

探究环氧乙烷装置关键控制

周国信

江苏奥克化学有限公司 江苏仪征 211400

摘要: 国内生产环氧乙烷主要是乙烯氧化法, 氧化反应工艺属于危险工艺, 环氧乙烷也是重点监管危险化学品、国家管控化学品, 乙烯氧化法生成环氧乙烷的关键控制尤为重要。本文主要结合多年生产经验讲述原料进料、催化剂选择性优化、环氧乙烷(EO)水吸收、EO精制塔以及产品中醛含量的控制。

关键词: 环氧乙烷; 控制; 原料进料; 选择性; 水吸收; 精制; 醛含量

1. 原料进料的控制

乙烯氧化法生产环氧乙烷原料主要是乙烯和氧气, 且连续进料。原料稳定连续进料有利于反应效果的控制, 活性、选择性达到最优。实际生产工作中, 因为生产操作条件变化, 环境条件变化, 反应效果会出现一定程度的波动, 此时常会调整原料进料流量, 来获得更佳的反应效果, 这就涉及到行业普遍存在两种不同的控制方式: 定氧调乙烯和定乙烯调氧。

结合这些年工作经验, 我更推荐定氧调乙烯控制方式, 主要有以下几点优点: 1) 从安全角度: 频繁的调整氧气, 尤其夜班操作很容易误操作引起氧气浓度超过爆炸极限, 发生停氧停车事件, 甚至爆炸事故。2) 从物耗角度: 如果反应效果变差, 此时稍微降低乙烯进料流量, 有利于减少乙烯损失; 如果反应效果变好, 此时稍微提高乙烯进料流量, 有利于提高反应效率。3) 从引起反应剧烈程度角度: 进反应器的循环气中, 氧占7mol%左右, 乙烯占35mol%左右, 调整同流量的氧气比乙烯引起反应更剧烈, 导致活性、选择性变化更大, 从调整的缓和角度来说, 微调乙烯流量更合适。当然也要结合公司上游原料供应方的稳定性, 来选择定氧还是定乙烯控制方式。

2. 催化剂选择性的控制

EO装置银催化剂选择性直接决定了此装置的经济效益, 正常银催化剂选择性91—85% (从初期到末期), 选择性一个百分点的变化能导致上千万利润的偏差, 银催化剂选择性的优化显得至关重要, 也是本装置首要控制点。

银催化剂选择性的优化是个涉及因素多, 较复杂的课题, 本论文根据多年工作经验初步介绍催化剂优化过程。

首先, 在初次开车, 投氧成功后及时对催化剂进行热处理, 激发催化剂的活性潜能。优化银催化剂选择性的前提是装置稳定运行, 进料组分、装置负荷稳定, 在一切因素稳定的前提下, 观察反应效果。可通过运行参数来判断反应效果, 譬如: 反应前后乙烯浓度变化、氧气浓度变化、反应生成CO₂量、CO量、时空产率、以及大气包产气量等, 如果反应前后氧气浓度降低少, 氧差变小, 可以判断反应效果变好, 选择性变好, 这是最直接有效的判断手段。反应效果变好, 为了获得更多的产量, 应微调(增加)乙烯进料, 提高反应效率, 还可以降低大气包压力(降低反应温度), 达到延长催化剂寿命的目的。相反, 如果反应效果变差, 我们首先要判断变差的原因, 引起反应效果变差的原因很多, 譬如: 脱碳效果变差、进反应器物料组分发生大的变化、过多的氯进入系统、EO吸收效果差等; 假如没有以上明显的原因, 应微调(降低)乙烯进料, 减少乙烯浪费, 还可以增加氯, 使I因子增加约0.001~0.002, 24h后再判断反应的效果。

一般加氯优化催化剂选择性频次为一个月, 过少的氯不利于催化剂选择性, 同样过多的氯也会导致催化剂选择性下降, 合适的氯加入量对催化剂选择性优化至关重要。以前称作氯为抑制剂, 现在称作氯为调和剂, 既能优化催化剂选择性, 还能提高催化剂活性, 但是通过氯提高催化剂活性能力是有限的, 随着催化剂的运行, 活性逐渐会降

