

辛烯醛加氢制辛醇的影响因素及措施

杨红¹ 张志华² 高常春³

(1. 山东三维石化工程股份有限公司, 山东淄博, 255434

2. 天津市鲁华化工有限公司, 天津, 300270

3. 中国石化齐鲁分公司第二化肥厂, 山东淄博, 255400)

摘要 阐述了辛烯醛气相加氢和液相加氢相结合的生产工艺特点。针对影响加氢系统的主要因素, 结合生产情况对操作参数进行优化, 解决了生产的实际问题, 保证装置长周期运转。

关键词 辛烯醛 加氢 辛醇

中图分类号: TQ223.12 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2010)03-0221-04

辛烯醛加氢系统是辛醇生产过程的一个重要环节, 在该系统中, 采用先进的气相加氢与液相加氢相结合的工艺, 辛烯醛先进行气相加氢反应, 得到副产品含量较低的粗辛醇, 然后再进行液相加氢反应, 得到硫酸色度较低的辛醇。掌握加氢系统工艺流程及其主要影响因素, 在实际生产中严格控制各项指标, 就能够降低副产品生成率, 延长催化剂使用寿命, 提高产品质量。

1 辛烯醛加氢系统的生产工艺

工业上, 醛类在催化剂的作用下可与氢气反应生成醇类, 辛醇(2-EH)是由正丁醛缩合生成的辛烯醛(EPA)与氢气反应生成的。中国石化齐鲁分公司第二化肥厂丁辛醇装置加氢系统的工艺流程如图1所示。

1.1 辛烯醛蒸发

正丁醛缩合生成EPA, 进入辛烯醛蒸发器, 蒸发后与循环气合并, 气相辛烯醛从蒸发器顶部出来, 经过进料加热器加热到150℃后进入气相加氢反应器。

1.2 气相加氢

粗醇首先在气相加氢换热器中冷却, 然后在气相加氢冷凝器中进行冷凝, 在收集槽中粗醇与循环气分离, 再送往液相加氢系统进一步处理。气体被送入气相加氢压缩机, 压缩后的循环气经气相加氢换热器加热后循环至辛烯醛蒸发器。在气相加氢换热器前加入原料氢气以补充在反应中

和从回路排气所消耗的氢气, 在气相加氢压缩机入口处排放一部分弛放气, 以放掉氢气中的惰性气体。

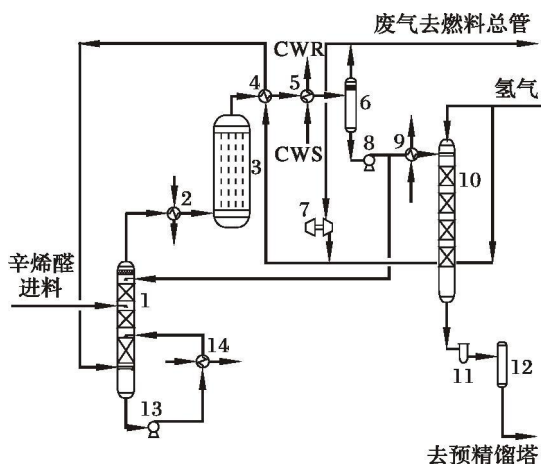


图1 辛烯醛加氢工艺流程

- 1—辛烯醛蒸发器; 2—进料加热器; 3—气相加氢反应器; 4—气相加氢换热器; 5—气相加氢冷凝器; 6—粗辛醇收集槽; 7—气相加氢压缩机; 8—液相加氢进料泵; 9—液相加氢加热器; 10—液相加氢反应器; 11—粗醇过滤器; 12—液相加氢分离器; 13—蒸发器循环泵; 14—蒸发器加热器

收稿日期: 2010-07-17 修回日期: 2010-08-09。

作者简介: 杨红, 女, 工程师。1989年毕业于华东理工大学高分子材料专业, 现在山东三维石化工程股份有限公司从事工艺设计工作。电话: 0533-7573447。

气相加氢反应器为固定床管壳式反应器,内部每根管子中都装填铜基催化剂,主要成分为 CuO 和 ZnO , 其中 $2/3$ 为 $\text{UCCOXO}-1$ 型, $1/3$ 为 $\text{UCCOXO}-2$ 型, 物料和循环气体自下而上经过催化层, 发生催化放热反应, 加氢产物随气流排出。气相加氢反应压力为 $0.4\sim 0.5\text{MPa}$ 温度为 $200\sim 240^\circ\text{C}$ 。

