

SAC-2000 催化剂在丙烯腈装置的工业应用

王效斗

(中国石化齐鲁分公司腈纶厂, 山东淄博, 255068)

摘要 介绍 SAC-2000 型丙烯腈催化剂在中国石化齐鲁分公司腈纶厂 40 kt/a 丙烯腈装置中应用的情况, 装置综合水平达同行业较高水平。

关键词 丙烯腈 催化剂 工业应用

中图分类号: TQ426.94 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2010)02-0100-04

中国石化齐鲁分公司腈纶厂丙烯腈装置(简称丙烯腈装置)采用 BP 公司专利技术, 由中国石化兰州设计院设计, 年产丙烯腈 25 kt。1999 年进行了国产化技术应用及扩能改造, 成为国内第一套国产化技术示范装置。2000 年 5 月, 使用新型催化剂 MB-98 产能提高到 40 kt/a。2006 年下半年, 反应器丙烯腈单收下降为 77%, 对企业效益产生了不利影响。公司决定更新催化剂, 使用 SAC-2000 催化剂。为确保该催化剂在装置上正常运行, 2006 年 10 月整体更换, 一次性装填 75 t 开车一次成功, 反应器丙烯腈单收大幅度提高, 主要原料物耗大幅度下降, 经济效益明显提高。

1 装置部分流程(见图 1)概述

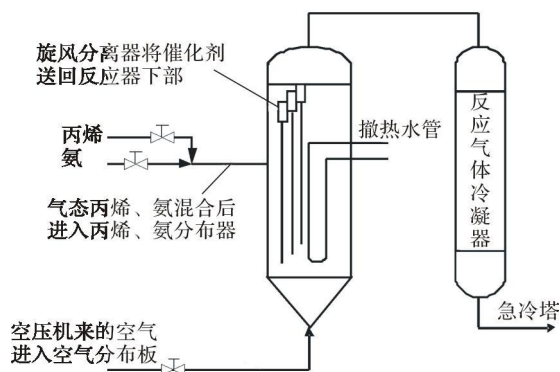
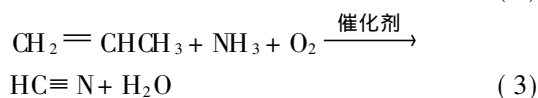
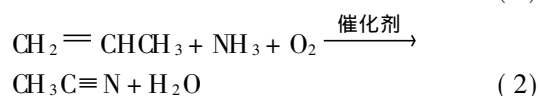
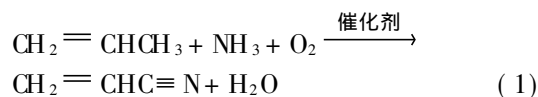


图 1 丙烯腈装置反应部分流程示意

如图 1 所示, 气态丙烯、氨过热并混合后进入丙烯、氨分布器, 与经空气分布板的空气进行接触, 在 SAC-2000 催化剂的作用下, 生成丙

烯腈、乙腈、氢氰酸和少量杂质。反应是放热反应, 产生的热量用撤热水带走, 将反应温度维持在规定的范围内, 反应气体夹带的大部分催化剂经旋风分离器被送回到反应器床层。其反应方程式如下:



2 SAC-2000 催化剂更换准备工作及装填

2.1 丙烯、氨分布器及空气分布板的改造

1999 年丙烯腈装置扩能改造时, 反应器丙烯、氨分布器改为六重圆环结构, 空气分布板喷嘴上方加了脊罩。通过对比国内多家丙烯腈装置反应器运行状况发现, 目前的结构不适于 SAC-2000 的使用。为确保催化剂性能, 对反应器丙烯、氨分布器和空气分布板进行改造, 去掉空气分布板上的脊罩, 将丙烯、氨和空气混合方式改为对喷式。

2.2 SAC-2000 催化剂的装填过程

丙烯腈装置于 2006 年 10 月 10 日 0:00 停止

收稿日期: 2010-01-25 修回日期: 2010-03-10

作者简介: 王效斗, 高级工程师。1989 年北京化纤工学院毕业, 从事丙烯腈生产 20 多年, 现为中国石化齐鲁分公司腈纶厂副总工程师。电话: 0533-3576800

进料, 5:00 反应器内催化剂向催化剂贮槽输送完毕。11 日 8:00 开始对反应器空气分布板、料腿内催化剂进行抽出、清理。之后对反应器进行水冲洗, 保证反应器内部施工顺利进行以及反应器内尽量不残留旧催化剂。12 日 8:00 反应器更换内构件施工开始; 13 日催化剂贮槽内旧催化剂全部卸出, 开人孔对催化剂贮槽进行检查和彻底清扫; 清理完毕开始抽入新催化剂; 16 日 18:00 75t 新催化剂抽装完毕。

