

丙烯酸-2-乙基己酯装置产品纯度控制措施的分析

陈春任

(中海油惠州石化有限公司, 广东 惠州 516086)

【摘要】丙烯酸-2-乙基己酯是由丙烯酸和2-乙基己醇在一定催化剂和一定的温度条件下会发生酯化反应的。本文根据实际生产经验,对丙烯酸-2-乙基己酯产品纯度的影响因素和控制措施进行了研究。结果表明,为了保证丙烯酸-2-乙基己酯产品纯度合格,一般需要保证丙烯酸中乙酸含量低于0.11%,醇拔头塔塔釜温度控制在141.5℃以上。

【关键词】乙酸;2-乙基己醇;丙烯酸-2-乙基己酯

前言:丙烯酸-2-乙基己酯产品在日常生活中应用很广泛,主要用作于制造化工涂料、粘合剂、纤维和织物改性、加工助剂,皮革加工助剂等方面的用途;也有被用于均聚体和共聚体用作聚合单体,用于软性聚合物,在共聚物中起内增塑作用领域。生产以丙烯酸-2-乙基己酯溶解对甲苯磺酸和甲磺酸为催化剂,采用醇比酸过量的摩尔比。分子中由于含有极易聚合的乙烯基官能团,特别是精制系统是此装置的产品塔,通过精馏,塔顶产出产品,丙烯酸-2-乙基己酯产品在较高温度或活泼电子等诱因下极易导致产品纯度波动。然而,丙烯酸-2-乙基己酯产品纯度则严格控制要求大于99.5%,但实际生产中,丙烯酸-2-乙基己酯装置生产过程得到的产品纯度经常出现低于99.5%的现象,为解决这一问题,本文通过分析影响产品纯度的原因,得出丙烯酸-2-乙基己酯装置产品纯度最佳控制参数。

一、丙烯酸-2-乙基己酯的工艺流程

(一)丙烯酸-2-乙基己酯装置的流程框图如图1。

(二)丙烯酸-2-乙基己酯装置流程描述

1. 反应系统

原料2-乙基己醇和含有催化剂(复合催化剂)的循环2-乙基己醇在管道内混合进入脱水塔,控

制塔顶操作压力、操作温度。2-乙基己醇和催化剂等从脱水塔塔底流入第一酯化反应器。塔顶含有甲苯的水蒸汽经塔顶第一冷却器冷却后进回流罐分层,未凝气体进塔顶第二冷凝器进一步冷却,从塔顶第二冷凝器出来气体通过脱水塔真空泵,经汽水分离罐分离,气相一路作为废气排往界外,一路调节汽水分离罐中循环气量来控制回流罐气相压力。回流罐中的水份从罐底被抽走,除用作于催化剂萃取塔的萃取剂外,剩余部分通过泵送入凝水罐。回流罐中上层的甲苯溢流至隔板的另一机泵打至脱水塔作塔顶回流。

原料丙烯酸和新鲜催化剂在管道中完全混合均匀后进入脱水塔脱水,脱水塔塔釜的换热器换热在工艺要求下进入第一反应器A段与从脱水塔塔釜流入的2-乙基己醇混合后,依次经过两个串联着的反应器。一部分除第一反应器A段内的反应物料强制循环经再沸器脱水塔塔釜换热器用于低低压蒸汽加热后返回到第一反应器A段继续充分反应外,另一部分反应器内物料分别用以低低压蒸汽为热源的盘管加热,反应生成的水和甲苯以及未反应的2-乙基己醇共沸物通过利用脱水塔除去,2-乙基己醇和甲苯通过脱水塔塔自流至第一反应器A段被循环使用,直至丙烯酸转化为丙烯酸-2-乙基己酯的反

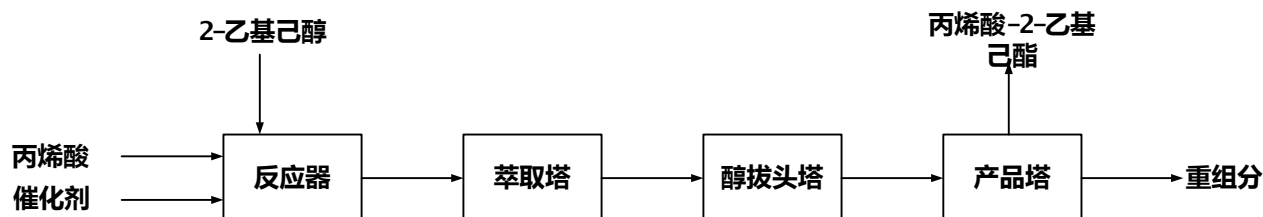


图1

应在第二酯化反应器 B 段内完成。含丙烯酸-2-乙基己酯和催化剂的反应组分流物经过三级换热器换热冷却后进催化剂萃取塔。

2. 萃取系统

萃取塔塔顶用脱水塔回流罐的反应副产物中的水来作为萃取剂萃取催化剂, 然后再从塔釜循环至脱水塔脱水后进第一反应器 A 段循环利用, 塔顶萃余液充分流入洗涤塔塔釜。萃余液自塔底向塔顶上升, 再经 DMW (脱盐水) 洗涤, 进入洗涤塔塔顶缓冲罐, 底部的水自流至凝水罐, 上部的醇和酯溢流至隔板的另一侧, 经洗涤塔塔顶缓冲罐液送至精制系统醇拔头塔前热交换器用 LLPS 加热, 进醇拔头塔。

