

乙烯装置碳二加氢反应器开车过程优化

张 涛*

(大庆石化公司化工一厂,黑龙江 大庆 163714)

摘要:通过在碳二加氢反应器进料冷却器工艺侧增加调温跨线,对碳二加氢充压线进行改造;优化裂解气压缩机五段防喘振控制方式,以满足开工初期装置投料量低时反应器对空速的要求。经过上述改造及开工控制方式优化,降低了碳二加氢反应器进料加热器蒸汽消耗,缩短了碳二加氢反应器出口乙炔合格时间。

关键词:乙烯装置;碳二加氢;流程改造;空速;升压;优化

中图分类号:TQ062

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)08-0206-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.043

Optimization of start-up process of C₂ hydrogenation reactor in ethylene cracker

ZHANG Tao*

(The First Chemical Plant of PetroChina Daqing Petrochemical Company, Daqing 163714, China)

Abstract:The C₂ hydrogenation charging system is renovated through adding a temperature regulating cross-line in the process side of the feed cooler of the C₂ hydrogenation reactor. The control mode of anti-surge valve in the fifth stage of cracking gas compressor is optimized to meet the requirement of the reactor at the initial stage of start-up when the feed amount is low. Through such renovation and the optimization of start-up control mode, the steam consumption of the feed heater in the C₂ hydrogenation reactor is reduced, and the time needed by acetylene at the outlet of the C₂ hydrogenation reactor reaching qualification is shortened.

Key words:ethylene plant; C₂ hydrogenation; process transformation; space velocity; boosting; optimize

大庆石化公司化工一厂新建 60 万 t/a 装置(以下简称 E3 装置)由中国寰球工程公司负责整体乙烯装置的基础设计及分离系统的工艺设计,SSW 公司负责裂解炉系统的工艺设计,设计能力为 60 万 t/a,于 2012 年 10 月份投产,采用前脱丙烷前加氢分离工艺。碳二加氢系统由 3 台绝热式反应器串联组成,无再生流程及备用反应器,碳二加氢反应器出口乙炔体积分数要求 $<0.5 \times 10^{-6}$ 。

装置在 2012 年碳二加氢反应器原始开工时,由于充压速度过慢出现过多次飞温现象,严重影响装置开工进度,针对此问题在 2015 年装置大检修时进行初步改造,在碳二加氢反应器入口电磁阀 2 寸充压跨线的基础上,新增 1 条 3 寸充压跨线,但在 2015 年开工过程中,当 2 条充压跨线同时打开进行反应器充压过程中,裂解气五段排出压力迅速下降,压缩机发生喘振现象,为此在 2018 年大检修前反复研究并借鉴国内其他同类装置开车经验,对反应器充压流程进行进一步改造,同时优化裂解气压缩机五段排出防喘振控制方案,经过流程改造及开车方案优化,碳二加氢反应器实现一次开车成功。

1 开工存在问题及系统流程改造

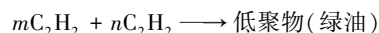
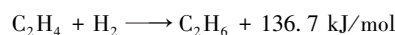
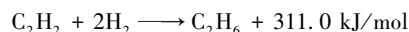
1.1 开工过程存在问题

前加氢工艺流程是裂解气经碱洗脱除二氧化碳、硫化氢等酸性气体后未经精馏分离,便进行加氢脱炔的过程。主要反应如下^[1]。

主反应:



副反应:



加氢原料中有大量的氢气,催化剂是在氢炔比远远大于 1 的条件下进行反应,若催化剂选择性较差,则副反应剧烈发生,不仅造成乙烯产品损失,而且可能导致床层温度失控,发生“飞温”现象。当裂解炉投料后,高压脱丙烷塔顶丁二烯体积分数低于 0.002%时,碳二加氢反应器此时具备开车条件,为了防止开车时反应器飞温,碳二加氢催化剂在投料前用 CO 进行钝化,用 CO 钢瓶在反应器床层入口倒

