

2-丙基庚醇装置羰基合成

反应异常工况分析及应对措施研究

王 庚 蒋志魁 孙乙淋 (国能包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 目前国内已经投产或在建的 2-PH 生产装置, 采用的是低压羰基合成技术。羰基合成反应是以铑和配体催化剂体系的反应技术, 以碳四 (有效组分丁烯-1 和丁烯-2) 和合成气为原料进行羰基化反应生产中间产品戊醛, 羰基合成反应极易出现一些异常反应工况, 导致装置波动或停工。

关键词: 2-丙基庚醇; 羰基合成; 飞温; 配体; 分解

1 羰基合成反应系统简介

现有的 2-PH 生产装置羰基合成反应系统多采用 3 釜或 2 釜串联工艺, 原料混合碳四和合成气从反应器底部经过环形分配器后进入反应器内, 反应釜配置有搅拌器, 以增加混合反应效果, 反应釜顶部维持一定的驰放气排放, 保证气液接触, 铑催化剂和配体催化剂经过蒸发系统回收并经萃取塔洗涤后返回反应釜循环使用。

混合碳四中的有效组分丁烯-1 和丁烯-2 在铑催化剂的作用下和合成气中的 H_2 和 CO 反应生成中间产品戊醛, 伴随的副反应有少量的丁烯-2 和 H_2 、CO 反应生成 2-甲基丁醛, 异丁烯和 H_2 、CO 生成 3-甲基丁醛, 以及少量的丁烯-1 加氢生产丁烷。

正常生产时, 羰基合成反应器配置有气相色谱和红外色谱, 用于监控和调整羰基合成反应器内的组分情况, 维持原料合成气进料中 H_2/CO 的摩尔比在 1:1 左右, 通常第一羰基合成反应器的反应转化率约在总反应的 50% 左右, 其放热量也最大, 需要采用外循环冷却器的方式进行撤热, 第二和第三羰基合成反应器的反应放热量较少, 可采用外循环冷却器或者反应器内增加冷却盘管的方式进行撤热。

从第三反应器出来的混合物经过蒸发系统和催化剂洗涤系统实现了催化剂的回收, 中间产物戊醛和未反应的碳四在蒸发器顶部采出, 经由碳四分离系统分离后得到中间产品戊醛, 部分循环戊醛携带着催化剂由蒸发器底部回收并经萃取塔洗涤后返回第一反应器。

2 异常工况分析及应对措施

生产过程中, 常见的羰基合成异常工况主要有两种, 分别为羰基合成反应的飞温和羰基合成配体催化剂的异常消耗过快, 无论哪种异常情况的发生, 均会对铑催化剂体系造成一定的伤害, 所以在生产过程中要尽量避免羰基合成反应飞温和羰基合成配体消耗异常过快。下面就上述两种异常工况发生时的现象及危害、原因及应对措施进行具体分析。

2.1 羰基合成反应飞温

2.1.1 现象及危害

羰基合成反应的飞温通常发生在第一反应器内, 当

反应出现飞温时, 反应温度迅速升高至正常控制温度的 $2^\circ C$ 以上, 冷却水控制阀门开度持续开大至 100%, 伴随着反应温度的升高, 羰基化反应和加氢反应速率增加, 导致合成气异常消耗, 大量消耗反应器内的合成气, 反应器压力降低, 大量的消耗合成气也会导致二反、三反供气不足, 导致三台反应器的压力均降低。飞温后, 因反应器内的氢气大量消耗, 导致反应器在线色谱中的 H_2 浓度降低, CO 含量升高, 丁烷含量升高。羰基合成各反应器的压力下降, 会导致各反应器搅拌器密封油与反应器内压差升高, 影响搅拌器的稳定运行, 当反应器出现飞温导致该压差长时间偏高时, 需尽快提高反应器压力或降低密封油压力以减少压差, 必要时需停止搅拌器的运行以降低密封损坏的风险。羰基合成反应的异常飞温会导致配体催化剂的迅速消耗, 同时会导致副反应的增加, 导致反应器内重组分和烷烃的增加。

