

## 工艺与设备

## 环氧氯丙烷皂化工序节能研究

毕荣山 谭心舜 杨霞 岳金彩 郑世清

(青岛科技大学计算机与化工研究所, 山东 青岛 266042)

**摘要:**介绍了氯丙烯法生产环氧氯丙烷的反应原理及工艺流程,并对环氧氯丙烷皂化工序的流程进行了分析,提出了通过皂化塔负压操作,同时回收塔底废水余热来达到节能目的的改造策略。将此策略用于某公司 3.2 万 t/a 的环氧氯丙烷装置,改造后可节省新鲜蒸汽 2.4 万 t/a,增效 156 万元/a。

**关键词:**环氧氯丙烷;皂化工序;节能

中图分类号:TQ222.24

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)09-0046-03

## Study on energy saving in epoxy chloropropane saponification

BI Rong-shan, TAN Xin-shun, YANG Xia, YUE Jin-cai, ZHENG Shi-qing

(Research Center for Computer and Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** The reaction mechanism and the process of epoxy chloropropane production by the chlorallylene method were introduced, and the process of epoxy chloropropane saponification was analyzed. Two methods like this: ① the column operates under a vacuum pressure, and ② reusing the heat energy from the waste water, were proposed for energy saving. The modified process is applied to the epoxy chloropropane unit of some company with its capacity of 32 kt/a, which saved 24 kt/a of fresh steam, and increased the benefits by 1.56 million yuan per year.

**Key words:** epoxy chloropropane; saponification; energy saving

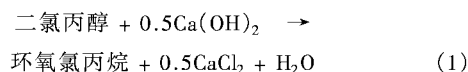
环氧氯丙烷(ECH)是一种具有广泛用途的基本化工原料,它是合成甘油的中间体,也是合成环氧树脂、氯醇橡胶的主要原料,可用于制造玻璃钢、胶粘剂、阳离子交换树脂、电绝缘制品,也可用于溶剂、增塑剂、稳定剂、表面活性剂和医药等行业,还可用于制造各种具有特殊功能的合成树脂。美国、西欧和日本是世界上生产环氧氯丙烷的主要国家和地区<sup>[1]</sup>。齐鲁公司氯碱厂环氧氯丙烷-合成甘油装置是1978年由日本引进的成套设备,其生产工艺具有20世纪70年代的水平。但随着科学技术的进步和人们对能耗要求的越来越高,通过对原工艺进行分析,可以发现其能量利用不尽合理<sup>[2]</sup>。特别是在皂化工序,蒸汽耗量为15 t/h,每吨环氧氯丙烷蒸汽消耗量达3.6 t,远高于国外同规模装置的蒸汽耗量。为提高产品竞争力,降低能耗,对现有流程进行了分析,通过对工艺操作条件进行优化,只需对少量辅助设备改造,即可达到节能降耗和提高产品质量的目的。

## 1 原工艺流程简述

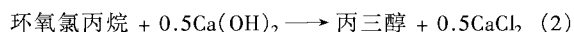
## 1.1 反应原理

采用氯丙烯法生产环氧氯丙烷,其主要反应包括丙烯高温氯化制备氯丙烯、氯丙烯合成二氯丙醇(DCH)、二氯丙醇皂化生成环氧氯丙烷。皂化工序主要涉及到二氯丙醇皂化生成环氧氯丙烷的反应,其反应方程式如下:

主反应:



副反应:

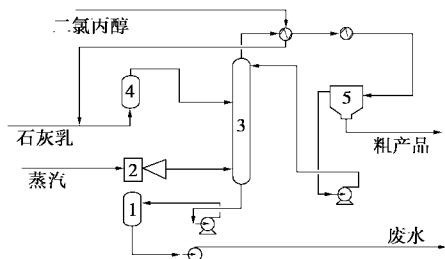


二氯丙醇有2种异构体,均可以通过脱氯化氢的皂化反应转化为环氧氯丙烷。工业生产上常采用石灰乳作催化剂,控制合适的停留时间,可以防止环氧氯丙烷在碱性水质中水解成副产品丙三醇。生产中大多采用反应精馏塔进行操作,在其底部通入蒸

