

炔醛法生产 1,4-丁二醇过程的分析与优化

孙龙会 张向沛

河南能源化工集团鹤壁煤化工有限公司

DOI:10.12238/pe.v2i5.9919

[摘要] 1,4-丁二醇(BDO)是一种应用广泛的化工原料中间体,主要用于生产聚四氢呋喃、可降解塑料、 γ -丁内酯和聚氨酯树脂。目前国内各生产厂家的主流的合成方法是炔醛法,其中1,4-丁炔二醇(BYD)的合成决定了BDO的生产效率。本文分析了影响BYD合成效率的因素,做出技术改造并投入使用,提高了BYD的合成效率,提升了BDO装置的生产负荷。同时在新增进气管线上设置调节阀联锁,防止反应浆液倒灌入乙炔气管道,为BDO装置的高负荷平稳运行提供了有力保障。

[关键词] 1,4-丁二醇(BDO); 1,4-丁炔二醇(BYD); 炔醛法; 乙炔气

中图分类号: TQ423.2+1 **文献标识码:** A

Analysis and Optimization of the Production Process of 1,4-Butanediol by Acetylaldehyde Method

Longhui Sun Xiangpei Zhang

Henan Energy and Chemical Group Hebi Coal Chemical Co., LTD

[Abstract] 1,4-Butanediol (BDO) is a widely used chemical raw material intermediate, mainly used in the production of polytetrafluoroethylene, biodegradable plastics, gamma butyrolactone, and polyurethane resins. The mainstream synthesis method currently used by domestic manufacturers is the alkyne aldehyde method, among which the synthesis of 1,4-butyndiol (BYD) determines the production efficiency of BDO. This article analyzes the factors that affect the synthesis efficiency of BYD, makes technological improvements and puts them into use, which improves the synthesis efficiency of BYD and increases the production load of BDO equipment. At the same time, a regulating valve interlock is installed on the newly added intake pipeline to prevent the reaction slurry from flowing back into the acetylene gas pipeline, providing strong support for the high load and smooth operation of the BDO device.

[Key words] 1,4-Butanediol; 1,4-Butynediol; reppe; acetylene gas

引言

随着可降解材料的快速发展,主要原料1,4-丁二醇(BDO)受到的关注越来越多,世界范围内生产BDO的工艺路线和技术水平呈现快速发展的趋势。目前合成BDO的工艺路线有十几种,但是已经实现工业化生产的主要有四种,分别是炔醛法(Reppe)、丁二烯/乙酸法、环氧丙烷法和顺酐加氢法。目前Reppe法生产的BDO占世界总产能的40%以上,为现阶段BDO生产的主要工艺路线^[1]。

1 鹤壁煤化工BDO生产工艺介绍

鹤壁煤化工年产10万吨BDO装置采用炔醛法工艺:在铜铈催化剂的作用下甲醛和乙炔生成粗1,4-丁炔二醇(BYD),经过精馏和脱离子工序后送入加氢单元。生产BYD的主要装置炔化反应器分为三级,各级反应器通过溢流管线连接,甲醛水溶液、循环催化剂浆液、新鲜催化剂浆液由一级反应器的顶部加入。

乙炔由炔化反应器底部下方的分布器管线鼓泡加入,未反应的乙炔经冷凝器冷却后循环回到高压乙炔压缩机入口。通过控制反应器的压力,使得一、二、三级反应器由高到低形成压差梯度,通过压差作用将催化剂浆液从一级反应器逐级压向三级反应器。再经过滤后将催化剂返回一级反应器,形成循环使催化剂充分利用。

装置运行时,乙炔气经高压乙炔压缩机提压后,通过每台反应器顶部环形分布器的12根进气管进入反应器底部,在反应器搅拌桨叶的作用下参与反应。由于甲醛进料由一级反应器进入,因此在乙炔气充足的前提下,一级反应的转化率的高低,决定了整个炔化反应的效率^[2]。