3. 精制系统

醇拔头塔塔底以低压蒸汽作为再沸器热源, 将丙烯酸-2-乙基己酯中醇从塔顶蒸出, 经第一冷却器冷凝冷却, 未凝气进第二冷凝器进一步冷却, 第一凝液自流入醇拔头塔受液槽, 除部分作醇拔头塔的塔顶回流外, 其余打至脱水塔, 以回收 2-乙基己醇和丙烯酸-2-乙基己酯, 塔底的丙烯酸-2-乙基己酯经泵打至酯精制提纯塔。该塔采用减压蒸馏方法, 将重组分从丙烯酸-2-乙基己酯中除去, 精制提纯塔塔底用低压蒸汽作为再沸器的热源, 塔顶蒸出高纯度的丙烯酸-2-乙基己酯经第一冷却、第二冷凝冷却后自流至精制提纯塔回流罐, 凝液部分作精制提纯塔的塔顶回流, 剩余部分作为产品送至丙烯酸-2-乙基己酯日罐。精制提纯塔塔底含有部分丙烯酸-2-乙基己酯的重组分, 进入薄膜蒸发器, 用中压蒸汽作为热源, 薄膜蒸发器顶部物料回到精制提纯塔塔, 底部物料经泵送至重组分分解器。

4. 重组分分解系统

重组分分解器用高压蒸汽作为再沸器的热源供热, 重组分在复配催化剂作用下, 受热分解后与原重组分中的 2-乙基己醇、丙烯酸-2-乙基己酯等一起从重组分分解器顶蒸出, 经冷却器冷凝冷却, 凝液自流入重组分分解器受液槽, 回入第一反应器, 底部未分解的物料由送至丙烯酸-2-乙基己酯重组分罐。

从精制系统塔顶冷凝器出来的不凝气通过三级喷射泵后, 经喷射泵冷凝器再次冷凝, 不凝气一路排往界外, 一路调节循环气量来控制醇拔头塔受液槽气相压力。

二、丙烯酸-2-乙基己酯装置产品纯度影响因素分析

2020 年 8 月至 10 月, 丙烯酸-2-乙基己酯产

品不合格时的化验分析结果如下:

序号	组分			
	丙烯酸-2-乙基己酯	乙酸-2-乙基己酯	2-乙基己醇	丙烯酸 2-乙基-4-甲基戊酯
1	99.48%	0.166%	0.043%	0.123%
2	99.44%	0.187%	0.025%	0.125%
3	99.48%	0.068%	0.188%	0.102%

从上表中, 可以看出, 与产品纯度正常时相比, 丙烯酸-2-乙基己酯产品纯度不合格时主要是因为乙酸-2-乙基己酯和 2-乙基己醇含量过高, 而造成这两种组分含量过高的原因分析如下:

乙酸-2-乙基己酯是由乙酸与 2-乙基己醇反应生成, 而乙酸是丙烯氧化生成丙烯酸的副产物, 所以丙烯酸-2-乙基己酯产品中乙酸-2-乙基己酯含量高的根本原因就是原料丙烯酸中乙酸含量过高。

2-乙基己醇是生产丙烯酸-2-乙基己酯的原料, 造成丙烯酸-2-乙基己酯产品中 2-乙基己醇含量高的原因可能有两个, 一是反应器出口 2-乙基己醇转化率低, 从而导致进入醇拔头塔的物料中 2-乙基己醇含量偏高, 醇拔头塔在正常操作条件下, 无法将 2-乙基己醇脱除到要求值, 当过量 2-乙基己醇进入产品塔后, 进入产品中, 从而导致产品纯度偏低; 另一个原因是醇拔头塔进料组分正常, 但由于天气、仪表故障或操作原因导致醇拔头塔塔底温度低于工艺要求值, 从而引起 2-乙基己醇无法脱除至要求值, 最终导致产品中 2-乙基己醇含量过高, 产品不合格。

三、丙烯酸-2-乙基己酯产品纯度的控制措施

(一) 原料丙烯酸中乙酸含量对丙烯酸-2-乙基己酯产品纯度影响的分析

根据装置近几年化验分析数据, 对进入丙烯酸-2-乙基己酯装置丙烯酸中乙酸含量, 与产品中乙酸-2-乙基己酯、丙烯酸-2-乙基己酯含量进行对比, 得出原料丙烯酸中乙酸含量对丙烯酸-2-乙基己酯纯度的影响, 如下图。

