

刺刀管式反应器在高压法三聚氰胺装置中的应用

李金利

(中原大化集团有限责任公司, 濮阳 457004)

摘要:介绍了刺刀管式反应器的结构和工作原理,以及在高压法三聚氰胺装置中应用。描述了该反应器的操作及注意事项,分析了生产中容易出现的问题和解决方法。

关键词:刺刀管式反应器;三聚氰胺;高压法;应用

中图分类号:TQ205

文献标识码:A

Application of bayonet pipe reactor in melamine unit with high-pressure process

LI Jin-li

(Zhongyuan Dahua Group Ltd., Puyang 457004, China)

Abstract: Structure and working mechanism of bayonet pipe reactor, its applications in melamine unit with high-pressure process, operation and safety consideration are introduced. Some problems which possibly happen in production are analyzed and the solutions to them are given.

Key words: bayonet pipe reactor; melamine; high-pressure process; application

刺刀管式反应器是中原大化集团公司高压法生产三聚氰胺装置的关键设备,其内件结构主要由中心管和用熔盐作加热介质的 4 层 179 根刺刀管组成,其操作温度为 380℃,操作压力为 7.5~8.5 MPa。因反应过程中的 CO₂、NH₃、甲胺和尿素的水溶液都具有不同程度的腐蚀性,在高温高压下,腐蚀更为严重,故反应器内衬、刺刀管外管、中心管材质均为高镍合金(C-276),上下封头垫片均为纯银垫片。该刺刀管式反应器的操作好坏直接影响三聚氰胺产品质量。该公司自 2000 年 4 月份投产以来,该反应器各项工艺指标和生产能力均达到和超过设计要求。

1 刺刀管式反应器的结构和工作原理

如图 1,反应器中间是一直径为 $\Phi 635 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的中心管,周围是 4 层 179 根刺刀管,由底部进入的尿素充满反应器后,利用密度差在刺刀管间和中心管形成循环,在循环过程中尿素缩聚成三聚氰胺从反应器顶部排出。刺刀管由直径为 $\Phi 19.05 \text{ mm}$

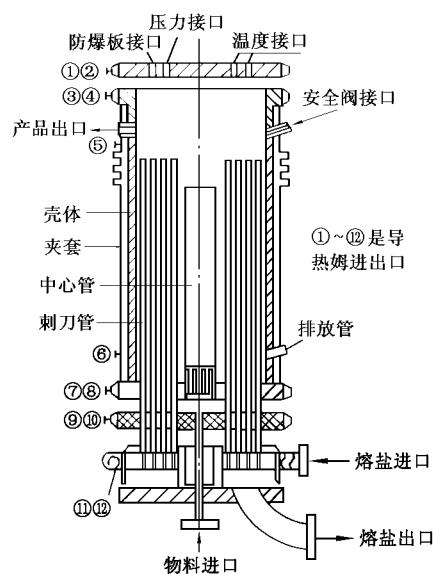


图 1 反应器结构简图

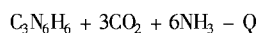
× 1.65mm 的内管和直径为 $\Phi 33.4 \text{ mm} \times 3.38 \text{ mm}$ 的

外管组成,因其形似刺刀而得名,熔盐由刺刀管内外管间进入反应器,为反应器提供热量,再从内管流出。反应器壳侧及上下封头都有夹套,在开、停车和熔盐系统故障时用导热姆为反应器保温。

刺刀管管束是可拆内件。由于尿素和 NH_3 中含有油,将使刺刀管管束结垢,当反应器与熔盐的温差达到 $55 \sim 60^\circ\text{C}$ 时,刺刀管管束就必须拆出清洗。

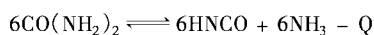
2 尿素在刺刀管式反应器内的反应

(1)在反应器内,尿素生成三聚氰胺的总反应式为:

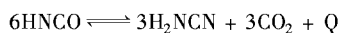


这是一个强吸热反应,每公斤尿素净吸热 1734.7 kJ 。三聚氰胺的反应一般分 3 步进行:

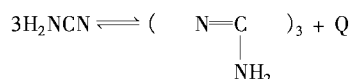
① 尿素分解



② 生成氨基氰

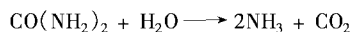


③ 聚合反应生成三聚氰胺

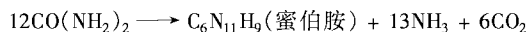


(2)主要的副反应:

