

# 中国石化扬子石油化工有限公司

## 千吨级 YDA 柔性中试装置环保试生产开工确认报告

### 一、 项目建设概况

尼龙分子中碳链长度在 10 以上常将其称为长链尼龙，此类尼龙除了具有一般尼龙的若干通性外，还具有许多独特优点，故一直受到工业界的特殊关注。长碳链尼龙 11、尼龙 12 和尼龙 1212 因其具有柔韧性好、吸水率低、尺寸稳定性好、耐药品性能优良，耐磨损、耐腐蚀、耐低温、冲击性好、电绝缘性好等优点被广泛应用于机械、电子电器、汽车、信息、纺织、航空航天等领域。长链尼龙的出现，弥补了尼龙 6 和尼龙 66 的许多缺陷。在许多应用中，长链尼龙比短链尼龙的综合性能更为优越，是当前国际上尼龙着重发展的方向。长链尼龙的单体制备技术国外虽然实现了工艺化，但工艺路线长且复杂，我国对长碳链尼龙单体的研究工作始于 70 年代，然而，由于各种原因，国内迄今未能实现长碳链尼龙单体的工业化生产。目前，扬子石化研究院已掌握了 YDA（长碳链尼龙单体）制备的新技术。

在此背景下，中国石化扬子石油化工有限公司在扬子石油化工有限公司粉煤加压气化工业示范装置区内空地上建设一套千吨级 YDA 柔性中试装置，用来进行长碳链尼龙单体的生产研究。

本项目环境影响报告书已于 2018 年 8 月 23 日获南京市环境保护局“9 号”正式批复。本项目由南京工程公司及江苏科瑞工程设计有限公司共同设计，中石化二公司承建，2019 年 2 月开始动工改造，2019 年 11 月实现中交，装置总投资概算 9630 万元，其中 230 万元为新建环保投资。

建设单位：中国石化扬子石油化工有限公司；

项目性质：新建中试装置；

建设地点：扬子石油化工有限公司粉煤加压气化工业示范装置区内空地；

工作时数：年操作时间 8000 小时；

### 二、 主体工程及产品方案

本项目的主体工程是在扬子石油化工有限公司粉煤加压气化工业示范装置区内空地上，采用扬子石化一条全新的、先进的长链尼龙单体制备新工艺路线建设一套千吨级 YDA 柔性中试装置，年生产 1000 吨 YDA 胺系列产品（癸二胺 250t/a、十一碳二元胺

250t/a、十二碳二元胺 500t/a)，不同的产品在同一条生产线上生产，产品全部外售。

(1) 中试方案：

本项目计划中试周期为三年，装置开车及初期试验生产十二碳二元胺，预期 6 个月，产量 500 吨，然后生产十一碳二元胺 3 个月，产量 250 吨，癸二胺三个月，产量 250 吨，然后每年循环，共三年。产品切换过程：更换产品后需对装置进行吹扫及清洗，吹扫气为氮气，清洗用水。中试结束后该装置继续进行其他尼龙单体新品开发(届时另行环评)，提供优化试验数据。

(2) 中试目的

对实验室过程进行放大验证，考察放大过程的优缺点，采集动力学数据，优化现有过程，进行放大过程传热传质过程分析，提供决放大问题的数据，为大规模工业化生产提供相关数据。

(3) 本项目主体工程和方案见表 2.1。

表 2.1 本项目主体工程和方案

序号	主体工程	产品名称		产量 (t/a)	生产时数	产品去向
1	年产 1000 吨 YDA 柔性中试装置	YDA 胺系列产品	癸二胺	250	8000	外售
			十一碳二元胺	250		
			十二碳二元胺	500		
		合计		1000		

(4) 本项目 YDA 胺系列产品为批次生产，各产品批次及生产时间见表 2.2。

表 2.2 本项目各产品生产批次及生产时间

序号	产品名称		生产批次	设计能力		生产时间	
				批次产量 t/批	总产量 t/a	批次时间 h/批	总时间 h/a
1	YDA 胺系列产品	癸二胺	250	1	250	8	2000
2		十一碳二元胺	250	1	250	8	2000
3		十二碳二元胺	500	1	500	16	4000
合计			1000	/	1000	/	8000

