

复合阻聚剂的动态评价

李 勇, 杨 帆, 俞燕龙, 王晓华

(中国石油兰州石化公司研究院, 甘肃 兰州 730060)

摘 要:针对兰州石化公司丙烯酸装置丙烯酸酯化工艺过程, 由于在发生酯化反应时容易发生自聚, 故在进行酯化反应时需加入阻聚剂。采用反应精馏装置模拟丙烯酸装置丙烯酸酯化工艺过程, 并配置与工业装置相同浓度的阻聚剂溶液, 从反应精馏装置填料塔上部回流线加入(连续抽真空)。选用丙烯酸丁酯第一酯化反应器反应条件为实验条件, 对复合阻聚剂进行动态评价。复合阻聚剂采用对苯二酚为主配方, 分别用 ZJ-701、ZJ-705、MQ、PZ 与其复配成二元、三元复合阻聚剂。用反应精馏装置对丙烯酸丁酯酯化工艺阻聚剂进行详细的评价, 得出了阻聚剂的较佳使用条件: 二元阻聚剂为 HQ + ZJ-701, 浓度为 0.040%; 三元复合阻聚剂为 HQ + ZJ-701 + ZJ-705, 浓度为 0.045%。通过对丙烯酸丁酯阻聚剂的动态评价, 详细阐述了阻聚剂的评价方法, 为装置引进新型阻聚剂搭建了实验室评价平台。

关键词:反应精馏装置; 复合阻聚剂; 动态评价; 阻聚效果

中图分类号: TQ221.211

丙烯酸及其酯类的分子结构中因含有 α 、 β 不饱和和羧酸结构, 极易发生聚合反应, 聚合产物沉积会造成管线堵塞, 从而使热交换效率降低、处理量减少甚至引起被迫停工。为防止兰州石化公司 8 万 t/a 丙烯酸丁酯装置设备及管道堵塞, 保证生产顺利进行, 故须在生产过程中添加一定量的阻聚剂。目前用于丙烯酸丁酯生产中的主要阻聚剂分两类: 一类为链转移型, 主要有氢醌(HQ)、氢醌单甲醚(MQ)、吩噻嗪(PZ)等; 另一类为金属盐型, 主要有醋酸铜、二丁基二硫代氨基甲酸铜(CB)等。另外, 氮氧自由基型阻聚剂如哌啶氮氧自由基也在部分装置上得到了应用。就目前丙烯酸类单体生产装置使用阻聚剂情况而言, 除已知的 HQ 与 PZ 具有协同作用外, 多为单一阻聚剂发生作用。而国内外文献报导, 使用复合阻聚剂达到少量高效的目的已成主要趋势。就此以对苯二酚为复合阻聚剂主配方, 辅助其他阻聚剂进行复配, 通过动态实验评价法评价复合阻聚剂的阻聚效果, 并为兰州石化丁酯装置筛选出最佳的阻聚剂复配条件。

丙烯酸厂的丙烯酸装置阻聚剂主要在三个部位加入, 脱水塔(塔 4110)塔顶回流加入, 加入量为丙烯酸和正丁醇总进料量的 0.045%, 加入的阻聚剂品种是对苯二酚; 碱洗塔(塔 4240)塔顶回流线加入, 加入的阻聚剂品种是氢醌单甲醚, 加入量是 20.5 kg/h, 浓度是 2%; 酯提纯塔(塔 4250)塔顶回流线加入, 加入量是 13.7 kg/h, 浓度是 2%。从实际工况分析和文献调研, 丙烯酸丁酯酯化工艺中主要防

止聚合发生的部位是反应精馏脱水塔上部回流线。因此, 我们采用反应精馏试验装置模拟丙烯酸丁酯酯化过程, 配制与工业装置相同的阻聚剂浓度的溶液(以对苯二酚为主阻聚剂), 从反应精馏装置填料塔上部回流线加入(连续抽真空), 选择第一反酯化反应器条件, 反应温度不高于 98℃, 压力小于 53.3 kPa。物料和阻聚剂在塔中的停留时间值小于 5h。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

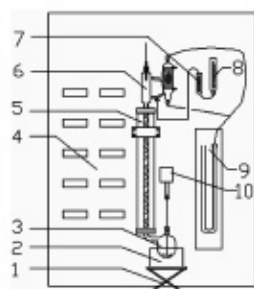
原料:丙烯酸: 兰州石化公司产品, 质量分数大于 99.5%; 正丁醇: 大庆石化产品, 质量分数大于 99.5%; 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(ZJ-701)、四甲基哌啶氮氧自由基亚磷酸三酯(ZJ-705): 浙江富安化工产品, 质量分数大于 99%; 对苯二酚(HQ)、吩噻嗪(PZ)、氢醌单甲醚(MQ): 质量分数大于 99%; 对甲苯磺酸: 质量分数大于 95%。

