

环氧乙烷精制塔在高负荷下的操作和优化

张秀泉 (吉林石化乙二醇厂乙二醇车间, 吉林 吉林 132001)

摘要: 现如今, 我国的经济在迅猛发展, 社会在不断进步, 环氧乙烷 (EO) 在乙烯工业衍生物占据重要的地位, 其生产装置逐渐扩大化。环氧乙烷精制塔是乙二醇 / 环氧乙烷装置核心单元操作设备, 对进料混合物进行分离、提纯以获取 EO 优级品。通过对精制塔塔内件改造以达到负荷进一步提升, 满足市场需求, 增大经济效益。根据实际生产情况对精制塔在高负荷下运行存在的问题进行分析, 优化工艺参数来实现 EO 精制塔在高负荷下平稳安全运行。

关键词: 环氧乙烷精制塔; 高负荷; 操作; 优化

0 引言

环氧乙烷 (EO) 是乙烯工业衍生物中仅次于聚乙烯和聚氯乙烯的有机化工原料, 主要用于生产乙二醇 (EG)。目前应用于生产 EG 用途的 EO 占其总消费的 70% 左右。EO 的其他主要用途包括生产 AEO 表面活性剂、乙醇胺、聚乙二醇及乙二醇醚等化学品。这些衍生物既可作为化工原料, 进一步衍生出其他精细化工产品, 又可作为产品直接应用。

1 乙二醇装置相关工艺流程简介

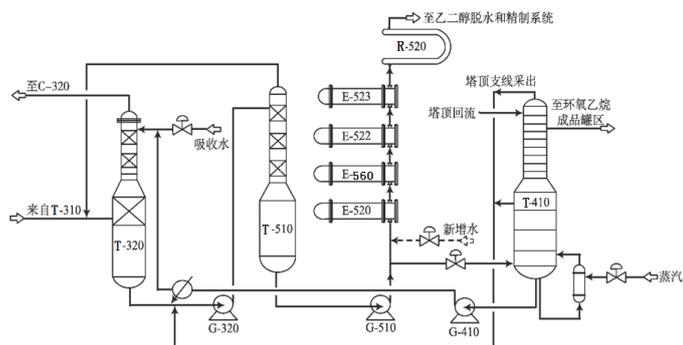


图 1 乙二醇装置相关工艺流程示意

来自环氧乙烷解吸塔 (T-310) 塔顶的气体 and 来自乙二醇原料解吸塔 (T-510) 塔顶的气体在环氧乙烷再吸收塔 (T-320) 中被循环水吸收, 不凝气体由塔顶排至尾气压缩机 (C-320) 返回循环气系统; 被吸收的环氧乙烷与水按一定配比混合后经 T-320 釜液泵 (G-320) 进入 T-510; 环氧乙烷溶液在 T-510 中脱除二氧化碳后, 其塔顶气体返回 T-320, T-510 塔底液则经 T-510 釜液泵 (G-510) 被分成了两部分: 一部分被送至环氧乙烷精制塔 (T-410), 该塔共有 96 块塔板, 塔釜用 1.5MPa 蒸汽加热, T-410 塔釜液经 T-410 釜液泵 (G-410) 并冷却后被送回 T-320 作为补充吸收水; 从 T-410 的第 86 块塔板采出高纯度环氧乙烷产品, 被冷却至 -5°C 后送至环氧乙烷成品罐区; 将 T-410 中部和塔顶的采出液返回 T-510 中, 以脱除系统中的乙醛和甲醛。另一部分经反应原料预热器 (E-520、E-560、E-522、E-523)

升温后送至乙二醇水合反应器 (R-520)。在反应器中环氧乙烷与水反应生成乙二醇水溶液, 乙二醇水溶液进入乙二醇脱水和精制系统得到一乙二醇、二乙二醇及三乙二醇产品。

如图 1。

2 环氧乙烷精制塔在高负荷下的操作和优化

2.1 控制进料浓度及进料温度

高负荷下 T-410 进料 EO 浓度从 8.9% 提高至目前的 10.5%, 在进料量一定下, 提高产量的同时, 也能节能降耗。在生产中需密切进料密度数值大小, 及时调整, 同时保持整塔物料平衡, 这是操作平稳的必须条件。进料温度的改变, 产品质量会有较大的变化。进料温度高, 将减少塔釜再沸器的热负荷, 提高塔顶冷凝器的冷负荷。当进料温度变化的幅度过大时, 将会影响全塔的温度, 打破塔内汽液平衡, 使分离效果变差, 导致产品不合格, 因此应严格控制进料温度, 将进料温度严格控制在 $88\sim 90^{\circ}\text{C}$ 之间, 生产中为了减少能耗, 尽可能接近 90°C 。

2.2 塔釜液腐蚀性介质分析

对该环氧乙烷精制塔塔釜液取样进行分析, 结果 (质量浓度) 为: 2.948mg/L 硫酸盐, 1.904mg/L 氯化物, $< 0.1\text{mg/L}$ 钠离子, $< 0.02\text{mg/L}$ 硫化物 (S_2^{2-}), pH 值为 6.1。可见该环氧乙烷精制塔中主要的腐蚀性介质为硫化物、氯离子、甲酸、乙酸以及溶解氧等。