### 三、工艺流程简述

工艺流程简述如下：

(1) 腈化反应单元

核心保密,略

## (2) 一次精馏单元

核心保密,略

## (3) 萃取单元

二元腈粗品含有部分未反应的长碳链二元酸，需将这些二元酸从粗品中分离出来回用，因此将粗品储罐（V1204a~d）中的二元腈用输送泵送至粗品溶解釜（R1301），在粗品溶解釜（R1301）中加入甲苯溶解二元腈粗品，送至萃取塔塔（T1301）上部，固体氢氧化钠在化碱槽（V1302）中加水升温至 70℃制成碱液，送至萃取塔底部，两相物料经萃取塔萃取后，塔底水相物料用泵送至溶剂分离单元后进行回收处理，塔顶的溶剂项（粗品二元腈）物料送至二次精馏单元继续提纯。萃取塔塔顶的废气（萃取废气 G2）送扬子石化火炬气柜作为燃料气回收。

## (4) 二次精馏单元

二次精馏塔（T1401）中的物料（粗品二元腈）通过底部精馏釜加温精馏后，气相部分经塔顶冷凝器和塔顶冷却器冷却后得到的馏份送至加氢反应单元进行加氢反应，过量的甲苯回流至萃取单元溶解二元腈粗品。塔顶的不凝气（二次精馏不凝气 G3）送扬子石化火炬气柜作为燃料气回收，塔底的釜底残液（二次精馏釜底残液 S2）送至重组份储罐（V1401）待处理。

## (5) 加氢反应单元

二次精馏后的馏份送至溶解罐加入催化剂雷尼镍混合后送至加氢釜（R1502a, b），通入氢气，二元腈与氢气为反应原料，以乙醇为溶剂，雷尼镍为催化剂，在 90~120℃下反应 0.5~1h，保持氢压为 4~6Mpa，生成产物长碳链二元胺，加氢反应后，物料经气液分离器（V1505）去除多余氢气（气液分离废气 G4），经催化剂沉降罐（V1506）沉降去除催化剂（加氢反应废催化剂 S3），加氢反应后的多余氢气经由循环压缩机加压循环使用。

## (6) 成品精馏单元

随后物料送入成品精馏塔（T3101）再次精馏，通过成品精馏釜加温精馏后，气相部分经塔顶冷凝器和塔顶冷却器冷却后得到最终的胺系列产品。塔顶的不凝气（成品精馏不凝气 G5）送扬子石化火炬气柜作为燃料气回收，塔底的釜底残液（成品精馏釜底

残液 S4) 送至成品精馏残液罐 (V1509) 待处理。

#### (7) 溶剂分离单元

萃取塔 (T1301) 出来的水相物料进入调酸釜 (R2101a,b), 加入盐酸进行酸化处理, 将二元酸钠还原成二元酸, 经分离器分离出废水 (溶剂分离废水 W2) 和物料二元酸。物料二元酸用泵送至重结晶单元, 塔顶产生少量盐酸挥发的酸性废气 (G6) 经碱洗+水洗处理后经 15m 高排气筒排放, 溶剂分离废水 W2 送扬子石化公司净一装置进行处理。

#### (8) 重结晶单元

物料二元酸进入结晶釜 (R2201) 内冷却析出溶二元酸晶体, 得至的二元酸晶体可返回腈化单元重复使用。重结晶废水 W3 送扬子石化公司净一装置进行处理。

## 四、“三废”排放及治理情况

### 4.1 废气

#### (1) 有组织排放废气污染源

YDA 柔性中试装置生产过程产生的有组织废气包括: 一次精馏单元产生的一次精馏不凝气 G1、萃取单元产生的萃取废气 G2、二次精馏单元产生的二次精馏不凝气 G3、加氢反应单元产生的气液分离废气 G4、成品精馏单元产生的成品精馏不凝气 G5。

