

pH 值对丙烯腈生产过程的影响分析及对策

张沛存

(中国石化齐鲁分公司腈纶厂, 山东淄博, 255040)

摘要 介绍 pH 值对丙烯腈生产过程中各单元操作的作用原理, 分析其对丙烯腈生产过程和产品质量的影响, 提出了优化工艺指标的控制范围。

关键词 pH 值 丙烯腈 生产过程 控制

中图分类号: TQ226.6 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2010)01-0043-05

丙烯腈 (AN) 工业在国内已有 40 多年的发展历史<sup>[1,2]</sup>, 通过长期的生产实践和科学研究, 发现 pH 值是 AN 生产过程中一个相当重要的工艺参数, 其影响几乎涉及到了 AN 生产过程中的每个单元操作系统, 对 AN 的精制回收率、产品质量及装置的长周期稳定运行有着极其重要的影响<sup>[3,4]</sup>。本文从影响机理的角度, 着重研究分析 pH 值对 AN 各生产单元、产品质量及装置长周期运行的影响, 提出了优化工艺指标的控制范围。

1 AN 工艺简介

目前生产 AN 的经济方法是丙烯氨氧化法<sup>[1]</sup>, 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℃下, 在流化床反应器中反应生成 AN、乙腈 (ACN)、氰氢酸 (HCN)、丙烯醛 (ACL)、丙烯酸 (ACA)、水、一氧化碳、二氧化碳等主副产物。反应后的气相产物经反应气体出口冷却器冷却到 190~210℃后, 在急冷塔中急冷降温、中和未反应的氨后进入吸收塔; 吸收塔用 4℃的大循环贫水作吸收水, 吸收反应气体中的 AN、ACN 与 HCN; 吸收液进回收塔进行萃取精馏分离出粗乙腈后 (萃取水也是大循环贫水), 气相馏分经冷凝分层, 油相送脱氰塔脱除 HCN; 脱氰后的釜液经成品塔进一步精制即得 AN 产品。

2 pH 值对 AN 生产过程的影响

2.1 对装置精制回收率的影响

生产 AN 的原料主要是丙烯、液氨和硫酸, 物

耗的高低主要取决于催化剂, 新鲜催化剂收率高, 消耗低。决定物耗的另一关键因素是精制回收率, 精制回收率高, 消耗就低, 反之就高。

为了考察生产中 AN 的损失状况, 对装置进行了多次标定, 结果如表 1。

表 1 齐鲁分公司腈纶厂 AN 装置各系统损失情况

| 位置    | AN 损失率, % |         |         |
|-------|-----------|---------|---------|
|       | 1998-11   | 2000-04 | 2009-08 |
| 急冷塔系统 | 5.42      | 5.21    | 1.84    |
| 吸收塔系统 | 1.1       | 1.0     | 0.05    |
| 回收塔系统 | 1.6       | 1.03    | 1.55    |
| 脱氰塔系统 | 0.05      | 0.0     | 0.19    |
| 成品塔系统 | 0.24      | 0.15    | 0.1     |
| 合计    | 8.41      | 7.39    | 3.73    |

从表 1 可以看出, 1998、2000 年, 生产过程中 AN 损失率分别为 8.41%、7.39%, 而急冷塔的损失分别占总损失的 64%、70%, 因此, 急冷塔是影响 AN 精制回收率提高的瓶颈。为了找出 AN 在急冷塔中损失的原因, 检修时对急冷塔内聚合物进行取样分析, 结果表明聚合物为 AN 聚合物、氰氢酸聚合物及 AN 与氨反应生成的黄黑色腈基、羰基聚合物的混合物。为此, 中国石化齐鲁分公司腈纶厂 (简称腈纶厂) 和上海石油化工研究

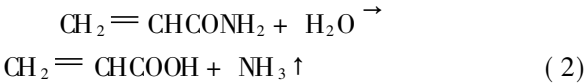
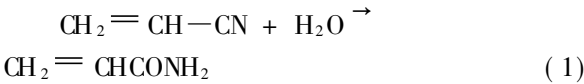
收稿日期: 2009-08-17 修回日期: 2009-12-10

作者简介: 张沛存 (1965-), 男, 硕士学位, 高级工程师。1989 年毕业于北京化纤学院化纤专业, 现任中国石化齐鲁分公司腈纶厂副厂长。电话: 0533-3576209, E-mail: zpcq-  
lan@tom.com

