

影响丙烯腈装置长周期运行原因分析及对策

张沛存

(中国石化齐鲁分公司腈纶厂, 山东淄博 255040)

摘要: 针对国内丙烯腈装置普遍存在运行周期短的问题, 分析了影响装置长周期运行的关键因素, 提出具体措施, 并应用于生产实践, 使该厂 40 kt/a 丙烯腈装置运行周期由过去的不到 200 d, 创出了连续 3 个运行周期分别达到 510, 523, 525 d 的全国最好水平。对于国内同类型装置有着积极的推广和借鉴价值。

关键词: 丙烯腈 长周期 聚合物 堵塞

中图分类号: TQ226.6 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-9859(2011)03-0173-06

目前, 国内万吨级丙烯腈装置全部采用 BP 公司的丙烯氨氧化法^[1], 该工艺主要包含反应、急冷、吸收、萃取精馏、脱氰和成品精制等生产单元。原料丙烯、氨和空气在 430 ~ 450 °C 下, 在流化床反应器中反应生成丙烯腈 (AN)、乙腈 (ACN)、氰氢酸 (HCN)、丙烯醛 (ACL) 和丙烯酸 (ACA) 等主副产物。其中, 丙烯腈、氢氰酸和丙烯醛等有机物极易聚合, 堵塞设备管线, 严重影响了装置的长周期运行^[2-7]。

据丙烯腈行业统计资料显示, 2005 年 1 月至 2010 年 12 月, 全行业装置平均运行周期不到 200 d, 由于系统堵塞造成的停车清理和计划检修最多高达 35 次, 最少的中国石化齐鲁分公司腈纶厂丙烯腈装置 (简称齐鲁丙烯腈装置) 也有 6 次。针对国内丙烯腈行业普遍存在运行周期短的问题, 分析了影响丙烯腈装置长周期运行的关键因素: 由于聚合物在反应器出口冷却器 (E-102)、急冷塔 (T-101)、回收塔 (T-104) 等部位的生成, 而引起换热器列管、塔升气管和降液管的堵塞^[2-6]。提出了延长装置运行周期的具体措施, 并应用于生产实践, 使齐鲁丙烯腈装置运行周期由过去的不到 200 d, 创出了从 2005 年 5 月 18 日至 2009 年 9 月 14 日连续 3 个运行周期分别达到 510, 523, 525 d 的全国最好水平^[7]。对于国内同类型装置有着积极的推广和借鉴价值。

1 丙烯腈装置运行现状

齐鲁丙烯腈装置的原设计规模为 25 kt/a, 采

用 BP 公司的专利技术, 于 1992 年 5 月建成投产, 1999 年 3 月利用中国石化自主开发的丙烯腈技术进行了改造, 生产能力提高到 40 kt/a, 建成了采用国内技术的示范化装置。随后国内所有的引进装置 (除上海赛科) 全部采用此技术进行了扩能改造。

截止 2010 年底, 齐鲁丙烯腈装置已运行近 18 a。1992 年 5 月至 1997 年 11 月, 累计运行时间只有 16 592 h, 期间断续运行, 没有参考意义。1997 年 12 月至 2011 年 3 月连续稳定运行, 其中, 1997 年 12 月至 2004 年 12 月计划停车检修 14 次, 非计划检修 4 次, 平均运行周期 143.7 d; 2005 年 1 月至 2010 年 12 月计划停车检修 4 次, 2 次非计划短停清理, 平均运行时间 365 d, 创出了从 2005 年 5 月 18 日至 2009 年 9 月 14 日连续 3 个运行周期分别达到 510, 523, 525 d 的全国最好水平。具体停车时间及原因见表 1。

2 影响丙烯腈装置长周期运行原因分析

2.1 E-102 的堵塞

E-102 的作用是将反应气体由 440 °C 冷却到 210 °C, 以利于后续系统的回收精制。由于反应气体中含有丙烯腈、氢氰酸、丙烯醛等易聚合的

收稿日期: 2011-03-29; 修回日期: 2011-05-25。

作者简介: 张沛存 (1965—), 男, 硕士, 教授级高工。大连理工大学毕业, 现在中国石化齐鲁分公司腈纶厂从事丙烯腈、腈纶的生产与技术管理工作。电话: 0533-3576106, E-mail: zhangpcun.qlsh@sinopec.com; zpcqlan@tom.com。