3 反应器开工及工艺参数优化

3.1 反应器开工情况

2006 年 10 月 19 日 2:10 丙烯腈装置点开工炉, 反应器升温; 5:20 反应器温度达 250°C , 系统热紧后开始向反应器内压催化剂。速度保持在不超过 3 t/h 以防止催化剂的跑损, 同时每小时自急冷塔下段取样一次, 观察催化剂的跑损情况。21 日 8:40 催化剂输送完毕, 完全符合要求。反应器操作正常后催化剂显示藏量 66.7 t ; 床层高度为 7.5 m 。21 日 11:18 反应器温度达 380°C , 反应器烧氢; 12:36 反应器温度达到 430°C 左右, 尾氧降至 7% (摩尔百分含量, 下同), 反应器投丙烯。22 日 17:00 成品塔侧线出料合格, 同时急冷塔下段、大循环水质明显好于催化剂更换前。

3.2 反应器操作参数

3.2.1 催化剂投用初期的操作参数

根据 SAC-2000 催化剂的特点, 反应器操作条件初步设定为: 床层温度 $430\sim 432^{\circ}\text{C}$; 顶压: 0.055 MPa 氨比 (摩尔比, 下同): 1.30 空比 (摩尔比, 下同): 10.0 经取样分析, 丙烯腈单收达到了 82% 。随后根据单收状况及催化剂的特性, 对

反应条件进行了多次调整。在反应器运行 1 周后, 反应器开始补加 SAC-2000 催化剂, 补加量严格按照生产 1 t 丙烯腈加 0.4 kg 催化剂; 2 周内反应器氨比保持在 1.25 左右; 3 周内反应器空比保持在 9.6 左右; 3 周后催化剂初活性降低, 空比降为 9.5 接触时间要求保持在 9.5 s 。

3.2.2 工艺参数的优化

2007 年 2 月至 4 月中旬, 反应器丙烯腈单收下降, 杂质生成量增多, 急冷塔上段 pH 计频繁处理, 过滤器每周清理两次, 每次都清出较多聚合物, 四效残液泵出口过滤器清理频次也加大, 硫铵液中焦油增多, 反应状况恶化。经分析, 认为原因有二: ①丙烯原料质量波动大, 乙烯等杂质含量远远超过要求值, 对反应状况影响较大; ②催化剂达到初活性后未适时优化反应工艺条件。3 月中旬, 对一效进行了在线处理, 清出大量焦状物, 4 月中旬, 对回收塔再沸器进行了处理。4 月中下旬, 原料质量大幅度提高, 达到了要求, 反应温度也逐渐由 435°C 提高到 440°C , 反应状况逐渐改善, 系统也变得较为清洁与稳定。但历时近一个多月的恶化反应状况, 带来了难以挽回的结果, 反应气体冷却器压差增大, 回收塔再沸器换热效果变差, 四效蒸发量不足, 一效阻力降增大。实践证明, 原料中的部分杂质含量超标对反应器的反应状况影响较大; 另外对 SAC-2000 催化剂来说, 在催化剂使用初期, 因其活性好, 在较低的反应温度下就能获得较高的单收及比较清洁的生产系统, 运行一段时间后, 所需的反应温度会越来越高, 相应提高反应温度, 找到催化剂性能相对稳定的适宜温度, 就能保证反应活性及系统的清洁度。反应器参数变化情况见表 1。

表 1 反应器参数变化情况

时间	氨比 $/\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	空比 $/\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	反应温度 $/^{\circ}\text{C}$	反应线速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	尾氧 (摩尔分数), %	顶压 $/\text{kPa}$
2006-11	1.204	9.53	429.8	0.77	3.21	50.54
2006-12	1.209	9.55	431.3	0.79	3.33	50.55
2007-01	1.207	9.55	432.5	0.79	2.18	50.45
2007-02	1.204	9.52	434.9	0.78	2.08	50.89
2007-03	1.225	9.54	435.4	0.79	2.14	51.80
2007-04	1.222	9.57	438.2	0.80	2.07	51.87
2007-05	1.220	9.59	440.4	0.80	1.86	50.77
2007-06	1.220	9.60	440.7	0.79	1.63	52.24
2007-07	1.220	9.61	440.8	0.78	1.56	53.00
2007-08	1.220	9.60	441.4	0.78	1.43	55.10
2007-09	1.210	9.60	441.3	0.78	1.51	58.00
2007-10	1.200	9.60	441.6	0.77	1.76	59.00

