

影响苯酐产品质量的因素及对策分析

屈宁

辽宁省石油化工规划设计院有限公司

[摘要] 由于苯酐的物理性质, 苯酐在生产中会受到其性能的影响, 从而限制其在生产中的稳定性。从反应体系的流程角度, 对影响苯酐产品品质的因素进行了分析, 并提出了改善的方法。

[关键词] 苯酐; 产品质量; 因素

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-627X.2021.12.2703

引言: 苯酐产品质量指标众多, 目前我国大部分企业仍在使用国家标准。苯酐的质量与催化剂性能、工艺设计、操作条件和贮存条件等因素密切相关。在高负载型催化剂的应用中, 苯酐质量恶化的趋势在后期更为明显, 其主要表现为: 熔体颜色、耐热性、耐热性等指标均较高, 而优质品率有所降低。国内苯酐生产企业大多有相似的问题, 但国内对此问题的研究很少; 通过对苯酐精馏塔排出的苯酐质量、苯酐产品的贮存、杂质对苯酐的熔点、耐热性色号的影响、苯酐催化剂在实验室中的使用情况进行了研究。

一、萘法苯酐简介及相关背景

苯酐的全称是邻苯二甲酸酐, 英文简称PA, 是基本的有机化学原料, 是四大酸酐中产量与消费最高的一类, 其中60%多用于PVC增塑剂, 30%用于PET和醇酸, 10%用于涂料, 染料, 医药, 农药。

二、萘法苯酐基本生产流程

苯酐的生产方法有两大类, 一是工业萘的气相氧化, 二是气相法处理邻二苯。萘法苯酐的制备方法是: 原料萘, 邻二甲苯, 邻二甲苯, 萘, 邻二甲苯, 与加热的空气混合, 经催化剂催化, 所得的产品为顺酐、柠檬酸、萘醌、苯甲酸。部分萘被氧化, 产生CO₂, CO。萘的氧化过程为强放热。反应气经过转换式冷凝器进行冷凝后, 废气进入蓄热式氧化, 再经过燃烧脱硫后的废气从高空直接排放到大气中, 再用硫酸铵洗涤剂进行再处理; 在开关电源内, 将粗的苯酐熔化, 然后排放到粗苯酐槽, 在提纯工艺中, 通过泵进行进一步的提纯和分离。在轻组分塔内, 轻组分被分离并被提取出来, 而在产品塔中, 则通过下层的排渣排出。轻量化后, 可根据生产工艺要求进行进一步的精制和分离。

三、试验方法

(一) 苯酐产品的存放试验

对同一批次的苯酐制品进行抽样, 将其分成6个小组, 其中3个用塑料薄膜的牛皮纸袋包裹, 白色塑料袋, 黑色塑料袋。在室温30℃下, 4种不同包装的苯酐, 光照充足(相对湿度50%-70%)的环境中, 并在34天后打开; 另外2个用编织袋包装的, 分别放在湿润的环境(在相对湿度为85%的干燥机中加入适当的水分)和在一个干燥的环境(在相对湿度小于20%的硅胶干燥机中), 在湿气条件下, 在34天之后, 苯酐也被打开。每包的样品都要定期进行分析。

(二) 杂质对苯酐色号影响的实验

将新制出的苯酐产品置于半月内, 质量稳定后, 称量出正

好充满比色管的苯酐, 再加上一定数量的杂质, 装入试样, 根据国家有关标准, 对熔化色数及耐热性色数进行测定。苯酐热处理: 将1.58 g苯酐, 0.16 g苯酚, 将苯酐与苯酚含量不增加的苯酐放入试管, 在250℃下曝晒22小时, 冷却后取样, 对其成分进行分析。

四、结果与讨论

(一) 苯酐产品存放试验

苯酐设备的邻二甲苯负载为60g/m³, 在标准条件下, 每立方米空气中的邻二甲苯含量为60 g/m³, 经分析, 按不同的贮存方法和包装方法, 其质量指数与贮存时间的关系。