化合物,生成的粘性物质与带出的少量催化剂粉尘一起粘附并聚积在 E-102 列管内壁,随着装置运行时间的延长,E-102 内壁聚合物越来越

多,造成列管不畅甚至堵塞,反应系统的压力急剧升高,影响整个装置的运行,导致装置的消耗增加,不得不停车清理。

表 1 1997 年 12 月至 2010 年 12 月齐鲁丙烯腈装置停车统计

时间	事件	原因	备注
1998-03-10	装置停车	计划检修	
1998-07	反应器保温	T-104 降液板堵塞	
1998-10-12	装置停车	计划检修	
1999-03-19	装置停车	计划检修	25 kt/a 扩能到 40 kt/a 改造
1999-11-24	装置停车	计划检修	
2000-01-11	装置停车	撤热水管漏	
2000-05-04	装置停车	计划检修	
2000-11-19	装置停车	计划检修	
2001-05-13	装置停车	计划检修	提高精制回收率 94% 改造
2001-12-17	装置停车	计划检修	
2002-06-10	装置停车	计划检修	
2002-11-04	装置停车	计划检修	
2003-05-25	装置停车	计划检修	
2003-10-15	装置停车	计划检修	提高精制回收率 96% 第一阶段改造
2003-11	反应器保温	T-104 降液板堵塞	
2004-03-17	装置停车	计划检修	
2004-08-08	反应器保温	T-104 降液板堵塞	
2004-11-10	装置停车	计划检修	提高精制回收率 96% 第二阶段改造
2005-05-01	装置停车	计划检修	DCS 更新
2006-10-10	装置停车	计划检修	
2008-03-26	装置停车	计划检修	
2009-09-14	装置停车	计划检修	
2010-07-06	反应器保温	E-102 堵塞	
2010-12-01	反应器保温	E-102 堵塞	

2005 年 1 月至 2010 年 12 月,国内部分企业丙烯腈装置停车统计:上海石化停车 35 次,其中由于 E-102 堵塞停车清理了 22 次;安庆石化停车 10 次,其中由于 E-102 堵塞单独停车清理了 4 次;吉林石化停车 19 次,其中由于 E-102 堵塞停车清理了 4 次;大庆油田停车 13 次,其中由于 E-102 堵塞停车清理 7 次;齐鲁丙烯腈装置停车 6 次,其中 E-102 堵塞停车清理 2 次。E-102 的堵塞已成为制约丙烯腈装置长周期运行的关键因素之一。

2.2 T-101 塔系统的聚合物堵塞

T-101 塔为上下两段式结构,上段四层喷淋,下段两层喷淋。T-101 塔的主要作用有两方面:①在 T-101 塔下段起急冷与脱除羰基化合物

作用。反应气体通过蒸发水分使气体得到冷却,温度由 210℃ 降到 84℃;同时,洗涤掉反应气体中夹带的催化剂颗粒,除去反应中生成的丙烯醛、丙酮等杂质以及在急冷塔生成的聚合物;②在 T-101 塔上段起中和未反应的氨作用,通过加入硫酸中和吸收反应气体中未反应的氨。

因此,急冷工艺在丙烯腈生产中占据重要地位,直接关系到整个装置丙烯腈的精制回收率及丙烯腈的生产成本^[2,6-7]。2001 年前,齐鲁丙烯腈装置虽然连续稳定运行了 5 a 多时间,但是丙烯腈精制回收率只有 90% 左右,一直没能达到 BP 公司提供的 94% 设计指标,造成丙烯腈能损耗严重偏高,影响装置效益发挥。为了搞清生产中丙烯腈的损失状况,对装置进行了多次生产

标定结果列于表2。

表2 齐鲁丙烯腈装置各系统损失情况 %

项目	1998 - 11	2000 - 04
急冷塔系统	5.42	5.21
吸收塔系统	1.10	1.00
回收塔系统	1.60	1.03
脱氰塔系统	0.05	0.00
成品塔系统	0.24	0.15
合计	8.41	7.39

从表2可以看出,1998、2000年生产过程中丙烯腈的损失率分别为8.41%和7.39%,而急冷塔的损失分别占总损失的64%和70%。也就是说,每年在急冷塔中要产生2956~3364t聚合物,这些聚合物造成塔升气管、循环管线及喷头的堵塞,致使装置无法稳定运行,不得不停车检修。因此,急冷塔系统聚合物的清理成为企业每次停车检修的主要任务,所以,急冷塔既是影响丙烯腈精制回收率提高的瓶颈,又是制约装置长周期运行的主要原因之一。

