

PVC 生产中氯乙烯精馏系统的研究 及工业优化

李群生¹, 郭凡², 任钟旗¹, 金君素¹, 宋晓玲³, 唐红建³, 李春江^{3*}

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 中国石化工程建设有限公司, 北京 100101;
3. 新疆天业(集团)有限公司, 新疆 石河子 832000)

摘要: 研究分析了氯乙烯单体质量分数对聚氯乙烯树脂质量的影响, 指出了传统氯乙烯精馏系统存在的不足, 通过改善塔设备回流方式, 提高低沸塔、高沸塔操作压力, 增加高沸物回收装置, 以及更换分离效率较高的塔内件实现精馏生产过程的最优化。研究结果表明, 优化后氯乙烯单体中乙炔等低沸物质量分数由 1×10^{-5} 降至 $0 \sim 1 \times 10^{-6}$, 二氯乙烯等高沸物质量分数由 3×10^{-3} 降至 $0 \sim 3 \times 10^{-6}$, 单体质量分数由 99.95% 提高到 99.999%, 高、低沸塔精馏改造共节约操作费用 3 472.1 万元/a, 高沸物回收增加经济效益 583.98 万元/a。

关键词: PVC; 氯乙烯; VCM; 精馏

中图分类号: TQ325.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0129-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.12.033

Optimal design of vinyl chloride distillation system in PVC production

Li Qun-sheng¹, GUO fan¹, REN Zhong-qi¹, JIN Jun-su¹, SONG Xiao-ling³,
TANG Hong-jian², LI Chun-jiang^{2*}

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. China Petrochemical Engineering Construction Co., Ltd., Beijing 100101, China;
3. Xinjiang Tianye Group Corporation, Shihezi 832000, China)

Abstract: The effect of the purity of vinyl chloride (VCM) monomer on the quality of poly(vinyl chloride) resin has been summarized. The shortage of the traditional VCM distillation system is pointed out. By changing the refluxing mode, increasing the operating pressure of low boiling tower and high boiling tower, adding recycling equipment for high-boiling residue and replacing the tower internals, a systematically optimal design is proposed. After simulation and optimization, the content of low-boiling residues has dropped from 1×10^{-5} to $0 \sim 1 \times 10^{-6}$, and the content of high-boiling residues has decreased to from 30×10^{-5} to $0 \sim 3 \times 10^{-6}$. The purity of VCM has increased from 99.95% to 99.999%. The transformation of high-boiling and low-boiling tower is expected to save 34.71 million Yuan per year, and the high-boiling residues recycle system is expected to bring benefit of 5.83 million Yuan per year.

Key words: PVC; vinyl chloride; VCM; distillation

聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 树脂是一种白色无定形粉末状的热塑性高聚物, 由氯乙烯单体 (vinyl chloride monomer, VCM) 在引发剂、分散剂、防黏釜剂、抗氧剂、热稳定剂、消泡剂、链转移剂等 10 余种助剂的合理掺配下聚合而成, 以其电绝缘性好、耐腐蚀性强、阻燃性佳和机械强度高特点在塑料制品行业占据着重要地位^[1]。

PVC 的生产中氯乙烯精馏系统是最为关键的生产环节之一, 氯乙烯单体的质量分数将直接影响聚氯乙烯树脂的质量与性能, 精馏过程的能耗将直接决定生产企业经济效益的高低^[2-3]。针对氯乙烯精馏过程进行系统研究与工业优化, 对于提高产品质量、减少能源消耗、降低生产成本和保护环境、实现行业的转型升级具有重要的现实意义。

1 氯乙烯单体对 PVC 树脂质量的影响研究

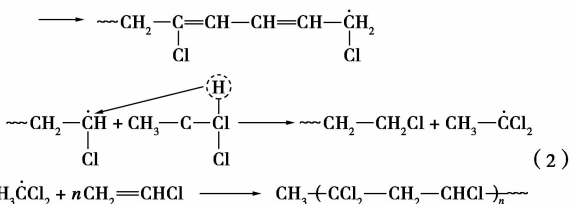
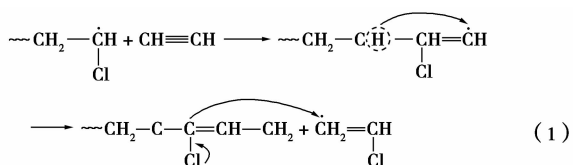
聚合级氯乙烯单体中所含杂质对聚合反应的影