2 影响BYD合成效率的因素

2.1 炔化反应器温度失衡。炔化反应器温度控制是炔化反应过程中重要的操作手段,反应器温度的高低直接影响反应速度

和粗BYD的产率；高温更容易发生副反应，导致副产物增多而影响产品质量；低温则会导致铜铈催化剂活性降低，导致反应速度降低而降低生产效率。实践证明最佳温度在95℃~100℃之间的時候，炔化主反应速率最快，生产效率最高。但是装置长期运行之后，与反应器夹套相连的换热器管束容易产生堵塞和锈蚀断裂现象，致使换热器换热效率下降。这在开车初期会导致炔化反应器升温时间过长而增加开车时间，在正常运行时换热效果差会导致反应器温度较高而增加控制难度^[3]。

2.2乙炔供气不足。高压乙炔压缩机的形式为水环式压缩机，输送介质为乙炔气，压缩机运行时对循环工作液做功，循环工作液温度上升。原设计采用换热面积为32m²的列管式换热器对循环工作液降温，当装置满负荷运行时，换热器换热量不足会造成压缩机出口温度长时间偏高，温度能高达55℃左右，而压缩机出口DCS温度联锁值为60℃。入夏后压缩机因高温频繁联锁停机，会使进入炔化反应器中的乙炔气量降低，降低BYD生产负荷，导致BD0装置的生产效率下降^[4]。

2.3炔化反应器进气管堵塞。当炔化装置内的乙炔气非计划中断时，进气总管压力降低，反应器内压力高于总管压力，使得反应器内部浆液经12根进气管倒灌入乙炔气总管，引起乙炔气进气管堵塞，进而影响反应器乙炔气进气量。

炔化反应器原有的进气管直径为20mm，经常出现催化剂堵塞的情况。环管堵塞的直接表现为环形分布器压力偏高，与反应器内部压力差值高。环管堵塞造成反应器乙炔气进气量不足，同时高压乙炔压缩机出口压力也偏高。反应器进气调节阀全开，尾气放空阀开度为1%左右，尾气中乙炔气含量较低。

炔化反应器内部设有机械搅拌装置，以便均匀搅拌反应器内的催化剂浆液，增加乙炔气与催化剂浆液的接触面积和停留时间，以达到反应充分的目的。由于搅拌桨叶在反应器内形成强大的涡流，进气管在浆液强大的推动力作用下，会产生形变甚至断裂。断裂后的环管无法使用，只能将其隔离，这会因为进气管数量的减少而导致进气量减少，致使炔化反应效果变差，降低甲醛溶液在反应过程中转化为BYD的效率。其表现为三级反应器中未反应完全的甲醛含量增高，甚至超过质量控制指标。

3 改进措施与运行分析

3.1提高炔化反应器换热效率。换热器管束断裂泄漏是换热器换热效率下降的最常见原因，由于该换热器换热介质在装置开车初期为低压蒸汽，正常运行工况时为循环冷却水。在换热介质交替更换时，局部瞬时温差过大，换热器管板和管束承受了较大的热应力。由于换热器壳体属于一类压力容器，原设计无膨胀节，壳体更改工程量较大。因此为了降低热应力，将管束材质由20#钢升级为更耐腐蚀的304不锈钢，提升管束寿命，降低因换热介质温差而较大造成的管板热应力集中，有效避免换热器管束的断裂泄漏现象。从换热器的结构设计着手，通过提升管束材质以降低换热管束热应力和锈蚀速率，实现换热器长期高效使用的目的。炔化反应器优化前后数据对比如表1所示：

表1 换热器优化前后炔化反应器温度对比

换热器优化前				换热器优化后			平均温差
月份	6月	7月	8月	6月	7月	8月	
最高温度(℃)	99.7	99.4	99.8	97.5	96.2	96.5	2.9
最低温度(℃)	96.6	95.7	97.1	94.7	93.8	94.5	2.1