研究发现, 随着使用时间的推移, 苯酐的质量逐渐下降。不同的包装对酸值、熔融色号、热稳定性色号的影响较小; 将苯酐储存于各种环境湿度其熔化色数和耐热性色数的增加趋势相似, 也就是说, 在不同的温度、湿度下, 熔体的色泽、耐热性能均无明显变化; 在打开前, 在不同的包装中, 其自由酸值的增长趋势是一致的; 而在不同的环境湿度条件下, 苯酐的自由酸值变化较大, 且在湿热条件下, 其自由酸值急剧升高。当打开袋子时, 它的游离酸值上升得更快, 这说明, 由于与水蒸汽的接触, 苯酐的自由酸值升高, 而溶解色数和耐热色数的变化与游离酸的增多没有关系。

五、萘法苯酐产品质量控制方法

(一) 原料萘对产品质量的影响

在苯酐的合成中, 存在着许多副反应, 这些反应有的具有可逆性, 其主要影响因素为催化剂的反应活性和选择性, 以及对反应过程的控制。

由于工业萘中含有大量的不饱和化合物, 如四氢萘、硫杂萘、二甲酚、甲基萘、不饱和化合物以及灰分等, 在萘法苯酐的生产中, 由于不饱和化合物不饱和化合物会产生少量的杂质, 而这些杂质在随后的精馏过程中很难被分离出来, 因而萘的质量比邻法苯酐要差, 质量差, 价格也比邻法苯酐低, 不能生产出高质量的增塑剂, 从而限制了产品的使用范围。

因此, 在萘法苯酐的生产中, 将其纯度达到97%以上, 既能改善产品质量, 又能保证产品质量。而且还可以改善设备的操作稳定性, 降低因管路堵塞、萘蒸发器的清洗而引起的停机。

(二) 氧化单元操作指标对质量的影响

在苯酐生产中, 氧化单元是最主要的环节, 对其进行优化操作是保证设备高负荷平稳运行, 提高产品质量, 提高产品的产率。熔盐温度、空速和混炼物中萘浓度是影响氧化工艺控制的主要因素。

1. 熔盐温度

熔盐温度直接关系到苯酐的产量和质量。则“热点”温度越低($<450^{\circ}\text{C}$)越低,“热点”沿着列管长度方向分布,说明不会出现单一的反应,而可能出现多个反应。在此条件下,中亚的氧化物含量更高;但如果在高温下进行,则会使原料发生过氧化,导致产品中出现大量的过氧化,如顺酐、 CO_2 ,而使苯酐产率下降。因此,在生产过程中,为了平衡产品的品质和产率,需要不断地调整设备的最佳熔盐温度。通常,熔盐的温度为 $350\sim 380^{\circ}\text{C}$ 。

2. 空速

空速是每单位体积中气体的流量。由于气流速度较慢,滞留时间较长,工业萘的氧化反应会加快,有的产品还会发生过氧化,生成顺酐、 CO_2 ;同时,在较高的气流速度下,热点会向下移动,使原料和中间产物的滞留时间缩短,使中间体的残留量不足,使中间体产生的萘醌等不能氧化为苯酐,导致氧化不彻底,副产物对苯酐的颜色有很大的影响。

为了改善产品的品质,应适当调节空气流速,在负载相同时,测定反应气成分,以减小亚氧化物对制品品质的影响。

3. 投料负荷

工业萘的加入量应控制在催化剂规定的范围之内,超出该限值,部分萘不能被氧化为目标产品,同时存在着热点飞温和隔爆膜爆炸等不安全因素;在实际生产中,为了确保产品的品质和安全,必须对原料的加入量进行严格的控制。

若热点温度在 450°C 以下,产品品质优良,可适当增加加料量;若热点温度超过 450°C ,或制品品质不佳,则可适当减少投入,以保证产量与品质同步提升。

4. 苯酐预处理对苯酐质量的影响

粗苯酐的热处理对成品的品质起着关键作用。结果:苯酐的热稳定色号偏高。应对方法:

①在处理池中适当地提高粗苯酐的滞留时间;