2.3 T-104 塔的堵塞

齐鲁丙烯腈装置的T-104塔采用以水为萃取剂的复合萃取精馏工艺,自下而上共有100层塔板,塔板形式为华东理工大学开发的导向浮阀,进料板位于第64层,溶剂水自第90层塔板加入;根据需要,粗乙腈可分别自侧线第30层或第36层塔板抽出,经汽提塔分离出乙腈后再返回第29层或第35层塔板;塔顶得到氢氰酸、丙烯腈和水的共沸物,第1层塔板抽出的水分别作为吸收水和溶剂水,塔釜抽出的水送四效蒸发系统。

由表2可知,1998、2000年生产过程中丙烯腈在T-104塔的损失率分别为1.60%、1.03%,分别占总损失的19.02%和13.94%。由此可知,在T-104塔中每年产生412~640t聚合物。由于这些聚合物的存在,经常造成塔盘浮阀、降液管和再沸器列管的堵塞,使塔的运行效率下降,需要停车检修;有时会出现爆聚堵塞T-104塔54#塔盘附近的降液管^[4,6],造成装置被迫停车清理。由表1可知,齐鲁丙烯腈在1998年7月、2003年11月和2004年8月出现了3次类似情况,严重影响装置长周期运行。为此,委托浙江大学研究“T-104塔聚合堵塞的原因”,研究结果表明^[6]:
①根据模拟计算、取样分析、溶解性实验、热重

(TGA)分析和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析结果,初步认为,获得的聚合物试样是丙烯醛的体型均聚物或以丙烯醛为主的丙烯醛-氢氰酸的体型共聚物。②通过对T-104塔内各主要组分浓度分布的模拟计算、取样分析和对聚合物的分析,初步认定,丙烯腈T-104塔内局部出现聚合物堵塞的原因是由于丙烯醛的局部聚集且发生聚合所造成的。

3 延长丙烯腈装置运行周期措施

3.1 应用E-102在线清堵技术

目前国内只有上海赛科260kt/a丙烯腈装置采用硫酸颗粒喷射进行E-102的在线清洗技术,但是存在E-102设备腐蚀和增加急冷塔废水处理难度等问题。国内其余8套丙烯腈装置,E-102均没有采用任何在线处理措施。对于E-102列管内的聚合物,只能在检修期间用高压水枪进行清洗。

2009年上海石油化工研究院开发出了全套E-102在线清堵技术,于2010年3月16—23日,利用安庆石化80kt/a装置检修机会,对装置实施改造,装置运行至2011年3月1日停车检修,连续运行341d,创造了安庆石化丙烯腈装置最好运行水平。E-102在线清堵技术开发成功,为国内其他厂家技术改造提供了技术支撑。

3.2 减少有机物在T-101塔的聚合

3.2.1 采用提高丙烯腈精制回收率技术

为了找出丙烯腈在T-101塔中聚合损失的原因,上海石油化工研究院利用齐鲁丙烯腈装置检修时机对T-101塔内聚合物进行取样分析,结果表明:聚合物为丙烯腈聚合物、氰氢酸聚合物及丙烯腈与氨反应生成的黄黑色腈基、羰基聚合物的混合物。根据聚合物的性质,分2个阶段进行改进。

(1)第一阶段:主要以急冷过程为主攻方向,从设备的不合理方面加以改进。通过对急冷、中和过程丙烯腈聚合动力学和扩散动力学的理论研究,发现在碱性条件下,丙烯腈的自聚和丙烯腈与氨的加成反应更加强烈;研究了气液传热和流场分布,发现原有急冷工艺中,在升气管顶部和升气管之间存在着不均匀气体流,影响了上段的气体分布和气液传热与传质,导致对未反应氨的中和效果不佳。在此基础上,对急冷塔的急冷工艺和

设计进行改进,通过冷、热模研究和千吨级工业试验,提出以新型内构件改变急冷塔气、液流场分布,以减少急冷塔下段塔釜液在塔釜的停留时间,抑制塔釜液相中丙烯腈的自聚反应和丙烯腈—氨的加成反应,从而有效降低了丙烯腈聚合损失;在急冷塔上段,增加了一块双溢流大孔筛板塔盘,使升气管上升气体重新分布,改善未反应氨吸收效果的技术方案。于 2001 年 5 月在齐鲁丙烯腈装置实施第一阶段改造,2001 年 9 月 29 至 10 月 2 日进行了 72 h 标定,标定结果精制回收率达到 94.21%。

