

# 醋酸丁酸纤维素淡酸分离装置的技术改造

施荣伟, 张绍军, 石建明, 马海洪

(天津大学石油化工技术开发中心, 天津 300072)

**摘要:**针对醋酸丁酸纤维素淡酸分离装置操作难以稳定,无法进行连续生产且达不到淡酸分离要求的问题,分析了问题产生的原因,并对原装置进行技术改造,增强了操作控制手段,增设了轻相液体分布器,将脱酯塔提馏段改为板式结构并使用耐腐蚀材料等。改造后,装置运行稳定,淡酸分离各项技术指标均达到设计要求。

**关键词:**醋酸丁酸纤维素;淡酸分离;溶剂萃取;技术改造

中图分类号:TQ352.9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)10-0062-02

## Technical modification of dilute acid separation unit of cellulose acetate-butylate

SHI Rong-wei, ZHANG Shao-jun, SHI Jian-ming, MA Hai-hong

(R&D Center for Petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Based on the problems including unsteady operation, discontinuous production of dilute acid separation unit of cellulose acetate-butylate, and its products unable to meet the requirements of separation, the unit was modified according to the analysis of the problems. The control measures of the operation were strengthened, a light phase liquid distributor was added, and the stripping section of the deesterification tower was used and the plate type which was used was made of acid-resistant materials. After modification, the operation is steady and all indexes of dilute acid separation can satisfy the requirements of separation.

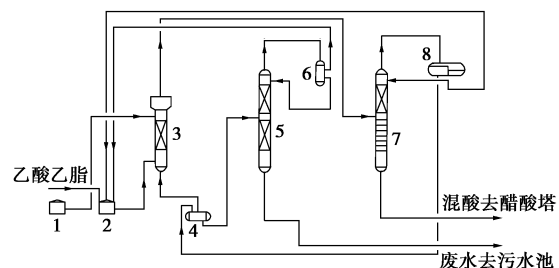
**Key words:** cellulose acetate-butylate; dilute acid separation; solvent extraction; technical modification

醋酸丁酸纤维素具有醋酸纤维素优良的耐紫外光、耐热性能,同时兼有丁酸纤维素优良的耐潮性和稳定性,并且具有高度的柔韧性、较大的溶解度及与其他树脂的混溶性,在涂料工业中具有很强的应用价值<sup>[1]</sup>。在醋酸丁酸纤维素生产过程中,会产生大量含有有机酸(丁酸、乙酸)的废水,废水若直接排掉既污染环境又浪费资源。处理、回收废水中有机酸的主要方法有气提法、吸附法、离子交换法、膜分离法、溶剂萃取法等<sup>[2]</sup>。其中溶剂萃取法不仅具有设备投资少、占地面积小、操作简单、能耗低等优点,而且能将主要污染物有效回收利用<sup>[3]</sup>。某厂醋酸丁酸纤维素装置2001年建成投产,生产能力1000 t/a,所生产的各种牌号的醋酸丁酸纤维素产品均达到了国外同类产品质量水平。但是该装置自建成开车以来,其淡酸分离装置就一直存在许多问题:淡酸分离效果差,无法按设计要求进行连续化生产,加工成本居高不下,工人劳动强度很大等。笔者所在课题组对醋酸丁酸纤维素淡酸分离装置进行了技术分析,通过热力学数据的检索、实验室研究、过程模拟和工艺设备核算等技术工作,提出了技术改造方案。装置

改造后运行稳定,淡酸分离各项指标均达到设计要求。

## 1 工艺流程

该分离装置采用乙酸乙酯为萃取剂,萃取剂作为分散相进入萃取塔下部,淡酸原料作为连续相进入萃取塔上部,2股物料在萃取塔内逆流接触,将水中的酸转移到乙酸乙酯中;萃余相从塔底部排出进入酯回收塔,气提回收废水中的乙酸乙酯和微量酸;萃取相从萃取塔上部排出进入脱酯塔,精馏回收乙酸乙酯,剩下的混酸(乙酸、丁酸)从塔底排出后进行分离提纯。改造后的工艺流程示意图如图1所示。



1—淡酸储罐;2—乙酸乙酯储罐;3—萃取塔;4—萃余相中间罐;  
5—酯回收塔;6—酯回收塔回流罐;7—脱酯塔;8—脱酯塔回流罐

图1 改造后淡酸分离装置工艺流程示意图

收稿日期:2006-06-08;修回日期:2006-08-11

作者简介:施荣伟(1981-),男,硕士生;马海洪(1963-),男,硕士,研究员,研究方向包括化工过程的分析及计算机模拟、化工过程新工艺研究与开发、化工新型分离技术研究,通讯联系人,022-27408894, srwtosail@yahoo.com.cn。