4 SAC- 2000 催化剂的使用效果

4.1 反应过程气体分析结果 (见表 2)

由表 2 可见, SAC- 2000 在 1 a 的运行过程

中, 催化剂在较高的生产强度下, 表现出较好的反应性能, 丙烯腈单收保持在 79% 以上, 丙烯转化率保持在 98% 左右。

表 2 反应过程气体分析结果

摩尔分数, %

时间	丙烯腈	乙腈	丙烯醛	丙烯酸	氢氰酸	一氧化碳	二氧化碳	腈氰收率	未反应丙烯	未反应氨
2006- 11	81. 73	2. 44	0. 23	1. 06	4. 95	2. 49	5. 87	89. 12	1. 23	7. 99
2006- 12	80. 64	2. 36	0. 19	0. 97	5. 41	2. 55	6. 07	88. 40	1. 81	8. 58
2007- 01	80. 43	2. 52	0. 25	0. 92	5. 39	2. 52	5. 84	88. 33	2. 13	8. 58
2007- 02	80. 39	2. 30	0. 34	0. 99	5. 59	2. 54	5. 78	88. 27	2. 07	9. 00
2007- 03	80. 24	2. 32	0. 26	0. 72	5. 60	2. 62	5. 94	88. 15	2. 30	9. 47
2007- 04	79. 75	2. 37	0. 32	1. 20	5. 70	2. 59	5. 89	87. 82	2. 08	9. 90
2007- 05	79. 87	2. 17	0. 39	1. 00	5. 84	2. 64	6. 01	87. 88	2. 08	10. 03
2007- 06	79. 94	2. 00	0. 26	0. 96	5. 98	2. 78	6. 22	87. 91	1. 86	10. 11
2007- 07	79. 34	2. 09	0. 23	0. 99	6. 06	2. 87	6. 53	87. 48	1. 89	10. 15
2007- 08	79. 39	2. 13	0. 22	0. 94	6. 16	2. 83	6. 47	87. 68	1. 86	10. 87
2007- 09	79. 26	2. 01	0. 20	0. 87	6. 28	2. 87	6. 66	87. 55	1. 85	11. 70
2007- 10	79. 50	1. 89	0. 23	0. 36	6. 48	2. 90	6. 80	87. 89	1. 84	11. 79

4.2 产品质量情况

产品质量情况见表 3

表 3 的运行数据表明, 产品质量各项指标均达到优级品标准 (GB7717. 1—94)。

表 3 产品质量情况

时间	水, %	总氰 / $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	乙腈 / $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	丙烯醛 / $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	丙酮 / $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	酸度	优级品率, %	备注
2006- 11	0. 15	2	26	4	12	10. 3	100	
2006- 12	0. 18	2	22	4	16	10. 4	100	
2007- 01	0. 17	2	30	6	12	9. 0	100	
2007- 02	0. 18	2	35	6	11	10. 3	100	
2007- 03	0. 23	2	30	5	17	10. 7	100	产品
2007- 04	0. 22	2	28	6	19	10. 8	100	色度
2007- 05	0. 27	2	19	4	21	12. 6	100	均为
2007- 06	0. 21	2	21	4	25	12. 1	100	5 [#]
2007- 07	0. 18	2	33	4	17	10. 6	100	
2007- 08	0. 19	2	33	4	19	10. 6	100	
2007- 09	0. 18	1	23	3	11	10. 1	100	
2007- 10	0. 20	2	28	4	13	9. 5	100	

4.3 物耗及精制回收率

换用 SAC- 2000 催化剂后的物耗运行数据见表 4

由表 4 可知, 主要物耗指标达到同行业先进水平。2007 年 10 月, 在 SAC- 2000 运行 1 a 后, 对装置进行了连续 72 h 的技术标定, 标定结果: 丙烯腈收率为 79. 66%, 吨丙烯腈原料单耗 (折纯): 丙烯 1 036. 73 kg 氨 508. 13 kg 装置精制回收率为 96. 04%。

表 4 物耗的运行数据 (月平均值)

kg/t

时间	丙烯单耗	液氨单耗	时间	丙烯单耗	液氨单耗
2006- 11	1 040. 50	498. 70	2007- 05	1 038. 43	503. 15
2006- 12	1 040. 20	504. 40	2007- 06	1 038. 24	509. 82
2007- 01	1 045. 06	503. 20	2007- 07	1 034. 25	504. 55
2007- 02	1 045. 40	503. 00	2007- 08	1 037. 82	506. 24
2007- 03	1 037. 60	507. 30	2007- 09	1 043. 75	501. 77
2007- 04	1 040. 97	503. 80	2007- 10	1 042. 75	505. 12

