

苯选择性加氢制取环己烯装置的产业安全及经济性研究

梁伟华 (唐山中浩化工有限公司, 河北 唐山 063611)

摘要: 从经济成本角度出发, 苯在液相进行选择性加氢反应制取环己烯是被国内广泛采用且技术比较成熟的工艺路线, 但此种生产方式为高温、高压、临氢环境, 使用的物料存在有毒有害、易燃易爆的特性, 所以其产业安全发展的设计尤为重要, 本文从生产成本和安全角度出发, 对苯选择性加氢反应装置的产业安全系统进行了探讨。

关键词: 化工产业发展; 成本控制; 加氢工艺; 产业安全; 安全连锁系统

环己烯是一种十分重要的化工中间体, 其被广泛用于生产环己醇、环己酮、己二酸、尼龙-6、尼龙-66等化工产品, 是企业主要生产成本支出内容。目前国内普遍采用苯液相选择性加氢的方式生产环己烯, 而加氢工艺是国家重点监管的18种危险化工工艺目录中的第八项, 是涉及“两重点一重大”的高风险生产过程。因此, 为了避免重大化工生产事故的发生, 苯选择性加氢制取环己烯装置产业安全系统的设计必须做到完善、安全、可靠。

1 苯选择性加氢工艺简介

环己烯的生产是苯和氢气在高温、高压、催化剂的作用下, 选择性生成环己烯和副产物环己烷的过程, 其主要包括以下几个子系统:

①苯预处理系统: 原料苯在该系统中脱除易使加氢催化剂中毒的杂质组分后与后续工段返回的未反应的回收苯汇合, 之后经高压离心泵加压后进入加氢反应器的苯分布器, 在此子系统中苯进料泵是关键设备; ②氢气压缩系统: 重油催化裂化气、焦炉煤气、甲醇弛放气等经变温吸附(TSA)或变压吸附(PSA)装置提纯后, 产出的氢气经氢气压缩机加压后进入加氢反应器的氢气分布器, 在此子系统中氢气压缩机是关键设备; ③加氢反应系统: 目前国内的苯选择性加氢工艺主要采用双釜串联操作, 主要设备包括两台带有搅拌器的反应器和一台沉降器。苯和氢气在反应器中在搅拌器的作用下与催化剂进行接触, 沉降器负责将反应物料和加氢催化剂进行静置分离, 反应后的加氢油靠压力差向后输送, 催化剂浆液则由沉降器底部抽出由浆液循环泵输送回第一台反应器; ④后处理系统: 从加氢反应系统中流出的加氢油在此系统中减压闪蒸出溶解的氢气并进行脱水, 为后续工段进行萃取精馏分离出环己烯做准备; ⑤反应除热系统: 由于苯选择性加氢生成环己烯和环己烷的反应均为放热反

应, 所以为了保证加氢反应安全, 必须及时将反应热除去。此子系统一般在加氢反应器中设置盘管和夹套利用脱盐水进行间接换热, 脱盐水由反应冷却水循环泵循环于反应器和循环水冷却器之间; ⑥催化剂再生系统: 由于反应过程中氢原子会附着在催化剂表面使催化剂活性下降, 所以需要用浆料循环泵将加氢反应器中的部分催化剂输送至再生系统进行连续再生, 加氢催化剂在此子系统中经除油、曝气、沸腾处理后返回加氢反应器。

2 苯选择性加氢反应的工艺特点

①反应温度高: 苯选择性加氢生成环己烯和环己烷的反应本身为放热反应, 反应自身就会产生大量热量, 此外为了维持催化剂的活性、加快反应速度、提高反应转化率, 系统本身也要维持较高的温度。在反应情况不理想的情况下, 还常常会在反应器盘管中通入蒸气对提高反应温度。目前国内大多数苯选择性加氢制取环己烯的生产装置都把该反应温度控制在120~150℃; ②系统压力高: 为了获取较高的环己烯收率, 苯选择性加氢反应需要维持较高的反应压力, 目前该生产工艺的反应压力一般控制在4~6MPa; ③物料有毒有害: 苯选择性加氢反应的原料苯有剧毒, 对眼睛、皮肤、黏膜有刺激作用和脱脂效果, 可能引起恶心、呕吐、呼吸困难、丧失意识等, 长时间暴露其中可能造成血液、骨髓、肝脏等功能紊乱。此外, 环己烯和环己烷也对眼睛、皮肤、黏膜具一定的有刺激作用; ④易燃易爆: 该反应系统中的氢气、苯、环己烷、环己烯均为甲类火灾危险性介质, 其中氢气的爆炸极限为4~75%, 液体介质的闪点均低于0℃, 一旦泄漏极易燃烧爆炸; ⑤腐蚀性强: 为提高加氢催化剂的活性, 反应系统内需要保持酸性环境, pH值较低。此外, 加氢反应系统及氢气压缩系统中的高压临氢环境也极易造成钢材中碳原子的腐蚀, 进而产生氢脆现象。

