

80 kt/a 干气制乙苯装置 存在问题分析及改良措施

曾芳勇

(中国石油化工股份有限公司广州分公司, 广东 广州 510726)

摘要:以中国石油化工股份有限公司广州分公司 80 kt/a 干气制乙苯装置为研究对象,分析了该装置存在的问题——干气不足、干气用作加热炉燃料(高值低用)、能耗偏高以及纯乙烯加入量增加带来的问题,并提出改良措施。提出了通过改变加热炉燃烧方式、增加纯乙烯用量、增加干气循环线及系统参数优化等方法解决干气不足问题,降低装置能耗。通过改进可节省干气 4 000 ~ 4 500 m³/h,降低能耗 55 kg/t,提升反应负荷及操作平稳率。

关键词:催化干气;乙苯;制备;分析;实施对策

中图分类号:0643.38

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)02-0144-04

Problem analysis and strategy for ethyl-benzene production devices by 80 kt/a dry gas

ZENG Fang-yong

(Guangzhou Company, SINOPEC, Guangzhou 510726, China)

Abstract: The 80 kt/a dry gas unit of Guangzhou Company, SINOPEC, is used to analyze the problems occurred in the unit such as lack of dry gas, dry gas using as fuel, high energy consumption and the increase in pure ethylene. To solve these problems, the suggestions such as changing the furnace combustion, increasing the consumption of pure ethylene, adding the recycle of dry gas, optimizing the parameters of the system, and so on, are proposed. Through these measures, 4 000 - 4 500 Nm³/h of dry gas is saved and energy consumption is decreased by 55 kg (EO)/t. Both the reaction load and smooth operation rate are increased.

Key words: catalytic dry gas; ethyl-benzene; preparation; analysis; strategy

乙苯是一种重要化工原料,主要用于制取苯乙烯及用作溶剂,生产途径包括物理分离法(石脑油重整产物的 C₈ 馏分分离)及化学合成法(苯与乙烯在铝氧化物等催化剂条件下化学合成乙苯),目前已工业化的化学合成法分纯乙烯制乙苯和稀乙烯制乙苯 2 种方法^[1]。

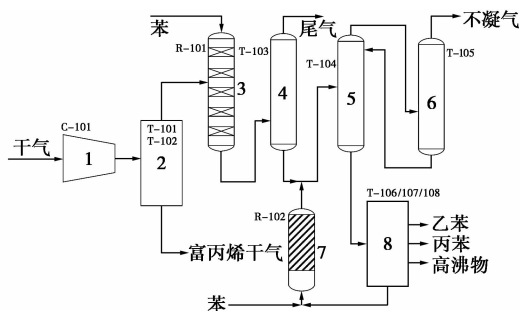
石油炼制催化裂化、催化裂解过程产生大量尾气(以下简称催化干气),催化干气中富含体积分数 10% ~ 16% 的 C₂H₄,此外还含有 H₂、CH₄、C₂H₆、C₃H₆、CO、CO₂ 等组分。相比于纯乙烯制乙苯法来说,利用催化干气中的稀乙烯直接与苯反应制取乙苯,可以省去乙烯精制提纯工艺,节省投资。利用催化裂化干气中的稀乙烯直接与苯烷基化的技术,国外早在 20 世纪 50 年代末就开始了研究和探索,主要的工艺有 Mosanto - Lummus 工艺、Alkar 工艺和 Mobil - Badger 工艺^[2]。国内上海石油化工研究院、中国石化石油科学院、洛阳石化工程公司联合科研与工程在 21 世纪初开发出具有自主知识产权的催化裂化干气制乙苯技术及成套工艺包^[3]。中国石化广州分公司根据全厂物料平衡情况利用该技术筹建 80 kt/a 干气制乙苯装置。项目于 2010 年 7 月获

得审批,2011 年 10 月 31 日项目建设中交,12 月 28 日反应器投催化干气,12 h 后乙苯分析合格,2012 年 1 月 4 日,打通装置全流程。

1 装置流程及技术标定

1.1 装置流程简介

广州分公司 80 kt/a 干气制乙苯装置由于干气脱丙烯、反应、分离、热载体系统、产汽、热水和冷冻水等系统组成。干气进入装置后经水洗、增压及丙烯



1—催化剂干气压缩机;2—脱丙烯部分;3—烷基化反应器;
4—尾气吸收塔;5—循环苯塔;6—脱非芳塔;
7—烷基转移反应器;8—产品精馏部分

图 1 80 kt/a 干气制乙苯装置简易流程

脱除后进入烷基化反应器,在催化剂作用下,乙烯与苯反应生成苯乙烯及其他副产物。得到的产物先后经过尾气吸收塔、循环苯塔、脱非芳塔、乙苯精馏塔。从乙苯精馏塔塔顶得到目标产品乙苯,塔釜液进入丙苯塔、多乙苯塔。最后多乙苯进入烷基转移反应器,与苯反应生成乙苯,提高装置乙苯转化率(流程简图见图1)。