注: 2006 年、2007 年丙烯腈行业产量加权平均值分别为: 丙烯单耗 1 071 kg/t 1 071 kg/t 液氨单耗 511 kg/t 509 kg/t

4.4 环保排放

四效排放情况见表 5

由表 5 可知, 除上半年丙烯原料不合格期间四效出水化学耗氧量较高外, 其余时间污水排放均符合环保排放标准 (工厂执行标准为: 总氰小于 $10 \mu\text{g/g}$ 化学耗氧量小于 $3\,000 \mu\text{g/g}$ pH 值为

7~ 9)。生产实践表明, 四效运行状况与反应状况关系密切, 反应状况好, 杂质生成量少, 系统干净, 四效出水指标稳定达标; 反应状况不佳, 四效出水难以达标。

表 5 四效排放情况 $\mu\text{g/g}$

时间	总氰	化学耗氧量	pH
2007- 01	4. 22	2 929. 00	8. 72
2007- 02	3. 89	2 909. 00	7. 86
2007- 03	4. 64	3 199. 50	8. 20
2007- 04	4. 66	2 706. 00	8. 64
2007- 05	3. 81	2 463. 00	8. 28
2007- 06	4. 46	2 353. 00	8. 47
2007- 07	4. 88	2 332. 00	8. 73
2007- 08	5. 34	2 520. 00	8. 73
2007- 09	3. 25	2 230. 00	8. 65
2007- 10	3. 38	2 322. 00	8. 70
均值	4. 25	2596. 35	8. 50

急冷塔下段污水排放情况见表 6

表 6 急冷塔下段污水排放情况

项目	废水外送量 / $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	重组分 含量, %	系统聚合物 量 / $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	吨丙烯腈 聚合物量 / kg
设计值	4. 3	11. 5	494. 5	98. 9
标定值	3. 7	6. 72	248. 65	49. 73

由表 6 数据可知, 急冷塔下段外排污水量及重组分量较设计值有明显下降。

5 结论

40 kt/a 丙烯腈装置采用 SAC- 2000 催化剂后, 装置综合水平达到同行业较高水平; 丙烯腈产品质量稳定, 达到国标优级品; 系统水质较为清洁, 利于装置长周期运行; 装置排放污水综合合格率明显提高。

INDUSTRIAL APPLICATION OF SAC- 2000 CATALYST
IN 40 kt/a ACRYLONITRILE UNIT

W ang X iadou

(A crylonitrile Fiber Plant of Q ilu Branch Co., SINOPEC, Zibo, Shandong, 255068)

Abstract Application of SAC- 2000 acrylonitrile catalyst in 40kt/a acrylonitrile unit in Q ilu acrylonitrile fiber plant was described. Generally, comprehensive property of the acrylonitrile unit reaches higher level in the same trade.

Key words acrylonitrile, catalyst, industrial application

硫磺采集系统综合脱气的新方法

W orleyParsons 开发了称为 RSC- DTM, 即 Rameshni 硫采集及脱气新工艺, 作为脱气工艺的一种可选择性技术。从工业废气中脱除的液硫含有溶解在其中的 H₂S, 以 H₂S_x 与 H₂S 平衡的形式存在。未经脱气的硫磺会产生讨厌的气味, 更为不利的是影响着硫磺的研磨和增加固体硫的脆性, 在某些情况下甚至会造成爆炸和死亡事故的发生。

脱气后的硫磺 H₂S 含量减少, 当然也就降低了潜在的危险。尽管许多国家 (包括美国) 还没有具体要求, 但硫磺脱气后 H₂S 含量小于 10×10⁻⁶ 这个结果得到工业普遍认可。

本方法中, 液硫采用液体喷射泵或喷射器最终泵入储存罐。新发明排除了受重力自流约束的影响, 精简了管道设备布局、降低了阻塞问题、允许液硫收集器位于地面之上并远离克劳斯单元。脱气是在竖直的容器中完成的, 未脱气的硫磺与余热干燥的空气在填料床中以 50~ 100 Pa 的压力逆流接触。由特殊设计的分布器引入上升的空气流, 提供给多硫化物分解所需的氧气。通过搅拌液硫去除自由的 H₂S。

(殷树青 译自 W orleyParsons 公司资料)