

# 氧氯化法生产二氯乙烷反应尾气回收利用

胡玲 宋开锋 边清

(中国石化齐鲁分公司氯碱厂, 山东淄博, 255410)

**摘要** 介绍了氧氯化单元反应尾气回收项目的改造过程, 并且对投用后的经济效益、环境效益、运行状况进行了分析。

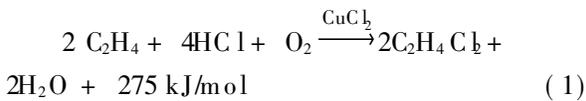
**关键词** 氧氯化 反应尾气 乙烯 回收

中图分类号: TQ222.2 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2010)03-0198-03

近年来, 我国石油化工行业发展迅猛, 节能降耗工作已成为企业必须面对和解决的问题。氧氯化法生产二氯乙烷过程中, 反应尾气中常含有较高浓度的乙烯, 它的排放不仅会造成资源的极大浪费, 提高生产成本, 而且会污染环境, 采取有效措施回收利用尾气, 有显著的环境和经济效益。

## 1 氧氯化反应概况

中国石化齐鲁分公司氯碱厂 1<sup>#</sup>氯乙烯装置有 200 单元和 1200 单元 2 套氧氯化装置生产 1, 2-二氯乙烷 (简称 EDC), 生产原理都是通过乙烯 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、氯化氢 (HCl)、氧气 (O<sub>2</sub>) 在催化剂氯化铜 (CuCl<sub>2</sub>) 的作用下反应生成 EDC, 其化学反应方程式<sup>[1]</sup>:



2 套氧氯化工艺流程基本相似, 都是 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、HCl、O<sub>2</sub> 经过压力、流量调节、加热等预处理后送至反应器, 在催化剂作用下混合反应。反应产生的热量由锅炉水移走, 蒸汽送入蒸汽管网。反应气经过催化剂过滤, 在急冷塔中水洗冷却中和, 塔顶物料经过倾析, 产品二氯乙烷送入精馏单元, 未反应的气体即循环气经压缩机压缩被送入反应器再次反应。为防止惰性气体的累积, 其中一部分循环气即反应尾气被排至焚烧单元处理。

## 2 尾气回收利用

### 2.1 反应尾气的组成对比

由于 200 单元氧氯化反应装置采用日本三井

东亚株式会社工艺技术, 1200 单元氧氯化反应装置采用德国赫斯特贫氧工艺技术, 所以 2 套氧氯化反应的尾气组成不同。200 单元尾气和 1200 单元尾气组成见表 1。

表 1 200 单元和 1200 单元氧氯化装置反应尾气组成对比

项目	设计总量 / kg·h <sup>-1</sup>	尾气组成 (w), %				
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	其他
200 单元反应尾气	147.34	29.6	37.56	1.67	15.77	15.4
1200 单元反应尾气	201.50	2.98	50.95	39.10	2.53	4.44

由表 1 可知, 2 种不同工艺条件下, 反应尾气组成差别较大, 尤其是作为氧氯化主要副反应产生的 CO<sub>2</sub> 和 CO 浓度相差很大。作为氧氯化反应原料之一的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 1200 单元尾气中含量为 2.98%, 而 200 单元尾气中含量为 29.6%, 因此可以考虑回收利用 200 单元尾气中的乙烯作为 1200 单元的反应原料。

### 2.2 200 单元反应尾气回收可行性分析

200 单元和 1200 单元的反应进料工艺不同。200 单元氧氯化反应器 (DC201) 的进料方式是 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 先与循环气混合加热后与 HCl 混合, 再与加热后的 O<sub>2</sub> 混合, 然后通过混合器进入反应器。1200 单元反应器 (12R002) 进料分两股, 一股为预热的 HCl 经加氢除乙炔后与预热过的 O<sub>2</sub> 混

收稿日期: 2010-05-10 修回日期: 2010-06-28

作者简介: 胡玲 (1982-), 女, 助工。2004 年毕业于西安石油大学化学化工学院化学工程与工艺专业, 现在中国石化齐鲁分公司氯碱厂氯乙烯车间工作。电话: 0533-7524701

合,一股为 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和循环气混合后再加热, 2股在反应器内再混合。可以考虑直接将 200 单元尾气与 1200 单元 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和循环气相混合作为反应原料