3 苯选择性加氢装置的自动控制系统及检测报警系统设置

3.1 相关要求

苯选择性加氢制取环己烯的工艺特点存在着上述诸多危险因素,属于重大危险源且涉及剧毒液体和易燃易爆气体,按照国家相关规定,其应配备温度、压力、液位、流量、组份等信息的不间断采集和监测系统以及可燃气体和有毒有害气体泄漏检测报警装置,并具备信息远传、连续记录、事故预警、信息存储等功能。此外,其还应配备独立的安全仪表系统(SIS)并具备紧急停车功能。

3.2 自动控制系统的设置

苯选择性加氢制取环己烯装置应当配置DCS(集散控制系统)和SIS(安全仪表系统)两套安全联锁系统。DCS用于正常生产过程中的参数调节、连续监测、自动控制、超标报警等,其能够操作运行较低级别的安全联锁,其设置目的为对系统进行主动、动态的控制,确保装置生产的平稳运行。SIS由传感器、逻辑控制器和终端执行元件组合而成,用于监视装置生产运行过程中重要工艺参数的状态,其设置目的为对系统进行待机、被动的监视与控制。当DCS失效或调节无效时,SIS可以快速动作,自动地使装置安全联锁或停车,避免生产损失的扩大或安全生产事故的发生。

3.3 可燃气体和有毒有害气体泄漏检测报警系统的设置

为了能够及时发现并处置物料的泄漏、保证装置生产安全,苯选择性加氢装置的现场应依照《石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准》(GB/T50493-2019)的相关要求设置独立于SIS和DCS系统的可燃气体和有毒有害气体检测报警装置,其应由可燃气体和有毒有害气体探测器、现场报警器、报警控制单元等组成。

设置可燃气体和有毒有害气体检测报警装置之前首先要选定要探测的目标介质。本装置内部的介质有氢气、苯、环己烯、环己烷以及微量的甲烷和一氧化碳。苯贯穿于装置生产的全流程,其蒸汽毒性最强,因此,应把苯作为有毒有害气体探测器的标定介质。氢气与苯均可作为可燃气体探测器的标定介质,但经过综合考量,把氢气作为可燃气体探测器的标定介质比较合适。一是氢气比空气轻,选择苯探头无法探测氢气,二是有毒有害气体已经使用苯作为标定介质,

二者可以形成互补。

可燃气体和有毒有害气体检测报警装置的设置应遵循以下几点原则:

①检测氢气宜选用催化燃烧型、电化学型、热传导型探测器,其检测范围应为0-100%LEL,系统低报值应当小于等于1%VOL,高报值应当小于等于2%VOL;检测苯蒸汽宜选用半导体型、光致电型探测器,其测量范围应为0-300%OEL,系统低报值应当小于等于6mg/m³,高报值应当小于等于12mg/m³;②可燃气体和有毒有害气体的检测信号应送至装置控制室,控制室内的报警控制单元应具有报警信息显示功能和声光警报功能;③现场报警器应当按照本装置的区域划分和建构筑物的布置情况分区设置,区域报警器的数量应能使现场操作人员在该区域内的任何地点都能感知报警信息;④氢气探测器和苯探测器宜固定设置在现场易于积聚氢气和苯蒸汽的位置,该位置应无冲击、振动、强电磁干扰且易于检修,其与周围的工艺管道、设备之间的净空应不小于0.5m;⑤考虑到苯选择性加氢装置一般为露天设置,氢气探测器的安装高度宜在其覆盖的释放源上方2m以内,水平距离不宜大于10m;苯探测器的安装高度宜距地坪或楼板0.3-0.6m,与其覆盖的释放源的水平距离不宜大于4m。

4 生产过程中重点监控的关键工艺参数与设备

4.1 温度的安全控制

造成加氢反应器超温的主要因素包括:反应器循环冷却水故障、冷却水循环泵故障、反应温度调节阀故障等,加氢反应飞温不仅可能引起反应失控,还会对反应器本体、管道、垫片、机泵设备等造成损伤,即使不发生生产安全事故,也会对催化剂的活性造成显著影响,严重时还会导致昂贵催化剂的烧结报废。所以,应设置加氢反应器温度高联锁,由SIS联锁停车。由于加氢反应并非是均相反应,反应温度在反应器中的分布并不均匀,所以应在两个反应器的纵向上应该至少设置3个温度测点。此外,由于沉降器仍处于高压系统之中且会发生反应,所以沉降器中也应设置温度测点,考虑到物料在加氢反应器中是由下至上运行,所以第二个反应器最上部的温度测点可以省略。为了避免某一信号测点出现故障导致装置的意外停车,温度联锁信号宜采取3取2的形式。