2.1.2 原因分析及应对措施

导致反应飞温的原因有很多, 根据导致飞温原因的主次, 依次分别有合成气 H_2/CO 异常升高、冷却效果减弱, 混合碳四组分累计等, 针对导致飞温的原因不同, 要采取不同的应对措施, 以便尽快恢复生产, 减少飞温的危害。

2.1.2.1 合成气 H_2/CO 比异常升高

合成气 H_2/CO 比异常升高是正常生产时经常性导致反应飞温的原因, 正常生产时, 合成气中的 H_2/CO 控制在 0.98~1.02 之间, 以保证羰基化反应的稳定运行, 合成气中 H_2/CO 异常升高, 会导致羰基合成反应器内的 H_2 分压迅速升高, H_2 分压的升高会加速烯烃羰基化反应和烯烃加氢反应, 导致反应器温度迅速升高。通常情况下, H_2/CO 比超过 1.05 时, 反应温度将出现明显升高趋势。在出现因 H_2/CO 异常升高导致反应飞温时, 要及时判断 H_2/CO 异常升高的原因, 迅速降低 H_2/CO 至 0.95 以下, 通过提高反应器的 CO 分压来抑制反应, 如飞温情况没有好转, 则需降低混合碳四进料至 50% 负荷以下至停止进料, 以减少反应放热。

2.1.2.2 冷却效果减弱

冷却系统的冷却效果减弱也是导致反应飞温的常见

原因之一,羰基合成配体催化剂分解生成一种盐类物质,在反应器及其循环系统中逐渐的沉淀累积,尤其在换热器的管束内及泵入口的过滤器上极易结晶沉淀析出,一部分盐类物质会通过水解后带入萃取塔系统经洗涤后排出。在换热器管束内析出的结晶盐会严重影响换热器的换热效果,导致冷却效果减弱,在泵入口过滤器析出的结晶盐会逐渐的堵塞过滤器,影响循环量从而导致冷却效果减弱。盐类在反应器系统内析出说明反应溶液中的含水偏低,导致配体分解生成的盐类无法充分的水解,应及时向反应器内补水,优先通过换热器前的补水线向循环回路中补充脱盐水,以便对换热器管束进行冲洗,冲洗水量控制在 100~150kg/h 之间,维持冲洗 2h 左右,换热效果将明显改善。向反应器内补水对减轻循环泵入口过滤器堵塞的情况也有一定的效果,但不能通过长时间补脱盐水来彻底消除过滤器的堵塞,在补充脱盐水没有明显效果时,考虑切换循环泵,对泵入口过滤器进行拆清,以提高循环量,从而恢复撤热效果。

2.2 羰基合成配体异常分解过快

2.2.1 现象及危害

羰基合成配体异常分解过快在羰基合成反应器内和蒸发系统内均有可能发生,当羰基合成配体催化剂消耗过快时,萃取塔底部的 pH 在线分析仪的 pH 值会持续下降至 6.5 以下,反应器内及循环回路中的自由配体浓度会迅速下降,进而会导致戊醛的正异比下降和碳四的转化率降低等一系列的危害,严重时,会导致铈催化剂的损失。

羰基合成配体催化剂异常分解过快时,会在反应器及循环回路中生成更多的酸性物质,导致反应器溶液、循环回路及萃取塔中 pH 值的降低,pH 值的降低又会促进羰基合成配体的消耗加快,所以一旦发生羰基合成配体催化剂异常消耗且萃取塔 pH 值持续降低时,要及时查找原因,并增加萃取塔缓冲溶液(磷酸盐溶液)的注入量和浓度,尽量维持羰基合成反应及循环回路中的 pH 稳定。