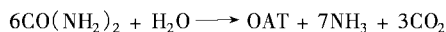
① 尿素水解



② 缩聚物



③ OAT



3 刺刀管式反应器的操作及注意事项

反应器升温升压合格后,质量分数为 99.8% 、约 145°C 的熔融尿素与过热的氨混合进入反应器底部,被均匀分布到刺刀管和中心管之间,因内部缺少循环,反应器部分底部的温度会突然降至 $250 \sim 280^\circ\text{C}$,此时应马上降低反应器的负荷,直到底部的温度开始回升,再慢慢增加反应器的负荷。在刺刀管环隙和中心管内均布有 12 个测温点,分别监测反应器从顶部到底部的各处温度,反应器投料时,刺刀

管环隙间的温度变化不大,中心管内的温度变化较大(中心管内从上到下的测温点为 TI31143、TI31144、TI31145、TI31146,其变化见图 2),反应器内液位上升通过不同高度的温度降低而显示出来,液体达到中心管顶部时循环开始,反应器内部的温度变得非常接近,反应器充满后约需 20 h。

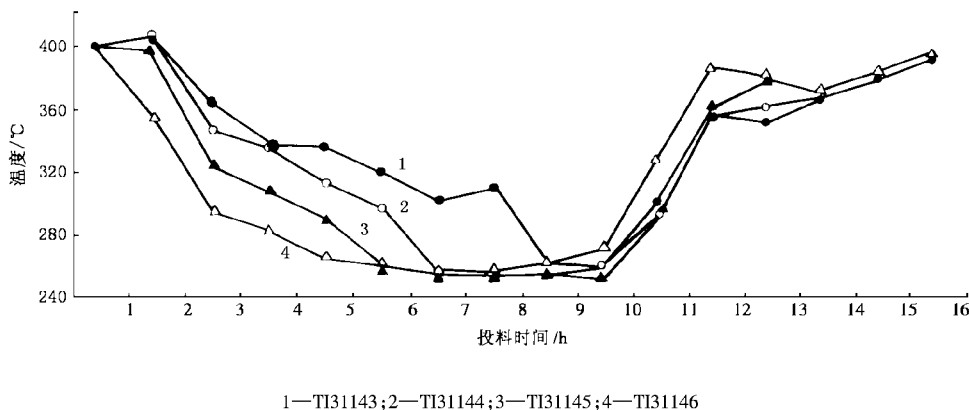


图 2 反应器投料时中心管间温度变化趋势图

尿素进入反应器会立即产生一些气体,必须小心维持反应器的运行参数,反应器内的液体和三聚氰胺要有良好的循环,以得到良好的传热率,以防高腐蚀的中间化合物形成浓度梯度,并防止堵塞刺刀管周围的空间。反应器的正常操作条件是 380°C 和 $7.5 \sim 8.0 \text{ MPa}$,反应器的温度由熔盐出口温度控制,温度过高,不会提高转化率,相反会增加氨的分解,导致循环气中惰性气体排放量的增加,还会增加反应器器壁和刺刀管管束的氯化腐蚀;温度过低,将导致结晶堵塞刺刀管的危险,因为三聚氰胺的熔点为 354°C 。反应器压力由出口调节阀控制,提高压力,会提高反应转化率,但动力消耗也随着增加,其最低允许操作压力为 6.5 MPa ,否则将产生不能溶解和熔化的杂质。反应器的操作弹性很大,运行一年多来,最低负荷降到过 20% ,最高负荷达到 118% 。笔者建议在首次开车时在约 48 h 内逐渐将负荷从 $50\% \sim 60\%$ 增加到 100% 。

当反应器充满三聚氰胺时,要尽最大努力避免反应器停车,防止其进、出口管线结晶堵塞。反应器确实需要停止运行时,根据进行的操作情况,反应器可以按两种不同方式停车:①反应器充满三聚氰胺,封塔并保温保压。②通过升华排空反应器,时间约需 60 h 。反应器下部还有一排空管线,是在紧急情况下用的。

操作注意事项:①在开车期间严禁液氨进入反

(下转第 55 页)