仪器:反应精馏试验装置 FD-D; 多功能精馏试验装置 FD-G-3B; 气相色谱仪 3420; 液体比色仪 PFX195; 电子天平 TCS_100K; 真空泵 2XZ-1。

1.2 评价方法

实验室采用反应精馏装置, 如图 1 所示。模拟工厂阻聚剂从塔顶回流线的加入情况。实验原料采用工业装置使用的丙烯酸和正丁醇为反应物, 实验时将反应液和催化剂(对甲苯磺酸)按设计的比例倒入反应釜中, 开真空、搅拌。搅拌 5~10min 开始

升温,并控制温度在 98℃ 反应。同时将称好的阻聚剂用正丁醇溶解,在塔釜反应液温度升到 80℃ 左右时,配好的阻聚剂通过流量计从反应精馏塔塔顶按一定速度连续加入。待反应完成后(塔顶馏出物体积不再变化),冷却至室温,通过检测塔釜二聚物含量的高低评价阻聚剂阻聚效果的好坏。



1 动态评价试验装置

1. 铁架台, 2. 电热套, 3. 反应釜, 4. 数据显示仪, 5. 精馏塔, 6. 塔顶冷凝器, 7. 流量计, 8. 计量罐, 9. 真空指示, 10. 搅拌器。

表 1 二元复合阻聚剂阻聚效果

阻聚剂配比 复合阻聚剂种类	二聚物含量 (%)				
	50: 50	60: 40	70: 30	80: 20	90: 10
HQ + ZJ - 701	0.28	0.40	0.25	0.30	0.58
HQ + ZJ - 705	0.75	0.70	0.63	0.55	0.36
HQ + MQ	0.83	0.68	0.55	0.47	0.29
HQ + PZ	0.57	0.50	0.45	0.43	0.21

注:总用量为丙烯酸和正丁醇总进料量的 0.045% (450ppm)。

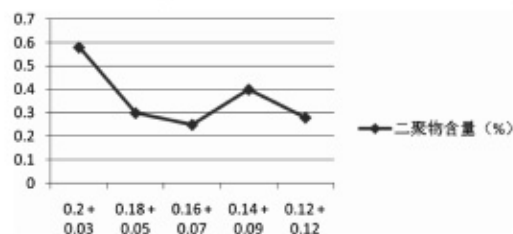


图 2 HQ + ZJ - 701 动态评价

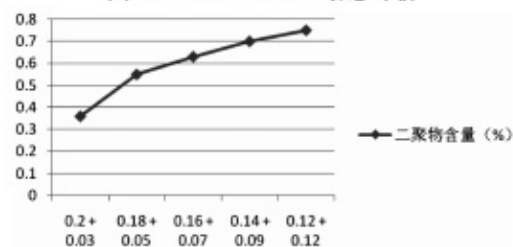


图 3 HQ + ZJ - 705 动态评价

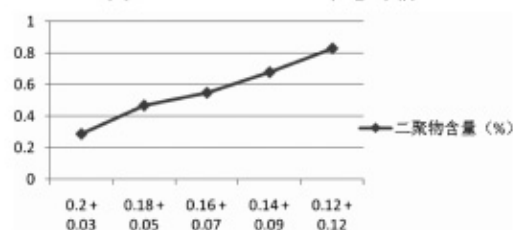


图 4 HQ + MQ 动态评价

2 实验结果与分析

实验室采用气相色谱分析反应产物的主要成分及含量,分析时主要通过测定在反应时生成二聚物含量的高低来评价阻聚剂阻聚效果的好坏。实验时通过动态评价的方法分别考察了两种阻聚剂复配、三种阻聚剂复配时的阻聚效果。

2.1 二种阻聚剂复配的动态评价

阻聚剂加入总量不变(0.09%),以对苯二酚(HQ)为主阻聚剂,用 ZJ - 701、ZJ - 705、MQ、PZ 分别与其进行复配,配成 HQ + ZJ701、HQ + ZJ705、HQ + MQ、HQ + PZ 四种组合、五种配比开展复合阻聚剂试验 20 批。主要考察复合阻聚剂加入量和加入组成不同的阻聚效果,确定不同组合的二聚物含量。产物经色谱分析,得到产物中二聚物的含量,见表 1,二聚物含量随浓度变化,如图 2 ~ 5 所示。