4.2 压力的安全控制

在正常生产情况下,加氢反应的压力通常是由反应温度决定的,一般来说,二者是负相关的关系。影

响加氢反应压力的其他主要因素还包括:氢气进料量、苯进料量、氢气与苯的配比、催化剂浆液循环量、搅拌器转速、催化剂活性等。加氢反应的压力直接关系到加氢反应器的运行安全,一旦超压极易引起泄漏、火灾、爆炸等恶性生产安全事故。因此,需要设置加氢反应器压力高联锁,由 SIS 联锁停车。

加氢反应压力的频繁剧烈波动容易导致加氢反应系统的疲劳性破坏,所以日常操作时应该尽量保持反应压力的平稳、减少开停车的次数,开停车过程中也要注意保持升压和降压的平稳性,一般控制在 2MPa/h 以内为宜。

加氢反应器的压力测点位于反应器的上部,其测量的是反应器的气相压力,但反应器的气相中还存在苯、环己烯、环己烷等有机蒸汽,在冬季低温地区,这些有机蒸汽极易冻结在导压管内造成测量仪表失灵,甚至导致意外停车。为避免意外情况的发生,加氢反应器压力测点应该至少设置 3 个并采取良好的保温伴热措施,联锁信号宜采取 3 取 2 的形式。

4.3 苯进料的安全控制

苯进料量直接影响加氢反应的温度压力及物料配比,一旦苯进料系统出现故障,加氢反应将无法进行,所以需要设置加氢反应器苯进料故障联锁,由 SIS 联锁停车。

加氢反应器的苯进料故障主要可以从苯进料泵及其泵后进料管线上的调节阀出现故障的角度进行考虑,当所有苯进料泵停止或苯进料量低于正常流量低限时应联锁停车。此外,为防止加氢反应器压力高于进苯压力时反应器内物料及催化剂浆液的逆流,当苯进料管道与加氢反应器压差过低时也应联锁停车,在保护设备仪表的同时也防止贵金属催化剂的流失。

苯进料泵宜设置自启动,但在苯进料泵为须由电网提前同意才能启动的高压设备或泵本体及进出口管道在冬季防冻困难时应谨慎设置或投用。

4.4 氢气进料的安全控制

氢气进料量是影响加氢反应压力最直接、最迅速的因素,一旦氢气进料出现故障,加氢反应器的压力将出现剧烈波动,直接危害生产安全。因此,需要设置加氢反应器氢气进料故障联锁,由 SIS 联锁停车。

加氢反应器氢气进料故障主要可以从氢气压缩机及其后氢气管线上的调节阀出现故障的角度进行考虑,当氢气压缩机停止或氢气压缩机出口与加氢反应器压差过低时应联锁停车。

为防止反应器中的物料在氢气进料发生故障时经氢气分布器逆流进氢气进料管线损坏仪表和设备,氢气进料管线在安装止逆阀的同时还应设置氢气分布器短路管线,在事故状态下联锁打开电磁阀,接通氢气分布器前管线与反应器顶部气相空间,平衡压力、阻止反应器内物料逆流。

4.5 浆液循环量的安全控制

加氢催化剂浆液循环量决定了加氢催化剂在系统中停留的时间,当其出现故障时会导致加氢催化剂沉降器界面的剧烈上升以及加氢反应压力的波动,当沉降器油水界面过高时会导致昂贵的加氢催化剂流入后处理系统,不仅会造成巨大的经济损失还会腐蚀管道堵塞设备。

浆液循环故障可以从浆料循环泵全部停止、浆液循环量、加氢沉降器界位三个指标加以判断。值得注意的是,浆液循环泵的空板式流量计和压差式界位计的导压管在生产过程中出现压力波动时容易串入物料影响测量准确性,为防止仪表问题导致意外停车,判断浆液循环量故障的三个指标的联锁信号宜采取 3 取 2 的形式并设置延迟时间。

5 结语

随着国内环保要求带来的可降解塑料的产能需求造成各化工企业成本不断攀升,市场对环己烯的产能需求也进一步上升。国内陆续又有新的苯选择性加氢制取环己烯装置上马,随着新装置产能的提升,其危险性也在相应上升。因此,设计人员在工艺设计阶段就必须充分考虑到影响生产安全及经济性等各种因素,不断对苯选择性加氢制取环己烯装置的产业安全措施加以改进和优化,只有这样才能为装置日后的安全生产打下坚实的基础,创造更大经济效益。

参考文献:

- [1] GB/T50493-2019. 国家市场监督管理总局. 石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准 [S]. 中华人民共和国住房和城乡建设部, 2019.
- [2] 张远领, 陆生安, 徐宾胜, 等. 化工装置自动控制系统的 SIS 与 BPCS 关系 [J]. 化工安全与环境, 2022(21): 10-13.
- [3] 王龙, 陈博. 石化企业自动化仪表中安全仪表系统的分析与研究 [J]. 石化技术, 2022(4): 16-17.

作者简介:

梁伟华 (1988-), 化工工程师, 研究方向: 化工生产。