2.2.2 原因分析及应对措施

导致羰基合成配体异常分解过快的原因有很多,根据导致羰基合成配体异常分解过快原因的主次,依次分别有萃取塔系统操作异常、高温分解等,针对导致羰基合成配体催化剂异常过快分解的原因不同,要采取不同的应对措施,以便尽快恢复生产,减少上述的危害。

2.2.2.1 萃取塔系统操作异常

萃取塔是通过缓冲溶液(磷酸盐溶液)和脱盐水来中和反应循环回路中的酸性物质,以维持相对稳定的 pH,减少配体分解,萃取塔操作系统异常包括缓冲溶液 pH 异常、缓冲溶液注入量异常、萃取塔压差高等,在萃取塔系统出现异常时,优先表现在萃取塔底部排放的萃取水 pH 降低,当 pH 低于 6.5 时,配体分解速度将迅速增加。当萃取塔底部排放 pH 低于 6.5 时,需及时分析加样,稳定萃取塔进料的缓冲溶液 pH 值在 6.9~7.1

之间,并提高缓冲溶液的注入量至正常量的 2 倍,以迅速提高萃取塔底部的 pH 值,并分析监测反应器中配体的浓度在正常范围内。当萃取塔压差高时,说明一些盐类物质或杂物堵塞了萃取塔的填料或筛板,需将萃取塔临时切出,用凝液和蒸汽对萃取塔进行冲洗和蒸煮,以清洗出萃取塔内的盐类物质或杂质,萃取塔切出时间不宜过长,一般要控制在 24h 以内,一旦清洗完成后,要及时投入萃取塔,并提高缓冲溶液注入量至萃取塔底部 pH 值稳定在 6.5 以上。

2.2.2.2 高温分解

高温会导致配体的热分解加速,高温包括反应器的高温 and 蒸发器系统的高温,反应温度越高反应活性越高,同时配体的分解速率也就越快,实际生产过程中要综合催化剂活性和配体的分解速率找到一个经济的温度控制点。典型的羰基合成反应器温度控制在 65~75℃ 之间,根据催化剂的活性,在烯烃转化率满足的情况下,反应器的温度越低越好;值得注意的是,随着装置的运行,铈催化剂会损失,催化剂活性会降低,需要提高反应器温度来维持烯烃转化率,但当反应器温度超过 75℃,配体分解速率明显升高,此时提高温度的经济性远不如补加一部分的铈催化剂。蒸发系统的温度越高越利于产品的分离和重组分的脱除,但同时也增加了配体的分解速率,实际生产过程中,在一定的负荷下,要综合蒸发器热水温度、蒸发器热水量和汽提气循环量,优先通过汽提气循环量、蒸发器热水量来保证一定的蒸发比,尽量不提高蒸发器的热水温度。值得注意的是,随着装置的运行,反应器中的重组分会逐渐的累计,此时需要缓慢的提高蒸发器的温度来维持反应器中重组分的平衡,随着温度的提高,配体的分解速率会逐渐的升高,经济性会越来越差,需择机对反应器内催化剂进行一次大比例或全部更换,已便移除重组分和降低蒸发器的温度,减少配体的分解。

3 结论

羰基合成反应飞温及配体异常分解过快是 2-丙基庚醇生产过程中常见的异常工况,无论那种异常工况的发生都会对铈催化剂体系造成不可逆的损害,在日常生产过程中要稳定生产操作,根据在线分析和离线分析加强对羰基合成单元的过程控制,减少异常波动的发生。一旦发生上述异常工况,要及时判断异常工况产生的原因,准确应对和处理,若不能有效应对,要及时降低生产负荷或做停车处理,以免对铈催化剂体系造成更大的损害或造成产品质量波动。

参考文献:

[1] 陆睿. 丁辛醇装置羰基合成系统异常反应工况分析及对策研究[J]. 化工管理, 2018(10):147-148.

作者简介:

王庚(1982-),男,工程师,2008年毕业于内蒙古大学,现任国能包头煤化工有限责任公司生产运营部副经理,主要从事生产管理工。