生产装置工艺废气 (G1-G5) 统一收集, 送扬子石化火炬气柜作为燃料气回收, 不外排。

YDA 柔性中试装置有组织排放废气产生及排放情况见表 4.1。

表 4.1 YDA 柔性中试装置新增有组织废气产生及排放情况

生产装置区	废气编号	污染源名称	污染物名称	排气量 m <sup>3</sup> /h	产生状况			治理措施	处理效率	排放状况			执行标准		排气筒参数		
					浓度 mg/m <sup>3</sup>	速率 kg/h	产生量 t/a			浓度 mg/m <sup>3</sup>	速率 kg/h	排放量 t/a	浓度 mg/m <sup>3</sup>	速率 kg/h	高度m	直径m	温度℃
YDA 柔性 中试 装置	G1	一次精馏不凝气	二元酸	1000	53.75	0.054	0.43	送扬子石化火炬气柜回收，不外排	/	/	/	/	/	/	/	/	/
			二元腈		246.25	0.246	1.97			/	/	/	/	/	/	/	
	G2	萃取废气	甲苯		735	0.735	5.88			/	/	/	/	/	/	/	
	G3	二次精馏不凝气	二元腈		245	0.245	1.96			/	/	/	/	/	/	/	
			甲苯		735	0.735	5.88			/	/	/	/	/	/	/	
	G4	气液分离废气	乙醇		1960	1.96	15.68			/	/	/	/	/	/	/	
	G5	成品精馏不凝气	乙醇		1960	1.96	15.68			/	/	/	/	/	/	/	
			二元胺		246.25	0.246	1.97			/	/	/	/	/	/	/	

注：二元酸为癸二酸、十一碳二元酸或十二碳二元酸；二元腈为癸二腈、十一碳二元腈或十二碳二元腈；二元胺为癸二胺、十一碳二元胺或十二碳二元胺。不同产品的生产只排放二元酸、二元腈、二元胺中的一种。

## (2) 无组织排放废气污染源

采用成熟可靠的工艺技术，生产过程基本上是在设备、管道、阀门、法兰、储罐等连接而成的密闭环境中进行的，使用的各种泵均为密封泵，固液分离设备为密闭过滤器，工程设计时尽量减少法兰等连接件的数量。装置区进出料、转料过程产生的无组织废气尽可能采用集气罩、密闭管道收集进入废气总管后进行处理，综上本项目生产装置区无组织排放量较小，主要为采取上述控制措施后未能够有效收集的废气的排放。本项目原料和产品储罐在装置区建设，故本次仅考虑装置区的无组织排放。

YDA 柔性中试装置无组织排放废气见表 4.2。

表 4.2 YDA 柔性中试装置新增无组织排放废气产生源强

污染源位置	污染物名称	污染物产生量 (t/a)	面源面积 (m <sup>2</sup> )	面源高度 (m)
本项目装置区	氨气	0.04	1440 (60x24)	8
	甲苯	0.08		
	乙醇	0.12		

## 4.2 废水

YDA 柔性中试装置项目产生的主要废水有：碱分离废水(W1)，溶剂分离废水(W2)，重结晶废水 (W3)，设备清洗废水 (W4)，地面冲洗废水 (W5)，初期雨水 (W6) 以及循环冷却系统排水 (W7)。

### (1) 碱分离废水 (W1)

本项目加氢反应单元采用碱作为助催化剂，碱的存在不利于后续工段的操作，因此采用三个串联的洗涤罐来分离加入产物中的碱，此工段会产生一股碱分离废水，年产生量约 800 m<sup>3</sup>/a。

### (2) 溶剂分离废水 (W2)

本项目溶剂分离单元调酸釜会产生一定量的废水，类比小试实验结果，溶剂分离废水 (W2) 废水产生量 1575.35m<sup>3</sup>/a，主要污染物为 COD、SS，直接排入扬子净一装置处理。