响非常显著, 杂质的存在将使得聚合反应发生阻聚或缓聚, 严重影响生产的正常、稳定运行, 同时也直接影响到聚氯乙烯树脂的质量与性能^[4-5]。若氯乙烯单体中含有乙醛、乙炔、1,1-二氯乙烷、偏二氯乙烯、1,2-二氯乙烷等杂质时, 不仅对聚合反应起阻聚作用, 而且会产生链转移, 造成聚合物分子质量低或生成交联物。若单体中乙炔含量过高, 则将会延长聚合反应的诱导期而增加反应所需时间。同时, 由于乙炔是活泼的链转移剂, 乙炔的存在将使 PVC 树脂的分子质量不均匀, 端基共轭双键和孤立不饱和键含量增加, 从而影响 PVC 树脂的热稳定性, 使其初期着色变差, 白度和抗老化性能降低。式(1)和式(2)分别表达了 1,1-二氯乙烷和乙炔存在时单体链增长反应的过程。因此为了保证 PVC 产品质量, 应充分重视 VCM 的精馏过程, 严格控制单体中的杂质含量。

收稿日期: 2016-05-19; 修回日期: 2016-10-14

基金项目: 国家“973”计划(2013CB733603)

作者简介: 李群生(1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为化工传质与分离; 李春江(1963-), 男, 高级工程师, 主要从事烧碱生产技术、氯乙烯聚合技术的开发与研究, 通讯联系人, 0993-2259853, 13999538917@163.com。



2 传统氯乙烯精馏系统的设计方案

2.1 工艺流程

如图 1 所示,传统氯乙烯精馏系统主要由低沸塔(TQ201)、高沸塔(TQ202)和相应的冷凝器、再沸器组成。低沸塔操作压力设置为 0.65 MPa,塔顶设有内回流式分凝器,利用自重进行回流,根据换热需要采用 5℃ 冷冻水降温冷凝。高沸塔 TQ202 塔顶馏出精制后的氯乙烯产品,塔底采出含氯乙烯、二氯乙烯及二氯乙烷等的高沸点混合物。高沸塔操作压力设置为 0.38 或 0.40 MPa。塔顶采用内回流式全凝器自重回流,5℃ 冷冻盐水降温冷却。

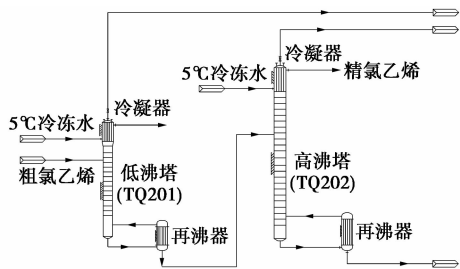


图 1 传统氯乙烯精馏工艺流程图

2.2 生产中存在的问题

(1) 回流量可控性差

TQ201 和 TQ202 塔顶蒸气经冷凝后利用液体势能直接回流到塔内,回流量仅可通过冷冻水用量进行控制,无法获得精确的回流比与回流量值,反馈调节往往会滞后。若塔内上升蒸气温度降低,则冷凝液中不凝杂质含量提升;若上升蒸气温度升高,则产品冷凝不完全,收率下降,给生产带来隐患。

(2) 生产能耗高

传统设计中 TQ201、TQ202 塔顶温度较低,两塔塔顶冷凝器均需采用 5℃ 的冷冻水进行降温冷却,这部分公用工程的冷量需通过冷冻机组制得,耗电量大,生产成本较高。

(3) 分离效率低

我国大多数投产厂家使用老式浮阀精馏塔设

备,时常出现堵塔现象,阻碍精馏过程的长稳运行。且由于老式精馏塔塔板效率较低,精制后 VCM 质量分数多为 99.9% 左右,用此聚合而成的 PVC 产品质量不高,结构不够致密,“鱼眼”数较多,与同类产品相比竞争力不强,严重影响了 PVC 产品的市场销量与价格。