低，需要通过提高大气包压力（反应温度）来获得合适的催化剂活性。

3.EO水吸收的控制

反应后的循环气中还有2—3%的EO，国内几种EO生产工艺都是通过大量水将EO吸收。吸收水量、吸收水温、循环气停留时间等因素对吸收效果都有很大的影响。在同等条件下，1）吸收水量大，吸收EO效果固然好，但是能耗大，能耗主要由制冷负荷增加、EO汽提负荷增加，部分泵的功率也会增加。2）吸收水温低，吸收EO效果会变好，反应器入口循环气中EO浓度变低有利于获得催化剂高选择性；但是，吸收温度低，吸收液容易发泡，发泡后容易引起压缩机入口缓冲罐液位高高联锁压缩机停车，发泡液被带进压缩机引起压缩机振动等事故，这些事故在国内的装置运行中都有发生。3）吸收停留时间越长吸收效果固然越好，但是通过增加塔盘数量才能达到提高停留时间效果，而增加塔盘数必然会引起投资成本增加等问题。综上所述，影响EO吸收效果的每个控制因素优缺点都很明显，并不能单纯通过提高某个因素来获得较好的吸收效果，而应该从投资成本、节约能源、吸收效果等角度综合考虑，开展设计工作，达到需要的工艺条件以及操作效果。

4.EO精制塔的控制

EO精制塔是获得高纯EO的关键设备，主产EO的装置与主产EG的装置关于EO精制塔的设计有较大区别，主产EO的装置EO精制塔釜都是水，而主产EG的装置EO精制塔釜有30%以上的EO，所以主产EO的装置EO精制塔的设计、操作难度更大；主产EO的装置EO精制塔塔盘数更多，灵敏板较难控制。本论文主要探讨主产EO的装置EO精制塔的设计及操作，EO精制塔基于以下因素进行设计：原料的组成，EO精制塔内主要物质沸点排序：水>乙醛>EO>甲醛，水、甲醛、乙醛都是杂质，高纯EO的GB标准对醛、水的控制要求，以及主要物质的特性。

EO精制塔设计的整体思路如下：塔中进原料；杂质甲醛对下游产品易产生负面影响，设计上通过加脱盐水将原料中杂质甲醛带至塔釜、加脱盐水量太多会导致高纯EO产品组分中水分难降低，同时污水量也会增加；塔顶主要脱除未被脱盐水带至塔釜的轻组分甲醛，下塔处设脱乙醛线达到脱乙醛的目的，塔釜排出大量的水，高纯EO从侧线采出，参见EO精制塔筒设计示意图。

回流比的控制是精制塔的核心点，在实际生产操作过程中，此精制塔提高回流比难度大，主要原因是灵敏板不易控制，设计有八块灵敏板供选择，选择哪一块作为实际操作灵敏板极为重要。灵敏板选择不当，很难建立塔内气液平衡，塔釜蒸汽量过大，极易造成塔釜液位低或无液位，此时降蒸汽又容易造成塔顶回流液大量落到塔釜，造成塔釜液位高高联锁；蒸汽量过小，回流比达不到设计值，产品指标不合格，摸索合适的灵敏板至关重要，这也是本精制塔操作难点所在，只有摸索到合适的灵敏板，按照设计参数进行操作控制，产品完全能达到指标要求。此外，未被脱盐水带至塔釜的甲醛聚集在塔顶、回流罐中，随EO再次回流到塔中；因为甲醛易自聚，回流调节阀频繁动作，甲醛易在此处自聚堵死回流阀，生产过程中需要关注此点。