汽,将生成的环氧氯丙烷迅速从反应介质中吹出,以提高反应收率。

## 1.2 工艺流程概述

环氧氯丙烷皂化工序的流程见图1。



1—蒸发器;2—喷射器;3—皂化塔;4—预混合器;5—塔顶收槽

图1 改造前的工艺流程

二氯丙醇与盐酸的水溶液经预热达到70℃后送入预混合器,质量分数为20%的石灰乳以一定的流量送入预混合器中,在预混合器内完成石灰乳与二氯丙醇溶液的混合,混合液连续向皂化塔供料,并在皂化塔内完成环氧氯丙烷的生成反应。生成的环氧氯丙烷从皂化塔的塔顶蒸出,经冷凝至约40℃进入塔顶收槽。在此槽中分离水层和油层,上部分的水层经水位控制后返回到皂化塔,下部含粗环氧氯丙烷质量分数为85%的油层送入精制工序的粗ECH储槽中。

为抑制甘油的产生,必须用蒸汽从皂化塔塔顶将ECH快速蒸出。将蒸汽流量调节至DCH水溶液与石灰乳的合计流量的0.12倍后,再供给塔底。皂化塔下部废水从塔底通过液位调节送入蒸发器中并回收蒸汽,约111℃的废液被冷却到约94℃后,通过蒸发器的液面调节将废液送往废水预处理单元。蒸发器在68 kPa(绝压)负压下进行操作。用喷射器进行负压回收蒸汽(6 t/h),喷射器用10 t/h、591 kPa(表压)的蒸汽进行驱动。皂化塔的蒸汽供给量是喷射器出口的蒸汽(16 t/h)和以旁路供给的蒸汽(5 t/h)的合计流量,因此需用的591 kPa(表压)新鲜蒸汽量约为15 t/h。因为从皂化塔出来的废水中回收的6 t/h的蒸汽中,对活性污泥处理时的有害有机物和臭气物质也同时被吸收,所以废水预处理也比较容易进行<sup>[3]</sup>。

## 2 原工艺流程分析及改造策略

### 2.1 原流程分析

皂化工序过程中的能量消耗主要是皂化塔消耗的新鲜蒸汽,皂化过程中蒸汽主要用于反应溶液的

升温 and 反应产物的气化分离,因此皂化过程能量集成的方向是在保证反应收率的前提下使反应溶液温度降低、塔顶蒸汽量减少及该2股物流携带能量的回收利用。从图1可以看出,原流程已在一定程度上考虑了能量回收,即塔底废液的负压闪蒸回收蒸汽和塔顶蒸汽与反应进料的热量交换,因此考虑使皂化塔负压操作,以减少皂化塔所消耗的能量,并同时回收塔顶和塔底2股物流的能量,以达到节能的目的<sup>[4]</sup>。

### 2.2 改造策略

在尽量少地增加或改动原设备的前提下,为了达到节能降耗的目的,综合考虑各方面的因素,笔者提出以下集成改造方案:

(1)皂化塔负压操作。负压操作可使塔内操作温度降低,进而对皂化过程产生以下影响:①降低废水排放温度,从而节省液体升温所需要的蒸汽用量。塔釜温度每降低3℃,可节约蒸汽1 t/h。②降低皂化分离温度,可使反应产物环氧氯丙烷与反应物二氯丙醇的相对挥发度提高,从而可使反应产物与反应物尽快分离,减少副反应,提高反应收率。皂化塔温降低将使反应速度变慢,为达到足够的转化率,可通过增加塔内持液量、提高进塔转化率来达到。③降低操作塔压力,可使塔内气速增加,减少反应产物(主要在气相中)在塔中的停留时间,从而减少副反应,提高反应收率。④强化气液传质速率,去除皂化反应瓶颈。⑤达到同样传质效率可使用较少的塔内蒸汽用量,从而达到节省蒸汽的目的。⑥塔内蒸汽量少,相应的回流液相(水相)流量也将减少,从而使产物循环量减少,减少发生副反应的机会<sup>[5]</sup>。

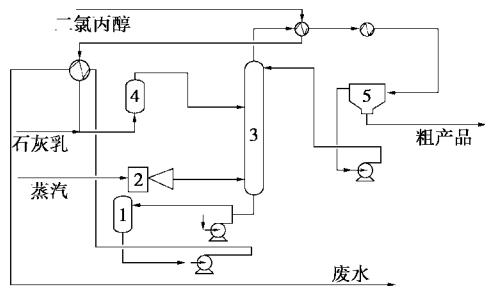
(2)回收系统余热。系统的能量出口为塔底废液所携带的显热及塔顶蒸汽所携带的热能,在原工艺中,塔顶蒸汽已通过进料换热回收了大部分可利用的能量,塔底废液则通过负压闪蒸回收部分显热而转换为进塔蒸汽。但是,原工艺中废水温度仍高达94℃,有大量的余热可供利用。在改造工艺中,使其与进料液体换热,可以达到3个目的:提高进料温度,节省蒸汽用量;弥补由于降压操作使塔顶蒸汽量减少而引起的可回收热量的减少;降低排出废水的温度,节省后续废水处理工序的能量消耗。

