

丙烯酸过程控制及催化剂经济性的应用

孙旭鹏 秦 喜 袁廷佐 钟启翔 蔡梅梓 (中海油惠州石化有限公司, 广东 惠州 516086)

摘要: 在丙烯酸生产过程中有很多的影响因素包括生产工艺、控制温度、催化剂选型及装填等等。本文将从催化剂装填的角度分析, 如何装填才能更好的发挥催化剂经济性作用, 避免过高热点的出现的, 使生产过程更加平稳安全, 经济性更高。

Abstract: There are many influencing factors in the production process of acrylic acid, including production process, control temperature, catalyst selection and filling. This paper will analyze from the perspective of catalyst loading, how to better play the role of catalyst loading, avoid the problem of excessive hot spots, and make the production process more stable and safe.

关键词: 丙烯酸; 催化剂; 控制温度; 经济性

Key words: acrylic acid; Catalyst; Control temperature; economy

1 丙烯酸简介

丙烯酸是一种重要的化工原料, 这是一种乙烯单体, 具有很高的聚合速率。含有乙烯基和羧基的。它是一种结构最单一的不饱和酸, 比较纯净。高纯度的丙烯酸即精酸可以用于生产树脂方向, 其经济价值就更高了。只要生产成本合理控制, 是一种经济性很高的中间产品。该产品与水、醇、醚、氯仿等溶剂具有良好的相容性。大部分是用来生产丙烯酸甲酯, 乙酯, 丁酯, 羟乙酯等的中间体, 当然也能作为产品直接售卖。丙烯酸漆用途也较为广泛, 在生活中都能见其身影, 建筑材料, 清洁剂, 胶水, 纤维塑料加工, 甚至是化妆品等方面都有用到。

2 丙烯酸生产方法

在丙烯酸生产工艺刚起步时, 主要有氯乙醇法, 氯乙醇法。制丙烯酸的原理主要包括以下几个步骤, 氯乙醇的合成: 在碱性催化剂作用下, 用氯醇与氰化钠为起始原料, 先合成氰醇, 再经硫酸催化脱水, 制得丙烯腈。通过水解反应, 可制得丙烯酸、丙烯酸酯类化合物; 高压 Reppe 方法和改进的 Reppe 方法。Reppe 法制丙烯酸的基本原理是通过特定的化学反应条件和催化剂, 在高压下将乙炔转化为丙烯酸, 同时产生其他副产物。为了实现高效生产和产物分离, 还需要配备相应的反应器和分离技术; 丙烯腈水解法, 其原理是通过硫酸水解反应代的发展都被逐渐取代, 因为这些方法污染较大, 经济性不高。当前丙烯酸工艺主要流行丙烷氧化法和丙烯氧化法(氧化法制丙烯酸分为一步氧化法制丙烯酸和两步氧化法制丙烯酸)。本文主要研究丙烯两步氧化法制丙烯酸工艺。

3 丙烯氧化法制备丙烯酸

3.1 反应原理

以我国的一套生产工艺装置为例, 将丙烯与中压蒸汽、循环尾气和压缩空气按照一定的比例混合后, 送入反应器, 在固定床反应器内, 将丙烯氧化为丙烯醛, 再经丙烯醛氧化生成丙烯酸。

其中, 水蒸汽用来防止爆炸并抑制副反应发生; 循环尾气可有效减少水蒸气的加入量, 减少废水的产生。在此过程中还有很多副反应, 适宜的催化剂和反应条件可使反应主要向目标产物进行, 获得较好选择性, 但其它氧化产物仍可能作为副产物存在。降解氧化和完全降解氧化或多或少会发生, 故氧化产物往往是复杂的混合物。

3.2 工艺流程简述

该工艺进料分四股进料。第一, 压缩空气, 将空气通过压缩机, 压缩至适当压力, 保证稳定流量; 第二, 1.3MPa 蒸汽, 该蒸汽作为原料, 不仅可以作为一种稀释气体, 使丙烯远离爆炸曲线, 也可以带走反应生成的热量, 从而更好地控制反应热; 第三, 就是丙烯, 作为氧化主要反应物, 在这个过程中要保证丙烯完全汽化, 不能带有液相, 否则将很难控制反应器热量, 造成飞温; 第四, 循环尾气, 循环尾气除了作为稀释性气体, 还是对产生废气的循环利用, 减轻废气处理的压力, 更容易达到环保指标。这四股进料通过混合器均匀混合, 进入反应器进行反应, 期间放出大量的热, 通过熔盐将反应产生的热量撤离出来, 再通过锅炉水对熔盐进行换热, 同时生产高压蒸汽。通过熔盐的循环撤热, 保证反应器的热量可控进行。