1.2 72 h 技术标定

装置开车1次成功后,进行了3次不同工况的72 h 技术标定,对不同工况条件下的负荷、产品质量、物耗、能耗、收率、精馏塔分离效果等指标以及主要设备运行工况进行了全面标定,以摸索装置最佳运行模式,3次标定情况如表1所示。

表1 80 kt/a 干气制乙苯装置72 h 技术标定表

	设计值	第一次标定	第二次标定	第三次标定
起始时间	2012-01-10	2012-01-28	2012-02-03	
标定时间/h	72	72	72	72
原料				
干气/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	15318	12200	6239	4831
纯乙烯/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	439.5	800	0	2066
苯($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	7.94	7.83	3.639	8.408
负荷/%	100	95.8	42.3	101.4
产品质量/%	≥ 99.60	99.79	99.85	99.81
物耗				
乙烯/($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	0.273	0.296	0.247	0.275
苯/($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	0.748	0.769	0.809	0.781
能耗/($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	178.3	177.45	481.95	209.3

2 存在问题分析

2.1 干气不足

80 kt/a 干气制乙苯装置设计加工量为8.5万 t/a,按乙烯转化率95%及催化干气中乙烯平均体积分数13%计算,装置满负荷运行需催化干气18 200 m^3/h 。第一次标定过程广州分公司所有干气总和仅12 200 m^3/h ,不能满足装置满负荷运行,不足部分加纯乙烯补充(见表1)。另外2次标定过程干气量远少于设计值,干气不足导致装置不能满负荷运行,能耗物耗增加。

2.2 干气用作加热炉燃料

干气用作加热炉燃料,高值低用,没有充分发挥干气价值。

按流程设计,催化干气经过反应后,乙烯与苯反应后得到乙苯,其他烃类物质则作为干气制乙苯装置加热炉的燃料(80 kt/a 干气制乙苯装置拥有3台

加热炉,燃料气消耗量为4 000 ~ 4 500 m^3/h)。催化干气中 H_2 、 CH_4 含量高,是制氢的最佳原料,炼油企业拥有多套加氢装置, H_2 需求量大,附加值高。干气用作燃料高值低用,给企业效益带来影响。

2.3 能耗偏高

3次标定过程,装置能耗均高于设计值,原因如下:

(1)干气不足,装置不能实现满负荷运行,高损耗低产出导致能耗增加(表1第二次标定)。

(2)干气制乙苯装置标定期间,苯乙烯装置烃化单元并行运行,产生的蒸汽没有完全利用,大约有6 t/h的蒸汽放空。副产蒸汽不能充分利用,无法折算能量抵消耗用。

(3)部分设备能耗超过设计值,现场保温保冷需要进一步改善。

2.4 纯乙烯加入量增加带来的问题

干气不足情况下,为确保干气装置运行,通过增加纯乙烯量,代替干气生产乙苯是一可行途径(见表1标定方案1、方案3)。干气装置原设计条件为:催化干气15 323 m^3/h ,加上纯乙烯补充量352 m^3/h (44 kg/h),标定方案3乙烯补充量远远超过设计值,给生产运行带来如下影响:

(1)纯乙烯进料调节阀(FV-10409)全开,副线阀部分打开,乙烯流量超量程,不能准确计量。

(2)反应器床层温升增加,反应器急冷苯调节阀全开;反应负荷一定时,采用干气制乙苯,大量未参与反应的烷基化尾气作为一种传热介质可以有效带走反应热,床层进出口温差小,反应温升控制容易;相反,干气不足,通过补充纯乙烯生产乙苯,反应热不能及时带出,反应器进出口温差大,反应温控困难,只能加大急冷苯流量来控制反应温度。标定方案3条件下,急冷苯进料调节阀全开,烷基化反应器进出口床层温差加大(见表2)。

表2 不同反应模式下反应器温度变化

	投用床层数	反应器进口温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应器出口温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应进出口差/ $^{\circ}\text{C}$
第一次标定	3	321	339	18
第三次标定	4	311	354	43

(3)乙苯产品质量受影响。由于进入反应器的干气量大幅减少,反应器空速降低,物料在反应器的停留时间增加,副产物二乙苯、二甲苯等增加。部分二乙苯经过烷基转移反应器后也因为歧化反应转化为二甲苯,影响乙苯产品质量。