(2) 第二阶段:采用提高急冷塔气液传热效率的新型组合内构件,在有效提高急冷塔的气液传热效率、增强急冷效果的同时,缩短了急冷塔下段反应气体从 200℃ 至 80℃ 的急冷时间,有效降低了反应气体中丙烯腈在气相中的聚合损失,从而达到进一步降低丙烯腈聚合损失的目的;另一方面,增加急冷塔上段的喷淋密度,提高对未反应氨的吸收效果;第三,调整工艺参数,抑制丙烯腈聚合及与氨的加成聚合损失。分别于 2003 年 10 月和 2004 年 11 月进行改造,2004 年 11 月 23—26 日对装置进行了 72 h 标定,丙烯腈精制回收率达到 96.13% 的攻关目标。通过提高丙烯腈精制回收率改造,使丙烯腈聚合损失降低 50% 以上,大大降低聚合物的生成,减少对 T-101 的堵塞,延长其运行周期。目前,该技术已在国内 6 套引进装置得到推广应用。急冷新工艺如图 1 所示。

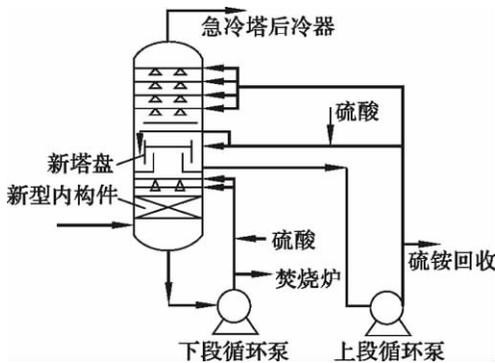


图 1 急冷新工艺示意

3.2.2 优化 T-101 塔 pH 值的控制减少聚合物的生成

许多研究报道表明,在 T-101 塔中丙烯腈会发生酸性水解、碱性水解和自聚损失^[2-3,5,7],丙

烯腈在酸性条件下,水解生成丙烯酰胺,进一步水解生成丙烯酸。因此,急冷塔上段的 pH 值不应控制得过低,将未反应的氨中和掉即可,循环液中过量的 H₂SO₄ 应控制在 0.2% ~ 0.3%, pH 值控制在 3.5 ~ 4.0。这样既保证除氨的效果,又保证丙烯腈的损失最小。丙烯腈的碱性水解损失主要发生在急冷塔的下段,而损失的主要形式是丙烯腈与氨的加成反应,一分子氨可以消耗掉三分子丙烯腈,是丙烯腈在急冷塔中损失的主要途径。在碱性较强的条件下,丙烯腈和 HCN 也会发生缩合反应生成丁二腈,但在正常生产中这种情况极少发生。这种碱性水解损失比酸性水解损失要大得多,所以在生产过程中,T-101 下段的 pH 值一般控制在 6.5 ~ 7.0。

为了获得满意的 pH 值控制效果,决定采用变频技术。1998 年 10 月对装置实施改造,改造后实现了急冷塔 pH 值的稳定控制,减少了塔内 pH 值的波动,从而降低了丙烯腈在 T-101 内的聚合损失,减少聚合物生成,延长了 T-101 塔的运行周期。急冷塔 pH 值控制系统改进前后的 pH 值对比见图 2。

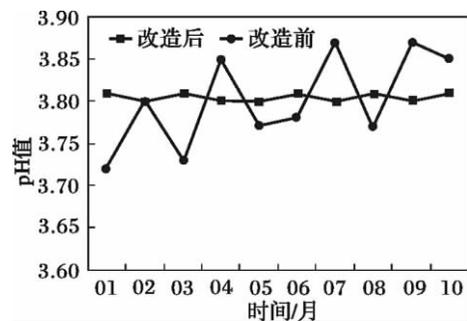


图 2 T-101 塔 pH 值控制系统改进前后 pH 值对比

3.3 减少聚合物在 T-104 塔内的积聚以防降液管堵塞

根据浙江大学研究结果,初步认定丙烯腈回收塔内局部出现聚合物堵塞的原因,是由于丙烯腈的局部聚集且发生丙烯腈自聚或以丙烯腈为主的丙烯腈—氢氰酸的共聚物造成的^[6]。主要采取以下措施减少聚合物生成,延长 T-104 塔运行周期。