3.3 影响反应温度影响因素

作为氧化反应,控制反应热是该工艺的重中之重,为了控制反应热,采取了主动措施。本项目拟采用熔融盐来实现对反应热量的有效调控,通过调节熔盐的开启程度,实现对反应热量的有效调控,并在此基础上,通过调节熔盐的开启程度,实现对反应热量的有效调控。当反应器温度下降时,关小熔盐阀,减少熔盐的进入量,从而减少撤热,保证反应器床层温度。当然,除了主动措施外,还有被动措施,比如:设置DCS联锁,SIS联锁,都是保证反应安全进行的措施。对于氧化反应反应热如此重要,影响反应热的因素有哪些呢?接下来我们简要的分析下。

3.3.1 极端天气的影响

丙烯两步氧化法制丙烯酸作为一种连续生产工艺,偶尔会碰到一些极端天气,比如暴雨,在南方沿海城市有台风。都是对生产工艺的考验。因为现场保温设施的不完善,会导致进料温度、压力以及流量的波动,当遇到暴雨或台风时,进料温度降低,反应器上段PT1因为温度低,未触发反应,使得上段热点温度PT1降低,而未触发的反应物进入第二段PT2,因为在这一部分有纯度较高的催化剂,因此会剧烈反应,可能导致反应器反应热失去控制,导致飞温。

下次遇到这样的天气,操作者应密切注意反应器内热点曲线图的变化,一旦发现PT1降低,PT2升高的情况,就要立即调节熔盐阀门,并视热点趋势的变化情况,关小上段熔盐阀,保证上段热点温度,保持反应的连续性,防止热点倒挂甚至飞温的现象发生。

3.3.2 工艺负荷调整

在生产过程中,可能因为原料、市场价格、设备等等方面的问题进行负荷调整,在这个过程中也容易影响反应温度波动。

3.3.2.1 升负荷时的影响

在刚开始开工时,负荷逐步提升,在升负荷过程中,进料将会随着负荷的提升逐步增大,反应热也是逐渐增多,因此这个过程中,除了升负荷外,要严格关注反应器床层温度。随着进料的增加,反应逐步开始,反应热量也会越来越大,此时,要逐步开大熔盐阀,将产生的热量及时撤出。

3.3.2.2 切循环尾气的影响

在负荷升值70%时,需要切换循环尾气。在刚开始时,因为没有循环尾气,因此,进料只有三股既丙烯、压缩空气、1.3MPa蒸汽,在切循环尾气这个过程中,将蒸汽逐步减少,缓慢加入循环尾气,此过程需缓慢

进行,否则会导致飞温。此操作分五步进行,每一步都有进料量的变化,因此,每一步都需要间隔至少一小时以上,等稳定了在进行下一步。因为水的比热容非常大,因此1.3MPa蒸汽在进料中有相当重要的作用。除了作为稀释剂,防止进入爆炸曲线外还能冲刷催化剂上面的积碳,更重要的是蒸汽能带走大量的热,防止反应器床层温度过高。在增加循环尾气,减少蒸汽的过程中,热量就会累积在反应器床层中,这样就容易导致飞温。因此,切循环尾气时及时调整熔盐阀,及时撤走热量。

3.3.2.3 降负荷时的影响

在降负荷过程中,进料组分仍然随负荷变化,当进料组分减小时,床层温度PT1也随之降低,若不及时调整熔盐阀,仍有可能出现床层温度倒挂的现象。及时关小熔盐阀,防止熔盐带走过多的热量导致PT1无法触发反应。

3.3.3 进料组分的影响

3.3.3.1 氧烯比的变化

在进料过程中有个很重要的指标既氧烯比,按照氧烯比进料将会远离丙烯爆炸曲线运行,如果不按氧烯比进料,有可能进入爆炸曲线,出现安全问题。因此,氧烯比是一个很重要的参数,如果氧烯比变大,会导致第一步反应过氧化,也就是丙烯醛过氧化直接生成丙烯酸,同时,副产物二氧化碳含量增加,导致床层温度急剧上升,导致飞温停车。如果氧烯比变小,会导致转化率降低,催化剂表面积碳增多,从而使床层压差增大,无形中增加了反应物的停留时间。也会导致反应热增加,同时减少催化剂的使用寿命。所以在生产过程中严格按照规定的氧烯比进料。

3.3.3.2 中压蒸汽既1.3MPa蒸汽变化

中压蒸汽进料量减少时,会导致反应器中床层温度的热量无法及时撤出,床层温度会上涨,反应过程副反应会增加,影响收率。

中压蒸汽进料量增加时,会使中压蒸汽冲刷催化剂,使催化剂表面的活性组分流失,从而缩减催化剂的使用年限,对催化剂使用的经济性大打折扣。

如若出现以上情况,立即联系蒸汽管网,将蒸汽系统稳定,从而稳定蒸汽进料,同时,时刻关注反应器床层温度,及时调整熔盐阀,稳定床层温度。

3.3.3.3 压缩空气变化

压缩空气进料量的变化,直接影响氧烯比。当压缩空气量增加时,反应器中氧含量增加,导致反应物会过度氧化,生成的二氧化碳等副产物增多,也会放

出过多的热量,导致床层温度上升。同时会降低收率。当压缩空气降低时,反应物转化率降低,催化剂表面积碳增多,导致床层压降增大,增加反应物停留时间,影响催化加使用寿命。