### 2.3 改造后的工艺流程

改造后的工艺流程见图2。

与原工艺比较,新工艺采用了皂化塔负压操作、回收塔底废水余热等过程集成技术。由于采用负压操作,塔顶温度由100℃降为86℃,使其与进料换热

温差减小,换热推动力变小,从而使塔顶蒸汽可利用的有效能量减少,因此通过采用回收塔底废水的热量来弥补。由此可以看出,皂化塔负压改造与塔底废水余热回收必须同时进行,才能达到较好的节能降耗目的。



1—蒸发器;2—喷射器;3—皂化塔;4—预混合器;5—塔顶收槽

图 2 改造后的工艺流程

### 3 改造效果及经济评价

#### 3.1 改造效果

皂化塔改为负压操作,塔内气液负荷发生变化,需进行塔径的水力学核算和填料及筛板核算;由于塔内温度发生变化,需进行反应动力学计算及塔内持液量核算。由于真空下操作使得停留时间缩短,经计算需要在原塔的基础上再增加 4 块塔板,把溢流堰高度增加到 80 mm,并把板间距由原来的 450 ~ 500 mm 增加到 500 ~ 550 mm。改造前后皂化塔的主要操作参数比较见表 1。

表 1 改造前后皂化塔参数比较

项目	改造前	改造后
塔顶压力/kPa	105	49
塔底压力/kPa	125	98
塔顶温度/℃	100.0	86.0
塔底温度/℃	111.0	100.0
塔顶蒸汽量/kg·h <sup>-1</sup>	14680	14200
塔底蒸汽量/kg·h <sup>-1</sup>	21030	17300
上部塔径/mm	2000	2000
下部塔径/mm	3500	3500
填料高度/mm	4500	4500
塔板数	27	31
溢流堰高/mm	50	80
板间距/mm	450 ~ 500	500 ~ 550

由于采用皂化塔负压操作、回收塔底废水余热

等过程集成技术,可使新鲜蒸汽用量由 15 t/h 降至 12 t/h,此时皂化塔的 DCH 转化率和塔顶 ECH 收率基本不变。改造前后流程的能量衡算比较见表 2。

表 2 改造前后流程能量比较

	改造前	改造后
进料预热器热量/10 <sup>6</sup> kJ·h <sup>-1</sup>	18.727	11.490
塔顶过热器热量/10 <sup>6</sup> kJ·h <sup>-1</sup>	7.435	14.271
废水余热回收热量/10 <sup>6</sup> kJ·h <sup>-1</sup>	—	9.240
新鲜蒸汽用量/t·h <sup>-1</sup>	15	12

#### 3.2 经济评价

改造工艺实施后,可使皂化工序蒸汽用量由 15 t/h 降低到 12 t/h,每吨产品的蒸汽消耗量由 4.7 t 降低到 4.0 t。按每年的生产时间为 8 000 h 计算,可年增经济效益 156 万元(按蒸汽 65 元/t 计算)。

改造后的流程尽量利用原流程的设备,通过模拟计算,与原流程相比,新的流程只需对皂化塔增加 4 块塔板、1 台新的回收废水余热的换热器和 1 套真空装置便可达到以上效果。经计算,工程改造费用共需要 365.74 万元,按改造后年增效益 156 万元计算,则 2.35 年即可收回投资。

### 4 结论

(1)对环氧氯丙烷皂化工序的原流程进行了分析,提出了皂化塔负压操作和回收塔底废水余热的节能改造方案。

(2)在尽量少增加和改动设备的前提下提出了新的节能方案,与原流程相比,新的流程只需对原皂化塔增加 4 块塔板、1 台新的回收废水余热的换热器和 1 套真空装置,最大限度地利用了原有的设备。

(3)通过模拟计算表明,改造后流程与原流程相比,新鲜蒸汽用量由 15 t/h 降低到 12 t/h,可年增经济效益 156 万元。改造投资 365.74 万元,则 2.35 年的时间即可收回投资。

#### 参考文献

- [1] 姚平经. 全过程系统能量优化综合[M]. 大连:大连理工大学出版社,1995.6-16.
- [2] 吴俊生,邵惠鹤. 精馏设计、操作和控制[M]. 北京:中国石化出版社,1995.72-102.
- [3] 杨友麒.[J]. 现代化工,1994,14(5):9-15.
- [4] 张爱华,袁令.[J]. 石油化工技术经济,2003,19(3):38-41.
- [5] 郑平友.[J]. 氯碱工业,2002,(1):33-36. ■