3 对策与措施

3.1 实施“气改油”项目

加热炉改用燃料油作加热介质,一方面可节省干气返回炼油用于制氢,另一方面,燃料油单价低,相对于催化干气,具有成本优势。广州分公司可用燃料油主要为裂解燃料油、C₉ 燃料油、苯乙烯及干气制乙苯装置自产的焦油或重沸物(见表 3)。通过热量平衡计算,干气制乙苯装置加热炉改用燃料油作加热介质,最大耗用量为 3.5 t/h,自产燃料油可满足需要。通过实施加热炉“油顶气”项目,可节省干气 4 000 m³/h 以上,同时可减少燃料油的外销,实现效益最大化。

表 3 燃料油来源及产量

名称	产量/(t·h ⁻¹)	备注
裂解燃料油	3.2	
C ₉ 燃料油	2	苯乙烯耗用 1.5 t/h
苯乙烯焦油	0.16	苯乙烯耗用 0.12 t/h
干气制乙苯重沸物	0.04	

注:剩余 3.78 t/h,目前用于外销。

3.2 反应进料适应性改造

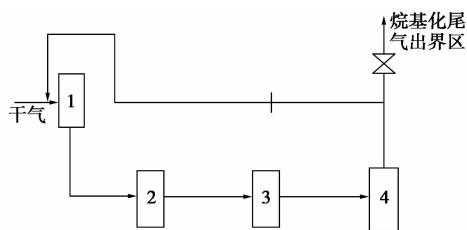
干气不足条件下加大纯乙烯补充量的运行方式需要将目前的反应进料系统进行适应性改造。

(1) 反应器急冷苯线扩径及输送泵扩能。以反应器进出口温升上限为 20℃ 进行热量平衡计算,可得出纯乙烯操作模式下的急冷苯量,相应管线及泵输送能力进行扩能改造。

(2) 纯乙烯进料调节阀及计量仪表改造。以装置满负荷运行纯乙烯加入量 3 t/h 为限进行计算。改造时乙烯进料阀保留小流量进料控制阀,用于干气充足时减少纯乙烯加入量时用。

3.3 增加干气循环线

干气不足是影响 80 kt/a 干气制乙苯装置长周期连续运行的最大问题,给产品质量、稳定操作、生产负荷带来较大影响。增加 1 条烷基化尾气返回管线,将一部分烷基化尾气循环到压缩机入口,在界区干气量不变的情况下,增加循环量来提高反应器空速,再通过纯乙烯加入量来提升负荷。具体措施:在烷基化尾气出界区管线处增加 1 个压力调节阀,在尾气循环线上增加流量计、调节阀,提升烷基化尾气压力到 0.65~0.75 MPa。循环干气量增加后,提高反应空速,降低乙烯浓度,带走反应热,降低反应器温升的作用(如图 2)。



1—水洗罐;2—压缩机;3—反应器;4—系列换热器

图 2 增设干气循环线

3.4 蒸汽并网,综合利用,降低装置能耗

干气制乙苯装置满负荷运行时,4 台蒸汽发生器可产生蒸汽约 20 t/h(见表 4)。该部分蒸汽如完全利用,可抵扣装置能耗(折合 EO)123.5 kg/t。

表 4 干气制乙苯装置蒸汽产生情况

蒸汽发生器设备	压力/MPa	产汽量/(t·h ⁻¹)	分类汇总
丙烯解析塔蒸汽发生器	0.3	0.848	次低压 10.216 t/h
循环苯塔塔顶蒸汽发生器	0.3	9.368	
乙苯精馏塔顶蒸汽发生器	0.5	8.575	次中压 9.631 t/h
丙苯塔塔顶蒸汽发生器	0.5	1.056	

表 5 是广州分公司化工区蒸汽平衡表。结合表 5,无论冬春季还是夏秋季,都存在 18~22 t/h 的高压蒸汽与 9~13 t/h 的中压蒸汽减温减压,因此在苯乙烯烃化单元满负荷运行情况下,化工区低压蒸汽管网可消耗掉干气制乙苯所产低压蒸汽 9~13 t/h。

表 5 化工区蒸汽平衡表(不含干气制乙苯装置) t/h

蒸汽等级	用户名称	夏秋季		冬春季	
		产汽量	耗汽量	产汽量	耗汽量
动力供汽		124.9		128.7	
PE			1.2		1.2
芳烃			7		7
HS 苯乙烯烃化单元			12		12
苯乙烯脱氢单元			8		8
裂解(包括汽加、丁二烯)			77.8		77.8
减温减压器(高压减中压)			18.9		22.7
合计		124.9	124.9	128.7	128.7
裂解(包括汽加、丁二烯)		6.2		6.2	
减温减压器(高压减中压)		18.9		22.7	
减温减压器(中压减低压)			9.5		13.5
PPI			2		2
MS 苯乙烯烃化单元			0		0
苯乙烯脱氢单元			3.5		3.5
芳烃			2.9		2.9
火炬			4		4
其他及管损			3		3
合计		24.9	24.9	28.9	28.9