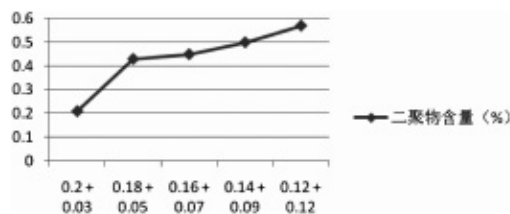


图 5 HQ + PZ 动态评价

从两种阻聚剂复合使用效果来看,在采用相同种类的阻聚剂进行复配时,随着复合阻聚剂配方中 HQ 用量的增加,产物中二聚物含量逐渐减少,即在二元复合阻聚剂中 HQ 所占比例越大,阻聚剂的阻聚效果越好。综合了产物中各成分的含量,重点考察了二聚物含量和产品色度,得出较佳的二元复合阻聚剂是对苯二酚和 ZJ - 701 复配,复配比例为 90: 10。

2.2 三元复合阻聚剂动态评价

阻聚剂加入方式和二元相同,加入总量不变(0.09%)。以对苯二酚(HQ)为主阻聚剂,辅以其他两种阻聚剂进行复配,复合成 HQ + PZ + ZJ701、HQ + PZ + ZJ705、HQ + MQ + ZJ701、HQ + MQ + ZJ705、HQ + ZJ701 + ZJ705 种组合、12 种配比开展复合阻聚剂试验 60 批。主要考察复合阻聚剂加入

组成不同的阻聚效果,测定不同组合的反应液组成、二聚物含量和色度。各种复配阻聚剂反应液经色谱

分析,得到二聚物的含量见表 2,二聚物含量随浓度变化,如图 6~10 所示。

表 2 三元复合阻聚剂阻聚效果

复合阻聚剂种类	阻聚剂配比											
	1:1:1	50:25:25	50:30:20	50:20:30	60:20:20	60:30:10	60:10:30	70:15:15	70:20:10	70:10:20	80:10:10	90:5:5
HQ + PZ + ZJ701	0.40	0.59	0.34	0.23	0.45	0.33	聚合	0.25	0.76	0.49	0.48	0.49
HQ + PZ + ZJ705	0.38	0.35	0.42	0.34	0.32	0.26	0.46	0.37	0.83	0.84	0.86	0.60
HQ + MQ + ZJ701	0.33	0.38	0.26	0.24	0.87	0.60	0.26	0.60	0.43	0.36	0.44	0.73
HQ + MQ + ZJ705	0.42	0.17	聚合	0.94	0.07	0.24	0.65	1.85	0.64	0.39	0.50	0.36
HQ + ZJ701 + ZJ705	0.09	0.20	0.85	0.21	0.60	0.43	0.28	1.43	0.45	0.53	0.49	0.50