1.3 液相加氢

粗醇产品从收集槽经液相加氢进料泵进入液相加氢部分。辛烯醛经过气相加氢后, 仍有部分未被还原的不饱和物, 在液相加氢反应器中, 经过高压加氢反应, 进一步还原为较纯的粗辛醇。

液相加氢反应器中装填 4 层中国石化齐鲁分公司研究院研制的 QAH-01 型加氢催化剂, 催化剂组成主要为镍、 SiO_2 等。因催化剂易发生堵塞, 为提高其使用率, 在每层床层上部均加有粗辛醇及氢气进料分布器。

液相加氢反应的压力为 $2.6\sim 2.8\text{MPa}$ 温度为 $85\sim 110^\circ\text{C}$ 。加氢后经过滤器滤掉大于 $1\mu\text{m}$ 的催化剂颗粒, 进入液相加氢分离器, 分离出液相辛醇去预精馏塔。

2 影响加氢生产的因素及主要参数的控制

辛醇优等品的主要指标是: 产品纯度不小于 99.5% , 硫酸色度 ($\text{Pt}-\text{Co}$) 不大于 $25^\#$ 。在实际生产中, 如果产品不合格, 需要从气相加氢和液相加氢两个环节分析原因。

2.1 气相加氢反应的影响因素及控制方法

2.1.1 气相加氢反应器热点温度的控制

热点温度低于 200°C 时, 加氢反应不完全, 导致产品的色度值超标。热点温度低的原因有:

(1) 循环气流量过高。循环气的作用是为反应运载气化的物料, 同时提供反应所需的氢气, 并控制热点温度^[1]。实际操作中一定要保持热点温度在 $200\sim 240^\circ\text{C}$ 内。当热点温度低于 200°C 时采取减少循环气流量的方法, 循环气量减少 3% , 热点温度会上升 5°C ; 当热点温度高于 240°C 时采取增加循环气流量的方法, 循环气量增加 3% , 热点温度会下降 5°C 。但是, 热点温度不能过高, 否则会降低产品生成率和产品质量; 同时会使 2 个分子的丁醛生成 1 个分子的酯, 热点温度在 250°C 时, 酯的生成率可高达 2% , 使产品质量受到影响。

(2) 气相加氢反应器壳程压力较低。壳程压力控制壳侧流体的温度, 作用是控制由管程到壳程的热传递及产物的出口温度^[1]。气相加氢反应器出口的气体温度通过控制壳程压力维持在 $150\sim 170^\circ\text{C}$ 。根据催化剂使用周期, 逐渐提高壳程的压力, 升压要分步进行, 每步只能升高 0.015MPa 。壳程温度每升高 10°C , 热点温度相应升高 10°C 。控制热点温度, 调节壳程压力比调节入口温度优先。

随着催化剂的老化, 经气相加氢反应器管程的压力降也将逐渐加大。为了生产合格的产品, 要相应改变系统的压力降。催化剂使用初期压力降约为 0.01MPa 最后要升到 0.07MPa 。

(3) 气相加氢反应器的入口温度较低。气化后的物料经过预热, 使其温度保持在露点之上。通过预热可以调节热点温度, 因为气体入口温度的变化会引起热点温度的变化, 进料温度上升 10°C , 热点温度也上升 10°C 。

(4) 气相加氢负荷过低。进料负荷与热点温度关系明显, 根据侧线装置试验结果, 得出 EPA 进料负荷与催化剂床层热点温度自下而上分布关系如图 2 所示。

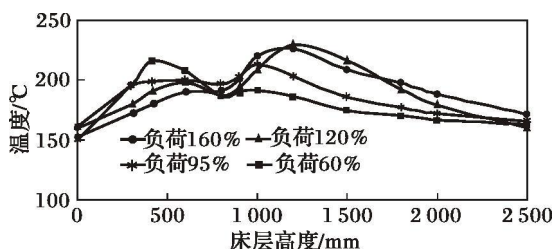


图 2 催化剂床层温度分布

由图 2 可知, 当负荷较低 (60%) 时, 催化剂床层热点位置位于 400mm 处, 温度为 216°C ; 随着负荷的提高, 热点位置逐渐向上移至 $1000\sim 1200\text{mm}$ 处, 温度也上升至 $206\sim 230^\circ\text{C}$ 。提高负荷即通过催化剂床层的气量加大, 造成热点位置上移, 同时产生较多的加氢反应热, 使热点温度上升。