## 2 装置存在的问题及技术分析

### 2.1 工艺流程及自动控制系统

由于该装置控制参数超标,前后流程不能正常衔接,无法进行连续性生产,装置不能正常运行。从对装置现有情况的考察中发现该工艺及自动控制设计方面存在一些问题。首先,原萃取塔的4个液相流量(淡酸、萃取剂、萃取相和萃余相)和一个液位都仅有仪表显示值,没有任何控制手段和控制指标,那么此关键设备就完全处于“失控”状态,从而工艺参数经常波动,并且萃取塔的操作波动会对酯回收塔的稳定操作产生不良影响;其次,脱酯塔的酯、水分相过程是一个重要的单元操作,原脱酯塔回流罐为一立式罐,停留时间短,且罐中不设镇静区,进料对酯、水分相的扰动比较严重,从而影响了脱酯塔系统正常操作。

### 2.2 萃取塔

萃取塔萃取效果差,萃余相中酸含量过高,导致淡酸过程需要回收利用的醋酸、丁酸回收率比较低。通过对萃取塔的设计核算和技术分析,发现塔内液体分布器的设计不合理。原设计中没有设置轻相液体分布器,而是利用支撑栅板上面设置的2层筛网(筛孔直径为4 mm)来达到破碎分布液体的作用,而此结构不能完成分散相的分散与分布的双重任务,从而大大降低了两相的传质面积和传质效率,严重影响了液-液萃取的效果,从而导致淡酸填料萃取塔生产达不到设计指标。

### 2.3 脱酯塔

脱酯塔操作不正常,生产过程中塔顶酸含量和塔底酯含量很难得到有效控制。原脱酯塔采用了填

料塔形式,使用规整填料。通过对脱酯塔流体力学性能的计算表明,塔内气体负荷偏大,但仍在可操作范围之内,而提馏段的液体负荷超出了规整填料塔的设计范围,属超限设计,这会使填料分离效率明显变弱。对脱酯塔分离能力的计算表明,要满足工艺要求并保持较大的操作弹性,该塔需要提供30块以上的理论板数。即使不考虑大液相流量对塔分离性能的影响,该塔内填料的高度仍有欠缺。

## 3 改造方案

### 3.1 工艺系统及自动控制系统

改造方案对萃取塔原料淡酸、萃取剂2个流股增加了流量控制手段,另外增加了用萃余相的采出量自动控制萃取塔内两相界面的控制回路,以保证操作的连续、稳定运行。

在萃取塔和酯回收塔之间设萃余相中间罐,萃取塔底排出的萃余相先进入该罐储存,再用泵送入酯回收塔,该处增加一个定流量控制回路,以减少萃取塔操作波动对酯回收塔稳定操作的不良影响。

笔者重新设计了脱酯塔回流罐,改立式罐为卧式罐,加大了设备的容积,延长了停留时间,罐中设分相隔板,使回流罐中油、水两相严格分相,以保证回流成分的稳定。油相部分定流量回流,其他以油相液位控制采出返回萃取系统,维持回流罐的稳定操作;分出的水相返回萃余相中间罐,然后重新进酯回收塔处理,在酯回收塔中脱净其中的乙酸乙酯,以保证酯回收塔塔底排出的废水达标排放。

### 3.2 萃取塔

用分散支撑板更换原塔填料支撑结构,使分散

(下转第65页)

(上接第61页)

处理效果,同时兼氧、厌氧的分解作用良好,减轻了后续工序的处理压力,水解酸化过程的COD去除率约为50%。接触氧化的COD去除率可达85%以上,再经过生物炭池的处理,系统出水水质可稳定达到GB 8978—1996的一级排放标准。运行过程中各工序的处理效果见表4。

表4 运行过程中各个工序的处理效果

项目	COD <sub>Cr</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	COD去除率/%
味精废水	39479~46953	
混合废水	1906~2755	
水解酸化池出水	547~1057	52.1
接触氧化池出水	82~140	85.6
生物炭池出水	32~56	62

### 4.3 运行效果

调试验收工作完成后,在进水水质有一定波动的情况下(COD为1 800~3 000 mg/L)系统仍能保持稳定运行。处理出水中的COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、SS、氨氮等参数均能符合污水综合排放标准。

### 4.4 经济指标

该混合废水处理工程的投资约52万元,设计污水处理量为300 m<sup>3</sup>/h,固定资产投资费用约为1 730元/m<sup>3</sup>,工程的占地面积约为150 m<sup>2</sup>。工程总装机功率约为16 kW,运行功率7.5 kW,电费以0.5元/kWh计,物化法的药剂投加量约为0.30元/m<sup>3</sup>。因此,该工程的运行成本计算约为0.60~0.80元/m<sup>3</sup>(不含设备折旧费)。■