3.3.3.4 循环尾气变化

循环尾气作为一种稀释剂,它的变化会导致反应器热点峰值的变化,因此当循环尾气进料量变化时要及时调整,同时关注床层温度变化。

3.3.3.5 催化剂的影响

在两步氧化法制丙烯酸的过程中,催化剂有着至关重要的作用,反应过程中的剧烈程度,反应点的高低与位置等重要参数都与催化剂有关系。因为催化剂如此重要,接下来本文将浅谈催化剂在丙烯两步氧化法中的应用、装填、保护及经济性方面的讨论。

4 催化剂的装填

催化剂直接影响反应器热点温度,如果装填比例、高度不一致将会导致热点位置的变化。如果安装不当,将导致局部热点太高,无法正常生产。

我们以五段装填某一束管线为例,当反应物进入管束后希望均匀、可控的放热,最理想的状态就是按我们的计划逐步放热,刚开始进入管束惰性瓷球将气相均匀分布,进入第一段反应区即 65% 催化剂与惰性瓷球的混合区,因为催化剂不是很多,反应只有部分反应,因此反应热温和可控;同理,进入第三段反应区即 85% 的催化剂与瓷球的混合区;第四段反应区即纯催化剂将剩余的反应物都在这里反应。第五段冷却区,这里是柱状瓷环没有催化剂,因此在这一部分温度会下降。整个过程反应热都在可控范围之内。

在工业生产中,这么复杂的装填如何实现的呢?如何使催化剂发挥最大的经济性呢?

为了保证各段装填精确,尽量减少误差在催化剂生产时,将各段的催化剂按重量小包装分装,首先装填最下面一层柱状瓷环,按照催化剂厂家分量,将每一次小包均匀的放入管束中,这个过程虽然繁琐,但必须严格执行,否则将会影响反应热点位置及峰值甚至损坏催化剂,降低其经济性能。

5 经济性

如何提高催化剂的经济性呢?在操作中,要时刻关注影响反应器温度的各种因素,如天气、进料变化、工况调整、催化剂装填等等。因为每一次的停工,对催化剂都有损伤,所以我们要平稳操作,减少意外停车次数,更好的保护催化剂活性,在有效期内,避免催化剂的更换,否则将带来极高的更换成本。

如今,催化剂更新迭代非常快,各大公司大力研发,挖掘催化剂最优性能,好的催化剂价值比较高,只有充分发挥催化剂的性能,才有更好的经济性。当然,进口催化剂的费用上亿元,如果能自主研发高性能催化剂生产成本将大幅下降。希望国内能自主研发出高性能催化剂,提高生产经济性。

丙烯酸生产经济最优化,除了催化剂外,严格控制生产成本也非常重要,比如:单耗、公用工程等方面。单耗主要是由采用工艺及精细操作决定的,在日常生产中,时时关注运行状态,避免生产不合格的情况。因为物料特性,聚合是丙烯酸生产的最大阻力,合理使用助剂,避免系统出现大量的聚合现象,才能长周期运行,这样经济性才能达到最优。其次就是公用工程,在生产成本中公用工程占着重要位置。比如:循环水与耗电量,一个化工厂,用水量动辄就是数千吨,大型装置还远远不止,如果在不影响运行的前提下节约部分用水量或者循环利用用水量,将会节省不少费用,降低成本,提高经济性。不断优化工艺尽量减少公用工程的浪费,可以大大节约运行成本,提高市场竞争力。

6 结束语

综上所述,在生产我们严格控制影响因素。如:进料变化的影响、工况调整、装填等等。在工艺发生变化时,能及时的反应热撤出,氧化反应才会继续可控进行,生产才能稳定。除此之外,催化剂从选型到装填再到应用有反应有直接的关系,都会影响生产过程及经济性。

丙烯酸生产工艺已经算是比较成熟了。但随着时代发展,大家对环境保护意识的不断提升,因此,环保指标越来越严格。对生产工艺也提出来挑战。希望在人们的努力下,能够发展出更加优化、经济性更高的工艺,不仅能满足更高标准的环保指标,还能相应国家政策,做到低碳生产甚至做到碳回收。

参考文献:

- [1] 王琦. 丙烯酸氧化反应器反应温度的控制 [J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2021,36(12):180.
- [2] 朱金明. 丙烯氧化制丙烯醛催化剂的开发与应用 [C]// 第八届丙烯酸科技发展与应用研讨会论文集, 北京: 全国丙烯酸行业联合会, 2006.
- [3] 范能全, 李明燕, 周春晖, 等. 催化裂化和丙烯酸生产中新催化剂的应用 [J]. 化工生产与技术, 2021,15(2):5.