淋处注入CO,该方法的局限性在于CO无法在反应器床层内均匀分布,催化剂的钝化程度不一致,影响开车时床层的温度分布,并且在反应器开车时,床层中预先注入的CO随着物料逐步流失,反应器升温时物料中CO浓度无法稳定保持在规定值,增大系统开车飞温的风险^[2],在2012年及2015年装置开工过程中虽然按照催化剂厂家要求注入15瓶CO,但在反应器实物料充压过程中,由于新催化剂活性较高,加氢反应所需初始温度较低,且充压过程中反应器内物料无法流动,裂解气在反应器内停留时间大大增加,导致加氢反应大量进行,床层温度异常上涨至联锁温度150℃以上,反应器多次发生联锁停车事故。

1.2 碳二加氢充压线改造

虽然装置在2015年大检修时对充压线进行改造,但未根本性解决反应器开车充压过程中床层温度异常上涨问题,通过研究其他同类装置反应器开工经验时发现,均不同程度存在反应器实物料充压过程中温度异常上涨情况,若想彻底解决此问题,需改变反应器充压物料,可采用不含氢气类物料对反应器进行充压,而且该物料压力越接近裂解气压缩机五段排出压力越有利于反应器开车,通过综合考虑介质化学性质及温度压力等参数,初步选定气相乙烯,随后联系中国石油寰球公司通过化工流程模拟软件PRO II对气相乙烯节流后温度进行模拟,30℃、3.4 MPa的气相乙烯减压至常压时,温度降至-12℃;40℃、3.4 MPa的气相乙烯减压至常压时,温度降至约2℃,为保证气相乙烯温度在40℃以上,满足反应器充压要求,决定在气相乙烯外送线上增加一条充压线,配至反应器一段入口,通过投用气相乙烯外送事故加热器,将气相乙烯温度控制在40℃以上,然后对反应器进行充压,可将床层压力充至3.3 MPa,随后用裂解气压缩机五段出口裂解气进行充压至3.5 MPa,当反应器压力与压缩机五段排出压力接近时进行复位,未出现床层温度异常上涨情况。

1.3 裂解气压缩机五段防喘振控制方式优化

为保证反应器的总空速在开工过程中在要求范围之内,经过严格的论证和实验,同时参考四川石化在开车过程中的经验教训,决定改变裂解气压缩机五段防喘振控制方式,如图1裂解气压缩机五段防喘振控制曲线,五段防喘控制是通过一个控制器控制2个分程调节的流量阀实现防

喘控制的。快阀UV-330001D最大流通量为压缩机五段设计容量的25%,慢阀UV-330001C最大流通量为压缩机五段设计容量的75%,当五段防喘控制输出值增加时,会立即开阀响应,输出超过50%慢阀UV-330001C打开,同时快阀呈比例逐渐关闭。喘振PID、喘振超驰、ITCC或DCS手动输入3个值进行高选后分程控制五段防喘阀,同时高选后的输出值与手动限位值进行低选,控制五段防喘阀的开度。输出0~50%,UV-330001D逐渐开大;输出50~100%,UV-330001D逐渐关闭,UV-330001C逐渐打开。同时根据图2也可以利用裂解气压缩机五段防喘振控制的手动限位功能,通过给定手动限值,分别控制D阀和C阀开度。在裂解气压缩机的开车过程中,五段防喘阀UV-330001C/D阀分程控制器默认输出值为100,此时UV-330001C阀全开,UV-330001D阀全部关闭,由于UV-330001C最大流通量为压缩机五段设计容量的75%,完全满足压缩机开工过程,尤其是冲临界转速时的流量要求。而碳二加氢反应器开工时,为保证催化剂总空速要求,根据催化剂厂家要求,碳二加氢反应器入口最小流量不低于121 t/h,而通过图3裂解气压缩机五段防喘阀UV-330001C阀门性能曲线可以计算出,当防喘阀UV-330001C阀大于63%时,就可满足碳二加氢反应器在开车时对于反应总气相空速的要求,因此在反应器开工过程中五段防喘阀UV-330001手动限位在63%以上就可满足要求。