拜耳医药保健有限公司在北京的医药生产线是1997年11月建成并开始运行的,拥有约1500名员工,具有生产及销售一系列产品的能力,如心血管疾病方面的药物和治疗糖尿病的药物。另外一个生产企业是1997年在四川省成都市开始运营的拜耳(四川)动物保健有限公司,主要负责生产动物保健品、食品添加剂和环境科学产品。

拜耳公司在中国农作物保护市场上的地位不断巩固和壮大。目前中国生产和使用的大约1/3的植保产品都源于拜耳作物科学发明的有效成分。2000年公司成立拜耳杭州作物科学有限公司——一家现代化的农药生产企业,主要生产高效、低毒的广谱型杀虫剂——锐劲特(通用名:氟虫腈)和对其他大量农作物保护产品进行配制和包装。

拜耳材料科技于1996年底在北京建立了拜耳光塑板材有限责任公司,该公司为合资企业,生产和销售聚碳酸酯类板材和其他用于中国的建筑行业的产品。1999年3月,拜耳科技在南京的合资企业金陵拜耳聚氨酯有限公司的多无醇制剂工厂的生产线开始正式运营。

拜耳(上海)聚氨酯有限公司是于2003年1月成立的,负责实施世界级甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)生产设施的规划和建设。

2003年11月,拜耳技术工程服务(上海)有限公司成立,为在中国运营的子集团提供工序规划、工程建设及工厂优化等技术支持,同时也能够为亚洲的外部客户提供上述服务。

2005年底在上海成立的机械制造企业亨内基-丸加聚氨酯机械技术(上海)有限公司(Hennecke-Maruka)充实了拜耳在中国的聚合物生产部门。作为向各个行业供应一流聚氨酯(PU)设备的厂商,该公司推出多种技术服务,包括客户培训、产品组装以及部分维护和制造业务。

2005年8月,拜耳材料科技贸易(上海)有限公司成立,总部设在上海的这家贸易公司使拜耳材料科技的产品可以在中国市场直接销售。

哈·西·斯达克特殊材料(H. C. Starck)有限公司是最近加盟拜耳法律实体的企业。该公司于2006年5月在上海附近的太仓成立,生产钨、钼及其合金等金属零件,适用于X-射线和CT机等医疗器械,以及电力半导体工业。

2001年,拜耳在上海化学工业园区内的一体化基地内开工兴建世界级的生产设施,用于生产聚合物原材料。2003年4月,一条11.5万t/a聚异氰酸酯(PIC)生产线在该基地建成投产,该项目为涂料业提供基础改性异氰酸酯(BMI)产品,由拜耳涂料系统上海有限公司运营;2005年6月,拜耳聚合物(上海)有限公司的聚碳酸酯复合材料设备在该基地投入使用;2006年9月5日,初始能力为10万t/a的聚碳酸酯生产线竣工(2007年底将扩产为20万t/a),同时该生产基地的首个聚氨生产设备——8万t/a MDI分离器,以及生产涂料设备的扩建项目之一的3万t/a六亚甲基二异氰酸酯(HDI)生产线实现机械竣工。

(上接第63页)

支撑板同时具有支撑填料和分布液体的双重作用,同时把轻相进料管改成排管式,避免轻相进料时搅动分散支撑板下的轻液池,使分散相得到良好的分散,并使液滴群在塔截面上均匀分布,提高萃取效率。

### 3.3 脱酯塔

脱酯塔提馏段改为板式塔结构,采用30块塔板,塔盘和塔体材料采用316L不锈钢<sup>[4]</sup>,以提高设备耐腐蚀性,保证装置的长周期正常运行;精馏段依旧使用原塔塔体,采用规整填料,尽量减少改造投资,适当降低填料高度。

## 4 改造效果

改造后,该装置运行稳定,各项指标均达到设计要求,主要指标见表1。

表1 改造前后主要技术指标对比 %

	设计要求	改造前	改造后
有机酸回收率	≥95.00	<85.00	97.50
萃余相酸质量分数	≤0.50	≥1.50	0.33
酯回收塔底废水中酯质量分数	≤0.10	≥0.50	0.08
脱酯塔塔顶酸质量分数	≤0.20	≥0.50	0.11
脱酯塔塔底酯质量分数	≤0.20	≥0.40	0.09

### 参考文献

- [1] 陈士杰. 涂料工艺: 第一分册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 817-822.
- [2] 乌锡康. 有机化工废水治理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 117-134.
- [3] 戴猷元, 张瑾. 有机废水萃取处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 79-80.
- [4] 王非, 林英. 化工设备用钢[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 371-377. ■