气。

按 1200 单元 50% 和 100% 负荷分别衡算, 加入 200 单元尾气后进料组成见表 2。

表 2 200 单元尾气加入前后物料组成对比

项目	总量 /kg·h <sup>-1</sup>	组成 (w), %				
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	其他
200 单元尾气	147.34	29.60	37.56	1.67	15.77	15.40
1200 单元循环气	11229.30	2.98	50.95	39.10	2.53	4.44
1200 单元 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 进料 (100% 负荷)	3014.50	99.92				0.08
1200 单元 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / 循环气进料 (100% 负荷)	14243.80	23.50	40.17	30.83	1.99	3.50
接受 200 单元尾气后 1200 单元 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / 循环气进料 (100% 负荷)	14391.14	23.56	39.86	30.53	2.14	3.64
1200 单元 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 进料 (50% 负荷)	1507.50	99.92				0.08
1200 单元 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / 循环气进料 (50% 负荷)	12736.80	14.45	44.92	34.47	2.23	3.91
接受 200 单元后 1200 单元乙烯 / 循环气进料 (50% 负荷)	12884.14	14.63	44.84	34.10	2.39	3.88

由表 2 看出, 在 50%、100% 负荷下, 接受 200 单元排放尾气后, 1200 单元 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 循环气管线物料组成变化不大。所以把 200 单元排放尾气引至 1200 单元 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> / 循环气进料管线做为 1200 单元反应原料气可行。

### 2.3 200 单元尾气回收工艺简介

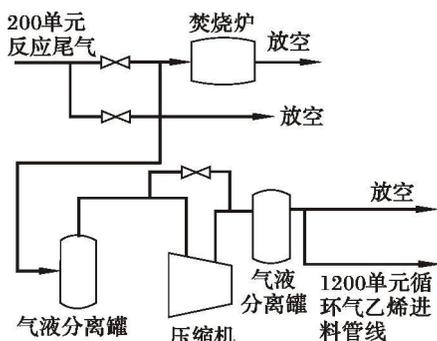


图 1 200 单元尾气回收利用流程示意

MPa 而 1200 单元循环气 / 乙烯进料压力设计值为 0.46 MPa 所以需要新增压缩机把 200 单元排放尾气压力提高到 0.55 MPa 以上。200 单元尾气回收系统流程见图 1。由图 1 可见, 200 单元反应尾气经新增的气液分离罐进行脱水后, 进入新增往复压缩机, 尾气压力升至 0.55 MPa 以上, 再经过出口气液分离罐后送至 1200 单元循环气 / 乙烯进料管线进行混合, 然后进入 1200 单元氧氯化反应器反应。同时, 保留原尾气排放系统, 如果在压缩系统出现故障的情况下, 仍可将尾气切换到焚烧炉焚烧。

### 3 200 单元尾气回收利用后效益分析

#### 3.1 回收利用 200 单元尾气后对 1200 单元氧氯化反应影响分析

200 单元尾气回收利用项目于 2007 年 12 月 28 日建成投用, 1200 单元运行稳定。200 单元尾气回收利用前后, 对比 1200 单元氧氯化反应运行状况见表 3。

由于 200 单元排放尾气压力设计值为 0.3

表 3 1200 单元氧氯化反应运行状况

时间	1200 单元产品纯度 (w), %			急冷塔 (12C001) 塔底 pH	
	最高	最低	平均	时间	数值
2007 年第四季度	99.631	99.575	99.586	2007-10-01 T 8:00	7.18
2008 年第一季度	99.607	99.531	99.575	2008-01-01 T 8:00	6.57
2008 年第二季度	99.605	99.489	99.568	2008-04-01 T 8:00	6.63
2008 年第三季度	99.648	99.586	99.600	2008-07-01 T 8:00	7.26
2008 年第四季度	99.662	99.565	99.560	2008-10-01 T 8:00	7.13
2009 年第一季度	99.690	99.620	99.640	2009-01-01 T 8:00	6.56
2009 年第二季度	99.700	99.577	99.575	2009-04-01 T 8:00	7.14
2009 年第三季度	99.694	99.480	99.625	2009-07-01 T 8:00	6.29
2009 年第四季度	99.679	99.427	99.560	2009-10-01 T 8:00	7.28
2010 年第一季度	99.628	99.508	99.579	2010-01-01 T 8:00	7.32
2010 年第二季度	99.689	99.520	99.587	2010-04-01 T 8:00	7.01