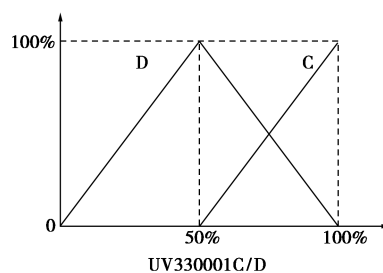


图1 裂解气压缩机五段防喘振分程曲线

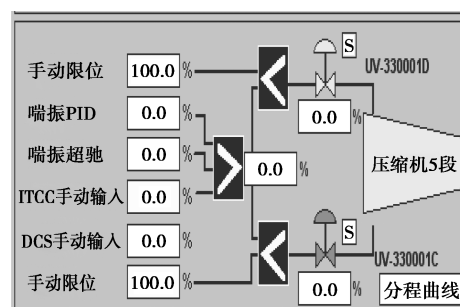


图2 裂解气压缩机五段防喘振控制

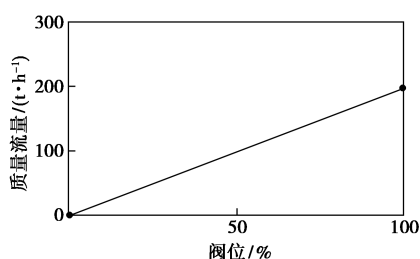


图 3 裂解气压缩机五段防喘阀 UV-330001C 阀门性能曲线

1.4 碳二加氢反应器进料冷却器增加调温跨线

裂解气经五段压缩后,排出温度达到 80℃,而碳二加氢反应器一段床层初期控制入口温度在 63℃左右,为此在裂解气压缩机五段排出设置循环水冷却器,将裂解气冷却至 40℃后,再通过碳二加氢一段入口温度分程控制器控制流经碳二加氢反应器进料加热器及加热器副线的流量,使反应器一段床层达到预期温度,裂解气先经冷却然后再通过加热器进行加热,此过程造成能源浪费,增加装置能耗,而且在碳二加氢反应器运行过程中,由于反应器进料中不可避免带有少量丁二烯等不饱和烃类,在反应器入口加热器处易形成结焦母体,生成聚合物影响换热器加热效果,尤其在装置运行末期,随着催化剂活性降低,碳二加氢反应器一段入口温度将逐步提高,可由初期的 60℃提高至 100℃,但由于加热器管束内聚合物的生成,将成为影响装置大负荷生产的瓶颈问题,严重时装置被迫降负荷或提前检修。

针对此问题,通过与寰球公司技术人员进行研究与论证,如图 4 所示,在碳二加氢反应器进料冷却器 EH-3424 工艺侧进出口增加三通,用 10 寸管线相连接,并增加两道手阀,实现在催化剂运行末期使热物料能够跨过 EH-3424 直接进入反应器,保证入口工艺物料温度,通过核算,当 EH-3424 调温跨线全开时,冷却器后裂解气温度可由 40℃提高至 60℃,有效满足反应器运行末期对温度的要求。

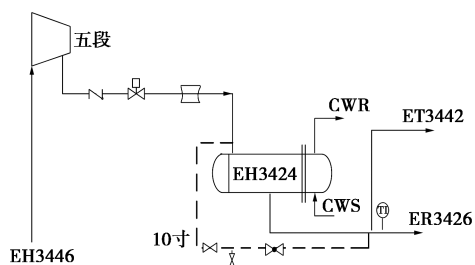


图 4 碳二加氢反应器进料冷却器调温跨线

2 反应器开车总结

2.1 反应器充压

由于新催化剂活性较高,CO 能够有效抑制其活性,从而提高产物选择性^[3],因此首先采取 CO 钢瓶注入法,保证反应器中 CO 摩尔分数大于 $2\ 000 \times 10^{-6}$,随后投用碳二加氢充压线,利用高压气相乙烯对反应器床层进行充压。充压初期,由于前后压差较大,为防止充压管线及反应器出现低温,需严格控制气相乙烯温度在 30℃以上,同时适当降低充压速度,利用此充压线,经过 1 h 将反应器床层压力充至 3.3 MPa,随后利用裂解气压缩机五段出口裂解气将反应器床层压力充至与五段排出压力相近,随后进行复位。