装置需要减负荷运行时, 在维持一定的循环气流量的前提下, 可以提高壳程温度以保证反应热点温度。

2.1.2 氢气浓度的控制

回路中惰性组分增加，氢气浓度降低。惰性气体的存在对反应虽无影响，但是会降低氢气分压，降低设备生产能力；而 CO 的存在会使双键加氢受阻，使产品的硫酸色度增加，所以氢气中 CO 的体积分数要严格控制在 10×10^{-6} 以下。回路中的氢含量影响反应速率和传热效率，氢气纯度高能够降低动力消耗，减少排气量，从而降低成本。由于氢气纯度小于 100%，因此系统中会有惰性气体的积聚，使系统中气体密度明显增大，一旦超过正常值，压缩机便会过载跳车。因此装置运行中要按时检查氢气进料和回路组成，必要时排放惰性气体，以保持氢气的摩尔分数在 73.4% 以上。

2.1.3 催化剂活性变化

当热点温度接近上部热电偶处时，则不饱和物含量增加，产品的硫酸色度严重超标，说明催化剂活性已降低，需要更换催化剂。另外，催化剂在气相加氢反应器内装填不均匀，或者一只或几只管子支撑掉落，会造成产品纯度不合格，需要更换催化剂。

随着催化剂活性的逐渐下降，需要逐步提高入口温度和壳程压力，但温度过高会严重影响催化剂的性能。为改善热点温度最好调整壳程压力，而不是调整入口温度。

2.2 液相加氢反应的影响因素及控制方法

2.2.1 温度的控制

入口温度低，2-乙基己烯醇（EHA）加氢不

完全。正常情况下，由于液相加氢反应器内参与加氢反应的组分相对较少，放热量较低，反应器床层的温度主要受入口温度影响，入口温度控制在 90~ 100℃ 为好。如果反应温度不合适，将会导致 EHA 加氢不完全，不能有效降低辛醇的硫酸色度值。根据生产经验，从催化剂的使用初期到末期，反应温度从 85℃ 上升到 120℃。

液相加氢反应器床层温度过高，可导致连锁反应—氢解反应。物料在床层中停留时间越长、温度越高，辛醇进料的分布越差，越容易造成飞温现象，损坏设备，发生危险。因此液相加氢反应器床层温度应接近或稍高于入口温度，但应避免任何一层温度高于 125℃。如果液相加氢反应器在低醇流量下操作，或装置临时停车期间，应特别注意床层有无明显升温。

2.2.2 反应压力的控制

反应压力增加可提高反应速率。液相加氢反应设计压力为 2.7 MPa 较高的氢气分压可以提高反应速率，但受设备、原料氢气压力等影响，实际操作压力在 1.6~ 2.2 MPa。如果氢气进料压力低于 1.0 MPa 为保证操作安全，液相加氢系统应停车。