院共同承担了中国石化“十条龙”攻关项目“提高丙烯腈精制回收率”<sup>[5]</sup>,并取得了成功,使 AN 精制回收率提高到 96%,属国内先进水平。

2. 1. 1 酸性水解损失

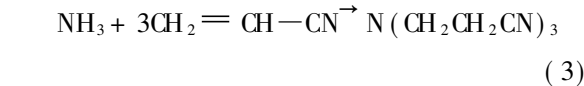
AN 的酸性水解损失主要在急冷塔系统<sup>[3~4]</sup>。AN 在酸性条件下,水解生成丙烯酰胺,进一步水解生成丙烯酸。其各步反应方程式如下:



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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 应控制在 0.2% ~ 0.3%, pH 值 3.5~4.0。这样既保证除氨的效果,又保证 AN 的损失最小。

2. 1. 2 碱性水解损失

AN 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 AN 与氨的加成反应<sup>[4]</sup>。其反应式为:

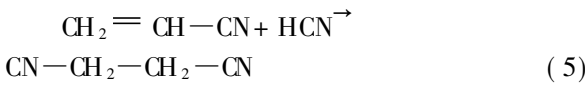


在吸收塔系统和回收塔系统,产生碱性水解损失的主要原因:吸收塔和回收塔系统所用的吸收水、萃取水都是回收塔 1<sup>#</sup>塔板抽出的贫水,由于在回收塔和乙腈塔生产过程中 AN 和 ACN 都

会水解而产生 NH<sub>3</sub>,从而使系统呈碱性。水解反应释放的氨又循环进行上述(3)式的反应,而导致 AN 损失更多。



在碱性较强的条件下,AN 和 HCN 也会发生缩合反应生成丁二腈,但这种情况正常生产中极少发生。



这种碱性水解损失比酸性水解损失要大,所以在生产过程中,回收循环系统的 pH 值一般控制在 6.5~7.5。

2. 1. 3 自聚损失

在生产过程中,AN 自聚损失比副产物 HCN、ACL 的自聚损失小很多。但在系统 pH 过小(小于 4)或过大(大于 9)的条件下,其自聚现象也会大大增加。

实践表明,吸收系统 pH 值在 5.5~7.0 时吸收液中 AN 的浓度最高,随着 pH 值的降低或升高 AN 浓度逐渐降低。pH 值在 5.5~6.5 时系统的全程回收率最高。

2. 2 pH 值对 AN 质量的影响

AN 的产品质量控制指标有 21 项,国内生产厂家常规控制 9 项,见表 2。

表 2 AN 常规优级品指标

| 项目 | AN<br>(w), % | ACN /<br>μg·g <sup>-1</sup> | ΣCN <sup>-</sup> /<br>μg·g <sup>-1</sup> | ACL /<br>μg·g <sup>-1</sup> | ACO /<br>μg·g <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O(w),<br>% | 色度 /号 | MEHQ /<br>μg·g <sup>-1</sup> | 酸度<br>(w), % |
|----|--------------|-----------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------|------------------------------|--------------|
| 指标 | ≥ 99.5       | ≤ 150                       | ≤ 5                                      | ≤ 10                        | ≤ 100                       | ≤ 0.45                    | ≤ 5   | < 40                         | ≤ 20         |

注: MEHQ 为对羟基苯甲醚(阻聚剂), ΣCN 为总氰。

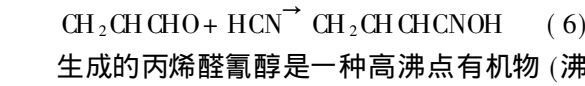
丙烯腈产品中,除表 2 列出的杂质外,还有一些微量的杂质,如:丙腈、2-甲基丙烯腈、恶唑、吡啶等。各种杂质的主要来源:一是在反应过程中产生的,如 ACL、丙酮(ACO)、ACN 等;二是在中间处理过程中相互反应产生的,如丙酮氰醇、丙烯醛氰醇、恶唑等<sup>[2]</sup>。这些杂质将直接影响 AN 的后序加工,因此必须将各种杂质控制在限定的指标之内。

2. 2. 1 pH 值对产品中 ACL 的影响

ACL 在粗 AN 中含量为 100~500 μg/g。虽然量较少,但却很难分离和处理,在 AN 生产流程

中,ACL 主要是在急冷塔系统和回收塔系统被去除的<sup>[3,4]</sup>。

在急冷塔中,约 60%~80% 的 ACL 在急冷塔下段被除去,其主要机理是:在微酸性(pH=6.0~7.0)的条件下,ACL 较易自聚或与 HCN 发生缩合反应生成高聚物或丙烯醛氰醇,反应方程式如式(6);碱性条件下更易脱除,但会增加 AN 的损失。