2.2 优化裂解炉操作,稳定 CO 浓度

CO 会占据钨系催化剂的活性位,是加氢反应的抑制剂,CO 在钨系催化剂上的吸附强度比乙炔弱,但比乙烯强,可减少乙烯加氢生成乙烷的反应^[4],一定量 CO 对碳二加氢选择性有利,但如果浓度较高,过多的 CO 吸附在催化剂表面,影响加氢催化剂活性^[5]。结合裂解炉投料类型及碳二加氢入口 CO 在线分析表,控制裂解炉 COT 及结焦抑制剂注入量,保证碳二加氢入口 CO 摩尔分数在 $600 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6}$,尤其在裂解炉投料过程中,避免 CO 大幅波动引起反应器出口漏炔或“飞温”。若出现 CO 大幅波动情况,通常,CO 浓度迅速上涨时,催化剂活性下降,此时应根据床层温升情况,适当提高反应器入口温度,根据经验,反应器入口 CO 每提高 100×10^{-6} ,入口温度相应提高 1~2℃,CO 浓度迅速下降时,则需快速降低反应器入口温度,否则易引起床层温度快速上涨,严重时导致反应器“飞温”。

2.3 反应器开车

2018 年 8 月 31 日 23:38 碳四轻烃炉开始投料,置换氮气开车时系统内氮气,次日 2:00 石脑油炉开始投料,2 台裂解炉原料投料量达到 120 t/h,此时裂解气压缩机五段防喘振阀 UV-330001C 阀门开度在 65%,五段排出流量在 182 t/h,已满足催化剂最低空速要求,为缩短装置开车时间,投用高压塔不合格乙烯回炼线,加快高压塔塔顶降温过程,当高压脱丙烷塔塔顶温降至 -25℃后,联系化验分析人员对高压脱丙烷塔塔顶物料采样进行全组成分析,组成见表 1。

表1 高压脱丙烷塔塔顶物料组成(摩尔分数) %

时间	氢气	一氧化碳	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷
2018-09-01 2:15	13.12	0.07	26.14	6.31	37.54	1.54
2018-09-01 2:30	12.9	0.07	26.94	6.14	38.24	1.31
时间	环丙烷	丙烯	乙炔	丙二烯	甲基乙炔	C ₄
2018-09-01 2:15	0.01	14.23	0.53	0.24	0.25	0.02
2018-09-01 2:30	0	13.2	0.76	0.22	0.21	0.01

前加氢反应器入口物料中对 C₄ 组分有严格要求,尤其是丁二烯组分会在加氢催化剂作用下发生加氢反应,放出大量热量,如这些热量不能及时被取走,就会导致反应器床层温度急剧上升,甚至引起飞温^[6]。由表1可知,C₄ 摩尔分数小于 200×10⁻⁶ 已满足催化剂要求,且组成数据已接近设计值。对反应器进行充压,充压结束后,反应器复位,开始逐步提高 A 床反应器入口温度,A 床入口温度达到 40℃ 后,床层开始出现温升,随着入口温度提高,催化剂转化率逐步提高^[7],此后根据床层温升情况,控制 A 床入口温度以 1~2℃/min 速率升温,当 A 床入口温度达到 60℃ 时,开始对 B 床及 C 床升温,最终 3 段床层入口温度分别控制在 68、70、70℃ 左右,各床层

表2 碳二加氢反应器运行参数

项目	一段反应器	二段反应器	三段反应器
入口温度/℃	70.1	74.3	74
床层温升/℃	12.3	9.6	4
入口乙炔摩尔分数/%	0.776	0.278	0.03
出口乙炔摩尔分数/%	0.278	0.03	0.00003
乙炔转化率/%	64.18	31.96	3.86