②增加预处理温度;预处理池的温度必须在 270°C 以下。

③提高 KOH 和 Na_2CO_3 的加入。但添加 KOH 或 Na_2CO_3 时,不可过量,以免使苯酐发生裂解,产生 CO_2 及苯甲酸。

5. 轻组份塔和产品塔的操作

在预处理过程中,邻苯二甲酸是一种从粗苯到苯酐、水的转变过程,除去了一些低沸物和杂质,将大分子量的杂质聚合为高沸点产物。在轻组份塔和产物塔中,随着苯酐的加入,更多的低沸物和重组份被进一步分离。两个塔的分选直接关系到产品质量。

六、苯酐生产中影响品质的主要杂质

在实际生产中,顺酐、柠康酐、苯、邻二甲苯、苯甲酸、邻甲苯甲酸、苯酐、苯酐、邻甲苯甲酸等杂质在冷凝、蒸馏中均能得到很好的去除。在催化作用前期,产生的粗大杂质如萘醌类及其同源物含量都很低,通过蒸馏可以将其降至可接受的水平;但到了后期,由于催化剂性能下降,难以分离的苯酐产率又进一步提高,而萘醌类和其他类的重质物质也会随着蒸馏

的进行而不断增加,从而导致苯酐的熔点和耐热性都会逐步提高。苯酐是一种无色物质,添加 0.5% 时,其对溶液颜色的影响比 70×10^{-6} 少,但对热稳定色度的影响更大;这说明其性能不稳定,极易转化成显色物质,极大地提高了苯酐色号的耐热性。

由于苯酐与苯酐难以完全分离,因此在生产中尽量控制其产率是确保产品质量的关键,而采用高性能的催化剂可以降低苯酐产率,而采用高负载的催化剂则可以增加设备的生产能力。但是,在设备运行过程中,催化剂的活性会逐渐降低,而苯酐产率也会相应提高;当反应温度升高时,所得到的酚类化合物会被进一步氧化。在催化剂的活性没有明显降低前,通过降低负荷和降低装置的产能,可以确保产品的质量。在催化剂使用的后期,苯酐类、重质萘醌和其他化合物的收率持续上升,达到一定的水平时,必须采用新的催化剂来确保产品质量。

七、处理措施

(一) 加大轻重组分采出

轻组份塔塔顶采油不足,造成轻成分物质的平衡向下移动,与塔釜产物混在一起,进而进入产物塔,造成苯酐品质下降,可以适当增加塔顶采收率,同时满足塔顶指标的要求;

(二) 增大轻组份塔和产品塔的回流比

轻组份塔塔的上层回流不充分,导致塔中不能充分分离,可以在常规工况下适当增加塔顶回流量;最佳回流比为 $200\sim 400$ 。取决于轻组分的含量和成分。当轻塔处理量低于 60% 时,为了保持塔板和填料之间的水力作用,回流比例应该在 60% 以下;纯苯酐柱的传统回流速度为 $0.4\sim 0.5$,这时可以更好地分离出杂质。

通过对不同重量的苯酐进行分离,获得了相应的苯酐色号。

首先,以高纯邻二甲苯和工业萘为原料,对苯酐的制备进行了研究。从而使催化剂的选择性得到最大程度的发挥,副产物的数量也得到了降低,同时也降低了装置的堵塞,从而达到了延长生产周期的目的。其次,要对各工序的温度进行严格的控制,热点的温度要在催化剂的规定范围内,如果温度太高,则会引起过氧化,而焦点的下移则会引起亚氧化,二者都会导致副产物的生成,从而导致产品的品质下降。切冷废气的温度要稳定,如果温度太高,会引起漏料,从而降低生产效率,如果温度太低,会导致苯甲酸含量增加,从而降低产品的品质。预处理时间和温度的控制是提高产品品质的重要因素,它可以有效地减少苯酐量和热稳色号,并能显著提高苯酐的热稳定性。

结论:在实际生产过程中,存在着许多影响产品品质的因素,要针对不同的设备特点和测试结果,主动寻找问题的根源,对症下药,从而达到稳定、高产、优质、价格合理的目的。

参考文献:

[1]张莉,王冬梅,王巍,等.提高精苯酐质量的探讨[J].化工质量,2004(4):44-46.