目前我国已投入生产和在建的主要氨纶生产厂(包括在建)见表3。

表3 我国主要氨纶生产厂

公司	厂址	制造技术	产能 ^① /t·a ⁻¹
烟台氨纶股份有限公司	山东烟台	干法	4500
杜邦纤维(中国)有限公司	上海青浦	干法	4000
连云港钟山氨纶有限公司	江苏连云港	干法	3500
温州华峰氨纶有限公司	浙江温州	干法	1000
林克森(淄博)氨纶有限公司	山东淄博	湿法	500
鹤山海山企业集团公司	广东鹤山	湿法	500
江苏南黄海实业股份有限公司	江苏南通	熔融	2000
常熟赛纶斯纤维有限公司	江苏常熟	熔融	1000
宁波合成纤维厂	浙江宁波	熔融	500
郑州中原氨纶技术工程公司	河南郑州	干法	500
浙江绍兴龙山氨纶有限公司	浙江绍兴	干法	1000
晓星氨纶(嘉兴)有限公司	浙江嘉兴	干法	3600
福建和顺实业集团	福建长乐	干法	2000
杭州旭化成斯潘德克斯公司	浙江杭州	干法	1300
总计			25900

注:①不包括扩建后的生产能力。

从表3可看出,仅从氨纶生产所需的PTMEG原料数量是相当可观。按每生产1t氨纶需0.7tPTMEG计,将需消费1.8万tPTMEG原料。而目前氨纶生产所需的PTMEG全部依赖进口。上述数据不包括特殊聚氨酯生产所需的PTMEG。

4 结语

从上述市场预测分析可看出,PTMEG的生产市

场直接制约氨纶生产市场的发展。我国是一个服装生产和出口大国,虽然近几年新建和扩建不少氨纶厂,有的与国外著名大公司合资,产能增加,但氨纶的总产量还不能满足国内市场需求。氨纶生产所需的PTMEG仍全部依赖进口,制约氨纶生产的发展,故在发展氨纶生产的同时应注意氨纶生产的主要原料PTMEG的发展。有关部门在聚醚多元醇“十五”发展计划中提到:开展以四氢呋喃精制到四氢呋喃均聚醚和共聚醚的研究开发。“十五”末建成2000t/a生产能力装置,产品性能达到氨纶纤维和特种弹性体要求。

我国石化企业具有生产PTMEG的丰富原料,最经济合理的途径是从引进或合作建设1,4-丁二醇生产技术、工业装置开始。因为1,4-丁二醇主要用于生产四氢呋喃(THF)、 γ -丁内酯(GBL)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等产品,其中四氢呋喃再聚合生产PTMEG。或在现有的自主开发PTMEG生产技术的基础上(如辽宁华锦化工集团),实施氨纶生产原料国产化,以解决我国迅猛发展的氨纶生产的原料问题,逐步摆脱目前PTMEG全部依赖进口的制约。这样,在我国已经进入世界贸易组织(WTO)后,我国与氨纶有关的服装生产仍可稳步发展,占据有利位置。■

(上接第47页)

应器;②进入反应器的熔融尿素中的水含量应严格控制,控制在0.2%以下,因为在有水存在的情况下,尿素不缩聚为三聚氰胺而水解成氨和二氧化碳,减少了产量;③尿素溶液中油含量的大小对反应器结垢影响很大,严格控制油含量在 2×10^{-5} 以下;④增加反应器负荷时速度不能太快,避免底部温度降得太低;⑤因三聚氰胺在带压于熔点附近能直接升华,故反应器不能停电伴热、断氨冲洗;⑥反应器的操作温度不能太高,如太高易使三聚氰胺产品中的缩聚物增多。

4 易出现的问题及分析

由于以前没有操作刺刀管式反应器的经验,该反应器在运行中出现了以下一些问题:

(1)反应器封塔时保不住压力,原因是只关氨冲洗总阀,当关闭氨冲洗管线的夹套蒸汽阀门后,管线内的氨液化,压力降低,由于氨管线上的止逆阀泄漏,反应器内的氨倒入氨冲洗管线使反应器压力下降,再者也没有按规定先关出口阀送氨10min再关入口阀;

(2)反应器防爆板泄漏,原因是其接管密封面不严;

(3)反应器压力波动,时常压力高报,原因是出口调节阀卡涩或压力误报;

(4)在反应器正常运行时,如果刺刀管出现泄漏,熔盐中会含有 NH_3 、 CO_2 、尿素和三聚氰胺等杂质。如泄漏量小,按正常停车处理;如泄漏比较严重,则立即停车处理。目前刺刀管式反应器在高压法生产三聚氰胺装置中基本运行稳定。■