质增效和节能降耗的双丰收。

参考文献

- [1] 李苹,冯良荣,李子健,等.乙炔气相合成醋酸乙烯催化剂的研究综述[J].海南大学学报:自然科学版,2006,24(4):355-359.
- [2] 程原.乳液聚合合法合成高相对分子量聚乙烯醇的研究[D].太原:中北大学,2007.
- [3] 李群生,陈信,张满霞,等.乙酸乙烯精馏过程的模拟优化与工业应用[J].化工进展,2012,31(2):468-472. ■