炔化反应换热器改造后，反应器在装置开车阶段升温速率加快，比改造前至少节省了24小时，反应器正常运行时未出现以往温度过高的情况。从表1中可以看出，换热器升级改造前炔化反应器温度普遍高于95℃，导致铜铈催化剂反应效果较差，增加了后续工段的负荷；换热器优化后炔化反应器温度可以稳定控制在95℃左右，提升了炔化主反应速率，提高了生产效率。

3.2提高乙炔压缩机负荷。为解决高压乙炔压缩机负荷不稳定的问题，对压缩机换热器进行升级改造。将原有对高压乙炔气压缩机循环工作液降温的换热器进行升级改造，原换热面积为32m²提升为换热面积为51.5m²的列管换热器，在相同乙炔通过量的前提下，更换前后压缩机出口温度如表2所示：

表2 换热器优化前后高压乙炔压缩机出口温度对比

更换换热器前				更换换热器后			平均温差
月份	6月	7月	8月	6月	7月	8月	
最高温度(℃)	59.6	59.8	58.8	52.65	53.39	52.61	6.52
最低温度(℃)	55.3	55.7	54.6	44.7	43.38	48.77	10.59

从表2中可以看出，更换大面积换热器后，乙炔高压压缩机出口温度明显下降，在夏季温度最高时，出口温度最高位53.39℃，远低于60℃的联锁温度值，这为装置提产增效、节能降耗提供了有力的保障^[5]。

3.3提高炔化反应器进气量。在保持原有进气方式不变的前提下，增加反应器内部的乙炔进气通道。一级反应器内部留有溢流备用口，可通过一级反应器的溢流口增加进气管道，与高压乙炔压缩机出口放空管线阀门处连接。在其内部安装进气分布器，新增进气管道通过溢流口与内部分布器连接。压缩机提压后的乙炔气经新增进气管道进入反应器底部分布器，从而增加乙炔的进气量。新设计如图1所示：

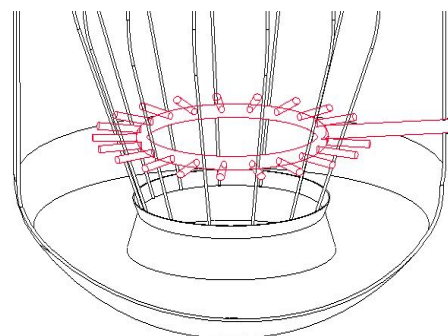


图1 新增乙炔进气方式示意图

反应器增加进气分布器后,进气管与高压乙炔压缩机直接相连,进气管道出口在反应器的底部。如果压缩机联锁跳车,在反应器内部压力和催化剂浆液高度压力的双重作用下,催化剂或丁炔二醇容易进入新增乙炔气进气管道及压缩机内部,造成进气管道和压缩机气液分离罐堵塞。为此增设进气管调节阀并设置联锁。当进气管道压力高于230kpa时该调节阀方可调节,当压力低于230kpa时该调节阀自动关闭,可防止因乙炔气中断导致催化剂或丁炔二醇溶液反串进入进气管道而导致管道堵塞。确保装置安全稳定生产。

反应器尾气中乙炔的含量和浓缩过滤器内丁炔二醇中甲醛的含量是乙炔进气量是否充足的两个重要指标。根据工艺的要求,反应器尾气中乙炔含量为75%以上、溶液中甲醛含量为2.5%以下。通过记录反应器改造前(4月份)的数据和改造后(8月份)的两组数据,对比分析反应器中乙炔进气量变化。