### (3) 重结晶废水 (W3)

本项目重结晶单元结晶釜会产生一定量的废水，类比小试实验结果，重结晶废水

(W3) 产生量 1185.55m<sup>3</sup>/a，主要污染物为 COD、SS，直接排入扬子净一装置处理。

#### (4) 设备清洗废水 (W4)

当更换生产产品是需要对主要生产设备进行清洗，根据建设单位提供的资料，本项目年清洗设备两次，每次用水 20m<sup>3</sup>，年用水量 40m<sup>3</sup>，废水产生系数 0.9，则**设备清洗废水 (W4)** 产生量 36m<sup>3</sup>/a，主要污染物为 COD、SS、氨氮，直接排入扬子净一装置处理。

#### (5) 地面冲洗废水 (W5)

根据建设单位提供的资料，地面冲洗水量以每平方米 2.5L 计，每 15 天冲洗一次(年工作 333 天)，本项目装置区面积 1440 m<sup>2</sup>，约需要冲洗水 79.92m<sup>3</sup>/a，废水产生系数 0.9，则**地面冲洗废水 (W5)** 产生量 71.93 m<sup>3</sup>/a，主要污染物为 COD、SS、氨氮，直接排入扬子净一装置处理。

#### (6) 初期雨水 (W6)

本项目装置区初期雨水根据与雨水量和地域，雨水量采用南京地区暴雨强度公式计算。

$$q=2989.3 (1+0.671lgP) / (T+13.3) 0.8$$

$$Q= q \cdot S \cdot \phi$$

q——设计暴雨强度 (L/s ha)；

P——设计降雨重现期 (年)，取 1；

T——设计降雨历时 (min)，取 15min。

φ——设计径流系数，取 0.9；

S——设计汇水面积。

依据《南京市暴雨强度公式(修订)查算表》中暴雨强度计算公示核算本装置区初期雨水产生量(收集时间按 15 分钟计)。本项目初期雨水收集面积约 1440 m<sup>2</sup>，初期雨水收集时间 15 分钟，径流系数取 0.9，按暴雨强度计算公式，得单次初期雨水收集量约 41.36m<sup>3</sup>，按每年 10 次考虑，则**初期雨水 (W6)** 新增量约为 413.6m<sup>3</sup>/a 主要污染物为 COD、SS、氨氮，直接排入扬子净一装置处理。

#### (7) 循环冷却系统排水

本项目循环冷却水的使用量(循环量)为 400000m<sup>3</sup>/a (50m<sup>3</sup>/h)，按浓缩倍数约 4

倍考虑，则循环冷却水补水量约为  $1200\text{m}^3/\text{a}$ （循环冷却水排水量： $300\text{m}^3/\text{a}$ 、挥发耗散量： $900\text{m}^3/\text{a}$ ）。循环冷却水排水（W7）直接排入扬子净一装置处理。

装置废水污染物产生及排放情况见表 4.3。



表 4.3 装置新增水污染物产生及排放情况

污染源	废水量 m <sup>3</sup> /a	污染物名称	污染物产生情况		处理措施	污染物排放情况			排放标准	排放去向
			浓度 mg/L	产生量 t/a		污染物名称	浓度 mg/L	排放量 t/a		
碱分离废水 (W1)	800	COD	550	0.203	接入扬子净一装置处理	废水量	/	3951.86	/	长江
		SS	100	0.037						
溶剂分离废水 (W2)	1575.35	pH	6~7							
		COD	550	1.198						
		SS	100	0.218						
重结晶废水 (W3)	1185.55	COD	550	0.652						
		SS	150	0.178						
设备清洗废水 (W4)	36	COD	600	0.022						
		SS	500	0.018						
		氨氮	20	0.001						
地面冲洗废水 (W5)	71.93	COD	600	0.043						
		SS	400	0.029						
		氨氮	20	0.001						
初期雨水 (W6)	413.6	COD	500	0.207						
		SS	400	0.165						
		氨氮	20	0.008						
循环冷却系统排水 (W7)	300	COD	50	0.015						
		SS	40	0.012						
合计	4382.43	pH	6~7							
		COD	508.18	2.008						