由表 3 可知, 利用 200 单元尾气后, 1200 单元产品粗 EDC 纯度没有明显变化, 且 12C001 塔底 pH 值保持相对稳定。由此可以看出, 1200 单元 HC 转化率 (根据 pH 值大小而定) 应无明显变化。这说明该尾气回收系统运行正常, 并且与原有装置匹配良好。

### 3.2 经济环境效益

200 单元反应尾气总量为 147.34 kg/h, 其中乙烯含量为 29.6%。200 单元反应尾气送至 1200 单元回收利用后, 尾气中乙烯含量降为 3% 左右, 1200 单元年操作运行时间按 8 000 h 计算, 故每年节约乙烯量约为:  $147.34 \times (0.296 - 0.03) \times 8000 = 313.54$  t

乙烯单价按 7 000 元/t 计算, 则每年可降低原料成本费用:  $313.54 \times 7000 \div 10000 = 219.5$  万元。

200 单元尾气回收改造共计投资 100 万元, 每年的运行折旧费按照 10 万元计算, 则投资回收期约为 5 个月。

尾气回收利用后, 降低了焚烧炉的运行负荷, 减轻环境污染, 取得良好的环境效益。

### 4 结语

200 单元尾气回收项目投入运行后, 1200 单元运行稳定, 尾气回收项目运行稳定, 说明项目投用后与原有装置配备良好, 并且有效回收利用反应尾气中的乙烯, 取得了显著的经济效益和环境效益。

### 参考文献

- 1 朱洪法, 余江逢, 刘棣生. 氧气法乙烯氧氯化制二氯乙烯催化剂. 石油化工, 1997, 26(7): 434~437

## RECYCLE OF REACTION OFF-GAS IN PRODUCTION OF DICHLOROETHANE BY OXYCHLORINATION PROCESS

Hu Ling Song Kaifeng Bian Qing

(Chloro-Alkali Complex of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo Shandong, 255411)

**Abstract** This paper described the revamp of reaction off-gas recycle item in oxychlorination unit and analyzed the economic and environmental benefits and running situation of the unit after revamp.

**Key words** oxychlorination, reaction offgas, ethylene, recycle

## 2011 年《大氮肥》征订启事

《大氮肥》是大化肥行业的专业技术刊物。1978 年创刊, 国内外公开发行, 国际连续出版物号 ISSN 1002-5782。2010 年, 根据新闻出版总署新出审字 [2010] 441 号文, 《大氮肥》主办单位由原中国石化集团齐鲁石油化工公司研究院变更为中国石化集团宁波技术研究院, 登记地由山东省变更为浙江省, 原刊号: CN37-1183/TQ 作废, 新编国内统一连续出版物号为: CN33-1369/TQ。目前, 《大氮肥》的出版及编辑部相关业务已经迁移至中国石化集团宁波技术研究院。

《大氮肥》始终遵循“源于企业, 服务企业”的办刊宗旨, 坚持“针对性、实用性为主, 理论性、学术性为辅”的办刊方针, 紧密围绕大化肥企业发展的主题, 及时跟踪国内外的新技术发展动向, 适时进行综合报导。广泛刊登国内外大型化肥装置的生产、建设、研究、设计、技术革新、改造挖潜、节能增产等方面的新技术、新工艺、新材料、新设备、新理论和新动向等。目前开设的栏目有 20 多个, 是大化肥企业的良师益友, 对大化肥企业的生产和经营具有指导作用, 可供从事大化肥行业的生产、科研、设计等广大技术人员、管理干部和有关大专院校师生参考, 对中、小化肥厂也有参考价值。

《大氮肥》为双月刊, 大 16 开本, 72 页, 逢双月出版。每期定价 10.00 元, 全年定价 60.00 元 (含邮费)。自办发行, 欢迎单位和个人订阅。编辑部联系方式如下:

浙江省宁波市国家高新区院士路 660 号 邮编: 315103

中国石化集团宁波技术研究院《大氮肥》编辑部

联系电话: 0574-87975398 87974533 87974532 87974545

电子信箱: ddf1978@126.com 联系人: 王 丽