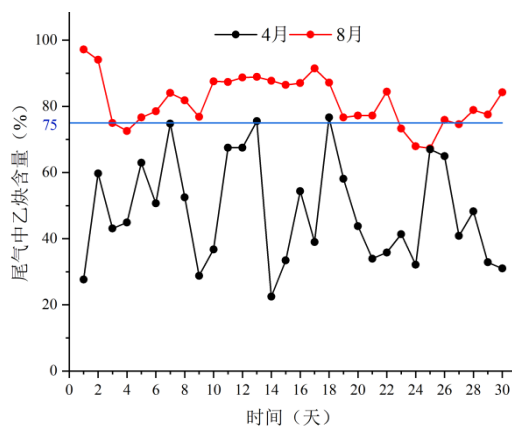


图2反应器改造前后尾气中乙炔含量

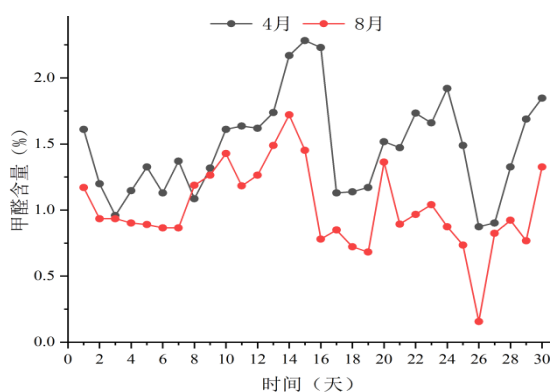


图3反应器改造前后BYD中甲醛含量

新增进气分布器投用后,从反应器的尾气调节阀开度和新增乙炔进气管线调节阀开度可以判断,乙炔进气量有了一定量

的补充。反应器尾气中乙炔含量也有明显提升。一级炔化反应器尾气中乙炔含量变化情况如图2所示。

从图2中可以看出,反应器改造前尾气中乙炔含量在22%-78%之间波动,设计要求其含量不低于75%,改造前乙炔供气量不能满足生产要求。改造后尾气中乙炔含量在70%-95%之间,乙炔供应量处于稳定充裕的状态。

浓缩过滤器内丁炔二醇溶液中甲醛的含量变化如图3所示,从图中可以看出,炔化反应器改造前丁炔二醇溶液中的甲醛含量最高达2.3%,已经接近生产工艺设计标准的最大值;改造后甲醛含量最高只有1.9%,由此可推断反应器内乙炔含量比改造前更加充足。乙炔气量增加后提升了炔化反应的效率,主要佐证是浓缩过滤器采出的丁炔二醇溶液中甲醛含量随负荷提升未呈现上涨现象,表明了增加一级进气量对单列炔化反应效果起到了改善作用。

由反应器改造前后尾气中乙炔含量的波动情况和浓缩过滤器采出的丁炔二醇溶液中甲醛含量变化,可以判断出新增改造明显提高了乙炔的进气量,在保证炔化反应中乙炔气足量的同时,提升了甲醛的转换率,提高了BYD生产负荷,更有利于提升BDO装置的生产效率。

4 结论

通过高压乙炔压缩机换热器升级、增设一级炔化反应器乙炔进气管道等改进措施,有效提高了BYD的合成效率,优化提升了单列甲醛的进料量。进气管线增设了调节阀联锁功能,还能防止在紧急停车状态下催化剂浆液反串进入乙炔气管道造成堵塞,为BDO装置负荷快速提升和长周期平稳运行提供了可靠的保障。

[参考文献]

- [1]康莉.世界1,4-丁二醇各种生产工艺产能[J].石油与天然气化工,2003,(02):49.
- [2]曹会敏.炔醛法制1,4-丁二醇提产增效关键技术研究[J].氮肥与合成气,2024(003):052.
- [3]和进伟.炔醛法1,4-丁二醇生产过程甲基1,4-丁二醇的生成机理与控制分析[J].广东化工,2022,49(17):3.
- [4]姚珏.1,4-丁二醇生产技术现状及发展前景分析[J].当代化工研究,2023(13):11-13.

作者简介:

孙龙会(1988--),男,汉族,陕西省西安市,学士学位,中级化工工程师,从事研究BDO分厂安全管理、生产管理、技术管理、成本质量控制等方向。