污染源	废水量 m <sup>3</sup> /a	污染物名称	污染物产生情况		处理措施	污染物排放情况			排放标准	排放去向
			浓度 mg/L	产生量 t/a		污染物名称	浓度 mg/L	排放量 t/a		
		SS	150.95	0.597						
NH <sub>3</sub> -N	2.64	0.010								

### 4.3 噪声

YDA 柔性中试装置主要噪声源为机泵与风机，装置实施后噪声污染源情况见表 4.4。

表 4.4 YDA 柔性中试装置噪声污染源强

序号	设备名称	台数	声级值 dB(A)	距厂界最近距离 (m)	治理措施	降噪后声级值 dB (A)
1	机泵	27	95~105	50	隔声、减振、消声器	≤80
2	风机	12	100~110	50	声器、隔声罩	≤85

### 4.4 固体废弃物

根据《国家危险废物名录》（2016 年）以及危险废物鉴别标准，对项目产生的固体废物进行危废属性判定，分析结果汇总见表 4.5。

表 4.5 营运期固体废物分析结果汇总表

序号	固废名称	属性	产生工序及装置	废物类别	废物代码	产生量 (t/a)	利用处置方式	利用处置单位
1	釜底残液 (S1)	危险固废	一次精馏单元	有机树脂类废物	HW13 900-015-13	47.23	有资质单位处理	宿迁中油优艺环保服务有限公司
2	釜底残液 (S2)		二次精馏单元			3.9		宿迁中油优艺环保服务有限公司
3	废催化剂 (S3)		加氢反应单元	废催化剂	HW50 251-016-50	9.8		青岛惠城环保科技股份有限公司
4	釜底残液 (S4)		成品精馏单元	有机树脂类废物	HW13 900-015-13	24.73		宿迁中油优艺环保服务有限公司
5	不合格品		非正常工况	有机树脂类废物	HW13 900-015-13	3		宿迁中油优艺环保服务有限公司

小计	危险废物	88.66t/a
	一般工业固废	0t/a
	生活垃圾	0t/a
	总计	88.66t/a

## 五、对周围环境影响

本项目采用成熟可靠的工艺技术，严格按照设计和操作规范进行设计和施工。运行工艺成熟，三废排放规范。事故应急处理措施得力，同时本项目产生的“三废”均能得到有效治理，对周围环境无不良影响。

## 六、开车前环保管理工作

1、扬子公司成立了以研究院、化工厂、塑料厂电仪中心各单位为主成立联合试车组织机构，设立了 YDA 柔性中试联合车间，设有安全环保组，并编制了总体试车方案；同时车间成立开工领导小组，由研究院安全总监全面负责开工过程中各项环保措施的执行。

2、开车前做好开工方案、操作规程、工艺技术规程、安全技术规程、应急预案的编制工作，落实环保措施，特别是对管线吹扫、置换、清洗时产生的污水，严格清污分流，杜绝乱排乱放。

3、加强开车前职工技能的培训和开工方案、操作规程、工艺技术规程、安全技术规程、应急预案的学习，加大环境保护的宣传力度。操作人员经过 HSE 及工艺技术培训并考核合格，持上岗合格证和安全作业证上岗。确保开工过程中环保事故为零。

4、开车时要求所有设备、管线的导淋、排污必须关闭，防止物料跑损，造成污染。

5、清洗设备、管线要节约用水，减少污水排放，禁止集中排放，造成污水外溢。

6、落实好“三废”监控点，做好监测工作。日常环保监测工作主要由质检中心炼油化验室和公司安全环保处环保监测站承担，质检中心炼油化验室业务上接受安全环保处环保监测站的指导和考核，按提出的监测内容对污染物排放进行监测分析。

扬子石化研究院

二〇一九年十一月