3.3.1 严格控制反应氨比,降低反应生成丙烯腈的量

由丙烯氨氧化反应网络图 3 可知^[8-9],丙烯

氨氧化反应是一系列平行的不可逆反应,丙烯腈和丙烯醛则是复杂反应的中间产物。乙腈由平行反应直接生成,丙烯酸则由生成物丙烯醛进一步氧化得到。丙烯直接反应以及反应产物的进一步氧化都可以得到氢氰酸和 CO_x 。

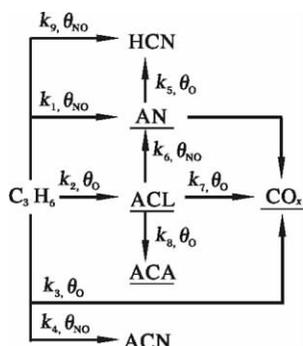


图3 丙烯氨氧化反应网络

从机理研究可以看出^[9],丙烯氨氧化过程中催化剂上每个活性中心激活的氨分子数目直接关系到所生成的丙烯腈与丙烯醛的比例,因此氨/丙烯(摩尔比)直接影响产物中丙烯腈与丙烯醛的比例。在实际生产中,考虑到抑制丙烯醛的生成,氨的燃烧分解及在反应器中分布的均匀性,氨/丙烯(摩尔比)一般要比理论值大,控制在1.1~1.25,具体通过分析反应气体中剩余氨含量,通过调整氨/丙烯(摩尔比)将剩余氨控制为8~10 g/m³,最大限度减少丙烯醛的生成量,减轻后续T-101塔和T-104塔系统脱除丙烯醛的压力,从而减少丙烯醛聚合物的生成,防止聚合物造成T-101、T-104塔的堵塞。

3.3.2 控制T-101塔下段pH值,最大限度脱除丙烯醛

丙烯醛在粗丙烯腈中含量为100~500 μg/g,虽然量较少,但却很难分离和处理,在丙烯腈生产过程中,丙烯醛主要是在急冷塔系统和回收塔系统被除去^[2-4,7]。

在急冷塔中,约60%~80%的丙烯醛在急冷塔下段被除去,其主要机理是:在微酸性条件下,丙烯醛较易自聚或与HCN发生缩合反应生成高聚物或丙烯醛氰醇,生成的丙烯醛氰醇是一种高沸点有机物(沸点290℃),随塔釜液排出系统。碱性条件下更易脱除,但会增加丙烯腈的损失,因此将急冷塔下段pH值控制在中性或微酸性,以利于丙烯醛的去除,减少进入T-104塔丙烯醛的

总量,pH值控制在6.5~7.0最佳。

3.3.3 T-104塔顶分层器pH值的控制

在回收塔中,反应生成丙烯醛的20%~40%被除去,由于丙烯醛的沸点较低(52.7℃),在回收塔系统中,大部分以轻组分形式从塔顶馏出,而在塔顶油水分离器中被除去。其机理是:借助于碳酸钠控制塔顶油水分离器pH值在7.0~7.2左右,使丙烯醛发生自聚或丙烯醛和HCN发生缩合反应生成丙烯醛氰醇,随水相排出,再随污水排掉。

3.3.4 向T-104塔中加入阻聚剂或引发剂

根据浙江大学研究的结果^[6],采取下列措施:①在易发生聚合的塔段44#~54#板间加入对丙烯醛有阻聚作用的阻聚剂对苯二酚。由于对苯二酚的沸点高,进入回收塔后向塔底移动,从而起到减弱丙烯醛在聚集段聚合的作用。具体实施时可在第54块塔板进料管线上增加阻聚剂加料口;②在回收塔进料过滤器前加入丙烯醛聚合引发剂,降低进入回收塔的丙烯醛总量。

4 结论

(1)针对丙烯腈生产中,由于聚合物在E-102、T-101、T-104等部位的生成,而引起的换热器列管、塔升气管和降液管的堵塞,造成装置运行周期短的问题,提出了延长装置运行周期的具体措施:①严格控制反应氨比,降低反应生成丙烯醛的量;②优化T-101塔PH值的控制,减少聚合物的生成;③控制T-101塔下段pH值、T-104塔顶分层器pH值,最大限度脱除丙烯醛;④采用提高丙烯腈精制回收率技术。

(2)采取相应的措施后,齐鲁丙烯腈装置运行周期由过去的不到200d,创出了从2005年5月18日至2009年9月14日连续3个运行周期分别达到510、523、525d的全国最好水平。