分析认为, 硫化物可能是生产乙烯的原料油中带来的; 氯离子可能是二氧化碳脱除系统中加入的无机盐带来的杂质以及二氯乙烷中带来的; 系统在氧化反应过程中有甲酸等酸性物质生成, 在二氧化碳脱除系统中部分二氧化碳溶于水生成碳酸; 溶解氧是生产乙二醇的原料之一。尽管检测结果显示上述物质含量不高, 但是随着设备长时间的运行, 这些物质很容易在设备的薄弱点处聚集, 使局部腐蚀介质的浓度达到发生应力腐蚀的临界浓度。

2.3 R-520 水比值控制的优化改造

根据乙二醇水合反应机理, 水比值低时会导致副反

应增多, 而由于副反应的放热量比主反应多, 所以导致水合反应器的出口温度升高。同理, 水比值高时会造成水合反应器出口温度下降。因此, 水合反应器的出口温度可有效地反映出水比值的高低, 根据实际操作经验, 当温度为 164℃ 时, 水比值为最佳。

目前装置对 R-520 水比值的控制主要采用的方法是: 根据 R-520 的出口温度, 通过调整 T-320 的吸收水流量 (FIC-312) 阀的开度来控制吸收水量, 水合反应器的出口温度高于 165℃ 时, 开大 FIC-312 阀以增加吸收水量, 提高水比值; 出口温度低于 163℃ 时, 关小 FIC-312 阀以减少吸收水量, 降低水比值。因此, 装置拟进行的设计改造方案为: 在新增加水源的管线上设置 1 个配水调节阀, 调整该阀以控制 F 配, 从而使 R-520 的出口温度保持在 164℃ 左右, 实现对水比值的控制。由于拟增设的配水调节阀的位置在工艺流程上距离 R-520 更近, 所以水比值的调整更及时, 有利于优化乙二醇水合系统的操作。同时, 对 T-320、T-510 及其他相关系统的影响较小, 更有利于装置的稳定生产。

2.4 三废处理

EO 废气处理系统, 包括依次设置的鼓泡式吸收塔、碱性吸收塔、酸性吸收塔以及活性炭吸附塔; 鼓泡式吸收塔底端的输入端连通有 EO 废气管, 鼓泡式吸收塔顶端的输出端与碱性吸收塔底端的输入端通过第一连接管连通; 碱性吸收塔顶端的输出端与酸性吸收塔底端的输入端通过第二连接管连通; 酸性吸收塔顶端的输出端与活性炭吸附塔底端的输入端通过第三连接管连通。通过四级处理吸收废气中的 EO 以及三乙胺, 有效降低废气中的污染物含量, 处理后的 EO 含量低于国家排放标准, 降低空气污染; 填料增大了废气经过吸收塔的阻力, 延长废气在塔内的停留时间, 促进 EO 与水的反应, 提高 EO 的去除率。

如图 2。



图 2 三废处理

2.5 控制回流温度

回流温度增高, 使冷凝器热负荷增大, 如仍不调节

冷却剂循环水的量, 塔顶温度会升高, 塔的汽液平衡被破坏, 塔顶产品重组分增高; 回流温度的降低, 会使塔顶温度降低, 轻组分增加, 塔顶产品质量提高, 但过低的回流温度会加重再沸器的负荷, 所以要合理考虑, 控制回流温度在 33~45℃ 之间。塔顶冷却器 E-411, 冷凝量较大, 同时昼夜温差比较大, 应及时调整工艺参数, 控制回流温度。

如图 3。



图 3 控制回流温度

3 结语

①环氧乙烷精制塔由于在焊接过程中在敏化温度范围内停留时间较长, 受到敏化影响, 晶界上析出碳化物致使晶界附近贫铬从而造成了晶界弱化, 加之在塔内偏酸性介质 (氯离子和硫离子) 环境中较大的残余应力作用下长期服役, 因此发生了沿晶型的应力腐蚀开裂;

②为了预防环氧乙烷精制塔的应力腐蚀开裂, 可从以下方面入手: 采用超低碳的 316L 钢甚至是双相钢; 从源头上杜绝腐蚀性介质, 即控制氯离子、硫离子和溶解氧的含量, 降低酸值等, 但在目前的工艺条件下, 该措施实现起来难度较大; 在焊接过程中控制好焊接工艺, 减少敏化程度, 并尽可能降低焊接残余应力和装配应力。

参考文献:

- [1] 孙欣欣等. 银催化剂的制备方法、银催化剂以及生产环氧乙烷的方法: 中国, CN105618046B[P].2018-10-16.
- [2] 任冬梅等. 氧化铝载体及其制备方法、乙烯环氧化反应应用银催化剂及乙烯环氧化制备环氧乙烷的方法: 中国, CN108283943A[P].2018-07-17.
- [3] 吴同旭等. 以多肽为三维导向剂的乙烯氧化制环氧乙烷高效银催化剂的制备方法: 中国, CN108160075A[P].2018-06-15.
- [4] 张英等. 用于基于银的环氧乙烷催化剂的改性载体: 中国, CN104981430B[P].2018-02-06.