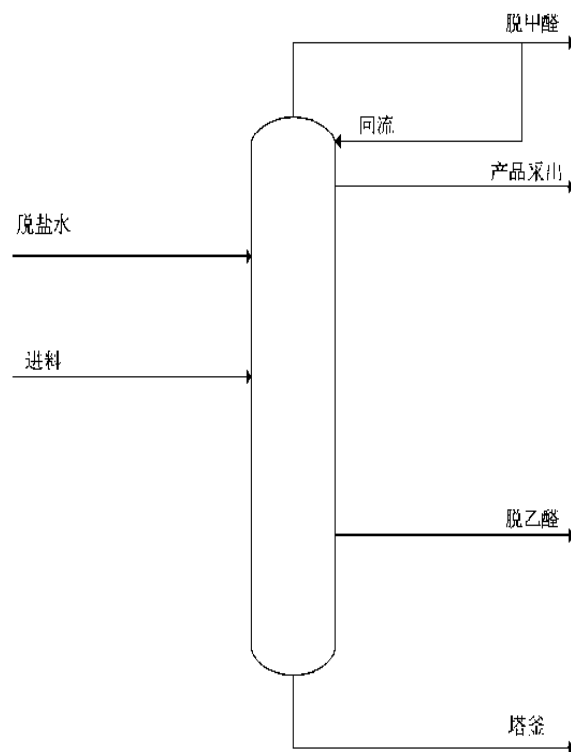


图 1 EO 精制塔设计示意图

5.醛含量的控制

醛类物质是化工装置中较难脱除的杂质，因为醛类物质转化是需要一定的外在条件，甲醛、乙醛是EO装置生成的主要杂质，而高纯EO产品GB标准，总醛含量要求控制在30 mg/kg以下。从生成原理来看：乙醛生成主要与管道

的粗糙度、管道中铁锈等环境有关，而甲醛生产主要与反应温度高低有关，所以催化剂初期甲醛含量低，催化剂末期甲醛含量高，乙醛在整个周会及周期都会产生。

生成的醛最终去处主要有产品、污水以及尾气中，根据多年的生产经验，建议从以下几个方面控制整个系统醛含量：1）确保反应器列管喷砂吹扫、催化剂装填以及反应器前后管道化洗效果好，这里是产生醛类物质的源头，尽量控制甲醛、乙醛等醛类物质少生成。2）确保EO吸收塔下塔的急冷效果，尽量将反应后生成的醛类物质溶解到急冷水中，与EO水系统分离，降低EO水系统中醛的含量。3）控制好急冷排放汽提塔顶温度，尽量少的将急冷水中的醛类物质再次汽提到EO水溶液中。4）EO精制塔脱醛的

控制，确保回流比、各脱醛作用达到设计值，参见第3节精制塔的控制，通过以上各点控制，能较好地将产品中的醛含量控制在30mg/kg以下。

在不允许向大气中随意外排醛类物质的前期下，除了少部分存在产品中，醛类物质主要进入到污水系统中，整个催化剂周期，污水中总醛的含量从20~30 mg/kg逐渐升高到50~60mg/kg，远超出污水的排放指标（1mg/kg），增加下游公用工程操作处理难度；可以考虑对EO装置的外派污水进行汽提处理，将轻组分醛类物质汽提到废气系统中，汽提处理后的污水再进入全厂污水处理系统中，能极大地减轻下游污水处理的难度。

结论：

以上通过从安全生产、催化剂选择性、产品质量、稳定操作以及环保等角度对EO装置关键控制进行了介绍，除此之外，因EO物质危险性，保持EO流动、少停留、不泄露等安全方面也是需要特别关注的。尽管生产EO是危险工艺，但成熟的工艺包，以及国内30多年的生产装置运行经验，EO装置的危险性完全在可控范围内。

参考文献

- [1]年产20万吨环氧乙烷工艺文件.
- [2]黄一峰.(2023).环氧乙烷/乙二醇装置乙二醇紫外透光率降低原因分析及对策.石化技术与应用(06),476-480. doi:10.19909/j.cnki.
- [3]谢雄.环氧乙烷装置扩能后降低产品醛含量的措施[J].四川化工,2023,26(03):32-36.

作者简介

周国信（1984—），男，硕士，目前工作于江苏奥克化学有限公司，研究方向：环氧乙烷及环氧衍生精细化工产品工艺技术。