丙烯酸中乙酸含量 / %	HA 产品中乙酸-2-乙基己酯含量 / %	HA 含量 / %
0.2	0.1948	99.38
0.16	0.162	99.42
0.14	0.147	99.44
0.13	0.124	99.48

0.11	0.101	99.53
0.08	0.073	99.58
0.07	0.061	99.6
0.06	0.046	99.67

从表中可以看出,随着丙烯酸中乙酸含量的下降,HA产品中乙酸-2-乙基己酯含量逐渐下降,产品中丙烯酸-2-乙基己酯含量逐渐增加,当丙烯酸中乙酸含量低于0.11%时,才能保证丙烯酸-2-乙基己酯产品纯度高于99.5%以上。

如果产品中乙酸-2-乙基己酯含量超标,应采取以下两个措施进行处理:

1. 提高醇拔头塔釜温度,减少进入产品塔物料中的乙酸-2-乙基己酯的含量,这一措施仅能解决一时的产品质量,因为乙酸-2-乙基己酯会在系统内富集,如果原料中乙酸含量没有改善,产品中乙酸-2-乙基己酯依然有超标的可能。

2. 联系丙烯酸生产单位,提高丙烯酸的产品质量,降低丙烯酸中乙酸的含量至1.1%以下。

(二) 丙烯酸-2-乙基己酯产品中2-乙基己醇含量的控制措施

在开工初期,由于不合格料中2-乙基己醇含量高或是由于开工初期反应器内催化剂含量不足,导致反应器出口2-乙基己醇含量过高,当含有过量2-乙基己醇的粗酯进入醇拔头塔时,醇拔头塔无法将物料中的2-乙基己醇去除至要求值,进入产品塔后,过量的2-乙基己醇进入产品中,致使丙烯酸-2-乙基己酯纯度低于要求值($\geq 99.5\%$)。所以在开工的时候,为了保证生产出来的产品合格,需要从以下两个方面采取措施:

(1) 通过计算,提前大量加入催化剂,保证反应器内催化剂浓度大于0.5%;(2) 适当提高丙烯酸-2-乙基己酯装置精制系统的醇拔头塔釜温度,保证过量的醇被去除。

另一个导致丙烯酸-2-乙基己酯产品中2-乙基己醇含量过高的原因是醇拔头塔釜温度过低。丙烯酸-2-乙基己酯装置精制系统的醇拔头塔釜温度高是可以保证塔釜中的醇含量和水含量降之最低,从而保证产品达到合格,但温度高则会导致丙烯酸-2-乙基己酯存在聚合倾向的增加和能耗增加,所以在保证生产出来的产品合格的前提下,需要尽量降低丙烯酸-2-乙基己酯装置精制系统的醇拔头塔的塔釜温度。下表是丙烯酸-2-乙基己酯装置

工艺生产过程发生醇拔头塔釜不同温度下,丙烯酸-2-乙基己酯装置生产产出产品的纯度和其中2-乙基己醇的含量情况。

醇拔头塔釜温度/℃	产品中2-乙基己醇/%	丙烯酸-2-乙基己酯纯度/%
144	0.025	99.77
143.5	0.026	99.77
143	0.031	99.75
142.5	0.045	99.72
142	0.067	99.65
141.5	0.080	99.52
141	0.125	99.43
140.5	0.198	99.31

从表中可以看出,随着醇拔头塔的温度下降,丙烯酸-2-乙基己酯产品的纯度逐渐下降,产品中2-乙基己醇含量逐渐增加,从表中可以看出,为保证丙烯酸-2-乙基己酯纯度合格,醇拔头塔温度需控制在141.5℃以上。

四、结论:

1. 在化验分析数据显示丙烯酸中的乙酸含量在低于0.11%时,才能保证丙烯酸-2-乙基己酯产品纯度高于99.5%以上;

2. 在丙烯酸-2-乙基己酯装置开工时,需提前加入催化剂,保证反应器内催化剂含量大于0.5%,同时可以适当提高丙烯酸-2-乙基己酯装置醇拔头塔釜温度;

3. 为了充分保证丙烯酸-2-乙基己酯产品纯度达到合格,丙烯酸-2-乙基己酯装置醇拔头塔温度必需控制在141.5℃以上。

参考文献:

- [1] 王沛喜,姜迎春.丙烯酸丁酯的制备及市场[J].丙烯酸化工与应用,2000,13(3): 17-21.
- [2] 陈敏恒.化工原理[M].北京;化学工业出版社
- [3] 陶子斌.丙烯酸生产与应用技术[M].北京;化学工业出版社
- [4] 薛祖源.丙烯酸酯生产工艺技术评析和今后发展意见[J].上海化工,2006,31(3): 40-44.

作者简介:陈春任(1989—),男,汉族,广东梅州人,中海油惠州石化有限公司,助理工程师,本科,研究方向:丙烯酸酯类工艺工作。