参考文献

- [1] 吴粮华. 丙烯腈生产技术进展[J]. 化工进展, 2007, 26(10): 1369-1372.
- [2] 张沛存. 丙烯腈精制损失机理分析及其改进措施[J]. 齐鲁石油化工, 2000, 28(4): 287-290.
- [3] 李成葆, 雷承凯, 邢德娜. 丙烯腈装置长周期运行的技术分析与对策[J]. 炼油与化工, 2003, 14(2): 21-26.
- [4] 崔斌, 王利华, 王少青. 丙烯腈生产中影响“回收塔

- 长周期运行”的因素探讨及对策[J]. 内蒙古石油化工 2006(5):24-25.
- [5] 张辉,甘永胜,方永成. 丙烯腈生产急冷新工艺[J]. 石油化工 2003,32(7):596-598.
- [6] 宫晓燕,张沛存,李忠杰,等. 丙烯腈装置回收塔内聚合物生成原因的分析[J]. 石油化工,2006,35(6):570-574.
- [7] 张沛存. pH 值对丙烯腈生产过程的影响分析及对策[J]. 齐鲁石油化工 2010,38(1):43-47.
- [8] 戴擎镰,俞坚,张虹,等. 丙烯氨氧化制丙烯腈的反应网络与动力学模型[J]. 化学反应工程与工艺,1993,9(4):345-352.
- [9] 安炜. 丙烯氨氧化合成丙烯腈[J]. 石油化工,1998,27(2):139-146.

INFLUENCING FACTORS AND COUNTERMEASURES FOR LONG - PERIOD OPERATION OF ACRYLONITRILE DEVICE

Zhang Peicun

(Acrylic Fiber Plant of Qilu Branch Co., SINOPEC Zibo Shandong 255040)

Abstract: Based on the general problems of domestic acrylonitrile device, the paper analyzed the key factors influencing long - period operation and proposed specific measures, which made consecutive 3 operation cycles of 40 kt/a acrylonitrile device to be 510 days, 523 days and 525 days, respectively, from 200 days or less before. These measures can be referenced by the similar device.

Key words: acrylonitrile; long - period; polymer; jam

电吸附技术开辟第二廉价水源

中国石化齐鲁分公司研究院参与的中国石化总公司“城市达标污水利用成套技术开发项目”于 2011 年 7 月 12 日在北京通过评议,标志着电吸附技术用于城市污水回用试验获得成功。专家认为,将电吸附适度脱盐与水质稳定技术相结合用于城市达标污水回用具有创新性,电吸附产水可满足工业循环水补水水质要求。此项目试验成功,有望解决石油和化工行业水资源不足及用水成本高的问题,为开辟第二廉价水源探索一条新路。

据了解,面对水资源紧缺压力,石油和化工企业已普遍实现企业内部循环用水,开辟了第一廉价水源。虽然部分企业此前已开始应用城市污水处理场达标外排污水,但实践表明城市污水的水质差别比较大,有的水质还比较差,尤其是含盐量高,需要深度处理后才能回用。为此,中国石化组织开展了城市达标污水利用成套技术开发联合攻关,采用不同工艺对污水进行深度处理,并从技术、经济两方面进行综合比较。齐鲁分公司研究院作为参加攻关的 6 家单位之一,主要采用电吸附除盐新工艺,对天津市大港区市政污水处理场达标污水进行现场处理试验,考察其产水作为工业循环水补水的可行性。

目前工业上常用的除盐方法有离子交换工艺、反渗透工艺和电吸附工艺。离子交换树脂适用于工业水新鲜水深度除盐,抗有机污染能力差,不适用于污水除盐。反渗透工艺在石化行业采用较多,产水水质较好,但排污水 COD 难以达标,深度处理难度大、成本高。电吸附工艺是近几年发展起来的除盐工艺,运行成本比较低,在除盐的同时可以去除部分 COD,排污水 COD 不浓缩,可以达标排放,无二次污染,属于绿色环保工艺。该技术已在中国石化齐鲁分公司胜利炼油厂二次净化污水回用中得到应用,并已经稳定运行 4 年,各项技术参数达到设计指标。中国石化齐鲁分公司研究院科研人员对电吸附除盐工艺进行了改进和优化,以缩短流程,简化操作。结果表明,应用电吸附技术产水水质可以达到石化企业循环水补水要求。

(王永军供稿)