(上接第 205 页)

3 结论

(1) 混凝-臭氧催化氧化-BAF 组合工艺对工业园区污水厂沉砂池出水具有较好的处理效果,当进水 COD 质量浓度在 92.8~1 365 mg/L 之间波动时,出水 COD 平均质量浓度为 57.5 mg/L,达到《城镇污水厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中的一级 B 标准,平均 COD 去除率为 81.8%。

(2) 臭氧催化氧化的主要目的在于提高废水可生化性,而非直接去除 COD。本试验得到臭氧催化氧化、BAF 单元对 COD 的平均去除率分别为 35.9% 和 56.7%,以生物法去除为主。

(3) 臭氧催化氧化和 BAF 对 COD 总去除量的贡献相当,分别为 24.2% 和 23.3%。在进一步优化工艺参数基础上,组合工艺可以替代现有工艺,实现工业园区污水达标排放。

乙炔转化率控制在:一段 60%~70%、二段 30%~40%、三段小于 5%,反应器出口乙炔合格时运行参数见表 2。

3 结论

本装置碳二加氢系统在 2 次大检修期间进行技术改造,通过充压线改造,有效避免充压过程中反应器床层异常温升问题,同时通过裂解气压缩机五段防喘振控制方式的优化,解决装置投料初期反应器空速不足及高压塔顶温降温过慢问题。通过上述措施,在大检修后碳二加氢反应器一次开车成功,且自投用至出口乙炔合格仅用时 2 h,有效缩短装置乙烯产品合格时间及减少物料放火炬损失,为同类乙烯装置碳二加氢系统开工提供宝贵经验。

参考文献

- [1] 王松汉. 乙烯装置技术与运行[M]. 北京: 中国石化出版社, 2009.
- [2] 李磊, 刘益材, 刘军. 乙烯装置碳二加氢反应器改造及开车条件优化[J]. 化工设计, 2018, 28(2): 19-45.
- [3] 黄文娇. KL7741B-T 碳二加氢催化剂的工业应用及操作优化[J]. 工业催化, 2016, 24(8): 58-63.
- [4] 彭晖. 碳二加氢催化剂操作参数对加氢反应的影响及优化[J]. 乙烯工业, 2014, 26(2): 60-64.
- [5] 王松汉, 何细藕. 乙烯工艺与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2008.
- [6] 卫国宾, 李前, 张敬畅, 等. 碳二前加氢催化剂工业应用研究[J]. 石油化工, 2012, 41(8): 938-943.
- [7] 车春霞, 程琳, 谷丽份, 等. 工艺条件对碳二前加氢催化剂性能的影响[J]. 当代化工, 2013, 42(9): 1207-1209. ■

参考文献

- [1] 陈瑶, 付军, 邵晓龙, 等. 工业园区水污染防治的问题与对策探讨[J]. 中国环境管理, 2016, 8(2): 99-101.
- [2] 王妍, 李宝娟, 王鸯鸯. 工业园区水污染防治中存在的问题与对策[J]. 中国环保产业, 2016, (11): 57-60.
- [3] 赵旭雯, 张敏芳. 工业园区水污染及处理问题探讨[J]. 水工业市场, 2011, (11): 7-26.
- [4] 王林, 李咏梅, 杨殿海, 等. 工业园区废水处理技术研究与应用进展[J]. 四川环境, 2016, 35(2): 142-148.
- [5] 朱秋实, 陈进富, 姜海洋, 等. 臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(4): 1010-1014, 1034.
- [6] 任燕飞, 王晓慧, 张杉, 等. 催化臭氧氧化与组合工艺处理废水的研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(6): 24-28.
- [7] 崔福义, 张兵, 唐利. 曝气生物滤池技术研究与应用进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(10): 4-10.
- [8] 周义辉, 刘东方, 孟凡盛, 等. 混凝-臭氧-生化法组合工艺深度处理制药厂二级出水[J]. 工业水处理, 2017, 37(12): 38-42. ■