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。因此将急冷塔下段 pH

值控制在中性或微酸性, 以利于 ACL 的去除。

在回收塔中, 20% ~ 40% 的 ACL 在塔顶油水分离器中被除去。其机理是: 加入碳酸钠控制塔顶油水分离器 pH 值在 7.0 ~ 7.2 使 ACL 发生自聚或 ACL 和 HCN 发生缩合反应生成丙烯醛氰醇, 随水相排出, 再随塔釜液排掉。

### 2.2.2 pH 值对产品中 ACO 的影响

ACO 在反应过程中的生成量很少, 但对 AN 的产品质量却有很大的影响。在 AN 的生产过程中, ACO 主要是在回收塔中被除去的。由于 ACO 具有饱和的  $-C-C-$  结构, 性质比较稳定, 一般情况下不发生自聚反应, 所以除去的途径主要是在塔顶油水分离器中, 在温度 30 ~ 40 °C, pH 值 6.5 左右的条件下, ACO 和 HCN 发生醇化反应生成丙酮氰醇:



由于丙酮氰醇也属于高沸点物质, 随着回收塔釜液一同排出。

### 2.2.3 pH 值对产品中总氰的影响

在 AN 产品质量指标中, 要求总氰值小于 5  $\mu g/g$  以下。总氰的来源: 一是 HCN 在脱氰系统与丙烯腈的分离效果不好, 而带入成品中; 二是带入精制系统的丙烯醛氰醇和丙酮氰醇发生分解, 生成 HCN 而进入产品中。第一方面调整脱氰塔操作就可解决; 第二方面通过控制脱氰塔系统的 pH 值来解决, 丙烯醛氰醇和丙酮氰醇在碱性条件易发生分解, 而在酸性条件下比较稳定, 所以在精制系统中加入少量的醋酸, 一方面用于 HCN 的阻聚, 另一方面防止氰醇发生分解。

### 2.2.4 pH 值对产品中酸度值的影响

AN 产品的酸度值过高或过低, 都会影响产品的氧化安定性和稳定性, 在环境温度较高或光照下会发生自聚现象, 并影响 AN 的后加工性能。所以在精制过程中, 通过调整脱氰塔的 pH 值, 保证产品的酸度值在控制指标内, 如果酸度值太低时, 就要加入氨水来调节。

### 2.3 对装置长周期运行的影响

在 AN 的生产过程中, 系统中 pH 值的控制情况对装置的运转周期有很大的影响。其主要的原因是由于在反应过程中, 所生成的主副产物, 如: AN、ACN、HCN 等都能在一一定的条件下发生自聚和共聚, 堵塞设备、管道, 使装置不能正常运行。而使这些物质发生自聚的主要外界条件就是系统

的 pH 值变化, 在 pH 值过高和过低的条件下, 都会发生严重聚合。腈纶厂在 1998 年 7 月、2003 年 11 月、2004 年 8 月和 2009 年 5 月, 由于 pH 值控制过高, 出现了严重聚合, 堵塞了回收塔 (T-104) 54 塔盘附近的降液管, 装置被迫停车检修。

生产中经常出现的现象: 急冷塔聚合物堵塞循环管线, 影响除氨效果, 使 AN 收率大大降低; 吸收塔聚合物堵塞填料, 造成塔压降上升, 影响装置负荷; 回收塔聚合物堵塞降液管<sup>[6]</sup>, 造成装置停车; 脱氰塔聚合物堵塞浮阀及成品塔塔盘聚合物造成产品“发浑”(轻微聚合)等现象。这种 AN 轻微自聚现象在 1999 ~ 2001 年间成品塔中发生过多次, 严重影响正常生产。

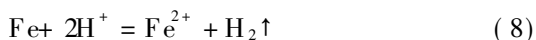
### 2.4 pH 值对系统设备腐蚀的影响

在 AN 装置的设计中已经考虑了设备的腐蚀, 在强酸介质或强腐蚀介质选用高规格材质, 如急冷塔系统、HCN 系统等, 其他大都采用普通碳钢材。

生产过程中腐蚀设备的主要物质是无机酸和碱, 其中容易发生腐蚀的主要部位有急冷塔系统、回收塔系统、贫水系统、脱氰塔顶(冷凝器、分层器)系统、成品塔系统(再沸器)以及硫酸和醋酸系统<sup>[7~9]</sup>。以上各系统的腐蚀, 大部分是由于系统介质的 pH 值过低造成的。

#### 2.4.1 pH 值对回收系统设备腐蚀的影响

当介质的 pH 值在 4 左右时, 对一般碳钢设备的腐蚀率约为 1 ~ 2 mm/a 其使用寿命只有 4 ~ 8 a。设备发生酸性腐蚀的机理是<sup>[7,8]</sup>: 酸性比较强时物料中  $H^+$  浓度比较高, 在这种酸性溶液中形成较多的渗碳体微电池, 具备了产生电化学腐蚀的条件, 可与设备钢结构发生化学反应, 反应式如下:



由于  $H^+$  连续不断的与铁碳合金反应, 致使设备钢结构腐蚀减薄。

回收塔系统 pH 值的控制指标为 6.5 ~ 7.5 但在实际生产中会经常出现 pH 值低于 6.5 的情况, 造成贫水系统管线、设备腐蚀泄漏, 装置停车。目前国内 AN 装置几乎全部将此管线由碳钢更换为不锈钢。

#### 2.4.2 pH 值对反应系统设备腐蚀的影响

在反应器撤热水系统中, 设备、管道发生腐蚀的主要原因是由于水中有氧气和碳酸存在。系统

中撤热水 pH 值降低是由于水中的二氧化碳含量增加,当二氧化碳为  $10 \mu\text{g/g}$  时,则 pH 值小于 5。当水中的 pH 值小于 5.9 时,开始发生腐蚀,温度越高腐蚀速度越快<sup>[7]</sup>,90℃时的腐蚀速度为 60℃的 2.6 倍,而此系统操作温度为 256℃,如果 pH 值控制不好,其腐蚀将是相当严重的。腈纶厂在 1999—2000 年出现过二次腐蚀泄漏,造成装置停车。

所以,应严格控制反应器撤热水系统的 pH 值。一般情况下, pH 值控制在 9~10 常用加入联氨、磷酸三钠的方法来控制。

### 3 工艺过程中 pH 值的控制

#### 3.1 反应器撤热水系统的 pH 值

反应器撤热水系统的 pH 值一般用加入联氨和磷酸三钠的方法来调节,从而除去了水中的碳酸根和氧,提高了系统水的 pH 值。控制指标: pH = 9~10。

#### 3.2 急冷塔系统的 pH 值

急冷塔系统的 pH 值控制是整个工艺生产的关键,直接影响装置的精制收率和产品质量,也是全系统 pH 值调节的主导。

急冷塔的主要作用是用硫酸吸收未反应的氨,并调节 pH 值。急冷塔 pH 值控制原理(改造前)如图 1 所示。

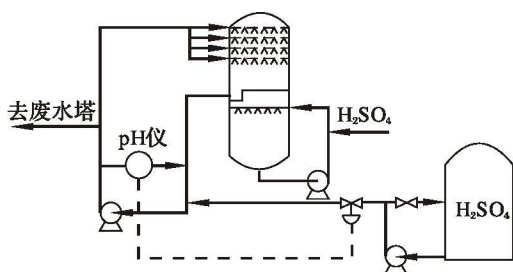


图 1 急冷塔 pH 值控制原理示意

为了获得满意的 pH 值控制效果,经分析研究,决定将变频技术应用于本工艺控制<sup>[4 10]</sup>,有效改变了过去调节阀控制严重滞后状态,实现了急冷塔 pH 值的稳定控制,减少了塔内 pH 值的波动。急冷塔 pH 值控制系统改进前后 pH 值对比见图 2。

急冷塔系统 pH 值控制指标: 上段 3.5~4.0 下段 6.0~7.0。

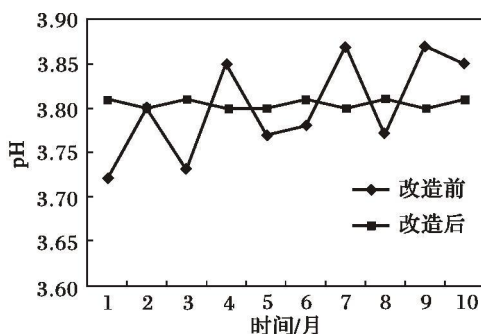


图 2 急冷塔 pH 值控制系统改进前后 pH 值对比

#### 3.3 回收塔系统的 pH 值

回收塔系统的 pH 值控制是通过向回收塔<sup>4#</sup>板或贫水/溶剂水缓冲槽中加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  来调节的。pH 值是否正常,会因此直接影响到装置的精制回收率和产品的产量、质量以及系统的稳定操作等。

工艺上采用在线 pH 值分析仪检测,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的加入也是采用先进的变频控制技术,以实现 pH 值的稳定。pH 值控制指标 6.5~7.5。

#### 3.4 回收塔顶分层器的 pH 值

回收塔顶分层器的 pH 值关系到系统的 ACL、ACA、噁唑和过氧化物的脱除,直接影响产品的质量,加入碳酸钠来调节 pH 值,采用在线仪表检测和调节,控制指标为 7.0~7.2。