2.2.3 催化剂活性变化

催化剂活性降低，床层压差增大。当压差升至 0.7 MPa 以上时，必须停车更换催化剂或改由下一层进料。

液相加氢催化剂使用初期，进出口压差变化情况见图 3。

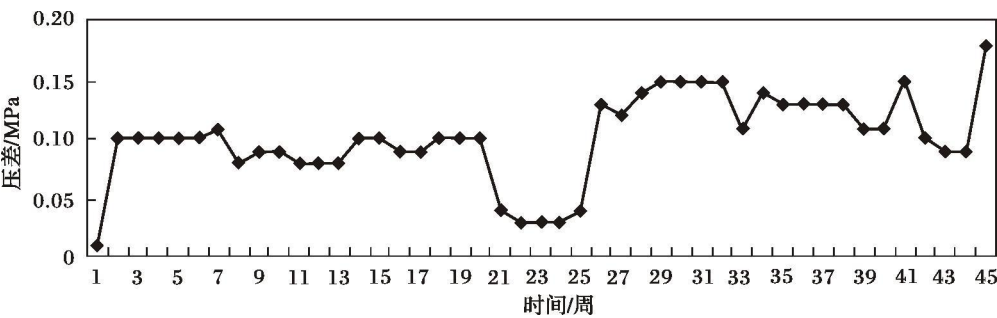


图 3 液相加氢反应器床层压差变化情况

从图 3 可以看出，床层压差呈现阶段性的增高，并且随着运转周期增加，压差升高的幅度会逐渐加大。

发生压差升高的原因有：催化剂粉碎、重组分

堵塞等。液相加氢系统中，在进料流量低于 30% 负荷或氢气压力低于 1.0 MPa 的情况下，为防止分布不均或停留时间过长，应将液相加氢反应器隔离。在反应器入口或在催化剂的任何一个床层

上监测到超温现象, 自控系统将自动停止液相加氢加热器的蒸汽, 防止热量进一步加入到系统中, 同时还可停止氢气进料。如果这些措施还不见效, 还可通过液相加氢反应器的顶部和底部的卸压阀将系统降压至安全压力。

正常操作期间催化剂颗粒会堵塞过滤器, 当需清洗时, 应采取相应措施严格防范催化剂遇空气自燃。

3 结论

综上所述, 由于采用了气相加氢与液相加氢

结合的工艺, 保证了辛醇的产品质量。在实际操作中, 气相加氢主要控制好气相加氢反应器热点温度、氢气浓度等参数; 液相加氢主要控制好反应器的入口温度、床层温度、反应压力等参数。这样就能够提高产品的生成率, 降低产品的硫酸色度, 实现装置安全、稳定、优质运行。

参考文献

- 1 朱传芳, 房鼎业, 季绍卿. 丁辛醇生产工艺. 上海: 华东理工大学出版社, 1995

THE INFLUENT FACTORS AND COUNTERMEASURES OF PREPARATION OF 2-ETHYLHEXANOL FROM OCTENE ALDEHYDE HYDROGENATION

Yang Hong, Zhang Zhihua, Gao Changchun

(1 Shandong Sunway Petrochemical Engineering Co., Ltd., Zibo Shandong 255434

2 Tianjin Luhua Chemical Co., Ltd., Tianjin 300270

3 Second Chemical Fertilizer Factory of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo Shandong 255400)

Abstract This paper elucidated the production process characteristics of combining octene aldehyde gas hydrogenation and liquid hydrogenation technology. Aimed at the main factors influencing hydrogenation system and combined with production situation of the unit, optimized unit operation parameters and solved the practical problems in the production process, guaranteed the long-term running of the unit.

Key words octene aldehyde, hydrogenation, 2-Ethylhexanol

欢迎订阅《浙江化工》

《浙江化工》创刊于 1958 年, 以开展化工交流、传播科技及市场信息、促进化工技术进步、为发展经济建设服务为办刊宗旨, 内容主要由学术论文和化工资讯两大板块组成。学术论文主要涉及氟化工、农药化工、医药化工、精细化工、化工设计、分析测试等内容。化工资讯以生产企业对信息的需求为出发点, 与市场行情紧密结合, 全面报道、分析企业最关心的政策要闻、本省动态、行业要闻、市场分析、科技集粹等内容。

《浙江化工》是由浙江省化工研究院、浙江省化工学会、浙江省化工信息有限公司联合主办的科技类综合性期刊, 国际刊号: ISSN 1006-4184 国内刊号: CN-33-1093/TQ, 本刊为月刊, 大 16 开, 定价: 120 元/年, 欢迎订阅。

欢迎登陆 [http // http //www. zjchem ag. com](http://http://www.zjchemag.com) 浏览更详细内容

编辑部地址: 杭州市天目山路 387 号 浙江省化工研究院内 邮编: 310023

电话: 0571-85243360 传真: 0571-85229858 E-mail: [cheminfo@free. zj. com](mailto:cheminfo@free.zj.com)

广告发行部地址: 杭州市潮王路 218 号红石商务大厦 6 楼 B 座 邮编: 310005

电话: 4006-690-890 (免长途费) 传真: 0571-28812217

网址: [www. zjci. com](http://www.zjci.com) E-mail: [zh@zjci. com](mailto:zh@zjci.com)