(4) 高附加值釜液未合理回收

TQ202 塔釜物料为 1,1-二氯乙烷、二氯乙烯等高沸物杂质,每年排出量约为氯乙烯产量的 0.3% ~ 0.5%。传统工艺方案中多采用焚烧和低价出售的方法处理高沸物,既污染了环境,也造成了高附加值物料的浪费。

3 氯乙烯精馏系统的优化

3.1 低沸塔与高沸塔的节能改造与模拟优化

将 TQ201、TQ202 塔塔顶回流改为塔外强制回流,同时提高 TQ201、TQ202 塔的操作压力,使塔内精馏温度随之升高,塔顶蒸气可用 32℃ 循环水替代原来的 5℃ 冷冻水进行冷却,从而节省生产能耗。采用 Aspen Plus 对氯乙烯精馏系统的低沸塔、高沸塔进行加压模拟,并采用单参数分析和正交试验分析法进行工艺参数的优化,寻求满足生产要求且能耗最低的全局性最优组合。优化后的结果见表 1。

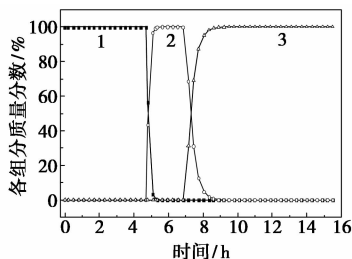
表 1 精馏工艺流程模拟优化结果

精馏塔	塔板数	操作压力/ MPa	进料 位置	回流比	馏出比	顶温/ ℃	釜温/ ℃
TQ201	68	1.00	9	3.6	0.07	51.7	64.4
TQ202	88	0.75	54	0.6	0.88	50.6	61.1

高、低沸塔经优化设计后不仅显著节约了生产能耗,且可得到质量分数为 99.999% 的氯乙烯单体,单体中乙炔等低沸物质量分数由 1×10^{-5} 降至 $0 \sim 1 \times 10^{-6}$,二氯乙烷等高沸物质量分数由 3×10^{-5} 降至 $0 \sim 3 \times 10^{-6}$,为生产高品质聚氯乙烯奠定了原料基础。

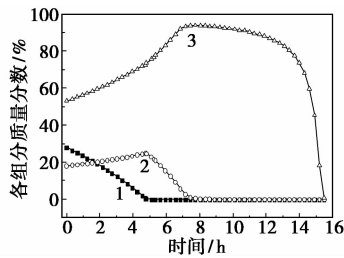
3.2 氯乙烯高沸物回收塔的设置与优化

增设精馏系统高沸物回收装置,主要包括间歇



1—氯乙烯;2—二氯乙烯;3—二氯乙烷

图 2 TQ203 塔顶组成随时间的变化曲线



1—氯乙烯;2—二氯乙烯;3—二氯乙烯

图3 TQ203塔釜组成随时间的变化曲线

式回收精馏塔、冷凝器、再沸器、原料槽、回流罐、二氯乙烯储罐、二氯乙烯储罐以及过渡储罐。通过 Aspen Plus 模拟优化,得到高沸物回收塔塔顶、塔釜采出氯乙烯、二氯乙烯以及二氯乙烷三者质量分数随时间的变化情况如图2和图3所示,由模拟结果可知,1个回收周期约为15.5h。