#### 3.5 脱氰塔釜的 pH 值

加入醋酸来调节此系统的 pH 值,主要目的是为了防止 HCN 聚合,另一方面,是为了防止丙烯醛氰醇和丙酮氰醇分解,造成产品不合格, pH 值控制一般采用定时分析的方法监测,控制指标为 4.2~4.6。

经过上述优化调整后 AN 的系统损失大幅度降低,精制回收率明显上升,运行周期延长。齐鲁分公司丙烯腈装置在 2005 年 5 月至 2009 年 9 月连续 3 个生产周期中,均创出连续运行 510 d 以上的全国最好水平,且产品优等品率始终保持 100% 的水平。

### 4 结束语

通过对 AN 生产过程中 pH 值对各个工艺环节影响的分析,从化学反应的角度介绍 pH 值对 AN 精制回收率、产品质量、装置长周期运行及设备腐蚀影响机理,提出各系统 pH 值优化控制的

方向, 达到了提高装置精制回收率, 提高产品质量, 延长装置运行周期的目的。

参考文献

1 乔映宾 . 我国丙烯腈工业的发展 . 石油化工, 1997, 26 ( 6): 408~ 411

2 安 炜 . 丙烯氨氧化合成丙烯腈 . 石油化工, 1998, 27 ( 2): 139~ 146

3 于衍善 . 丙烯腈生产过程中 pH 值控制的研究 . 安徽化工, 2004, 131( 6): 19~ 21

4 张沛存 . 丙烯腈精制损失机理分析及其改进措施 . 齐鲁石油化工, 2000, 28( 4): 287~ 290

5 张 辉, 甘永胜, 方永成 . 丙烯腈生产急冷新工艺 . 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 . 石油化工, 2006, 35( 6): 570~ 574

7 左景伊, 左 禹 . 腐蚀数据与选材手册 . 北京: 化学工业出版社, 1995, 4~ 77

8 王金燕, 杨 光, 齐学辉 . 丙烯腈回收塔腐蚀的原因分析及对策 . 科技咨询导报, 2007, ( 21): 50

9 王明友, 任中育, 刘艳琴 . 丙烯腈装置急冷塔下段加酸系统腐蚀原因分析及对策 . 通用机械, 2008, ( 8): 39~ 41

10 田 冰 . 丙烯腈装置急冷塔 pH 值控制系统的改进 . 齐鲁石油化工, 2008, 36( 3): 203~ 204

ANALYSIS AND COUNTERMEASURES FOR THE INFLUENCES OF PH VALUE ON PRODUCTION OF ACRYLONITRILE  
Zhang Peicun

( Acrylic Fiber Plant of Q ilu Branch Company, SINOPEC, Z ibo, Shandong, 255040)

**Abstract** Described the action principle of pH value on each unit operation during production of acrylonitrile. The influence of pH value on acrylonitrile production and product quality was analyzed, and the optimised process conditions were obtained.

**Key words** pH value, production course of acrylonitrile, control

碳交易制度在石化行业试行

据报道, 国家发展和改革委员会正在研究制订 一个发展低碳经济的指导意见, 并考虑在 一些特定的行业和地区开展小范围的碳交易试点。

清华大学原常务副校长 何建坤教授认为, 为实现全球 2050 年温室气体排放“减半”的目标, 2005 年至 2050 年低碳技术投资, 将达 1.2 万亿美元。

哥本哈根会议上, 我国承诺, 到 2020 年单位 GDP 的二氧化碳排放将比 2005 年下降 40% 至 45%。这一具有挑战性的目标, 表明我国走“低碳”发展道路的的决心和信心。发改委人士表示, 下一步发改委将把这个目标落实在地方与行业的发展规划中, 并准备试行建立碳排放强度考核制度。

目前, 相关部门已经启动了碳排放标准的研究, 到目前为止, 初步完成了框架性的研究工作。碳强度标准可以为发展考核制度提供重要的参考依据。

此外, 发改委还将研究制订 一个发展低碳经济的指导意见。该意见将包括两个方面的重要内容: 一是低碳区域地方试点。当前, 低碳经济是最热的话题, 各地对发展低碳经济也很有积极性; 二是加强发展与低碳经济相关的重点行业。内容包括新兴产业和传统产业的改造转型。

目前看来, 电力、石油、化工等行业入选的可能较大。因为这些行业的企业多是大型央企, 从收益、利润来讲, 是在整个集团内进行核算, 集团内有效率较高的电厂, 也有效率较低的, 可通过集团内部的碳交易来推进节能、控制二氧化碳排放。

(殷树青摘自《中国经济网》)