注:总用量为丙烯酸和正丁醇总进料量的 0.045% (450×10^{-6})。

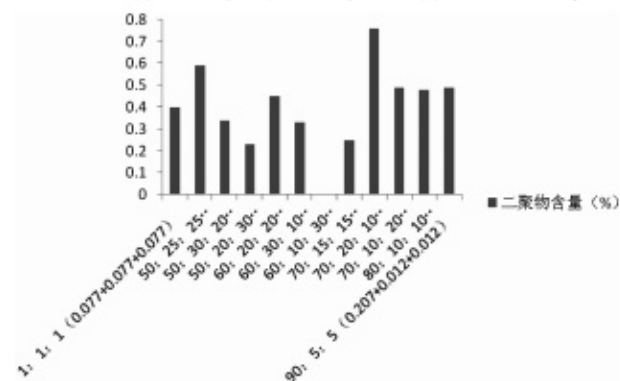


图 6 HQ + PZ + ZJ - 701 动态评价

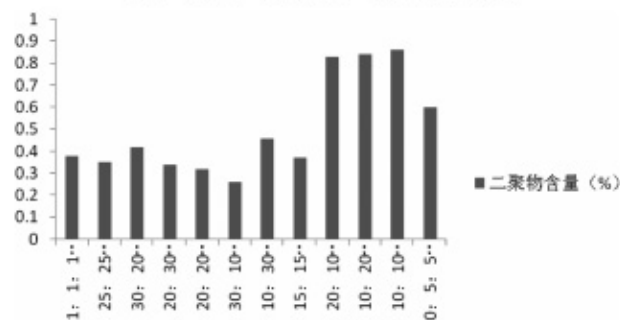


图 7 HQ + PZ + ZJ - 705 动态评价

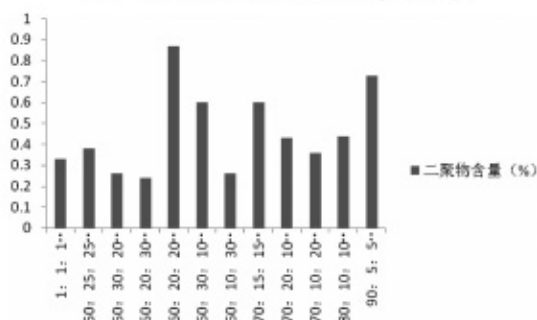


图 8 HQ + MQ + ZJ - 701 动态评价

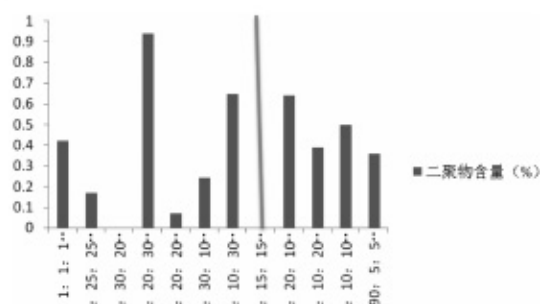


图 9 HQ + MQ + ZJ - 705 动态评价

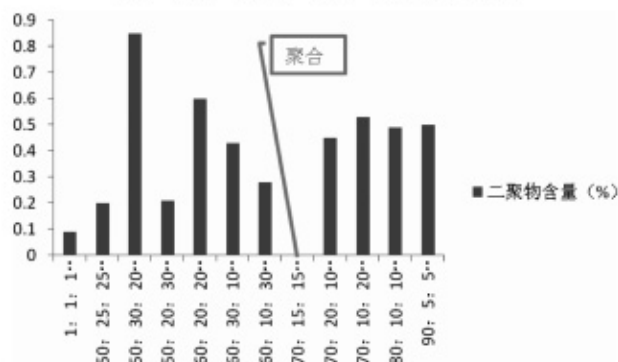


图 10 HQ + ZJ - 701 + ZJ - 705 动态评价

从 3 种阻聚剂复配的效果来分析(二聚物含量和色度),当采用三种阻聚剂进行复配时,复合阻聚剂的阻聚效果比较凌乱,无规律可寻。综合产物成分的分析,重点考察二聚物的含量和色度得出,三元复合阻聚剂选用 HQ + ZJ - 701 + ZJ - 705,复配比例为 1: 1: 1 时较佳。

2.3 复合阻聚剂用量对阻聚效果的影响

对 2.1,2.1 筛选出的较佳二元复配阻聚剂和三元复配阻聚剂进行浓度对比实验,以便确定复合阻聚剂的较佳使用浓度。结果见表 3。

表 3 复合阻聚剂用量对阻聚效果的影响

阻聚剂用量(%)	二聚物含量(%)	
	HQ + ZJ - 701	HQ + ZJ - 701 + ZJ - 705
0.010	0.82	0.62
0.015	0.76	0.59
0.020	0.70	0.48
0.025	0.66	0.44
0.030	0.63	0.38
0.035	0.56	0.36
0.040	0.13	0.30
0.045	0.30	0.09

从表 3 可以看出,复合阻聚剂 HQ + ZJ - 701 的阻聚效果随着阻聚剂浓度的增大而增加,阻聚剂的加入量为 0.04% 时,阻聚效果最好,随后阻聚剂的阻聚效果随阻聚剂浓度增大而降低。即二元复合阻聚剂 HQ + ZJ - 701 的浓度为 0.040% 较佳;而三元复合阻聚剂 HQ + ZJ - 701 + ZJ - 705 的阻聚效果随着浓度的增大而增加,即三元复合阻聚剂 HQ + ZJ - 701 的浓度为 0.045% 较佳。

由于实验室条件的限制,只模拟了从精馏塔上部回流线加入一种加入方式实验,阻聚剂阻聚效果随加

入方式及不同条件的变化有待进一步实验考察。

3 结论

1) 两种阻聚剂进行复配时,采用 HQ + ZJ - 701,浓度为 0.040% 较佳。

2) 3 种阻聚剂进行复配时,采用 HQ + ZJ - 701 + ZJ - 705,浓度为 0.045% 较佳。

3) 实验通过对丙烯酸丁酯阻聚剂的评价,详细地阐述了阻聚剂的评价方法,为装置引进新型阻聚剂搭建了实验室评价平台,也为丙烯酸及酯工业化生产装置长周期运转提供技术支持。

参考文献:

- [1] 张自义. 阻聚剂的评选方法[J]. 合成橡胶工业, 1979 (3): 191-195.
- [2] 王琪嫻. 氮氧自由基系列阻聚剂在丙烯酸系统的研究与探讨[J]. 丙烯酸化工与应用, 2001, 14(2): 14-15.
- [3] 何玉莲, 赵锡武, 王桂芝, 等. 氮氧自由基阻聚剂的开发与应用[J]. 化工科技市场, 2006, 29(4): 32-34.
- [4] 李维真. 膨胀计法评价苯乙烯精馏阻聚剂的研究[J]. 石油化工, 2005, 34: 204-206.