3.3 高效导向筛板在氯乙烯精馏系统中的应用

为避免生产过程中出现堵塔现象,改善分离效果,提高精馏系统的传质效率,新方案建议更换塔内件类型,采用新型的高效导向筛板^[6]。高效导向筛板结构如图4所示。

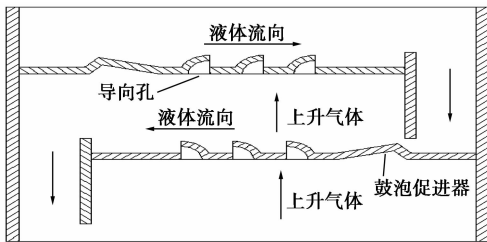
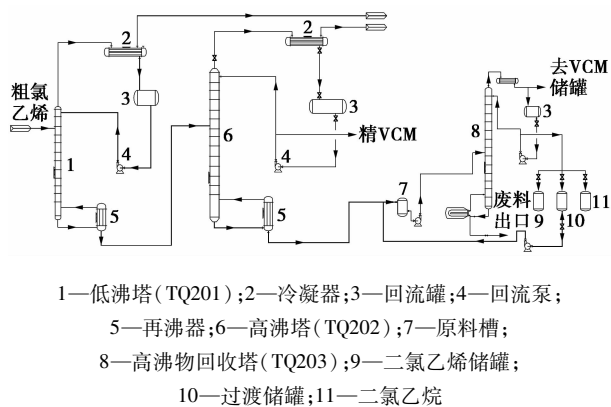


图4 高效导向筛板结构图

3.4 工艺流程

根据氯乙烯精馏系统以上改造思路,优化后的精馏系统如图5所示。



1—低沸塔(TQ201);2—冷凝器;3—回流罐;4—回流泵;
5—再沸器;6—高沸塔(TQ202);7—原料槽;
8—高沸物回收塔(TQ203);9—二氯乙烯储罐;
10—过渡储罐;11—二氯乙烷

图5 优化后VCM精馏工艺流程图

4 应用情况及效益分析

以年产40万t聚氯乙烯的VCM精馏系统为

例,在对工艺流程进行模拟计算与优化设计后,给企业带来的技术经济效益主要有以下3方面。

(1) 提高产品质量

产品中乙炔等低沸物质量分数由 1×10^{-5} 降至 $0 \sim 1 \times 10^{-6}$,二氯乙烯等高沸物质量分数由 3×10^{-5} 降至 $0 \sim 3 \times 10^{-6}$,单体氯乙烯质量分数由99.95%提高到99.999%(干基),产品质量更高,对生产高品质的聚氯乙烯树脂有直接影响。

(2) 节能增效

通过对高、低沸塔加压,公用工程介质由原来用5℃冷冻水改为32℃循环水,有效节省电耗。模拟优化后,低沸塔回流比由原来的5.0降为3.6,节约能耗28.0%;高沸塔回流比由原来的1.0降为0.6,节约能耗40.0%。电价按0.6元/kWh计,循环水的价格按0.4元/t计,低压蒸汽按120元/t计,高、低沸塔总共节约操作费用3472.1万元/a。

(3) 产品回收

优化设计流程可回收氯乙烯、二氯乙烯、二氯乙烷3种产品,以年产2500t高沸物计算,每次投料20t,共计125个操作周期,总计年回收高附加值产品2020.6t,年回收效益725.5万元。综合考虑高沸物回收的各项成本共141.52万元/a,其中包括年折旧费、蒸汽、冷却水、电消耗和人工成本。综合计算,该部分年经济效益为583.98万元。

5 结语

PVC生产中氯乙烯单体的精馏过程至为关键,本文中主要从3个方面对氯乙烯精馏系统进行优化设计,可有效解决目前PVC生产中单体精馏过程存在的技术问题,对于提高PVC树脂的产品质量、节约能源消耗、减少三废排放、提高企业经济效益具有非常显著的促进作用。

参考文献

- [1] 郭凡,章慧芳,李群生,等. PVC浆料中残留VCM的汽提新技术[J]. 现代化工,2015,35(9):128-130,132.
- [2] 李群生. 聚氯乙烯生产中高沸物的精馏回收[J]. 聚氯乙烯,2015,43(1):36-38,41.
- [3] 李玥,李群生,李春江,等. 氯乙烯精馏过程模拟优化与节能降耗的研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2015,42(5):19-23.
- [4] 邴涓林,黄志明. 聚氯乙烯工艺技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008:232,235.
- [5] 唐红军,吴彬. 单体质量对聚氯乙烯树脂产品的影响及控制措施[J]. 中国氯碱,2015,19(3):19-21.
- [6] 李群生,郭凡,张武龙,等. 高效导向筛板的研究开发及其工业应用[J]. 化学工业与工程,2015,32(5):1-7. ■