蒸汽等级	用户名称	续表			
		夏秋季		冬春季	
		产汽量	耗汽量	产汽量	耗汽量
	裂解(包括汽加、丁二烯)	13.6		13.6	
	减温减压器(中压减低压)	9.5		13.5	
	PE		1.7		1.7
	PP3		7.6		7.6
LS	苯乙烯炔化单元	23.5	0	23.5	0
	苯乙烯脱氢单元		24.5		24.5
	碳五		4.3		4.3
	冷水站		0		4
	其他及管损		8.5		8.5
	合计	46.6	46.6	50.6	50.6

当乙苯原料完全由干气制乙苯装置提供时,苯乙烯炔化单元停运,干气制乙苯装置所产蒸汽可全部并入蒸汽管网,满足化工区蒸汽需求,降低干气制乙苯装置能耗。

3.5 提升反应温度,减少重组分生成,提升产品质量

乙烯与苯在催化剂作用下引发烷基化反应,对反应温度、压力等有一定要求^[4]。干气与苯反应生成乙苯的同时,也生成二乙苯,主、副反应在不同温度条件下的反应平衡常数见表6,在乙烯浓度高、反应器空速低情况下,乙烯和乙苯接触生成二乙苯的几率大增,反应物中二乙苯含量超标。

表6 不同温度下主、副反应平衡常数表

反应	平衡常数				
	320℃	340℃	360℃	380℃	400℃
1 ^①	4.38987E2	2.20966E2	1.16259E2	6.36752E1	3.61732E1
2 ^②	4.15174E1	2.10145E1	1.11129E1	6.11512E0	3.48902E0

注:① $C_2H_4 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5C_2H_5$; ② $C_2H_4 + C_6H_5C_2H_5 \longrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$ 。

从表6可见,主反应(1)、副反应(2)的平衡常数都较大,且随温度升高而下降,但副反应(2)反应平衡常数随着温度升高呈快速下降。因此,实际生产中,升高反应温度可降低反应器出料的二乙苯含量(见表7)。

表7 不同反应温度条件下杂质二乙苯的质量分数

时间	5月24日	5月26日
反应温度(TI-10411)/℃	320	340
反应器出料二乙苯质量分数/%	4.24	2.33

4 结论

(1)通过加热炉“气改油”改造,一方面消耗热值较高的燃料油,另一方面节省干气,用于制氢,为企业造创效益。

(2)增加纯乙烯用量,有利于解决干气不足的问题,维持反应负荷。采用该运行模式时需对乙烯进料系统、急冷苯系统进行适应性改造。

(3)增加干气循环线,可提高反应空速,带走反应热,降低反应器床层进出口温差,提高装置负荷与产品质量。

(4)干气制乙苯装置自产的次中压、低压蒸汽可并入化工区蒸汽管网以综合利用,通过蒸汽优化并网,降低装置能耗。

参考文献

- [1] 张淑蓉,王清遐,魏素祯,等.稀乙烯与苯反应制取乙苯工艺过程:CN,1051166[P].1991-05-08.
- [2] 陈福存,朱向学,谢素娟,等.催化干气制乙苯技术工艺进展[J].催化学报,2009,30(8):817-824.
- [3] 王基铭,袁晴棠.石油化工技术进展[M].北京:中国石化出版社,2002:143-147.
- [4] 吴指南.基本有机化工工艺学[M].北京:化学工业出版社,2004:128-132. ■

一种利用有机发酵生产缓释肥料及其制备方法(CN 103553816)

本发明公开的是一种利用有机发酵生产缓释肥料及其制备方法,微生物肥料,包括鱼粉、红薯粉、污泥、猪粪、微生物群、蚌壳粉、糖蜜、麸皮、氮磷钾混合物、钙镁硫锌铁微量元素肥和膨润土。微生物肥料的制备方法,包括以下几个步骤:(1)将鱼粉、红薯粉、污泥、猪粪、蚌壳粉放入搅拌机内;(2)加入微生物群进行发酵;(3)再放入搅拌机内,并与

糖蜜、麸皮、氮磷钾混合物、钙镁硫锌铁微量元素肥和膨润土进行混合与搅拌;(4)将得到的物料用蒸汽转鼓造粒机进行转鼓造粒处理;(5)将造粒好的物料在风干筒中风干;(6)包装处理。本发明富含植物所需要的全面元素,适宜各类植物生长;同时,本发明可防止土壤板结;且本发明保